

KfK 3817
März 1985

Chemische Reaktionen und Aerosolverhalten in Rauchfahnen mit kondensierender Atmosphäre

R. Dlugi, S. Jordan, S. Manegold
Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik

KfK 3817

Chemische Reaktionen und Aerosolverhalten
in Rauchfahnen mit kondensierender Atmosphäre

R. Dlugi, S. Jordan, S. Manegold

Abschlußbericht des F + E - Vorhabens:

Untersuchungen der Auswirkungen der gegenseitigen Beeinflussung
von Kühlturmschwaden und Abgasfahnen bei Kraftwerken (Teil II)

Vorhaben Nr. 104 07 353

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 Untersuchungen zum SO_2 -Abbau an Aerosolpartikeln und in kleinen Tropfen haben gezeigt, daß auch ohne solare Einstrahlung die heterogenen katalytischen Oxidationsprozesse unter atmosphärischen Bedingungen einen erheblichen Anteil des insgesamt emittierten Schwefeldioxids zu Schwefelsäure und Sulfaten oxidieren. Die Reaktionsraten sind dabei etwa um eine Größenordnung höher als diejenigen der photochemischen Prozesse. Die Ausbeute durch heterogene (katalytische) Reaktionen ist durch die Kapazität der Teilchen-/Tropfensysteme und die begrenzte Lebensdauer von Tropfen beschränkt. Da die Katalysatorkonzentration mit der Aerosolmassenkonzentration verknüpft ist, werden die heterogenen Reaktionen vor allem bei gleichzeitig höheren Partikel- und Gaskonzentrationen - also in Rauchfahnen und in urbanen Regionen - von Bedeutung für die Sulfatbildung. Da die Partikeln bei höheren relativen Feuchten Wasser aufnehmen, vergrößert sich das reaktive Volumen in kondensierender Atmosphäre, so daß ein Optimum des Gasabbaus in vermischten Rauchfahnen und Kühlturmfahnen, Wolken oder Nebel auftritt. Der Vergleich von atmosphärischen Messungen und Modellrechnungen unter Verwendung der experimentell abgeleiteten Ratenetze zeigt, daß bei höheren relativen Feuchten bzw. innerhalb von Wolken die in der Atmosphäre beobachteten hohen Abbauraten qualitativ durch die verschiedenen Raten heterogener Prozesse interpretierbar sind. Neben der katalytischen Oxidation durch verschiedene anthropogene Stäube (Kohlekraftwerksstäube, Ruße usw.) bestimmt Wasserstoffperoxid (H_2O_2) den heterogenen SO_2 -Abbau in der Atmosphäre.

Chemical reactions and aerosol behavior in stack plumes with condensing atmosphere

Various experiments on the SO_2 -removal by aerosol particles and by small droplets have shown that without the influence of solar radiation catalyzed oxidation processes can remove a considerable amount of sulfur dioxide in the atmosphere. The removal rate of these types of heterogeneous reactions are larger about a factor of ten than the rates of photochemical processes. The consumption of gases by a heterogeneous reaction is limited by the 'capacity' of particles or droplets and by the physical life time of the droplets. As the catalyst concentration depends on the aerosol concentration the catalyzed sulfate formation is favoured in plumes or urban regions, when the particle and the gas concentrations are large enough. Aerosol particles take up water with increasing relative humidity. So the reactive volume increases in condensing atmospheres and therefore the maximum of the catalytic SO_2 -removal is reached in plumes which mix with cooling tower plumes, clouds or fog. The comparison of atmospheric measurements and model calculations on the basis of rate laws from laboratory experiments shows, that the observed removal rates for high relative humidities can be explained by the influence of heterogeneous reactions. The heterogeneous SO_2 -removal is controlled by catalytic reactions by different anthropogenic aerosols (fly ash, soot, ...) and H_2O_2 .

Inhaltsverzeichnis

Teil I: Literaturstudie		Seite
1	Einleitung	5
2	Ergebnisse atmosphärischer Messungen	8
2.1	Schadstoffemission und -abbau in Rauchfahnen von Kraftwerken	8
2.2	Die Entstehung von säurehaltigen Aerosolpartikeln	13
3	Die Oxidationsmechanismen für SO ₂	21
3.1	Die Oxidation in der Gasphase	21
3.2	Die SO ₂ -Oxidation in Partikeln und Tropfen	24
3.2.1	Einleitung	24
3.2.2	Modelle zur Beschreibung der heterogenen Gasreaktionen	30
3.2.2.1	Die chemische Reaktion	32
3.2.2.2	Diffusion und chemische Reaktion	34
3.2.2.3	Chemische Reaktion und Gasphasendiffusion	42
3.2.2.4	Ein Langmuir-Hinshelwood Modell der SO ₂ /O ₂ -Reaktion an Oberflächen	45
4	Die experimentelle Untersuchung der SO ₂ -Oxidation in Partikeln und Tropfen	48
4.1	Einleitung	48
4.2	Die Oxidation durch Ozon und Wasserstoffperoxid in wäßrigen Lösungen	50

	Seite	
4.3	Die Oxidation an aktiven Oberflächen und durch Katalysatoren	52
4.3.1	Die Oxidation auf Rußoberflächen	59
4.3.2	Die Oxidation durch Manganionen	61
4.3.3	Die Oxidation durch Eisenionen	68
4.4	Diskussion der übrigen Reaktionsmechanismen	71
5	Modelle zur Beschreibung der Bildung von sauren Verbindungen in der Atmosphäre	75
5.1	Die Bildung von Partikeln durch Nukleationsprozesse	75
5.2	Die Bildung von Säuren in feuchten Aerosolpartikeln und Tropfen	79
6	Zusammenfassung	83
Teil II: Die Oxidation auf Partikeln und in Tropfen		
7	Einleitung	86
8	Chemische Reaktoren	89
8.1	Auswahlkriterien	89
8.2	Die Smogkammer	91
8.3	Der Strömungsreaktor	96
8.4	Die Rührzelle	97
8.5	Zusammenfassung	100

	Seite
9	Analytische Techniken 101
10	Experimentelle Ergebnisse 103
10.1	Einleitung 103
10.2	Einige Eigenschaften der untersuchten Stäube 103
10.3	Untersuchungen der SO ₂ -Oxidation an Partikeln 111
10.3.1	Die Reaktionskapazität 111
10.3.2	Die Reaktionsraten 119
10.4	Zusammenfassung der Ergebnisse 124
10.5	Untersuchungen zur katalytischen SO ₂ -Oxidation in wäßrigen Lösungen 126
10.5.1	Untersuchungen zur Versuchsdurchführung 126
10.5.2	Die Sulfitoxidation durch wasserlösliche Partikel- anteile 133
10.6	Diskussion 143
11	Ein Modell für die SO ₂ -Oxidation 150
11.1	Das Partikelmodell 150
11.2	Das Tropfenmodell 153
11.3	Die homogene SO ₂ -Oxidation 154
12	Vergleich der verschiedenen Oxidations- mechanismen 155

	Seite	
12.1	Vergleich der heterogenen Oxidationsmechanismen	155
12.2	Vergleich der heterogenen und homogenen SO ₂ -Oxidation	161
12.3	Vergleich der Sulfatproduktion	169
13	Schlußbemerkungen	176
Literaturverzeichnis		190
Anhang A		203

<u>Verzeichnis der Abbildungen</u>	Seite
Abb. 1 Beobachtete Abbauraten aller MISTT- und Tennessee Plume Study-Daten als Funktion der Tageszeit	9
Abb. 2 Schematische Darstellung der Entstehungsmechanismen unterschiedlicher Partikelgrößen des atmosphärischen Aerosols	16
Abb. 3 Schematische Darstellung der häufigsten Anreicherung verschiedener Elemente und Ionen in einzelnen Bereichen der Größenverteilung	18
Abb. 4 Die über den Tagesgang gemittelten Umsatzraten der homogenen SO ₂ -Oxidation	23
Abb. 5 Schema der Gas-Partikel/Tropfen-Wechselwirkung	25
Abb. 6 Schematischer Ablauf einer Gas-Teilchen/Tropfen-Reaktion	26
Abb. 7 Der troposphärische Schwefelkreislauf in der Atmosphäre	29
Abb. 8 Schematische Darstellung des Ablaufes einer homogenen und heterogenen katalytischen Reaktion	31
Abb. 9 Die Sulfatmasse als Funktion der Reaktionszeit für den Kohlekraftwerksstaub K VII	32
Abb. 10a Die mittlere Ionenstärke als Funktion des Wassergehaltes für verschiedene Ionenmischungen und atmosphärische Aerosole	39
Abb. 10b Der Flüssigwassergehalt der Partikelkollektive als Funktion der relativen Feuchte	40

	Seite
Abb. 11 Die Ratenkonstante der Oxidation durch Ozon als Funktion des pH-Wertes	50
Abb. 12 Die Ratenkonstante der Reaktion der Wasserstoffperoxid als Funktion des pH-Wertes	51
Abb. 13 Die Reaktionsrate verschiedener manganhaltiger Aerosolpartikeln bei r.F. \cong 95 % und SO_2 -Konzentrationen von $\frac{[\text{SO}]}{[\text{O}]} \cong 1.8 \text{ mg m}^{-3}$	64
Abb. 14 Die Reaktionsrate R aus Tab. 4, normiert auf die Gaskonzentration als Funktion des pH-Wertes	65
Abb. 15 Die Koeffizienten a', a'' und b' der Gleichungen (29a) und (29b)	66
Abb. 16 Der Vergleich der Reaktionsraten für pH-Werte bis pH = 4	68
Abb. 17 Schematischer Ablauf der Versuchsdurchführung zur Untersuchung heterogener Gas-Partikel-Reaktionen	90
Abb. 18 Charakteristische Zeiten (3.2.2.3) für die Untersuchung der heterogenen SO_2 -Oxidation in der 4,5 m ³ Smogkammer	93
Abb. 19 Schematische Darstellung der Smogkammer	94
Abb. 20 Schematischer Versuchsablauf in der Reaktionskammer (Smogkammer)	95
Abb. 21 Der schematische Versuchsablauf im Strömungsreaktor	96
Abb. 22 Versuchsablauf bei Untersuchungen zur SO_2 -Oxidation in der Rührzelle	99

Abb. 23	Die auf den Sulfatgehalt vor Beginn der Reaktion mit SO_2 normierte Kapazität C für die Kohlekraftwerkstäube, K II und den Zementstaub Z im Vergleich mit Modellrechnungen	112
Abb. 24	Abhängigkeit der Reaktionskapazität vom pH-Wert an der Oberfläche der Kohlekraftwerkstäube zu Beginn der Reaktion mit SO_2	115
Abb. 25	Die Reaktionskapazität für verschiedene Ruße als Funktion der relativen Feuchte	118
Abb. 26	Die berechnete Sulfatbildung für die Probe K VII im Vergleich mit Meßdaten	120
Abb. 27	Die Abhängigkeit der Reaktionsrate für Kohlekraftwerkstäube vom pH-Wert und der relativen Feuchte a, b	123
Abb. 28a	Die Kalibrierung der West-Gaeke-Methode in verschiedenen konzentrierten ionischen Lösungen	128
Abb. 28b	Beispiel für die Sulfitoxidation in wäßrigen Lösungen bestimmt mit Hilfe der West-Gaeke-Methode und durch pH-Messung	129
Abb. 29	Die Reaktionsrate der durch Mn(II)-Ionen katalysierten Sulfitoxidation für Aerosolpartikeln	131
Abb. 30	Die S(IV)-Konzentration als Funktion der Zeit für die Versuche Nr. 10, 11, 12	135
Abb. 31	Die S(IV)-Konzentration als Funktion der Zeit für die Versuche Nr. 3, 4, 5	136

	Seite	
Abb. 32	Die S(IV)-Konzentration als Funktion der Zeit für den Versuch Nr. 6 im Vergleich mit einem Experiment von Huss et al. (1982)	137
Abb. 33	Reaktionsraten der S(IV)-Oxidation durch lösliche Staubanteile im Vergleich mit Kurve K (+) aus Abb. 29 und nach (30) berechneten Raten	141
Abb. 34	Der Bereich der Kapazität von Kohlekraftwerksstäuben und synthetischen Partikeln gemäß Tab. 4 als Funktion der Mangan (II)-Konzentration	142
Abb. 35	Die Reaktionsrate für die Kohlekraftwerksstäube K I und K VII sowie den Zementstand Z als Funktion des Flüssigwassergehalts der Partikeln	144
Abb. 36	Die Grenzkapazität C für Kohlekraftwerksstäube, mineralische Stäube und Ruße	145
Abb. 37	Die Reaktionsraten gemäß Tab. 22 in Abhängigkeit vom pH-Wert für eine SO_2 -Konzentration $[\text{SO}_2]_0 = 1 \text{ ppm}$	159
Abb. 38	Die gesamte Säurekonzentration als Funktion der Gesamtschadstoffkonzentration $[P]$ nach 12 h Reaktionszeit gemäß den Modellergebnissen von Calvert und Stockwell (1983 a, b)	165
Abb. 39	SO_2 -Umsatzrate, berechnet aus den Konzentrationsfeldern aller Meßflüge als Funktion der relativen Feuchte nach Dittenhoefer (1979) im Vergleich mit mittleren berechneten SO_2 -Umsatzraten der katalytischen SO_2 -Oxidation	168
Abb. 40	Die Größenverteilung der Primärpartikeln	171
Abb. 41	Die Schwefelsäurebildung auf Primärpartikeln durch Koagulation mit Schwefelsäurepartikeln	172

Abb. 42 Die Schwefelsäurebildung auf Primärpartikeln durch eine heterogene Reaktion und durch homogene Keimbildung und Koagulation für Modell 2

174

	Seite
<u>Verzeichnis der Tabellen</u>	
Tab. 1 Die Löslichkeit verschiedener Gase	27
Tab. 2 Gleichgewichtskonstanten für das SO ₂ -System	37
Tab. 3 Charakteristische Zeiten der einzelnen Prozesse bei einer Gas-Partikel/Tropfen-Reaktion gemäß Abb. 6	44
Tab. 4 Vergleich der Reaktionsraten in synthetischen Aerosolpartikeln	53
Tab. 5 SO ₂ -Oxidation durch Eisenionen	54
Tab. 6 Experimentelle Arbeiten zur SO ₂ -Oxidation auf Partikeln und in Partikelsuspensionen	56
Tab. 7 Aus den Ergebnissen der Autoren berechnete Raten der heterogenen SO ₂ -Oxidation auf Rußpartikeln	60
Tab. 8 Eine Abschätzung der SO ₂ -Oxidation in einer gut durchmischten Atmosphäre	72
Tab. 9 Gleichgewichtskonstanten für das System SO ₂ -NH ₃ -CO ₂ -H ₂ O bei 25 °C	81
Tab. 10 Übersicht über die bearbeiteten Teilvorhaben	88
Tab. 11 Kriterien und Betriebsbedingungen der verschiedenen chemischen Reaktoren	100
Tab. 12 Die verwendeten analytischen Methoden	101
Tab. 13 Elementgehalt der verschiedenen bei den Versuchen verwendeten Aerosolmaterialien	105

	Seite	
Tab. 14	Spezifische Elementverteilung in Aerosolmaterialien aus Emissionsmessungen	106
Tab. 15	Der Bereich des wasser- und säurelöslichen Massenanteils einzelner Elemente und Verbindungen in den Kohlekraftwerksstäuben aus Tab. 7 vor der Reaktion mit SO ₂	107
Tab. 16	Spezifische Elementverteilung in Aerosolmaterialien von Immissionsmessungen mit Impaktoren	109
Tab. 17	Die aus den Meßdaten berechneten, aus der Analyse der Ionen- und Elementzusammensetzung der Proben berechneten und die an Proben gemessenen m_w/m_o -Werte	114
Tab. 18	Die Reaktionskapazität für Ruße	117
Tab. 19	Die experimentell bestimmte Reaktionskapazität pro m ²	119
Tab. 20	Die verschiedenen Parameter für die Anpassung der experimentellen Ergebnisse	120
Tab. 21	Reaktionsraten und relative maximale Abweichung der Raten für $t \leq 10$ min für die Versuche 21 - 24 gemäß Abb. 28	130
Tab. 22	Die experimentell bestimmten Reaktionsraten für die Versuche in Abb. 30 - 32 und vergleichbare Versuche im Vergleich mit den nach (30) und (11) gemäß Huss et al. (1982) berechneten Raten	138
Tab. 23	Die verschiedenen heterogenen Oxidationsreaktionen für SO ₂ in Tropfen und wasserhaltigen Aerosolpartikeln	157
Tab. 24	Die gebildete Sulfatmenge pro m ⁻³ Luft als Funktion der Flüssigwasserkonzentration	160

	Seite
Tab. 25	162
Der SO ₂ -Umsatz und die Abbauraten der wesentlichen bekannten heterogenen Reaktionen im Vergleich mit der OH-Radikal-Reaktion	
Tab. 26	163
Der Einfluß verschiedener Parameter auf die Oxidation von SO ₂ in der Atmosphäre	
Tab. 27	166
Die Startwerte bei den Modellrechnungen von Calvert (1982) bzw. Calvert und Stockwell (1983a, b)	

Vorwort

Bei Fragen des Umweltschutzes spielen die Auswirkungen der Emissionen von Industrieanlagen und Kraftwerken auf die Umgebung eine große Rolle. Die bestimmenden Faktoren für die Umgebungsbelastung sind zum einen die chemischen Eigenschaften der abgegebenen Verbrennungsprodukte, zum anderen deren Konzentration in der Umgebung. Qualitative sowie quantitative Aussagen darüber lassen sich mit sog. Ausbreitungsmodellen erhalten, die das Ausbreitungs- bzw. chemische Verhalten der emittierten Stoffe in der Atmosphäre beschreiben.

Auf der Grundlage eines vom Umweltbundesamt in Auftrag gegebenen F + E - Vorhabens wurde am Kernforschungszentrum Karlsruhe (Hauptabteilung Sicherheit/Umweltmeteorologie) ein Ausbreitungsmodell entwickelt, das die bei Kraftwerken stattfindende gegenseitige Beeinflussung von Kühlturmschwaden und Abgasfahnen hinsichtlich dynamischer und chemischer Effekte zu simulieren gestattet. Eine Voraussetzung für die Anwendung derartiger Modelle ist die Verfügbarkeit theoretischer Formulierungen der atmosphärischen Umwandlungsprozesse aller für die Fragestellung bedeutenden Emissionsbestandteile. Diese physico-chemischen Modelle werden aus entsprechenden Laborexperimenten abgeleitet, bei denen die mikrophysikalisch-chemischen Bedingungen denen in der Atmosphäre entsprechen müssen.

Dieser Bericht faßt einen größeren Teil der neueren Arbeiten im Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik I über die experimentellen Untersuchungen und theoretischen Formulierungen der Prozesse beim Abbau des SO_2 unter den Bedingungen in vermischten Rauchfahnen und Kühlturmschwaden zusammen. Die Modellrechnungen zur Überlagerung der Fahnen findet sich im Abschlußbericht zum Vorhabensteil I (Nester und Verenkotte, 1985).

Die Untersuchungen beschäftigen sich vornehmlich mit der SO_2 -Oxidation auf Partikeln und in Tropfen, also mit den heterogenen Gasabbauprozessen. Die Gasoxidation wurde auf Partikeln aus Verbrennungsprozessen (Kohlekraftwerksstäube, Ruße, Industriestäube), auf natürlichen Mineralstäuben (Seesand, mineralische Stäube aus Wüsten, Vulkanasche), in synthetischen Aerosolen und in tropfenähnlichen Systemen untersucht. Das Ziel war jeweils, aus Laborexperimenten

- die Ratengesetze zu bestimmen, um die Oxidationsrate unter variablen Umgebungsbedingungen berechnen zu können (z.B. $\text{g SO}_4^{2-}/\text{g Aerosol Sekunde}$)
- den Umsatzgrad bzw. die Kapazität der Aerosol- bez. Tropfensysteme zu ermitteln (z.B. in $\text{g SO}_4^{2-}/\text{g Aerosol}$),

um für luftchemische Transportmodelle die entsprechenden quantitativen Reaktionsgleichungen für heterogene Reaktionen bereitzustellen.

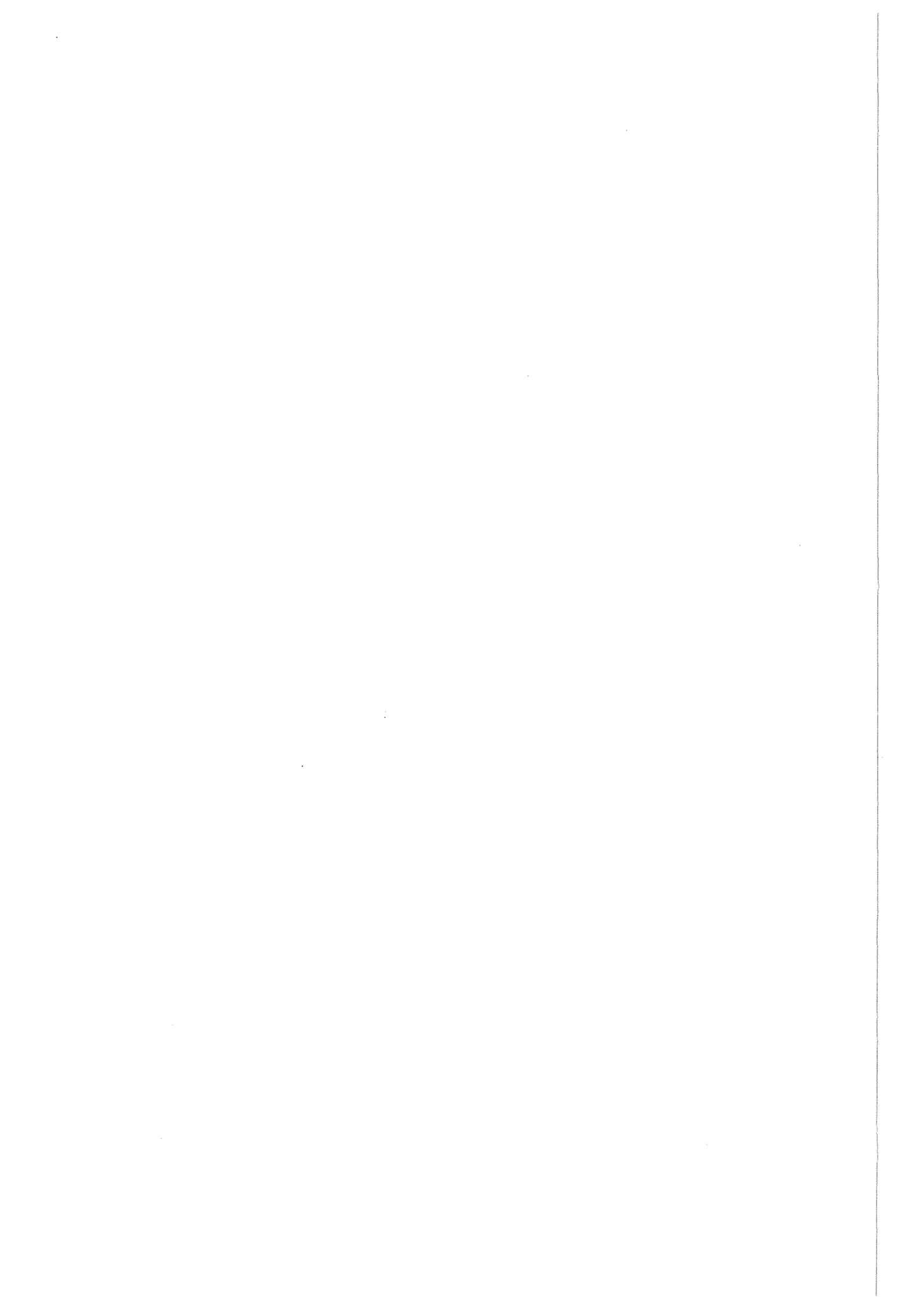
Die Untersuchung der chemischen Reaktionsmechanismen und der physikalischen Vorgänge, die zur Bildung von säurehaltigen Partikeln, Tropfen (und Niederschlagselementen) führen, wird im Hinblick auf eine quantitative Bestimmung der Reaktionsraten und der insgesamt auf diese Weise abbaubaren Gasmengen gesehen. Dies dient über die spezielle Problematik der Säurebildung in vermischten Fahlen hinaus dem Verständnis der Entstehungsmechanismen saurer Partikeln und Niederschlagselemente allgemein. Diese Untersuchungen tragen also auch zum Verständnis mesoskaliger atmosphärischer Spurenstoffkreisläufe bei.

Der Bericht gliedert sich in die Literaturstudie und Ergebnisse der eigenen Arbeiten. Die Literaturstudie gibt einen Überblick über Kenntnisse auf dem Gebiet der Aerosol- und Tropfenchemie mit der Betonung der Probleme, die in Rauchfahlen und urbanen Regionen auftreten. Ein ausführlicher Teil widmet sich den Ergebnissen von Studien der heterogenen Gasoxidation, wobei auch eigene Resultate im Vergleich mit denen anderer Autoren diskutiert werden.

Der zweite Teil beschreibt die Methodik, mit der die eigenen experimentellen und theoretischen Untersuchungen durchgeführt wurden. Die Darstellung der Ergebnisse konzentriert sich vornehmlich auf die Resultate der Untersuchung zur SO_2 -Oxidation in Partikel-/Tropfensystemen. Die Oxidation an Partikeln bei niedrigeren Feuchten und ein größerer Teil der bei diesen Studien verwendeten Analysemethoden sind bereits von R. Dlugi (1982): Untersuchungen zur Bildung schwefelhaltiger Aerosolteilchen: Die Bedeutung der heterogenen SO_2 -Oxidation, KfK 3329, beschrieben und deshalb nur in zusammenfassender Form dargestellt.

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.

Teil I
Literaturstudie



1. Einleitung

Die Nutzung fossiler Brennstoffe hat neben der Emission von CO_2 zu einer Emission von Schwefel- und Stickstoffverbindungen in die Atmosphäre geführt. Die globale anthropogene Emission an SO_2 schätzen Cullis und Hirschler (1980) für 1965 auf 148,9 Tg SO_2 (74,4 Tg S), für 1970 auf 172,2 Tg SO_2 (86,1 Tg S) und für 1976 auf 207,2 Tg SO_2 (103,5 Tg S). Dieser Menge steht die weltweite natürliche Schwefelemission von ca. 147 Tg a^{-1} gegenüber. Dies bedeutet eine Zunahme des anthropogenen Schwefelanteils von 33,6 % (1965) auf 41,4 % (1976). Bei einer Zuwachsrate des anthropogenen Anteils von nur 1 % a^{-1} beträgt der durch menschliche Aktivitäten verursachte Anteil 1982 etwa 219,6 Tg SO_2 bzw. etwa 110 Tg S bzw. 42,8 % der gesamten globalen Schwefelemission. Bei einer Steigerung der anthropogenen Emission von 2 % a^{-1} erreicht dieser Anteil 1982 etwa 44,1 % der gesamten Schwefelemission. Weltweit wird für 1976 ein Anteil von 59,7 % der SO_2 -Emission aus der Kohlenutzung am anthropogenen Schwefeldioxid geschätzt. Dies sind ca. 24,7 % der gesamten weltweiten Schwefelemission.

In der Bundesrepublik gelangen jährlich etwa ca. 3,54 Tg SO_2 in die Atmosphäre (Fluck 1982). Dies sind ca. 1,6 % der weltweiten anthropogenen Emission. Dieser Anteil teilt sich jeweils in etwa 1,14 Tg SO_2 aus der Steinkohle- und Ölverbrennung, ca. 0,3 Tg SO_2 aus der Braunkohleverbrennung und ca. 0,96 Tg SO_2 aus anderen Quellen auf. Der SO_2 -Anteil aus der Steinkohleverbrennung beträgt also etwa 30 % der anthropogenen SO_2 -Emission in der Bundesrepublik. Zusammen mit den Gasen gelangen auch schwermetallhaltige Feinstäube und Ruße aus Kohle- und Ölkraftwerken in die Atmosphäre. Ohne den Einsatz von Rauchgasreinigungsverfahren zur SO_2 -Emissionsminderung wird im Reingasstrom etwa ein Verhältnis der Massenkonzentrationen von SO_2 zu Kohlekraftwerksstaub von etwa 7 : 1 bis 12 : 1 gemessen. Daraus folgt, daß die Feinstaubemission aus der Kohleverbrennung für 1980 mindestens etwa $1,4 \cdot 10^5 \text{ t a}^{-1}$ beträgt, während an Rußen etwa $2 \cdot 10^4 \text{ t a}^{-1}$ emittiert werden. Die weltweite Feinstaubemission aus der Kohleverbrennung beträgt mindestens etwa 10^7 t a^{-1} . Zusammen mit den Gasen SO_2 , NO_x und CO werden auch direkt gasförmige organische Verbindungen und Säuren wie HCl, H_2SO_4 und HNO_3 emittiert.

Die emittierten Schadstoffe breiten sich in der Atmosphäre in Abhängigkeit von der Quellhöhe und verschiedenen meteorologischen Einflüssen aus. In den Rauchfahnen wird ein Teil des emittierten Schwefeldioxids und der Stickoxide oxidiert und in die entsprechenden Reaktionsprodukte umgewandelt.

Die wesentlichen Oxidationsmechanismen für SO_2 unter atmosphärischen Bedingungen lassen sich vereinfacht in homogene und heterogene Reaktionen unterteilen. Unter homogenen Reaktionen versteht man chemische Reaktionen, bei denen sich die Reaktionspartner und die Produkte im selben Phasenzustand befinden, d. h. sie sind gasförmig, flüssig oder fest.

Die heterogenen Reaktionen laufen hingegen unter Einschluß von Phasenübergängen ab. Als Beispiel lassen sich Gase nennen, die sich in Tropfen lösen und dort oxidiert werden oder es sind Gase an einer Oberfläche adsorbiert, werden dort oxidiert und die Produkte können desorbiert werden (Szekely et al., 1976). In diesen Fällen betrachtet man das Reaktionsvolumen (Tropfen, Partikel) und seine gasförmige Umgebung als Gesamtheit. Für das Schwefeldioxid gliedern sich die homogenen Reaktionen auf in

- photochemische Oxidationsreaktionen in der Gasphase
- Reaktionen zwischen SO_2 und gasförmigen Radikalen

während die heterogenen Reaktionen in

- katalytische Oxidationsvorgänge auf Partikeln
- katalytische Oxidationsvorgänge in Tropfen
- Oxidationsreaktionen durch Oxidantien (O_3 , H_2O_2 , $\text{HO}\dots$) in Tropfen und Teilchen
- photochemische Reaktionen in Tropfen und an Oberflächen von Aerosolteilchen

untergliedert werden können. Im Falle der heterogenen Reaktionen müssen also neben den chemischen Reaktionen selbst u.a. noch Transportvorgänge aus der Gasphase in die Flüssig- oder Feststoffphase, Desorptions- und Adsorptionsprozesse betrachtet werden. Gemäß dieser Einteilung sind die primären Reaktionsprodukte der homogenen Gas-(Radikal)-Reaktionen gasförmig, die Produkte der heterogenen Reaktionen flüssig oder fest, sofern sie nicht wieder desorbiert werden (Peterson und Seinfeld, 1980).

Die verschiedenen Reaktionsmechanismen sind in der Atmosphäre miteinander verknüpft, so daß die Messungen des Gasabbaus (z. B. SO_2 - oder NO_x -Umwandlungen) in Rauchfahnen nur den jeweiligen integralen, zeitlichen und räumlichen Mittelwert der Abbaurrate für eine oder mehrere Komponenten (z. B. SO_2 , NO , NO_2) ergeben (Seinfeld, 1976). Die einzelnen, für die Schadstoffumwandlung wichtigen Reaktionsmechanismen unterschiedlicher Geschwindigkeit lassen sich durch Messungen in der Atmosphäre nicht auffinden. Sie sind nur dann durch Modellrechnungen zu identifizieren, wenn neben den Parametern, welche die turbulenten Ausbreitungsprozesse bestimmen, die Reaktionsraten der jeweiligen Abbaumechanismen aus kontrollierten Laborexperimenten bekannt sind. Unter diesen Voraussetzungen lassen sich auch die Produktmengen in bestimmten Entfernungen von den Schadstoffquellen vorher-sagen. Da die Produkte, wie z. B. Schwefelsäure oder Sulfate meistens in der Flüssigkeits- oder Feststoffphase als Tropfen oder Partikeln auftreten, gelingt eine vollständige quantitative Beschreibung der Schadstoffumwandlung in der Atmosphäre nur bei Berücksichtigung der Phasenübergänge einzelner Verbindungen. Der in der Atmosphäre gegenüber den Reaktionsprodukten in der Regel im Überschuß vorhandene Wasserdampf nimmt an diesen Adsorptions-, Desorptions- und Lösungsprozessen von primären Gasen und sekundären Produkten teil. Z. B. werden die heterogenen Prozesse vom Wasserdampfgehalt der Luft und von der Temperatur sowie der Elektrolytzusammensetzung der Partikeln und Tropfen, deren Größenverteilung und dem Anteil unlöslicher Substanzen in den Tropfen und Teilchen abhängen (z.B. Peterson und Seinfeld, 1980; Hänel, 1976; Pruppacher und Klett, 1978). In welchem Umfang die Reaktionsprodukte enthaltenden Wolkentropfen bzw. wasserhaltigen Partikeln zu Regentropfen anwachsen, direkt am Boden abgelagert werden oder wieder verdampfen, hängt sowohl von den thermodynamischen als auch von den dynamischen Vorgängen in der Atmosphäre ab.

Der erste Teil des Berichts - die Literaturstudie - beschäftigt sich mit chemischen Reaktionen in Rauchfahnen, die zur Bildung von Sulfaten, aber auch Nitraten führen. Dabei wird auch auf die Bedeutung der primären Säurebestandteile im Rauchgas von Kraftwerken eingegangen. Im Anschluß daran werden einzelne Reaktionsmechanismen behandelt, wobei die heterogenen SO_2 -Oxidationsmechanismen an Teilchen und in Tropfen ausführlicher diskutiert werden, als die schon besser bekannten homogenen Reaktionen. An dieses Kapitel schließt sich die Diskussion der modellmäßigen Beschreibung von heterogenen chemischen Umwandlungsprozessen und der Partikelbildung in der Atmosphäre unter Einschluß wolkenphysikalischer Vorgänge an. Jeweils zu diesen einzelnen Abschnitten der Literaturstudie finden sich im anschließenden Berichtsteil die Ergebnisse der eigenen Arbeiten, so daß sich der Stand der Kenntnis mit den Resultaten des Projektes vergleichen läßt.

2. Ergebnisse atmosphärischer Messungen

2.1 Schadstoffemission und -abbau in Rauchfahnen von Kraftwerken

Die Rauchgase von Kohle- und Kohle/Öl-gefeuerten Kraftwerken enthalten als hauptsächliche Luftschadstoffe SO_2 , NO_x ($\sim 95\% \text{ NO}$), CO , SO_3 , HF , HCl und Flugstäube. Bezogen auf einen 500 MW Block und einen 200 m hohen Schornstein, werden größenordnungsmäßig $2 \text{ g m}^{-3} \text{ SO}_2$ (ohne Rauchgasentschwefelung) und ca. $1,3 - 0,4 \text{ g m}^{-3} \text{ SO}_2$ mit Rauchgasentschwefelung abgegeben. Die NO_x -Konzentration beträgt ca. 1 g m^{-3} (d.h. $0,95 \text{ g m}^{-3} \text{ NO}$). Ferner werden ca. $0,2 - 0,3 \text{ g m}^{-3} \text{ CO}_2$ (je nach O_2 -Konzentration), ca. $10 \text{ mg m}^{-3} \text{ HF}$, ca. $220 \text{ mg m}^{-3} \text{ HCl}$ und $80-150 \text{ mg m}^{-3}$ Staub unterhalb $10 \mu\text{m}$ Durchmesser emittiert.

Die SO_3 (bzw. H_2SO_4)-Emission kann ca. $0,1 - 3\%$ der SO_2 -Konzentration betragen. Ein Teil dieser Verbindungen wird in der Atmosphäre oxidiert; es entstehen Säuren und Salze in Partikelform. Beide Anteile werden durch "trockene" oder "nasse Deposition" am Boden abgelagert.

In den letzten Jahren ist eine Reihe größerer und kleinerer Experimente zur Bestimmung des SO_2 -Abbaus in Rauchfahnen von Kraftwerken und urbanen Fahnen durchgeführt worden. Zusammenfassende Darstellungen finden sich z.B. bei Husar et al. (1978), Newman (1981) und Gillani et al. (1981).

Einige Resultate des Projektes MISTT und der Tennessee Plume Study sind in Abb. 1 (Gillani et al., 1981) zusammengefaßt. Es ist deutlich sichtbar, daß bei Kohlekraftwerksrauchfahnen am Fahnenrand die Abbauraten bei hoher solarer Einstrahlung zunehmen. Dies deutet auf eine homogene SO_2 -Oxidation durch Radikale (OH , HO_2 , RO_2) beim Einmischen von Außenluft hin. Dabei müssen die Radikalbildner (O_3 , H_2O , HCHO , HNO_2 , ...) in die Rauchfahnen hineintransportiert werden, um die lokale Radikalkonzentration in der Fahne zu erzeugen, da die Lebensdauer dieser reaktiven Species in der Atmosphäre klein gegen die Transportzeiten ist (siehe Abschnitt 3).

Die bei starker solarer Einstrahlung und geringer relativer Feuchte beobachteten mittleren Abbauraten von weniger als $1\% \text{ h}^{-1}$ sind mit den SO_2 -Oxidationsraten eines homogenen Oxidationsmechanismus durch OH -Radikale zu erklären (Altshuller, 1979). Die nachts oder im Winter bestimmten niedrigen Reaktionsraten $< 1,5\% \text{ h}^{-1}$ lassen sich in Quellnähe (bis ca. 2-4 h Transportzeit) durch eine heterogene SO_2 -Oxidation an Oberflächen von Flugstaubteilchen interpretieren, wenn man die an Kohleflugstaubteilchen bestimmten Abbauraten von Dlugi et al. (1981b, 1982) auf die Rauchfahnen mit den entsprechenden Partikelkonzentrationen überträgt. Die OH -Bildungsrate durch die $\text{NO}_3\text{CH}_2\text{O}$ -Reaktion

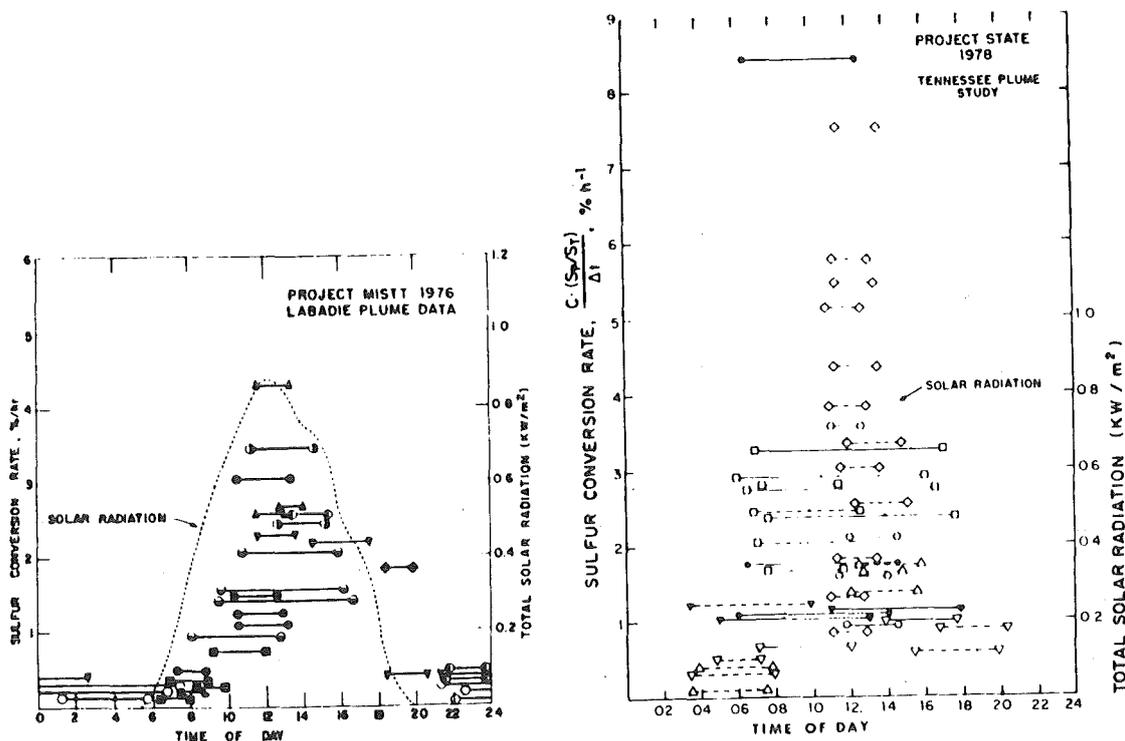


Abb. 1: Beobachtete Abbauraten aller MISTT- und Tennessee Plume Study-Daten als Funktion der Tageszeit. Jede Linie beginnt bei der Emissionszeit und endet bei der Sammelzeit. Die Ordinate links ist nicht korrigiert, während die rechte Ordinate korrigiert ist (siehe Gillani et al., 1981) Im rechten Bild: --- Brookhaven National Laboratory; — Environ. Measurements Inc.

rechtes Bild: \diamond (BNL): rel. Feuchte < 75%, Fahnenrand; Δ (BNL): rel. Feuchte < 75%, Zentrum der Fahne; \circ (EMI): rel. Feuchte > 75%, Fahnenrand; \square (BNL, EMI): rel. Feuchte > 75%; ∇ (BNL): rel. Feuchte << 75%; \bullet (EMI): rel. Feuchte > 75%, Fahnenrand; \blacktriangledown (BNL, EMI): alle Feuchten

kann im Nahfeld einer Anlage bis ca. 20 - 30 km kaum einen Beitrag zur SO_2 -Oxidation leisten, da das NO/NO_2 -Verhältnis dort $\text{NO}/\text{NO}_2 > 1$ beträgt.

Bei den atmosphärischen Messungen werden hohe Abbauraten von größer 1 %/h beobachtet, wenn die relative Feuchte über 75 % steigt. Dies ist der Bereich, in dem bei Aerosolteilchen eine merkliche Radiusvergrößerung durch die Wasseraufnahme beobachtet wird (z.B. Winkler, 1970; Hänel, 1976). Es gibt Hinweise dafür, daß diese Wasseraufnahme zu einer verstärkten heterogenen SO_2 -Oxidation führt, aber auch die Rate der Partikelbildung aus der Gasphase (Nukleation) wird bei höherer Feuchte verändert.

Der verstärkte SO_2 -Abbau bei hoher Feuchte wird auch beim Vermischen von Rauchfahnen mit Kühlturm- oder Wolken beobachtet (Dittenhoefer, 1979). Dann kann die SO_2 -Abbauraten $6-9 \text{ \% h}^{-1}$ (siehe Abb. 1) erreichen. Mohnen (1981) berichtet ebenfalls von einem merklichen Anstieg der SO_2 -Oxidation beim Vermischen von Rauchfahnen mit Wolken. Hegg und Hobbs (1981) versuchten, die Sulfatbildungen in Wolken zu bestimmen. Die Ergebnisse der atmosphärischen Messungen werden mit dem Modell von Easter und Hobbs (1974) verglichen. Aus der qualitativen, größenordnungsmäßigen Übereinstimmung der experimentell bestimmten Reaktionsraten mit den Modellergebnissen für eine SO_2 -Oxidation durch O_2 , O_3 und zusätzlich H_2O_2 wird geschlossen, daß H_2O_2 einen wesentlichen Einfluß auf die SO_2 -Oxidation besitzen könne. Aufgrund der wenigen auswertbaren Ergebnisse, die sich anhand der originalen Datensätze nicht rekonstruieren lassen, erscheint diese Interpretation der Daten willkürlich. Gillani und Wilson (1981) interpretieren diese hohen Abbauraten qualitativ durch den Einfluß einer SO_2 -Oxidation in flüssiger Phase, ohne diese zu spezifizieren.

In Rauchfahnen findet man in Quellnähe eine höhere Konzentration katalytisch wirksamer Substanzen als in größerer Entfernung von der Quelle, wenn nicht von außen reaktive partikelförmige Substanzen oder reaktive Gase (z. B. Kohlenwasserstoffe oder O_3) hineindiffundieren. Dies bedeutet, die Produktmenge bei katalysierten heterogenen Reaktionen ist durch die vorhandene Konzentration an katalytisch wirksamen Metallen oder Feststoffoberflächen - bei konstanten thermodynamischen Bedingungen (d. h. Flüssigwassergehalt der Partikeln) - gegeben. (z. B. Dlugi et al., 1981; Haury et al., 1978).

Die Rate der katalytischen SO_2 -Oxidation nimmt wie die Rate der Oxidation durch O_2 und O_3 mit fallendem pH-Wert ab, während die Rate der Oxidation durch H_2O_2 nahezu vom pH-Wert unabhängig abläuft. Insofern kontrollieren verschiedene Prozesse den heterogenen SO_2 -Abbau in feuchten Rauchfahnen bzw. vermischten Rauchfahnen. Der von Dittenhoefer (1979) gefundene Hinweis, daß bei einer relativen Feuchte größer als 90 % der SO_2 -Abbau in Quellnähe stark ansteigt, ist im Einklang mit bestehenden Vorstellungen über die Zunahme der Reaktionsrate einer heterogenen Reaktion bei steigender relativer Feuchte. Über den Ablauf einer homogenen SO_2 -Oxidation durch den Einfang von HO_x -Radikalen in Wolken oder Nebel bzw. bei sehr hohen relativen Feuchten existieren in der luftchemischen Literatur erste Hinweise (z. B. Chameides und Davis, 1982).

Während der Einfluß der Vermischung der Rauchfahne mit der Umgebungsluft auf die Abbaurate von SO_2 nicht bestritten ist (Wilson und Gillani, 1980), wird der Einfluß von Temperatur- und Feuchteunterschieden auf die Abbaurate in verschiedenen Arbeiten (Gillani et al., 1981; Dittenhoefer, 1979; Garber et al., 1981) unterschiedlich bewertet.

Wodurch diese Differenzen bedingt sind, kann anhand der Literaturlauswertung nicht geklärt werden, da bei fast allen Untersuchungen nur Wert auf die Bestimmung einiger für homogene Reaktionen wichtigen Größen gelegt wurde. Quantitative Hinweise für den SO_2 -Abbau durch heterogene Reaktionen liegen nicht vor, obwohl zahlreiche Messungen in Rauchfahnen nach Aussagen der Autoren nur durch die Annahme einer heterogenen Reaktion interpretierbar sind (z. B. Dittenhoefer, 1979; McMurry et al., 1981; Gillani et al., 1981). Da die Photolyserate unterhalb von Wolken stark zurückgeht (z. B. Jones et al., 1981) ist anzunehmen, daß auch die OH-Produktion abnimmt. Bei Rauchfahnen, die in durchbrochene oder dünne Wolken eindringen, wäre bei fast gleicher Photolyserate wie im wolkenfreien Fall noch zusätzlich ein reaktives Flüssigkeitsvolumen anwesend, wobei in 1 m^3 Luft etwa $0.1 - 1 \text{ g}$ Flüssigwasser vorhanden ist, dessen "Lebensdauer" durch physikalische Prozesse begrenzt wird. In diesem Volumen können heterogene katalytische und photokatalytische Oxidationsprozesse stattfinden. Ebenso kann H_2O_2 absorbiert werden und z. B. SO_2 oxidieren oder es können Radikale eingefangen werden und zu einer erhöhten SO_2 -Oxidation in Tropfen führen (z. B. Chameides und Davis, 1982, Mulcahy et al., 1975).

Während in Kohlekraftwerksrauchfahnen SO_2 -Abbauraten von ca. 0,3 - 9% h^{-1} ermittelt wurden, liegen die Werte für Rauchfahnen ölgefeuerter Kraftwerke bei nur etwa 0,5 - 1% h^{-1} , obwohl die SO_2 - und NO_x -Konzentrationen in dieser Rauchfahne etwa denen von Kohlekraftwerken entsprechen (z.B. Garber et al., 1981). Ein Anstieg der SO_2 -Oxidationsrate bei steigender relativer Feuchte läßt sich nicht nachweisen. Auch sind die Raten kaum von der solaren Einstrahlung abhängig. Dieser Befund entspricht der Beobachtung, daß eine heterogene SO_2 -Oxidation auf Rußteilchen nur bei hohen SO_2 -Gaskonzentrationen und 100 % rel. Feuchte zu einer merklichen Sulfatproduktion führt (z.B. Cofer et al., 1981; Britton and Clarke, 1979; Dlugi et al., 1981b). Die geringere Abbauraten in der Rauchfahne ölgefeuerter Kraftwerke wäre auch zu erklären, wenn die für die SO_2 -Oxidation verfügbare OH-Konzentration z.B. durch Konkurrenzreaktionen mit organischen Verbindungen geringer wäre als in den Rauchfahnen von Kohlekraftwerken (z.B. Cocks and Fletcher, 1979), bzw. das NO/FC-Verhältnis der Emission von dem der Kohlekraftwerke stark unterschiedlich ist (3.1).

Während die SO_2 -Abbauraten in Rauchfahnen von Kohlekraftwerken bei allen neueren Messungen kleiner als 10% h^{-1} sind, finden Forrest et al., (1981) für die NO-Oxidation (bzw. die NO_3^- -Bildung) Raten von 0.1 - 3% h^{-1} nachts und 3 - 12% h^{-1} (mit Extremwerten von 0.6% h^{-1} und 22% h^{-1}) am späten Vormittag und am Nachmittag. Dies bedeutet, daß bei einem Verhältnis der Emissionen SO_2/NO von etwa 2 : 1 und gleichen Abbauraten höchstens ein Verhältnis von SO_4^{2-} zu NO_3^- von 2 : 1 in einer Rauchfahne von Kohlekraftwerken entstehen kann. Durch die homogene aber auch durch die heterogenen Reaktionen werden vor allem primär die Säuren H_2SO_4 , HNO_2 und HNO_3 gebildet. Da HNO_3 und HNO_2 selbst an komplizierten Reaktionsmechanismen teilnehmen, die vor allem auch heterogene Reaktionsmechanismen einschließen (z. B. Ehalt et al., 1981), dürfte nur jeweils ein Teil dieser Säuren einen Beitrag zur H^+ -Ionen-Konzentration im Aerosol bzw. im Wolken- oder Niederschlagswasser leisten. Somit ist anzunehmen, daß der größere Teil der H^+ -Ionen in Aerosolproben und in Wolkenwasser durch die Schwefelsäure geliefert wird. Eine gewisse Neutralisation findet durch die Bildung von Ammoniumsalzen oder durch Neutralisationsreaktionen der Säuren mit Metalloxiden, Chloriden oder Carbonaten statt. Dies wird durch Messungen der Arbeitsgruppen am California Institute of Technology (Hoffman und Jacob, 1984) und am Brookhaven National Lab. (Schwartz, 1983) bestätigt.

Für das vorliegende Problem der Vermischung von Rauchfahnen mit Kühlturmfahnen ist - vor allem in Quellnähe - auch die Menge an primären direkt vom Kraftwerk

in die Atmosphäre abgegebenen Säuren wichtig. Der Sulfatgehalt im Bereich bis etwa 50 km von der Quelle kann nach verschiedenen Messungen bis zu 50 % durch die primären Emissionen verursacht werden (Newman, 1981). Wie erwähnt emittieren Kohlekraftwerke (und Ölkraftwerke) sowohl SO_3 (H_2SO_4) und Sulfate sowie HCl und HF direkt. Die gasförmigen Säuren HCl und HF werden in der Troposphäre durch physikalische Depositionsmechanismen, nicht aber durch homogene Gasreaktionen abgebaut. Homolya und Cheney (1979) berichten von etwa 1 - 3 % Sulfatanteil, bezogen auf die insgesamt emittierte SO_2 -Menge im Reingas eines Kohlekraftwerkes, wobei ca. 85% als feine H_2SO_4 -Partikeln vorliegen. Eigene Messungen zeigen, daß auch Flugstaubteilchen im Reingas etwa 0.001 - 0.01% der Eigenmasse als H_2SO_4 tragen können. Die Genauigkeit dieser Messungen wird jedoch noch durch Probleme bei der Probenahme (Folgereaktionen mit basischen Bestandteilen) beeinflußt (siehe auch Cheney und Homolya, 1979). Neben diesen Verbindungen werden auch Monomethyl- und Dimethylsulfat in Kohleflugstaub und atmosphärischen Teilchen nachgewiesen (Lee et al., 1980). Im Nahbereich eines Kraftwerkes wird demnach sowohl der Beitrag primärer Emissionen als auch schneller chemischer Reaktionen in Rauchfahnen von Wichtigkeit für die Gesamtkonzentration luftgetragener saurer Verbindungen sein.

2.2 Die Entstehung von säurehaltigen Aerosolpartikeln

Die Beobachtungen der Entstehung schwefelsäure-, sulfat- und nitrathaltiger Aerosole in der Atmosphäre zeigen eine starke Abhängigkeit der Bildungsraten vom jeweiligen Zustand der planetarischen Grenzschicht (wie z.B. dem vertikalen Wind-, Temperatur- und Feuchteprofil, dem Stabilitätsparameter, der Rauigkeitshöhe) von der solaren Einstrahlung und von der Konzentration zahlreicher Spurengase wie Wasserdampf, Ozon, Stickstoffoxide, Kohlenwasserstoffe und Radikale (z.B. Newman, 1981). Von Wichtigkeit erscheint ferner die Anwesenheit katalytisch wirksamer Aerosolteilchen, wobei vor allem deren wasserlöslicher Anteil und dessen pH-Wert einen Einfluß auf die gebildete Sulfatmasse und die Konzentration freier H^+ -Ionen besitzen.

In der Folge werden die Veränderungen eines Aerosols aus der Sicht des physikalischen und chemischen Verhaltens der Partikeln aus betrachtet. Die Umwandlung von gasförmigen Bestandteilen der Atmosphäre zu Reaktionsprodukten, die über homogene und heterogene Kondensationsprozesse Partikeln bilden können, wird dabei als Quelle für partikelförmige Substanz angesehen.

Verschiedenste Modellrechnungen (z. B. Cocks and Fletcher, 1979; Hov and Isaksen, 1981) zeigen, daß die SO_2 -Oxidation durch Radikalmechanismen für niedrige relative Feuchten (< 75%) (z.B. Cocks and Fletcher, 1979; Gillani et al., 1981) schon recht gut mit reaktiven Rauchfahnenmodellen beschrieben werden kann. Bei höheren Feuchten müssen Reaktionen in Tropfen und an feuchten Partikeln mitberücksichtigt werden, um die höheren Abbauraten zu erklären.

Die Reaktionen der einzelnen chemischen Spezies sind miteinander gekoppelt, so daß auch in stark vereinfachten Fällen die SO_2 - und NO_x -Oxidation in Rauchfahnen miteinander über die Radikale OH (und teilweise RO_2) verknüpft sind (z.B. Cocks and Fletcher, 1979; Hov and Isaksen, 1981; Stewart and Lin, 1981; Logan et al., 1981; Moeller, 1975/1981).

Als ein Produkt der SO_2 -Gasphasenoxidation wird H_2SO_4 -Dampf angesehen (siehe Abschnitt 3) der über die Prozesse der homogenen Nukleation (z.B. Middleton and Kiang, 1978; Stauffer et al., 1973) in Sekundärteilchen von $D < 0.02 \mu\text{m}$ übergeht. Dabei wirken die heterogene Kondensation von H_2SO_4 und die Absorption von Gasen auf vorhandenen Partikeln bzw. in Tropfen als konkurrierende Prozesse und sollten nach einer rein mechanistischen Vorstellung den größten Beitrag zur Bildung neuer Partikelmasse im Bereich des Maximums der Partikeloberflächenverteilung liefern (z.B. Abb. 2). Diese heterogenen Prozesse werden jedoch stark von der chemischen Zusammensetzung der Partikeln (und Tropfen) beeinflusst, so daß die Gleichgewichtskonzentration von Gasen und Dämpfen in wässrigen Lösungen unter atmosphärischen Bedingungen um mehrere Zehnerpotenzen variieren können (z.B. Robinson and Stokes, 1959; Freyer, 1976). Deshalb hängen auch die Adsorption und die Oxidation von Gasen (z.B. durch katalytisch wirksame Verbindungen oder durch aktive Zentren) an einzelnen Partikeln von deren chemischer Zusammensetzung ab, wie z.B. Peterson und Seinfeld (1980) oder Middleton et al. (1980) durch Modellrechnungen zeigten. Ein Resultat dieser Studien ist, daß die Prozesse, welche verschiedene Partikeln durchlaufen, nicht dazu führen, daß homogen gemischte Aerosolteilchen auftreten müssen. Dies heißt, daß eine Probe atmosphärischer Partikeln aus zahlreichen chemisch völlig verschiedenen Partikeln bestehen kann. Somit ist die generelle Anwendbarkeit des Konzepts der inneren Mischung, (Winkler und Junge, 1972), vor allem bei Problemen der Wolkenphysik und der heterogenen chemischen Reaktionen in Frage gestellt.

Obwohl der Transport durch die Atmosphäre die Eigenschaften der Partikeln durch physikalische (Abb. 2) und chemische Prozesse stark verändern kann, läßt sich die aus Messungen in der Atmosphäre abgeleitete Dreiteilung der Oberflächenverteilung (Abb. 2) teilweise durch in einzelnen Partikelgrößenbereichen unterschiedlich wirksame Bildungsmechanismen deuten (z.B. McMurry, 1977; Middleton et al., 1980; Gelbard und Seinfeld, 1979; Whitby, 1978a). Dies gilt auch für die Massenverteilung selbst. Die Partikeln im Aitken-Kernbereich können durch homogene Kondensation von Dämpfen entstehen und wachsen durch Koagulationsprozesse miteinander und etwas größeren Partikeln zu Teilchen im Akkumulationsbereich (d.h. mit der längsten "Lebensdauer" in der Atmosphäre) von etwa 0.1 - 0.5 μm Durchmesser an. Daneben laufen die Prozesse der heterogenen Kondensation von Dämpfen auf den gerade neu entstandenen bzw. bereits vorhandenen Partikeln ab (z.B. McMurry et al., 1981; Perrin, 1980).

Ein großer Teil der vor allem bei Messungen in Rauchfahnen gewonnenen Ergebnisse kann jedoch nur interpretiert werden, wenn neben den verschiedenen Kondensationsprozessen noch eine heterogene chemische Oxidation von Gasen auf Partikeln angenommen wird (z.B. McMurry et al., 1981; Dittenhoefer, 1975). Die schematische Darstellung einiger Partikelbildungs- und Umwandlungsmechanismen in Abb. 2 ist gegenüber der üblichen Darstellungsweise (Whitby, 1978a) etwas modifiziert. Die bei etwa 2 μm Partikeldurchmesser angenommene generelle Trennung des Bereichs der "Riesenteilchen" von dem der kleineren Partikeln (wegen ihrer als unterschiedlich angenommenen Entstehungsmechanismen) hat sich bei neueren Untersuchungen als nicht begründbar erwiesen. Sowohl aus Kraftwerken als auch aus anderen Industrierwerken werden direkt Teilchen im Submikronbereich emittiert (z.B. Ondov und Biermann, 1980). Auch Mineralstäube aus Wüstengebieten besitzen Partikelanzahlverteilungen, die ein Maximum bei Radien kleiner als 0.1 μm besitzen (d'Almeida, 1979). Für die Produktion dieser Primärpartikeln in den verschiedenen Moden der Größenverteilungen sind unterschiedliche Bildungsmechanismen verantwortlich; z. B. entstehen die Flugstaubpartikeln in Kohlekraftwerken beim Verbrennungsprozeß vorwiegend durch homogene und heterogene Kondensationsprozesse (Smith et al., 1979). Die mechanisch erzeugten Aerosolteilchen sind auch im Akkumulationsbereich zu finden.

Für die Entfernung der Partikeln aus der Atmosphäre sind die physikalischen Eigenschaften - wie z. B. Größe, Materialdichte und Form - bestimmend, da sie direkt in die Impaktionswahrscheinlichkeit und in die Sedimentationsgeschwindigkeit der Partikeln eingehen. So kann z. B. die trockene Ablat-

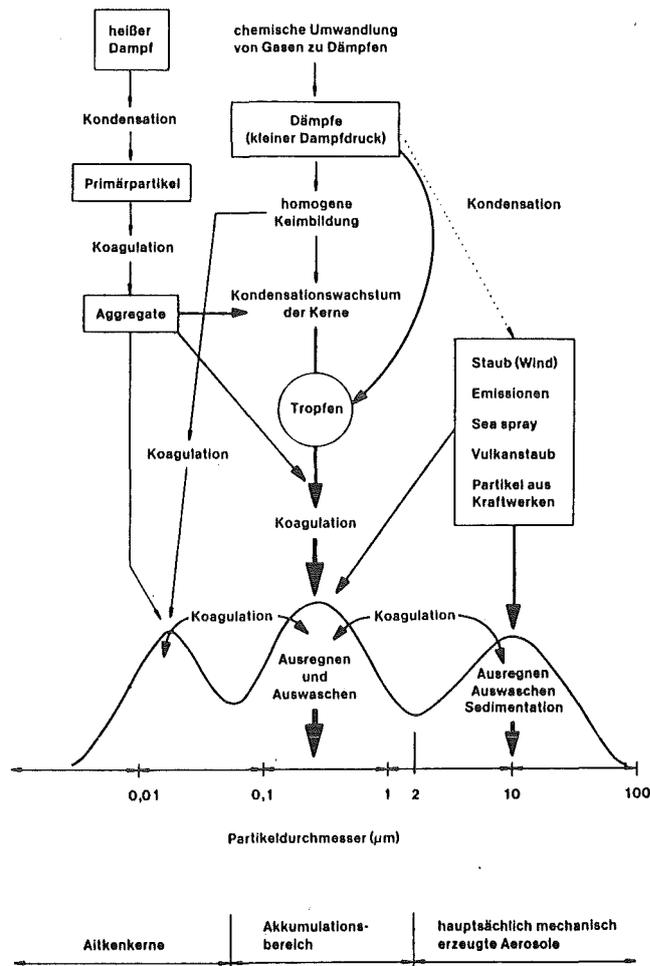


Abb. 2: Schematische Darstellung der Entstehungsmechanismen unterschiedlicher Partikelgrößen des atmosphärischen Aerosols (aufgetragen ist eine Oberflächenverteilung)

gerung von Partikeln am Boden bzw. an Grenzflächen durch den gleichzeitigen Einfluß von Impaktion, Sedimentation und turbulenten Transport erklärt werden (Roedel, 1981). Bei dem Prozeß des Auswaschens sind im wesentlichen die gleichen physikalischen Größen der Partikeln und Tropfen von Bedeutung, die auch die direkte Ablagerung am Boden bestimmen. Nehmen die Partikeln unterhalb 100% relativer Feuchte Wasser auf, so ändert sich ihr Sedimentationsverhalten (Hänel, 1976). Wachsen die Partikeln zu Wolkentropfen an, so können sie als Regentropfen ausfallen bzw. ausregnen. Vor allem die Wirksamkeit der beiden letzten Ablagerungsmechanismen hängt neben den physikalischen Eigenschaften auch von der chemischen Zusammensetzung der Partikeln ab (Pruppacher und Klett, 1978; In Lee et al., 1979).

Betrachtet man die Resultate der chemischen Analysen von Aerosolproben und Partikeln (Abb.3), so erscheint es plausibel, daß nur einige häufig wiedergefundene Ergebnisse aufgrund der physikalischen und chemischen Vorgänge interpretierbar sind. Für die Ionen H^+ und SO_4^{2-} z.B. wird oft eine Anreicherung (bezogen auf das Integral über alle untersuchten Partikelgrößen) im Bereich $D < 2 \mu m$ nachgewiesen. (z.B. Hering et al., 1981; Hidy et al., 1975; Stevens et al., 1978; Puxbaum et al., 1979; Höfken, 1981; Stelson und Seinfeld, 1981; Mamane und de Pena, 1978).

In vielen der untersuchten Fälle werden nur etwa 10-30% dieser Ionen im Bereich der "Riesenteilchen" ($D \geq 2.0 \mu m$) oft zusammen mit basischen Komponenten gefunden. Das Bild entspricht der Vorstellung, daß z.B. H_2SO_4 mit geringem Sättigungsdampfdruck (Roedel, 1979) vorwiegend über die Mechanismen der homogenen und heterogenen Kondensation gebildet und im Bereich $D \leq 1.0 \mu m$ angereichert wird (z.B. Middleton und Kiang, 1978). Allerdings gibt es - zumindest in urbanen Gebieten - Hinweise dafür, daß beträchtliche Schwefelsäurekonzentrationen auch bei geringer oder fehlender solarer Einstrahlung (im Winterhalbjahr bzw. nachts) auftreten (z. B. Panter und Penzhorn, 1979, Nießner, 1981). In der Nähe von Karlsruhe fand man Schwefelsäurekonzentrationen von etwa $0.2-15.9 \mu g m^{-3}$ am Tag und $0.2-10.2 \mu g m^{-3}$ nachts mit Maxima im Juni/Juli und Februar. Hierbei trat Schwefelsäure nachts bzw. im Winter verstärkt im Größenbereich $D \geq 1.0 \mu m$ auf. Somit müssen z. B. auch Reaktionen an Partikeln oder in Tropfen außer den photochemisch induzierten Reaktionen mit anschließender Partikelbildung durch Kondensationsprozesse zur Entstehung schwefelsäurehaltiger Aerosole beitragen. Auch Okita (1967) und Ono (1981) fanden in japanischen Städten Partikeln mit unlöslichem Kern, die auf der Oberfläche Schwefelsäure und Sulfate trugen. Nur in wenigen Fällen wurden aus der chemischen Zusammensetzung atmosphärischer Teilchenproben pH-Werte von Aerosolproben berechnet. Diese liegen im Bereich $0.5 \leq pH < 2.5$ (Stelson und Seinfeld, 1981; Winkler, 1983). Allerdings findet H.M. Liljestränd (Zitat: Stelson und Seinfeld, 1981) auch basische Partikeln sogar im Akkumulationsbereich in Verbindung mit Sulfaten. Dies deutet darauf hin, daß einzelne Partikelarten wesentlich höher konzentrierte Säuren enthalten müssen als der verbleibende Rest, um diese pH-Werte der Proben zu ergeben. Auch dies ist ein Hinweis, daß - zumindest in urban beeinflussten Gebieten - nicht von einem einheitlichen Mischaerosol ausgegangen werden kann!

Basset et al. (1981) finden bei Modellrechnungen die gleiche Form einer Aerosolgrößenverteilung für den Einfluß von Kondensations- und Koagulationsprozessen ohne und mit zusätzlicher heterogener Sulfatbildung auf den Partikeln. Die Sulfatbildung durch heterogene Reaktionen steigt mit zunehmender Partikelgröße an

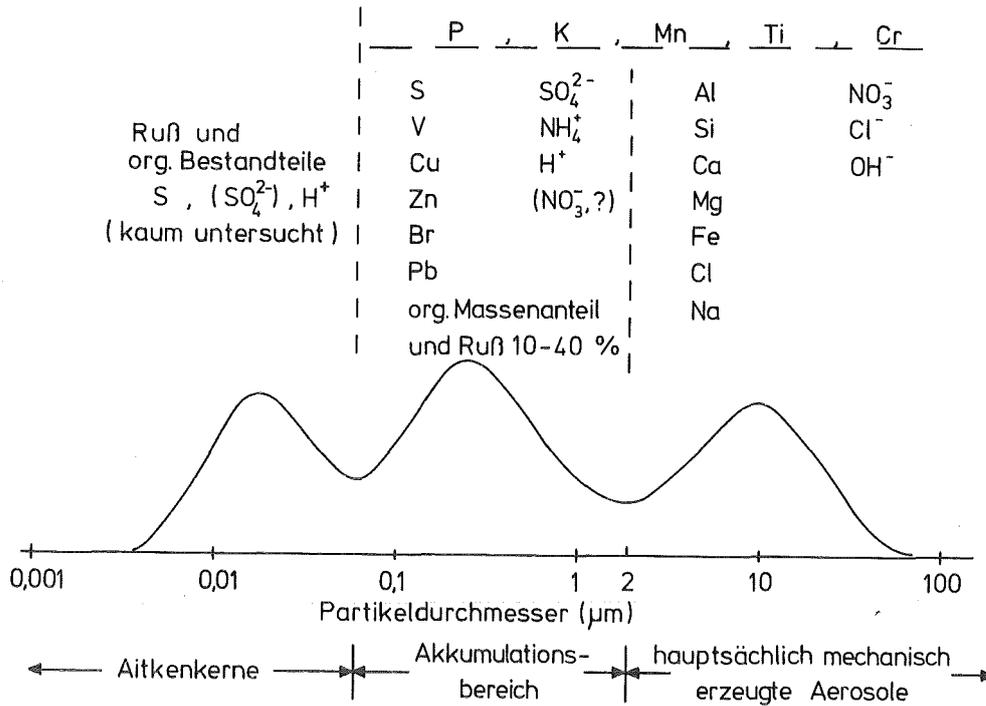


Abb. 3: Schematische Darstellung der häufigsten relativen Anreicherung verschiedener Elemente und Ionen in einzelnen Bereichen der Größenverteilung (aufgetragen ist eine Oberflächenverteilung)

und überwiegt gegenüber der Rate der Sulfatentstehung durch Kondensations- und Koagulationsprozesse schon bei Durchmessern um etwa 0,2 µm (siehe dazu: Ergebnisteil).

Ergebnisse dieser Art werden auch bei Untersuchungen zum SO₂-Abbau in Rauchfahnen gefunden (z.B. Georgii et al., 1977; Gillani et al., 1978; Husar et al., 1978; Whitby et al., 1978; Forrest et al., 1979; McMurry et al., 1981; Dittenhoefer, 1979). Bei zunehmender Intensität der solaren Einstrahlung wird bei diesen Messungen ein Anstieg der Produktion kleiner Partikeln beobachtet, während bei hohen relativen Feuchten und sichtbarer Wasserdampfkondensation die Produktion feiner Partikeln stark zurückgeht, jedoch die Sulfatproduktion sehr stark ansteigt. Dittenhoefer (1979), Mamane und de Pena (1978), Mamane und Pueschel (1979) sowie Parungo et al. (1979) finden in Rauchfahnen Mischpartikeln d.h. Flugstäube mit einer Sulfat- bzw. Schwefelsäureschicht auf der Oberfläche - neben offensichtlich reinen Sulfat- und Nitratpartikeln. Die Zahl der Mischpartikeln (unlöslicher Kern mit Sulfathülle) ist besonders hoch bei sehr hohen relativen Feuchten, wenn SO₂-Abbauraten von 7% h⁻¹ und mehr bestimmt werden.

Bei fast allen Experimenten ist jedoch nur eine qualitative Interpretation der Meßdaten wegen der Beeinflussung der physikalischen und chemischen Partikelbildungsprozesse durch die turbulenten Durchmischungsvorgänge in der Rauchfahne und die nur teilweise berücksichtigten Ablagerungsprozesse möglich (Newman, 1981). Dies ist insofern nicht verwunderlich, als z.B. Freiberg (1978) für ein ähnlich einer Rauchfahne expandierendes Volumen zeigte, daß die Oxidationsprozesse vom Verdünnungsvorgang überlagert sind. Dabei zeigen die Mechanismen der heterogenen (katalytischen) SO_2 -Oxidation auf Partikeln (Abb. 7, d_2), die Oxidation durch O_3 in Tropfen und die homogene Gasphasenoxidation 2. Ordnung den gleichen Zeitverlauf der Abbauraten im expandierenden Volumen. Ein vergleichbares Ergebnis für das Aerosolverhalten finden auch Basset et al. (1981). Damit wird an einem sehr vereinfachten Beispiel deutlich, welche Bedeutung allein der Verdünnungsvorgang bzw. die turbulente Durchmischung einer Rauchfahne mit der Umgebungsluft für den Abbau von Gasen und Partikeln besitzt: Aus dem alleinigen Zeitverlauf einer Produktkonzentration in einer Rauchfahne kann also nicht auf den reaktionskinetischen Mechanismus geschlossen werden !

Bei Rauchfahnenmessungen konnte bisher nicht abgeschätzt werden, welchen Anteil eine heterogene SO_2 -Oxidation an der insgesamt oxidierten SO_2 -Menge hat, da kaum quantitative Reaktionsraten für das System Aerosolpartikel-Spuren gas vorliegen. Aus Ergebnissen von Laborexperimenten läßt sich abschätzen, daß bei relativen Feuchten von 85 - 90 % schon ca. 1 - 3 % des emittierten SO_2 durch eine heterogene Reaktion abgebaut werden können (Hauray et al., 1978; Dlugi et al., 1981b; Dlugi, 1982). Der Gasabbau an Partikeln wurde bei Modellrechnungen bisher nur benutzt, um die gefundenen Ergebnisse mit geschätzten Abbauraten anzunähern. Für diesen Prozeß des heterogenen SO_2 -Abbaus an Partikeln existieren bisher sehr unterschiedliche Reaktionsraten, die z. T. nicht auf atmosphärische Bedingungen übertragbar sind (Abschnitt 3 und 4).

Betrachtet man in der Oberflächenverteilung, Abb. 3, die Massenanteile der Ionen und Elemente, so findet man im Bereich der Aitkenkerne neben den aus der Gasphase gebildeten H_2SO_4 - und Sulfatpartikeln, Ruße und kohlenwasserstoffhaltige Partikeln aus Verbrennungsprozessen (Lürzer, 1979; Whitby, 1979). Diese letzteren Partikelarten lassen sich ebenfalls im Akkumulationsbereich nachweisen, in dem auch meistens ihr größter Massenanteil auftritt. So sind z.B. etwa 2-10% der Aerosole in ländlichen anthropogen beeinflussten Regionen Mitteleuropas Rußpartikeln mit nur geringem Schwefelgehalt (Andre et al., 1981), während der

Anteil in Städten auf 25% und mehr steigen kann (Weiss et al., 1978; Puxbaum, 1979). Die Partikeln mit Metallen, 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 zum Teil rußhaltigen Verbrennungsrückständen aus der Industrie, aus dem Hausbrand und aus Kraftfahrzeugen angereichert, treten aber u.a. auch in Kohlekraftwerkstaubpartikeln und natürlichen Aerosolen auf (Ondov und Biermann, 1980). Im Bereich $D > 2 \mu\text{m}$ findet man neben mechanisch durch Erosion erzeugten Partikeln hauptsächlich Aerosole anthropogener Herkunft aus Kohlekraftwerken, Metallhütten und Kokereien, Kalk- und Zementwerken und verschiedenen chemischen Betrieben. Gerade die emittierten Industriestäube weisen jedoch oft zwei Maxima der Massengrößenverteilung bei Volumenäquivalentdurchmessern von etwa $0,1-0,4$ und $0,8-3 \mu\text{m}$ auf, was durch die geringe Abscheidewirksamkeit von Elektrofiltern und Naßwäschern in diesem Größenbereich erklärbar ist. Die Industriestäube tragen je nach der verwendeten Gasreinigungstechnik oft schon ca. $0,1-10\%$ der Eigenmasse an Sulfaten und bis zu $0,05\%$ an Schwefelsäure auf der Oberfläche, wenn sie emittiert werden (Henry and Knapp, 1980; Dlugi et al., 1981b). Je nach Bildungsmechanismen, die bei den Entstehungsprozessen dominieren (Abb. 2), sind unterschiedliche Mengen katalytisch wirksamer Metalle auf den Partikeloberflächen angereichert (Brosset, 1978; Dlugi und Jordan, 1978; Linton et al., 1976; Smith et al., 1979). Bei der Wirksamkeit der Metalle als Katalysator für die SO_2 -Oxidation kommt es allerdings darauf an, in welcher Weise sie gebunden sind. Für anthropogene Aerosolpartikeln konnte bisher eine einfache Korrelation z.B. zwischen dem Mangangehalt und der SO_2 -Oxidationsrate oder der Kapazität nicht gefunden werden, weil andere Größen - wie die Acidität oder Basizität der Oberflächen und die Pufferwirkung der löslichen Komponenten - beide Parameter stark beeinflussen (z. B. Dlugi et al., 1981 b; Dlugi, 1982).

3. Die Oxidationsmechanismen für SO₂

3.1 Die Oxidation in der Gasphase

Als wesentlicher Umwandlungsprozeß für das Schwefeldioxid (SO₂) und die ebenfalls aus anthropogenen (aber auch natürlichen Quellen) freigesetzten Gase wie Schwefelwasserstoff (H₂S), Kohlenstoffdisulfid (CS₂), Karbonsulfid (COS), Merkaptane (RSH; z. B. R = CH₃(CH₂)_n, n = 0.1 ...) und Disulfide (RSR, z. B. R = CH₃) kommen in der Atmosphäre nur Oxidationsprozesse in Frage. Die neben SO₂ freigesetzten Gase werden über verschiedene Zwischenstufen zuerst zu SO, anschließend bis zum SO₂ umgewandelt. Sie unterliegen deshalb schließlich den gleichen Oxidationsreaktionen wie das Schwefeldioxid (Möller, 1980; Graedel, 1978). Die SO₂-Oxidation in der Gasphase wird von den Reaktionen mit den Radikalen OH, HO₂ und RO₂ bestimmt. Die direkte Photooxidation kann allenfalls zu Reaktionsraten von ca. 0.04 % h⁻¹ führen (Penzhorn et al., 1974). Für die homogene Oxidation gilt demnach die Ratengleichung (1)

$$\frac{d}{dt} [SO_2] = - (k_1[OH] + k_2[HO_2] + k_3[RO_2]) SO_2 \quad (1)$$

mit

$$k_1 = 1.1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Moleküle}^{-1} \quad (= 26,95 \text{ ppm}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

$$k_2 = 9 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Moleküle}^{-1} \quad (= 0.022 \text{ ppm}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

$$k_3 = 9 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Moleküle}^{-1} \quad (= 0.022 \text{ ppm}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

Als Bildungsprozesse für OH und in der Folge HO₂ und H₂O₂ kommen vor allem

- die Photolyse von O₃, CH₂O, HNO₂, H₂O₂ und teilweise Reaktionen der Folgeprodukte mit O₂ und H₂O und
- die Reaktionen von CH₃ mit O₂ und HO₂ mit NO, O₂, O₃ und CH₃O₂

in Frage (Calvert und Stockwell, 1983; Röth, 1984)

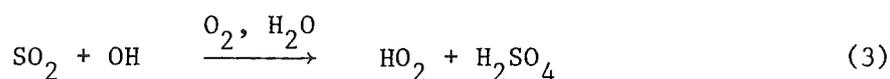
Die Photolyse von Molekülen in der Atmosphäre hängt u.a. von der Intensität der spektralen solaren Einstrahlung vor allem im Ultraviolettbereich ab. Diese ändert sich mit der Jahres- und Tageszeit, dem Bedeckungsgrad und der Trübung.

Die Photolyserate für O_3 in Mitteleuropa (55 °N) variiert etwa im Bereich von $1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ bis $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Bahe und Schurath, 1979). Etwa 10 % des gebildeten $O(^1D)$ steht wegen verschiedener Konkurrenzreaktion für die OH-Radikalbildung zur Verfügung. Die direkte Messung von OH-Radikalen in der Atmosphäre außerhalb von Rauchfahnen ergab Werte im Bereich von $5 \cdot 10^5 - 10^7$ Moleküle cm^{-3} ($2 \cdot 10^{-9} - 4 \cdot 10^{-8}$ ppm bzw. $1.38 \cdot 10^{-12} - 2,77 \cdot 10^{-11} \text{ g m}^{-3}$) (Perner und Hübler, 1982). Nimmt man als mittlere Konzentration $/OH/ = 10^6$ Moleküle cm^{-3} und $/HO_2/ = 10^8$ Moleküle cm^{-3} an, so folgt eine SO_2 -Abbaurrate von etwa $0.4 \% \text{ h}^{-1}$ für mittlere Breiten, während für niedrige Breiten (bei höheren Radikalkonzentrationen wegen der stärkeren Photolyse) ca. $1 \% \text{ h}^{-1}$ berechnet wird (Altshuller, 1979). Höhere homogene Abbauraten werden erreicht, wenn stärkere Radikalquellen verfügbar sind.

Nimmt man das Stickoxid (NO_x)- Kohlenwasserstoff (HC)-Verhältnis und trägt die Ergebnisse von Calvert und Stockwell (1983) für die Reaktionsrate der homogenen SO_2 -Oxidation als Funktion von NO_x/HC auf, so erhält man die Ergebnisse in Abb. 4. Es ist bemerkenswert, daß sich die berechneten Raten für zwei verschiedene SO_2 -Oxidationsmechanismen so deutlich unterscheiden. In Gleichung (2)



ist die Oxidationsreaktion eine Senke für OH, während in Gleichung (3) (Calvert und Stockwell, 1983a)



über die Produktion von OH durch Reaktion von HO_2 mit NO , O_2 , O_3 und CH_3O_2 die Schwefelsäurebildung keine echte Senke für OH darstellt. Die bisher vorliegenden Modellrechnungen zeigen (z. B. Cocks und Fletcher, 1979; Calvert und Stockwell, 1983), daß für verschiedene Zusammensetzungen der Emissionen gänzlich unterschiedliche Reaktionsraten der homogenen SO_2 -Oxidation beobachtet werden müssen. Typische Werte des NO_x/HC -Verhältnisses sind: 0.1 - 0.6 für das Bonner Stadtgebiet (Schurath, 1984), ca. 0.5 - 0.7 für Raffinerien, ca. 0.6-0.9 für Haus- und Kleinverbrauch, ca. 1-3 für den Verkehr und ca. 100 für Kohlekraftwerksemissionen (jeweils nach Bartholomäi, 1984) im Rheingraben. Die Verdünnung von Emissionen während des Transportes folgt etwa den Punkten $A \rightarrow F \rightarrow G$, was einen nichtlinearen Zusammenhang ergibt. Die weiteren Daten für die Modellrechnungen finden sich in Abschnitt 12.2, in Tab. 27.

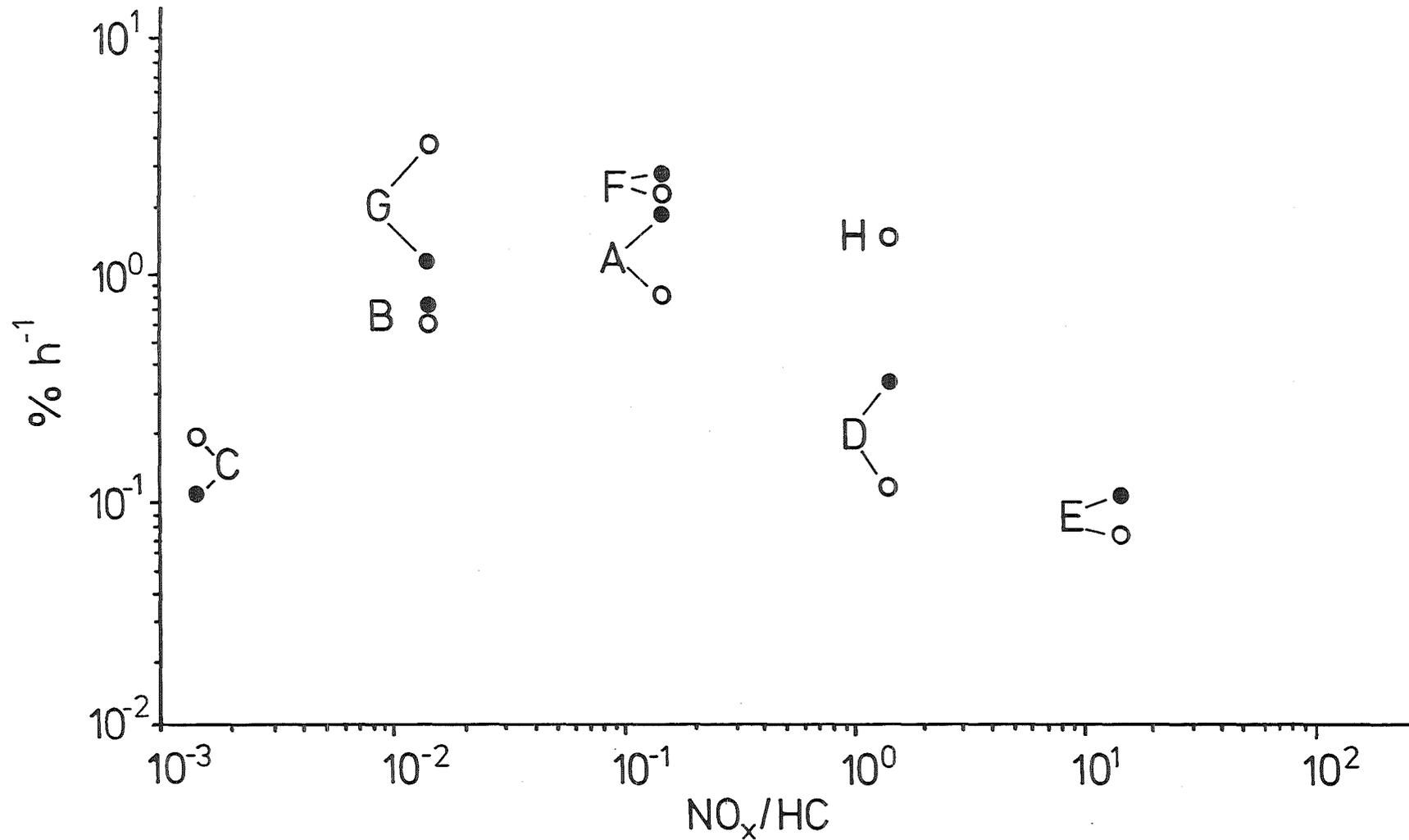


Abb. 4: Die über den Tagesgang gemittelte Umsatzraten der homogenen SO₂-Oxidation gemäß Calvert (1982) und Calvert und Stockwell (1983a, b) für die Oxidationsmechanismen gemäß Gleichung (2; ·) und (3; °) als Funktion des NO_x/HC-Verhältnisses. Die Notation ist in 12.2 (Tab. 27) zusammengefaßt.

3.2 Die SO₂-Oxidation in Partikeln und Tropfen

3.2.1 Einleitung

Die heterogene SO₂- und NO_x-Oxidationsraten in der Atmosphäre werden von

- den Gaskonzentrationen der Spurengase
- der Flüssigwasserkonzentration
- der Partikelkonzentration
- den Konzentrationen der gasförmigen Oxidantien O₃, OH, HO₂, RO₂, H₂O₂
- den Konzentrationen derselben Oxidantien in den Teilchen/Tropfen
- den Konzentrationen chemisch aktiver Katalysatoren
- der Photolyserate

bestimmt. Somit erhält man für Reaktanden, Oxidantien und Reaktionsprodukte das Schema in Abb. 5.

Für die heterogene katalytische SO₂-Oxidation auf Aerosolpartikeloberflächen kommen vor allem Partikel im Bereich von etwa 0.05 - 30 µm Durchmesser in Frage, die mineralischen Bestandteile mit Einschlüssen von Katalysatoren enthalten, oder reaktive Oberflächenzentren besitzen (Dlugi, 1982). Die Adsorption von Wasser an den Partikeloberflächen wird durch dort bereits vorhandene Säuren oder Salze verstärkt. Deshalb geht eine heterogene Oberflächenreaktion auf Partikeln schon bei relativen Feuchten von 60 - 80 % über in eine weitere Reaktion in einer wäßrigen hochkonzentrierten Lösung auf einer festen Oberfläche. Bei weiterer Wasseraufnahme entstehen Tropfen, deren Größe und Bildungsgeschwindigkeit von den thermodynamischen Bedingungen (Temperatur, Druck, Wasserdampfgehalt) der Umgebungsluft abhängen. Die Raten der heterogenen Reaktionen sind also an den Bildungsprozeß von Wassertröpfchen in der Atmosphäre gekoppelt. Die Wasseraufnahme der Aerosolteilchen nimmt bei steigender relativer Feuchte (Wassermasse im Volumen Luft/Wassermasse im Volumen Luft bei Sättigung) zu, so daß die Raten heterogener (katalytischer) Reaktionen von der relativen Feuchte abhängen (Hingegen sind die Reaktionsraten homogener Reaktionsmechanismen von der absoluten Feuchte (Wassermasse/Volumen feuchter Luft) abhängig).

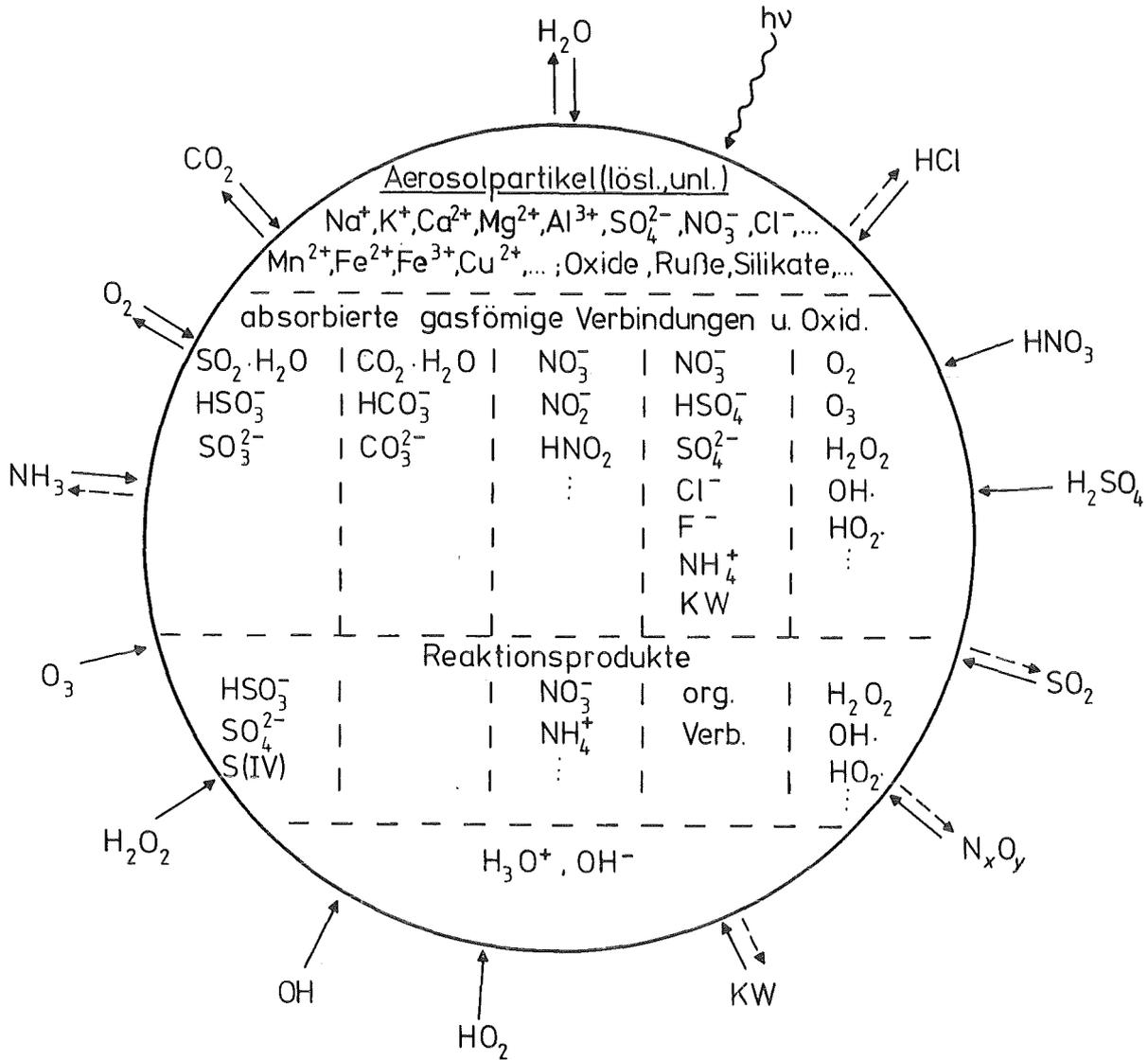


Abb. 5: Schema der Gas-Partikel/Tropfen-Wechselwirkung mit den wichtigsten Bestandteilen der Aerosolpartikeln, den absorbierten gasförmigen Oxidantien und Verbindungen, deren Dissoziationsprodukten sowie einigen Reaktionsprodukten. ()← Absorption, Adsorption oder Kondensation; ←(Desorption; ←---(Desorption möglich; ~> Strahlungsfluß)

Die eine heterogene Reaktion kontrollierenden Prozesse sind (Abb. 6):

1. Die Diffusion von Gasen (SO_2 , NO_x , ...) und Reaktionspartnern (z. B. O_3 , O_2 , H_2O_2) zu den Teilchen/Tropfen
2. Die Adsorption der gasförmigen Komponenten
3. Die Dissoziationsvorgänge im Reaktionsvolumen
4. Die Diffusionsvorgänge im Reaktionsvolumen
5. Die eigentlichen Schritte der chemischen Reaktion (Komplexbildung, Radikalbildung, Oxidation usw.)
6. Die Diffusionsprozesse der Reaktionsprodukte (hier spielen auch Aussalzprozesse eine Rolle)
7. Die mögliche Entstehung von flüchtigen Verbindungen
8. Die mögliche Desorption von Verbindungen (z. a. durch Verdrängungsreaktionen. Beispiel: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Me}_x\text{Cl}_y \rightarrow \text{Me}_x(\text{SO}_4)_4 + 2 \text{HCl}$)

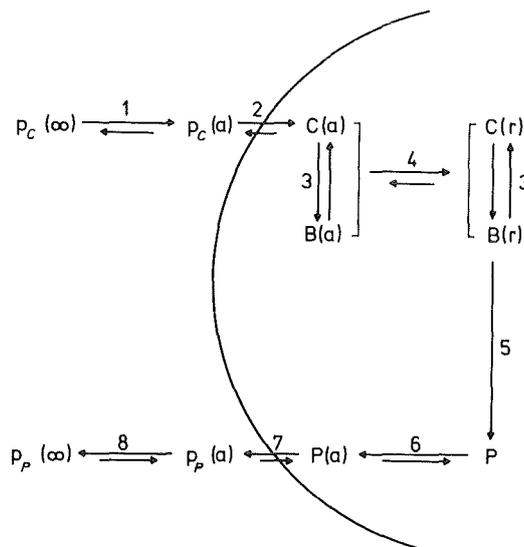


Abb. 6: Schematischer Ablauf einer Gas-Teilchen/Tropfen-Reaktion mit den prinzipiellen Schritten 1 - 8

Tabelle 1: Die Löslichkeit verschiedener Gase bei einem Druck von 1 atm
 in $\text{cm}^3_{\text{Gas}} \text{cm}^{-3}_{\text{H}_2\text{O}}$

Gas	Temperatur, °C	
	0	25
O ₂	0,0489	0,0283
O ₃	0,0184	0,0065
CO ₂	1,71	0,738
NH ₃	5234,0	1840,0
NO	0,0738	0,0430
NO ₂	0,4	0,269
H ₂ S	4,37	2,61
SO ₂	79,79	32,79
CS ₂	0,6	0,5
OCS	1,33	0,468
H ₂ O ₂	> 250	170
HCL	505	430
HCHO		180
HNO ₃	6000	2000
H ₂ SO ₄ *	> 300	> 500

*) H₂SO₄ liegt in der Atmosphäre i.A. zu mehr als 70 % der Masse in Partikelform vor

Die Reaktionsraten der heterogenen Oxidation werden also von der Löslichkeit der an der Reaktion beteiligten Gase (SO_2 , NO_x usw.), dem pH-Wert der Lösung, der Katalysatorkonzentration und der solaren Strahlung beeinflusst (Graedel und Weschler, 1981; Dlugi, 1982; Dlugi und Güsten, 1983; Peterson und Seinfeld, 1980). Der Vergleich der Löslichkeiten von verschiedenen gasförmigen Säurebildnern in Rauchfahnen und industriell belasteten Gebieten zeigt (Tab. 1), daß SO_2 im Gegensatz zu Stickoxiden stärker löslich ist. Verschiedene Säuren und Wasserstoffperoxid können als nahezu unendlich gut löslich betrachtet werden, wenn die geringen atmosphärischen Konzentrationen von wenigen ppb bzw. $\mu\text{g m}^{-3}$ betrachtet werden. Bei Teilchen- bzw. Tropfendurchmessern kleiner als $20 \mu\text{m}$ sind für die Bildung von Säuren und Salzen folgende kontrollierende Prozesse von Bedeutung:

- die Adsorption von Säuren in Partikeln/Tropfen
- die Lösung von Gasen in Partikeln/Tropfen mit anschließender Oxidationsreaktion (durch O_2 , O_3 , H_2O_2 und Katalysatoren) und/oder die photochemisch induzierten chemischen Reaktionen
- die Begrenzung der Reaktionen durch die begrenzte Produktionsrate von Oxidantien (H_2O_2 , O_3) in der Gasphase
- die Begrenzung der Reaktionen durch die Säureproduktion z. B. bei der SO_2 -Oxidation durch O_2 , O_3 und Katalysatoren.

In diesem Partikelgrößenbereich werden keine vom Massentransfer bestimmten chemischen Oxidationsreaktionen beobachtet (Schwartz und Freiberg, 1981; Schwartz, 1983; Dlugi 1982) (siehe auch 3.2.2).

Ein Merkmal heterogener katalytischer Reaktionen an Partikeloberflächen und in Tropfen besteht darin, daß die Reaktionsrate nach einer bestimmten Reaktionszeit stark abnimmt; die SO_2 -Aufnahme (Tabelle 1) und die Oxidation werden durch die Bildung von starken Säuren und deren Salzen gehemmt. Die Produktmenge am Ende der Reaktion hängt vor allem vom Wassergehalt der Teilchen (d. h. der chemischen Zusammensetzung der Partikeln) und der physikalischen Lebensdauer der Teilchen bzw. Tropfen ab.

Die Abb. 7 zeigt die verschiedenen für den troposphärischen Schwefelkreislauf wichtigsten Adsorptions- und Oxidationsmechanismen schwefelhaltiger Gase an Partikeln und in Wassertropfen. Die homogenen Gasreaktionen (z. B. Calvert et al., 1978; Moeller, 1981) wirken als Quellterm (a,c,d₁,d,e) für gas- bzw. dampfförmige Produkte und die Depositionsvorgänge (b,q) als

Senken. Bei den Abbauvorgängen der Gase spielen - wie erwähnt - Sorptionsvorgänge von Gasen an Partikeln sowie Tropfen und die nachfolgende Oxidation z. B. zu H_2SO_4 und HNO_3 oder/und Sulfaten und Nitraten eine Rolle.

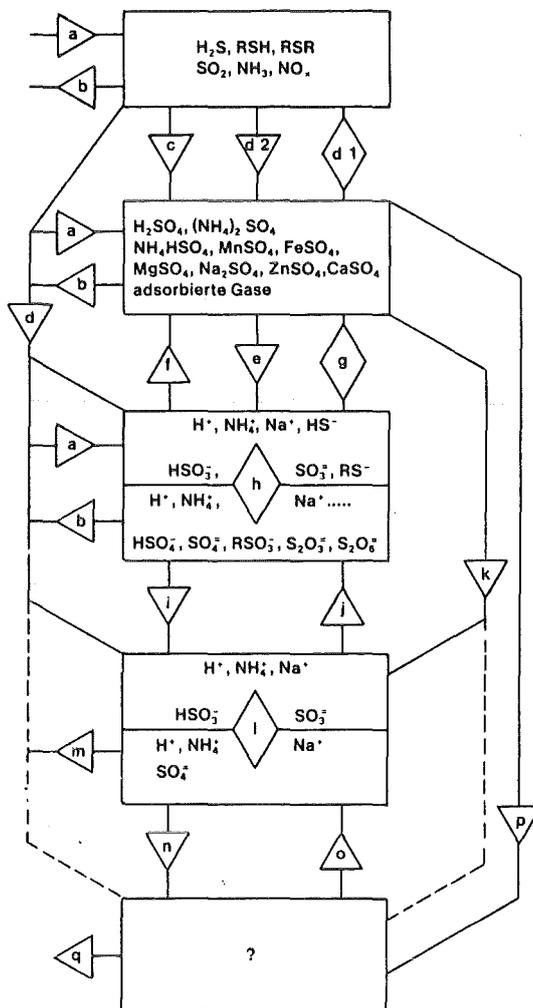


Abb. 7: Der troposphärische Schwefelkreislauf in der Atmosphäre (modifiziert nach Charlson et al., 1978)

□ nachweisbare Verbindungen und Ionen; Δ Prozesse mit eindeutiger Richtung; ◇ reversible Prozesse; a Quelle; b Senke; c Partikelbildung aus der Gasphase, d Sorption von Gasen und Dämpfen, d₁ Sorption von Gasen, Dämpfen und Partikeln; d₂ heterogene Oxidation von Gasen an Partikeln, e Lösung von Gasen und Partikeln, f Auskristallisieren; g Wasseraufnahme von Aerosolpartikeln h Reaktion in konzentrierten Lösungstropfen; i Kondensation von Wasserdampf (Tropfenbildung); j Verdampfung von Tropfen; k Einfangen von Aerosolpartikeln durch Tropfen; l Reaktion in verdünnten Lösungstropfen; m Regen; n Gefrieren unterkühlter Tropfen; o Schmelzen von Eisteilchen; p direkte Sublimation von Eis auf Keimen; q Niederschlag

3.2.2 Modelle zur Beschreibung der heterogenen Gasreaktionen

In diesem Abschnitt werden mögliche Modellansätze zur Beschreibung bzw. Auswertung von Experimenten zur Untersuchung der heterogenen Gasreaktionen beschrieben.

Folgt man den Ergebnissen früherer Untersuchungen, so sollten nicht nur katalytisch wirksame Übergangsmetalle sondern auch reaktive Oberflächenzentren, O_3 und H_2O_2 für die Oxidationsvorgänge von SO_2 , aber auch NO_x an Partikeln und in Tropfen verantwortlich sein. Die modellmäßige Beschreibung der heterogenen Oxidationsprozesse an atmosphärischen Teilchen weist teilweise große Lücken auf, da viele der notwendigen Voraussetzungen (z. B. verdünnte Lösungen, in denen die Reaktion abläuft; bekannte Pufferkapazität anderer Verbindungen für Säuren usw.) nicht erfüllt bzw. die physico-chemischen Datensätze unbekannt sind. Die verschiedenen Modellansätze können deshalb nur der Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Gesamtreaktion aus den experimentellen Ergebnissen dienen und nicht zur Wiedergabe der detaillierten Reaktionsabläufe Verwendung finden. Die Versuche zur Sulfatbildung (aber auch zur Nitratbildung) auf Aerosolpartikeloberflächen und in wäßrigen Lösungen bzw. Suspensionen zeigen, daß nicht unbegrenzt SO_2 (bzw. NO_x) oxidiert werden kann. Es existiert ein Grenzwert, der bezogen auf die Aerosolmasse als Reaktionskapazität $[\bar{\text{Masseneinheit}} (SO_2 \text{ bzw. } SO_4)]$ pro Masseneinheit Aerosol $[\bar{\text{]}$ bezeichnet wird. Nach einer kurzen Anlaufzeit steigt die oxidierte SO_2 -Menge fast linear an, um dann einen konstanten Wert zu erreichen. Die vereinfachte schematische Darstellung in Abb. 8 zeigt, daß eine katalytische Reaktion auf Oberflächen in mehreren Einzelschritten von der Adsorption der Reaktanden bis zur Desorption der Reaktionsprodukte ablaufen kann (siehe auch Abb. 6), wobei einzelne Schritte (z. B. die Desorption) fehlen können.

Bei konstanten Versuchsparametern (Druck, Gaskonzentrationen, Temperatur und relative Feuchte) stellt die Reaktionskapazität eine Partikel- bzw. Tropfeneigenschaft dar. Da die verschiedensten Parameter die einzelnen Reaktionsschritte beeinflussen können (Abb. 6), ist die Sulfatbildungsrate der heterogenen Reaktion a priori wie folgt anzusetzen:

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

Hier beschreibt S (IV) alle 4-wertigen Schwefelverbindungen, während HSO_3^- bzw. SO_3^{2-} den jeweiligen Anteil dieser Ionen (gleichfalls S (IV)) in einer wässrigen Salzlösung bzw. an der Oberfläche der Partikeln angibt.

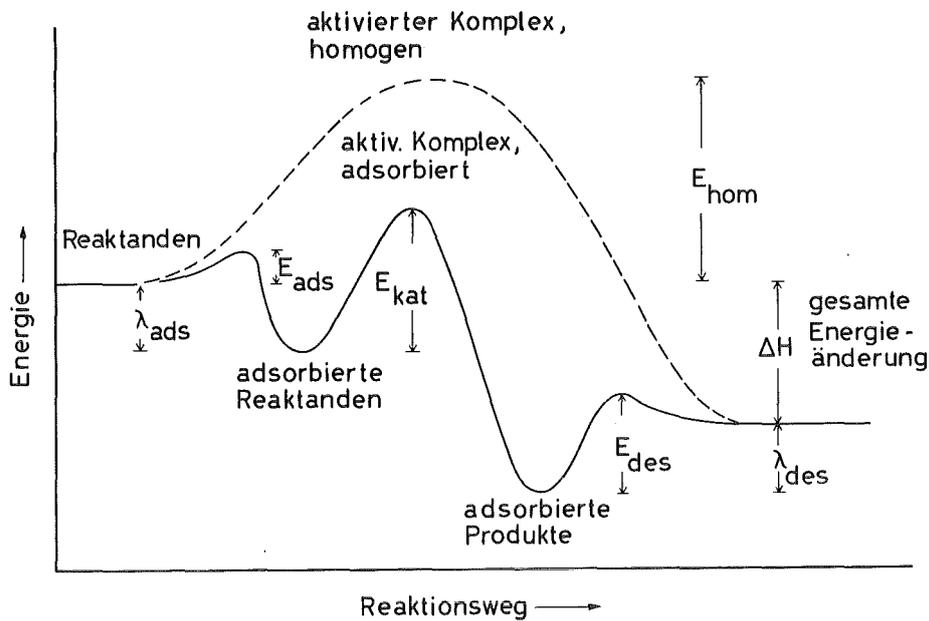


Abb. 8: Schematische Darstellung des Ablaufes einer homogenen und heterogenen katalytischen Reaktion ($E_{\text{ads}}, E_{\text{des}}$ = Aktivierungsenergie der Adsorption und Desorption; E_{kat} = Aktivierungsenergie der Bildung aktiver Komplexe; E_{hom} = Aktivierungsenergie der homogenen Reaktion; $\lambda_{\text{ads}}, \lambda_{\text{des}}$ = Adsorptions- bzw. Desorptionswärme der Reaktanden bzw. Produkte).

3.2.2.1 Die chemische Reaktion

Der Prozeß der heterogenen katalytischen SO_2 -Oxidation durch Metallionen oder aktive Oberflächenzentren läßt sich in verschiedene Einzelschritte zerlegen, von denen jeder den bestimmenden Schritt der Gesamtreaktion darstellen kann (Schwartz u. Freiberg, 1981; Szekely et al., 1976) (Abb. 6). Bei der Analyse von experimentellen Daten der katalytischen SO_2 -Oxidation in Partikeln und Tropfen erhält man Sättigungskurven, wie sie in Abb. 9 beispielhaft für Kohleflugstaub bei verschiedenen relativen Feuchten gezeigt sind (Dlugi, 1982). Eine Kurve dieser Art erhält man auch für die Produktbildung bei einer Reaktion $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} P$.

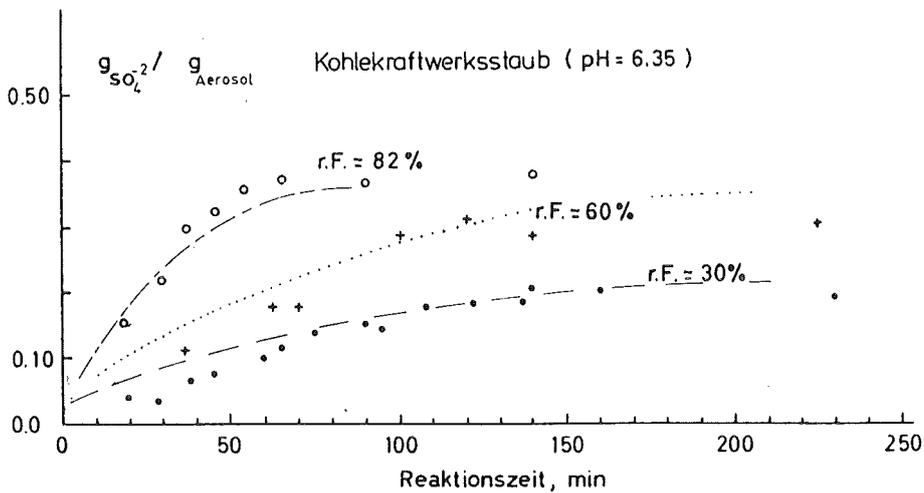


Abb. 9: Die Sulfatmasse als Funktion der Reaktionszeit für den Kohlekraftwerksstaub K VII bei verschiedenen relativen Feuchten ($\bar{c}_{\text{SO}_2} = 4,5 \text{ mg m}^{-3}$) im Vergleich mit Modellrechnungen gemäß (24b) (mit: $\text{---} \hat{=} a_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ g SO}_4^{2-} \text{ g}_{\text{Ae}}^{-1} \text{ min}^{-1}$; ... $\hat{=} a_0 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ g SO}_4^{2-} \text{ g}_{\text{Ae}}^{-1}$; $\text{---} \hat{=} a_0 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ g SO}_4^{2-} \text{ g}_{\text{Ae}}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

Dann folgt mit $x = \bar{P} - \bar{P}_0$ (\bar{P}_0 = Anfangskonzentration des Produktes) eine Sättigungsgleichung mit $x_\infty = \bar{P}_\infty - \bar{P}_0$

$$x = x_\infty (1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t}) \quad (5)$$

Sei $\bar{P} = \bar{SO}_4^{2-}$, so folgt $\bar{P}_\infty = \bar{SO}_4^{2-}(t \rightarrow \infty)$

Mit $k_1 \ll k_{-1}$ folgt $k = k_1$ als irreversible Reaktion. Im Prinzip ist die ablaufende heterogene Reaktion wesentlich komplizierter und wird von zahlreichen Zwischenschritten bestimmt, die auch Vergiftungsreaktionen des Katalysators mit einschließen (Abb. 6,8) (z. B. Klose, 1977).

Auch Folgereaktion des Typs (bzw. auch des Michaelis-Menten-Typs)



oder Parallelreaktionen zeigen gleichartige Zeitgesetze, bei denen je nach dem Verhältnis k_1/k_2 die formale Form des Zeitgesetzes (5) erscheint. Die langsamste Reaktion bestimmt dabei die Ordnung der Gesamtreaktion (z. B. Kehlen et al., 1974). Bei allen durchgeführten Versuchen (siehe dazu z.B. Dlugi, 1982; Freiberg und Schwartz, 1981) konnte nicht die eigentliche Kinetik gemäß den einzelnen Schritten (Abb. 6,8) untersucht werden, sondern es war nur möglich, das Verschwinden von SO_2 durch Oxidation an den Partikeln und/oder die Bildung der Produkte Schwefelsäure und Sulfat als Funktion der Zeit zu verfolgen (Abb. 9). Deshalb erscheinen nur die Interpretationen sinnvoll, die auf eine detaillierte Beschreibung der Kinetik verzichten, anstatt diese allein aufgrund von Annahmen aufzustellen, für welche die Eingangsgrößen experimentell nicht zugänglich sind. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten ist bei dieser Betrachtung (5) nicht konstant für alle Versuchsparameter, sondern es gilt für $t \rightarrow \infty$

$$\frac{\bar{SO}_4^{2-}}{\bar{SO}_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_C = f \left\{ \begin{array}{l} \text{rel. Feuchte, solare Strahlung,} \\ \text{pH, Teilcheneigenschaften, ...} \end{array} \right\} \quad (6)$$

Der Quotient ist bei den durchgeführten Versuchen im allgemeinen abhängig von der SO_2 Konzentration.

3.2.2.2 Diffusion und chemische Reaktion

Eine theoretische Beschreibung der heterogenen Oxidation von Gasen an Festkörpern und in Lösungstropfen bei Berücksichtigung der Diffusion ist bisher nur näherungsweise für Systeme gelungen, bei denen eine bestimmte Teilreaktion (Abb. 6) eindeutig allein den Ablauf der Gesamtreaktion bestimmt. Dies ist z.B. teilweise für die katalysierte SO_2 -Oxidation bei hohen Temperaturen in Festbetten oder für die nicht-katalysierte Reaktion von SO_2 mit CaCO_3 - bzw. CaO -Partikeln gelungen (z.B. Klose, 1977; Koballa und Dudukovic, 1977; Georgakis et al., 1977, 1979; Szekely et al., 1976). In diesen Fällen wird die Kontinuitätsgleichung (7) zur Beschreibung einer heterogenen, irreversiblen Reaktion 1. Ordnung für den gasförmigen Reaktanden A (hier SO_2) auf bzw. in einem kugelförmigen Partikeln bzw. Tropfen mit dem Radius R gelöst (Radienbereich bei den erwähnten Experimenten: $0.1 \leq R \leq 20$ mm).

$$\frac{d}{dt} A = D_w \Delta A - k A \quad (7)$$

(mit D_w = Diffusionskoeffizient in der wäßrigen Phase bzw. auf dem Teilchen, k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (s^{-1})). In diesem Ansatz steckt die Annahme, daß die Reaktion auf allen untersuchten Partikeln auf gleiche Weise abläuft und bezogen auf die unreaktierte Partikelmasse m_a auch dieselbe Produktmenge m_p liefert, unabhängig vom Radius und den Partikeleigenschaften. Dies bedeutet, daß vom Meßwert an einer Probe auf eine mittlere Partikeleigenschaft geschlossen wird. Oft wird daher ein mittlerer modaler Radius \bar{R} der Oberflächenverteilung zur Modellierung verwendet. Für $\bar{A}(r, 0) = 0$, $r \leq R$ und $\bar{A}(R, t) = \bar{A}_1$, $t \geq 0$ (mit $\bar{A}_1 =$ Konzentration von \bar{A} an der Grenzfläche Gas - Oberfläche) folgt die analytische Lösung für die als Funktion der Zeit umgesetzte Masse $m_p(t)$ (z. B. Szekely et al., 1976; Crank, 1975; Schwartz und Freiberg, 1981):

$$m_p(t) = (4 \pi R^3) \bar{A}_1 \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\coth q}{q} - \operatorname{csch}^2 q \right) - \frac{2}{\pi^2} e^{-kt} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^2 \exp \left[-\left(\frac{\pi n}{q}\right)^2 kt \right]}{n^2 + (q/\pi)^2} + \left(\frac{\coth q}{q} - \frac{1}{q^2} \right) kt \right\} \quad (8)$$

$$(q = R (k/D_w)^{1/2})$$

Der Term $q = R (k/D_w)^{1/2}$ entspricht hierbei dem Verhältnis der Rate der chemischen Reaktion zur Rate des Diffusionstransportes von A im Tropfen bzw. in der Wasserhülle um einen festen Kern. Klose (1977) löste (8) unter Verwendung der Größe $D_{II} = (A_1/R) q^2$ (D_{II} = Damköhlerzahl II) durch numerische Integration, um die begrenzte Reaktionsfähigkeit von Katalysatoren durch Produktablagerung auf der reaktiven Oberfläche zu berechnen. Dlugi (1982) löste (8) unter Berücksichtigung der Dissoziation von SO_2 (10). Die Modellgleichung (8) beschreibt die zeitliche Entwicklung der in einem Tropfen bzw. an einem Partikel gelösten SO_2 -Masse, wenn das Partikel einer konstanten SO_2 -Konzentration zum Zeitpunkt $t \geq 0$ ausgesetzt wird. Die instationäre Lösung (Term 2 in (8)) trägt nur für kleine Zeiten zum Gesamtumsatz bei. Der 1. Term stellt für zeitlich konstantes k und D_w eine Konstante dar, während der dritte Term $\left[(\coth q/q) - (1/q^2) \right]$ dem Verhältnis der Umsatzgeschwindigkeiten mit und ohne Diffusionshemmung aus der Lösung für den stationären Fall ($d\bar{A}/dt = 0$) entspricht. In diesem Fall ist der dritte Term in (8) auch gleich dem Verhältnis aus der über das Volumen $(4/3) \pi R^3$ gemittelten Konzentration \bar{A}_{sm} (s = stationär, m = räumliches Mittel) und \bar{A}_1 , also

$$\bar{A}_{sm} / \bar{A}_1 = 3 \left(\frac{\coth q}{q} - \frac{1}{q^2} \right) \quad (9)$$

Für kleine q ($q \leq 1$) ist $\bar{A}_{sm} / \bar{A}_1 \cong 1$.

Für große q ($q \geq 10$) gilt $\lim_{q \rightarrow \infty} (\bar{A}_{sm} / \bar{A}_1) = 3 q^{-1}$. Dies

bedeutet, daß für konstante Werte von q und D_w die Reaktion für kleine Radien R unabhängig vom Partikelradius ist. Für kleine Werte $q \leq 1$ steigt die Reaktionsrate proportional zu k , während bei Werten $q \geq 10$ die Rate proportional zu $(k)^{-1/2}$ verläuft. Wendet man die Ratengleichung $\bar{v}' = k' \bar{A}_1$ auf experimentelle Daten an (mit k' = scheinbare Ratenkonstante), so findet man unter Verwendung von $q' = R (k'/D_w)^{1/2}$ für $q' \leq 1,2$, Werte von

$\overline{A_{sm}} / \overline{A_1} \cong 1$, während für $q' \geq 3$ die Beziehung $k/k' \cong \overline{q'/3 + 1/q'}$ folgt (z. B. Schwartz und Freiberg, 1981).

Mit $D_w \cong 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
 $k' = 10^{-6} - 10^1 \text{ s}^{-1}$
 $R = 10^{-6} - 10^{-3} \text{ cm}$

folgt $q' = 3,1 \cdot 10^{-7} - 10^0 < 1,2$

Demnach gilt für Partikeln und Tropfen mit Radien kleiner als 10^{-3} cm und $k \leq 10 \text{ s}^{-1}$ immer $\overline{A_{sm}} = \overline{A_1}$, also eine homogene Durchmischung der Reaktanden. Eine Beeinflussung der Reaktion durch Diffusionsprozesse in der wässrigen Phase findet nicht statt. Wie noch gezeigt wird, hängt die Reaktionsrate eines Partikels/Tropfens nur noch von den Termen R und k' bzw. k ab. Über den Wassergehalt der Partikeln kann die Reaktandenkonzentration variieren und die Rate deshalb radiusabhängig werden. Im folgenden soll $\overline{A_1} = \overline{H SO_3^-}$ oder $\overline{A_1} = \overline{SO_3^{2-}}$ gemäß der Gleichgewichtsbeziehung für unoxidiertes SO_2 in reinem Wasser ($S(IV) = SO_2 \cdot H_2O + HSO_3^- + SO_3^{2-}$) gegeben sein.

$$\overline{S(IV)} = \left(1 + \frac{K_1}{\overline{H^+}} + \frac{K_1 K_2}{\overline{H^+}^2} \right) H P_{SO_2} = H^* P_{SO_2} \quad (10)$$

$$(H^* = \left(1 + \frac{K_1}{\overline{H^+}} + \frac{K_1 K_2}{\overline{H^+}^2} \right) H)$$

(K_1, K_2 = erste bzw. zweite Dissoziationskonstante, H = Gleichgewichtskonstante)

Da bei der SO_2 -Oxidation als primäres Reaktionsprodukt Schwefelsäure entsteht, müssen bei der Berechnung der H^+ -Ionenkonzentration sowohl die SO_4^{2-} -Ionen als auch die Bindungspartner M^{m+} der Sulfationen (z. B. $Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Al^{3+}$ usw.) in der Elektroneutralitätsbedingung berücksichtigt werden. Diese lautet dann:

$$\sum_i m_i P_i^{m+} + \overline{H^+} = \overline{OH^-} + 2 \overline{SO_3^{2-}} + \overline{HSO_3^-} + 2 \overline{SO_4^{2-}} + \sum_j n_j c_j^{n_1} \quad (11)$$

Eine Berücksichtigung der verschiedenen Metallionen setzt die Kenntnis ihrer Bindungsart sowie der zugehörigen Gleichgewichtskonstanten voraus (Morgan und Stumm, 1970). Beide Parameter sind im vorliegenden Fall oft nicht oder nur ungenau bekannt. Sie lassen sich für die konzentrierten Salzlösungen auf den Partikeloberflächen auch nicht einfach berechnen, da vom wasserlöslichen Anteil der Partikel nur der jeweilige Elementanteil der verschiedenen möglichen Bindungspartner, nicht jedoch die wirkliche Bindungsart selbst bekannt sind. Besonders in hochkonzentrierten Lösungen treten außerdem an einer Grenzfläche Festkörper - Flüssigkeit verstärkt die Adsorption von Reaktanden, Zwischenprodukten oder Produkten, sowie Lösungsprozesse und vor allem Ionenaustauschreaktionen auf (Stumm und Morgan, 1970). In diesen Fällen sind die Gleichgewichte aller Reaktionsschritte vom pH-Wert der Lösung oder der Zahl basischer bzw. saurer Zentren an den Festkörperoberflächen abhängig. Die Gleichgewichtskonstanten für die Löslichkeit von SO₂ in Wasser und die Dissoziation von SO₂ und H₂SO₄ sind (als Funktion der Aktivitäten) in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2: Gleichgewichtskonstanten für das SO₂-System (a_i = Aktivität)

Reaktion	Gleichgewichtskonst.	Wert (298 °K)
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_w}$	$1.008 \cdot 10^{-14} (\text{mol kg}^{-1})^2$
$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$H = \frac{a_{\text{SO}_2} \cdot \text{H}_2\text{O}}{p_{\text{SO}_2} \cdot a_w}$	$1.231 \text{ mol kg}^{-1} \text{ atm}^{-1}$
$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HSO}_3^-}}{a_{\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}}$	$1.717 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$
$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{SO}_3^{2-}}}{a_{\text{HSO}_3^-}}$	$6.0139 \cdot 10^{-8} \text{ mol kg}^{-1}$
$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$K_s = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{HSO}_4^-}}$	$1.014 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$

Die möglichen Einflüsse verschiedener Ionen auf die Gleichgewichte, die kinetischen Salzeffekte, die eine Ion-Ion-Wechselwirkung beeinflussen können und die Bildung von Ionenpaaren (Clarke, 1981) können sowohl bei der Aufstellung der Ratengleichung als auch bei der Berechnung der Gleichgewichte berücksichtigt werden. Als noch freier Parameter in (8) zur Berechnung einer 'overall' Rate verbleibt q bzw. k für konstantes R . Die weitere Spezifikation dieses Reaktionsmodells besteht darin, daß eine Ratengleichung der Ordnung α z. B. in HSO_3^-

$$v = k [\text{HSO}_3^-]^\alpha \quad (12a)$$

verwendet wird. Ferner ist $D_w = D_{\text{HSO}_3^-} = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Roberts, 1979) gesetzt. Über (10) ist die Reaktionsrate abhängig vom pH-Wert, da sich (12a) auch schreiben läßt:

$$v = k \left(\frac{H \cdot K_1 P_{\text{SO}_2}}{[\text{H}^+]} \right)^\alpha \quad (12b)$$

Die Bildung von Sulfat gemäß (8) muß nach den experimentellen Beobachtungen für $t \rightarrow \infty$ gegen einen Grenzwert (Abb. 9) - die Reaktionskapazität C - gehen, d. h. $\lim_{t \rightarrow \infty} (m_p(t)/m_a) = C$

(m_a = Masse am Anfang der Reaktion, $t = 0$). Dies wird für (8) bzw. (12) zwangsläufig dadurch bewirkt, daß die Konzentration von Sulfit ($[\text{A}]_1 = [\text{HSO}_3^-]$) für $\text{pH} \leq 2$ stark abnimmt und k (12) in der Regel eine Funktion von pH (und der Katalysatorkonzentration) ist. Ferner nimmt auch der Diffusionskoeffizient $D_{\text{HSO}_3^-}$ in hochkonzentrierten Lösungen für $\text{pH} \leq 2$ ab (Kortüm, 1972; Roberts, 1979). Somit folgt:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} [\text{HSO}_3^-] \rightarrow 0 \quad (13a)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D_{\text{HSO}_3^-} < D_{\text{HSO}_3^-} (t = 0) \quad (13b)$$

Für das Reaktionsvolumen eines Partikels $\frac{4}{3} \pi R^3$ in (8) wird bei der Berechnung der Sulfatbildung $m_{\text{SO}_4^{2-}}(t) = m_p(t)$ das Volumen m_w / ρ_w ($\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$) an Wasser auf den Partikeloberflächen verwendet, für das auch der pH-Wert aus der Ionenbilanz (11) berechnet wird.

Bei steigender relativer Feuchte nehmen die Partikeln Wasser auf. Die löslichen Bestandteile dissoziieren. Dabei erhält man - je nach Salzen und Ionenart etwa den Bereich der Werte für den Wassergehalt (m_w/m_o) und die Ionenstärke I , wie er in Abb. 10a, b aufgeführt ist (z.B. Stelson und Seinfeld, 1981; Hänel, 1976; eigene Rechnungen). Die hohen Ionenstärken verlangen eine Verwendung von Aktivitäten anstatt Konzentrationen in (10)-(12).

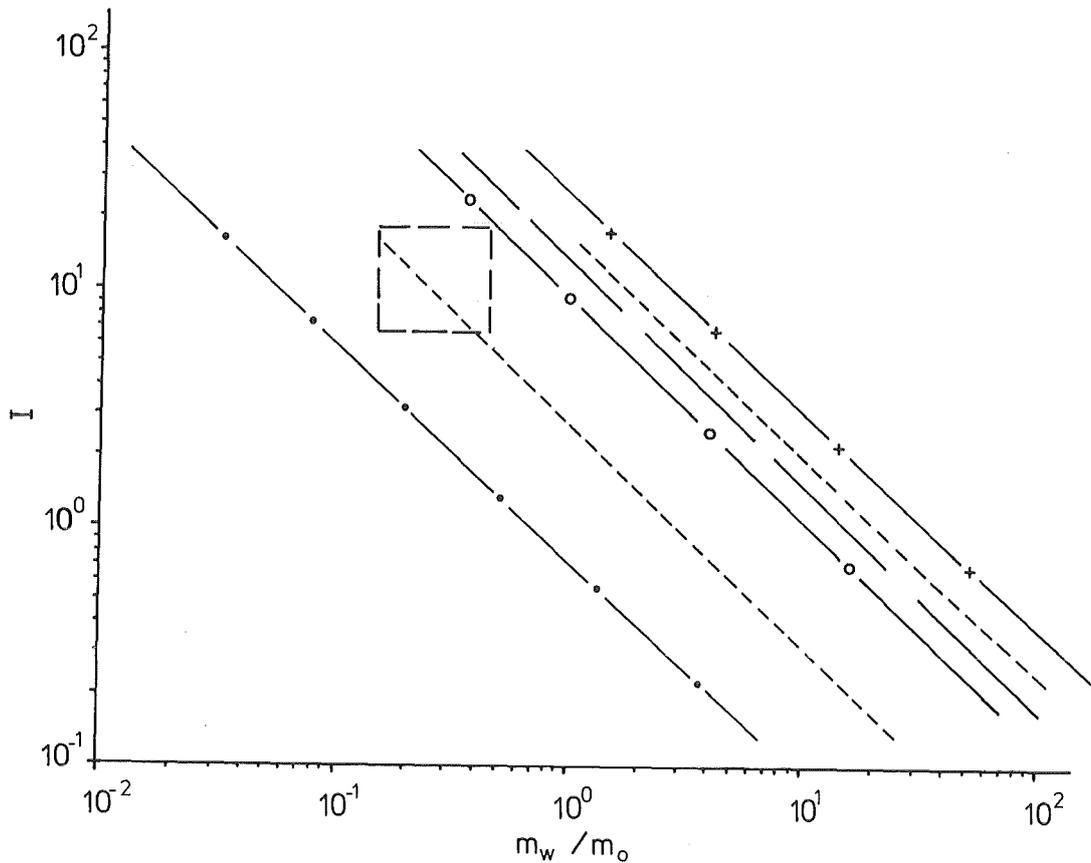


Abb. 10a: Die mittlere Ionenstärke als Funktion des Wassergehalts (Masse H_2O /Trockenmasse) für verschiedene Ionenmischungen und atmosphärische Aerosole (+: H_2SO_4 ; o: 15 % H_2SO_4 + 85 % Flugstaub; .: 1 % H_2SO_4 + 99 % Flugstaub; --: NaCl; ---: atm. Aerosol (Hänel, 1976); □: ACHEX-Daten (Stelson u. Seinfeld, 1981)

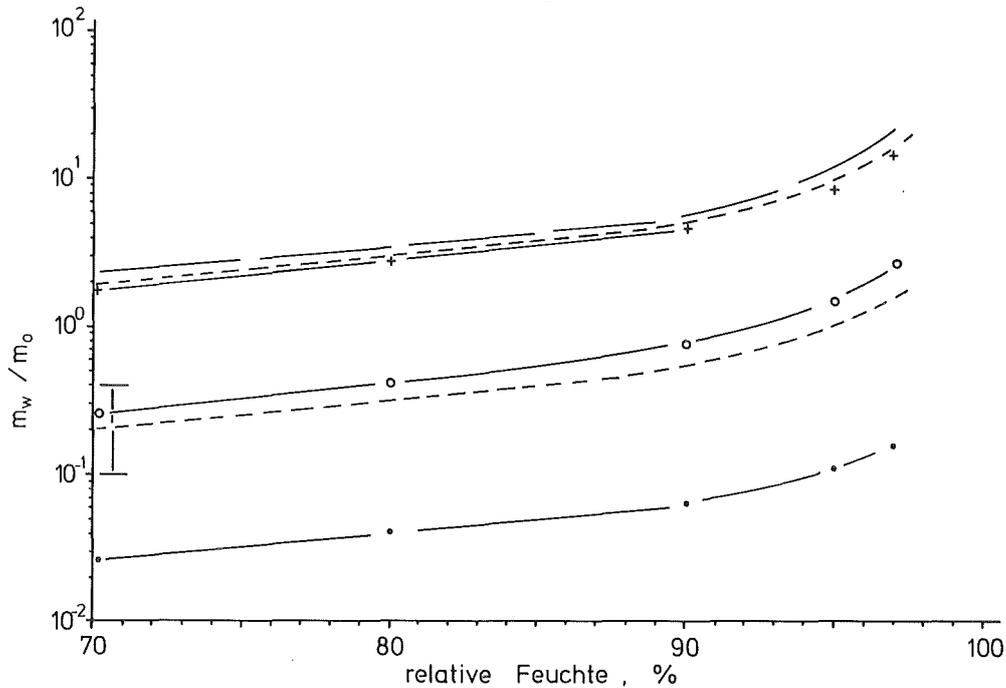


Abb. 10b: Der Flüssigwassergehalt der Partikelkollektive als Funktion der relativen Feuchte (+: H_2SO_4 ; o: 15 % H_2SO_4 + 85 % Flugstaub; . 1 % H_2SO_4 + 99 % Flugstaub; ---: NaCl; ----: atm. Aerosol (Hänel, 1976) I: ACHEX (Stelson u. Seinfeld, 1981)

Der Vergleich von direkten Messungen der Wasseraufnahme von Aerosolpartikelproben (Hänel und Zankl, 1980) und der von Hänel (1976) oder Pytkowitz (1979) formulierten Theorien zeigt, daß sich m_w/m_o für Partikeln mit guter Näherung aus der Kenntnis einer mittleren Zusammensetzung des löslichen Anteils jeder Partikelart für relative Feuchten größer etwa 70 % auf ca. + 15 % und für kleinere Feuchten auf etwa + 30 - 40 berechnen läßt. Es gelten die Beziehungen (z. B. Hänel, 1976):

$$\frac{m_w}{m_o} = \bar{\mu}_s \left(\frac{a_w}{1-a_w} \right) \quad (14a)$$

bzw.

$$\frac{m_w}{m_o} = - \frac{\bar{\eta}_s}{\ln a_w} \quad (14b)$$

- $\bar{\mu}_s$ = mittlerer linearer Massenzuwachskoeffizient,
- $\bar{\eta}$ = mittlerer exponentieller Massenzuwachskoeffizient,
- m_s = Masse löslicher Substanz, a_w = Wasseraktivität)

Der mittlere exponentielle Massenzuwachskoeffizient $\bar{\eta}$ läßt sich mit Hilfe von Ionenmischungsregeln (Hänel, 1976; Thudium, 1979) für die Annahme vollständiger Dissoziation aus gemessenen osmotischen Koeffizienten (Low, 1969; Robinson und Stokes, 1959) berechnen. Die gemessene Sulfatmenge wird dabei stöchiometrisch auf die analytisch ermittelten verschiedenen Metallanteile (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , ..) verteilt. Da zumindestens BaSO_4 bei allen pH-Werten und CaSO_4 bei höherem pH-Wert ausfällt, werden diese Verbindungen bei der Berechnung des Wassergehaltes abgezogen. Zusätzlich wird die Schwefelsäure bei der Berechnung von $\bar{\eta}$ nach (15) berücksichtigt. Die Annahme über die Bindungsart macht sich bei der Berechnung von $\bar{\mu}$ oder $\bar{\eta}$ nicht sehr stark bemerkbar, da nach diesen Rechnungen und Messungen die Schwefelsäuremenge je nach Aerosolpartikelart allein 30 - 80 % des aufgenommenen Wassers bindet. Bei der Elektroneutralitätsbeziehung (11) verändert diese Annahmen jedoch z. B. den möglichen Anteil an HSO_3^- -Ionen um mehr als $\pm 50\%$ bei $\text{pH} = 2$. Eine Bildung von Komplexverbindungen in Ionenmischungen und ein Ausfallen von Verbindungen kann nicht einfach durch Differenzbildung berücksichtigt werden (Bolt, 1979), sondern muß durch die gemessenen Konzentrationen der Komplexe in Lösungen berücksichtigt werden. Es gilt für den löslichen Partikelanteil m_s in guter Näherung:

$$\bar{\eta}_s = \bar{\vartheta} (m) \frac{M_w}{M_s} \frac{m_s}{m_o} \frac{m_o}{m_w} \quad (15)$$

$\bar{\vartheta} (m)$ = mittlerer osmotischer Koeffizient, M_w = Molmasse von Wasser;
 M_s = mittlere Molmasse an löslicher Substanz; m_s = Masse des löslichen Anteils).
 Es gelten die Beziehungen (m_u = unlösliche Masse):

$$m_o = m_u + m_s \quad (15a)$$

$$m_a = m_{oa} = m_{ua} + m_{sa} \quad (15b)$$

$$m_p(t) = m(\text{Sulfat}) = m_{\text{SO}_4}^{2-} \quad (15c)$$

$$C = \text{Kapazität} = m_{\text{SO}_4}^{2-} (t \rightarrow \infty) / m_{oa} \quad (15d)$$

3.2.2.3 Chemische Reaktion und Gasphasendiffusion

Während in Abschnitt 3.2.2.2 der Einfluß von Diffusionsvorgängen auf die chemische Reaktion 1. Ordnung behandelt wurde, soll hier der Einfluß der Gasphasendiffusion auf die aktuelle Reaktionsrate diskutiert werden. Für den Fluß \vec{J}_D , mit dem ein Gas durch Diffusion zu einer Kugeloberfläche transportiert wird, gilt (Szekely et al., 1976):

$$\vec{J}_D = h_D \vec{V} \quad c = \text{Sh} \frac{D_{\text{Gas}}}{R} \vec{V} c \quad (16)$$

(Sh = Sherwoodzahl, Re = Reynoldszahl,
Sc = Schmidtzahl, h_D = Massenübergangskoeffizient)

Mit $\text{Sh} = 2 + 0.6 \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3}$ ($\text{Re} = \frac{vR}{\nu_g}$, $\text{Sc} = \nu_g / D_{\text{gas}}$, v = Geschwindigkeit des Teilchens im Gas, ν_g = kinematische Viskosität des Trägergases, D_{gas} = Diffusionskoeffizient von SO_2) folgt für

$$R = 5 \mu\text{m}, \nu_g = \nu_{\text{Luft}} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$v = \text{Sedimentationsgeschwindigkeit} = 0.1 \text{ cm s}^{-1}$$

$D_{\text{gas}} \approx 0.4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ eine Reynoldszahl $\text{Re} = 16,6$, eine Schmidtzahl $\text{Sc} = 3.7 \cdot 10^{-5}$ und eine Sherwoodzahl $\text{Sh} = 2,081$.

Damit folgt gemäß (16) $h_D = 1664 \text{ cm s}^{-1}$. Für $R = 10^{-5} \text{ cm} = 0.1 \mu\text{m}$ folgt mit $v_{\text{max}} = 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$, $\text{Re} = 6,6 \cdot 10^{-3}$ und $\text{Sh} = 2,002$. Damit berechnet man $h_D = 8 \cdot 10^4 \text{ cm s}^{-1}$. Für $R = 10^{-4} \text{ cm} = 1 \mu\text{m}$ und $v_{\text{max}} = 0.006 \text{ cm s}^{-1}$ erhält man $h_D = 8050 \text{ cm s}^{-1}$.

In allen Fällen wird also der Diffusionsfluß von SO_2 an die Partikeloberfläche den Fluß im Partikel um mehrere Größenordnungen übersteigen. Wird die Geschwindigkeit größer als die Sedimentationsgeschwindigkeit, so erhöht sich der Massentransferkoeffizient zur Oberfläche. Das ist z.B. der Fall, wenn Partikeln auf einem Filter von Gas angeströmt werden. Mit $v = 5 \text{ cm s}^{-1}$ erhält man für einen Partikelradius $R = 1 \mu\text{m}$, $h_D = 8461$, also einen um 5 % höheren Wert als bei $v=0$, also reiner Brownscher Diffusion ($h_D = 8000$ für $R = 1 \mu\text{m}$).

Bildet man das Verhältnis der Gaskonzentration außerhalb der Tropfen

$$\frac{\bar{A}_\infty}{\bar{A}_1} \text{ zu } \frac{\bar{A}_\infty}{\bar{A}_1}, \text{ so erhält man (Schwartz und Freiberg, 1981),}$$

$$\frac{\bar{A}_\infty}{\bar{A}_1} / \frac{\bar{A}_\infty}{\bar{A}_1} = 1 + k R^2 \left(1 + \frac{K_1}{\bar{H}^+} + \frac{K_1 K_2}{(\bar{H}^+)^2} \right) R_{\text{Gas}} T/3 D_{\text{gas}} \quad (17)$$

(R_{Gas} = Gaskonstante)

Für $\bar{p}_{SO_2} < 10^{-5}$ atm = 10 ppm wird gemäß den Ergebnissen von Schwartz und Freiberg (1981) die Abweichung \bar{A}_1 von der homogenen Durchmischung für $R \leq 10 \mu\text{m}$ und $k \leq 10^4 \text{s}^{-1}$ weniger als 1 % betragen. Ferner ist die Reaktion für $\text{pH} \leq 7,5$ nicht durch die Gasphasendiffusion beschränkt, sondern bei $p_{SO_2} < 10^{-5}$ atm nur von der Diffusion der S(IV) Komponenten in der Lösung und der Reaktion selbst bestimmt. Die Diffusion von Sauerstoff wird in keinem Fall behindert (Schwartz und Freiberg, 1981), sofern $\bar{p}_{O_2} > 1 \%$ ist.

Für die einzelnen Prozesse der diffusionskontrollierten und der Oberflächenreaktion gibt es ähnliche Tropfen- oder Partikelwachstumsgesetze wie für die Volumenreaktion (8). Diese lauten für die zeitliche Massenänderung

$$4 \pi M_i D_i \bar{A}_i R \quad (18a)$$

$$\frac{dm}{dt} = \bar{\rho}_L \frac{dv}{dt} = 4 \pi M_i \beta_i k_S \bar{A}_i R^2 \quad (18b)$$

$$\frac{4}{3} \pi M_i \beta_i k_V \bar{A}_i R^3 \quad (18c)$$

β = Löslichkeitskoeffizient von i ; k_S, k_V = Ratenkonstante

(mit M_i = Molmasse der Komponente i , D_i = Gasphasendiffusionskoeffizient);
es gilt ferner: $\beta_i = \rho_L R T / H_i M_L$; ρ_L, M_L = Dichte, Molekulargewicht der wässrigen Lösung)

Die Beziehung (18a) beschreibt die diffusionsbestimmte Reaktion, (18b) die Oberflächen- und (18c) die Volumenreaktion (identisch zu (8)). Mit (10) folgt z. B. für $\bar{A}_1 = \bar{HSO}_3^-$

$$\frac{d}{dt} m = \frac{4}{3} \pi M_i R^3 k_V \frac{H K_1 p_{SO_2}}{\bar{H}^+} \quad (18d)$$

Dies zeigt die direkte Abhängigkeit der Gasoxidationsraten von der H^+ -Ionenkonzentration und der Gaslöslichkeit.

Für die einzelnen Prozesse der heterogenen SO_2 -Oxidation gemäß Abb. 6 lassen sich charakteristische Zeiten angeben, bei denen die jeweiligen Größen 90 % ihres Wertes für stationäre Bedingungen erreicht haben (z. B. Szekeley et al., 1976; Freiberg und Schwartz, 1981) (Tab. 3).

Tab. 3: Charakteristische Zeiten der einzelnen Prozesse bei einer Gas-Partikel/Tropfen-Reaktion gemäß Abb. 6 für das System SO_2 -Partikel/Tropfen (berechnet nach Schwartz und Freiberg (1981) und Freiberg und Schwartz, (1981)):

Prozeß i	pH	Gaskonzentration (ppm)	Radius (cm)	charakteristische Zeit τ_i (sec)
1 + 2 (8)	≤ 5	1	$\leq 10^{-3}$	$\leq 10^{-3}$
	≤ 5	10^3		$\leq 10^{-1}$
	7	10^3		$\leq 10^2$
3	≤ 5	1	$\leq 10^{-3}$	$\leq 10^{-5}$
	≤ 5	10^3		
	7	10^3		
4	5	1	$\leq 10^{-3}$	$\leq 10^{-2}$
	5	10^3		
	7	10^3		
5*	0-14	0.01	10^{-6}	$> 10^2$
		$- 10^3$	$- 10^{-2}$	
6	≤ 5	1	$\leq 10^{-3}$	$\leq 10^{-2}$
	≤ 5	10^3		
	7	10^3		
7*	< 7	$0.01-10^3$	$\leq 10^{-3}$	≤ 1

(*: Geschwindigkeiten sind von den speziellen Reaktionsbedingungen abhängig; flüchtige Produkte wären z. B. HCl und HNO_3 . Die Zeit τ_s gilt für eine Reaktion gemäß (26) und ist die Zeit, bei der 90 % der maximal möglichen Produktmenge gebildet sind).

Die charakteristischen Zeiten erfüllen für die Gaskonzentrationen und Partikel- bzw. Tropfengrößen in Rauchfahnen das Kriterium $\tau_5 > \tau_{1-4, 6-8}$. Somit bestimmen für derartige Partikeln und Tropfen im wesentlichen die chemischen Reaktionen die SO_2 -Oxidationsprozesse !

Bei experimentellen Untersuchungen müssen die Partikeln oder Tropfen im luftgetragenen Zustand oder auf chemisch inerten Trägern unabhängig voneinander reagieren. Sind sie in einer Schicht auf einem Träger aufgebracht (z. B. Liberti et al., 1978; Judeikis et al., 1978) und wird diese Schicht SO₂-haltigem Gas ausgesetzt, so füllt die Produktschicht bei dichter Partikelpackung die Hohlräume aus. Als Konsequenz folgt, daß D_w aber auch D_{Gas} stärker und schneller abnehmen, als für Einzelpartikel im luftgetragenen Zustand bzw. bei einer sehr dünnen Partikelschicht auf einem chemische inerten Filter (Dlugi, 1982) Dann folgt:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \overline{m_p(t)}_{\text{luftgetragen}} \geq \lim_{t \rightarrow \infty} \overline{m_p(t)}_{\text{Schicht}} \quad (19a)$$

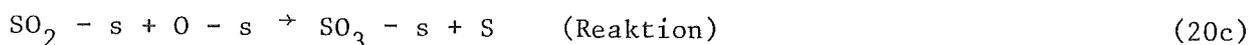
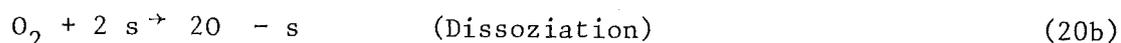
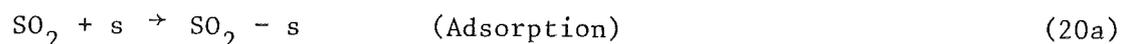
$$\text{bzw. } C_{\text{luftgetragen}} \geq C_{\text{Schicht}} \quad (19b)$$

$$\text{und } \overline{dm_p(t)/dt}_{\text{luftgetragen}} \geq \overline{dm_p(t)/dt}_{\text{Schicht}} \quad (19c)$$

Dies gilt sowohl bei senkrechter als auch paralleler Anströmung einer Partikelschicht und bei reiner Brown'scher Diffusion (z. B. Szekeley et al., 1976). Diese Bedingungen (einschließlich (9) und $q' < 1,2$) sind also bei der Auslegung einer Reaktionsanordnung zur Untersuchung heterogener Reaktionen zu beachten, um die Beeinflussung der Reaktion durch Diffusionsprozesse zu vermeiden.

3.2.2.4 Ein Langmuir-Hinshelwood Modell der SO₂/O₂-Reaktion an Oberflächen

Betrachtet man die gleichzeitige Adsorption von SO₂ und O₂ an aktiven Zentren auf Oxid- oder Kohlenstoffoberflächen (Tanabe, 1970), so läßt sich dieser Vorgang vereinfacht dadurch beschreiben, daß SO₂ und O₂ an verschiedenartigen Zentren adsorbiert werden. SO₂ wirkt sowohl als Lewis-Base als auch als Lewis-Säure. Bei vielen Experimenten konnte bestätigt werden, daß SO₂ an sauren Zentren (die H₃O⁺ abgeben bzw. OH⁻ aufnehmen) und O₂ an basischen Zentren (die OH⁻ abgeben bzw. H₃O⁺ aufnehmen) adsorbiert wird (z. B. Chang et al., 1979; Zuckmantel et al., 1979). Dabei gelten die Beziehungen:



(S = Oberflächenzentrum)

wobei die letzte Reaktion irreversibel ist und zum Verbrauch an Zentren für die O_2 -Adsorption führt. Die Gesamtkonzentration an Zentren in mol g_{Substanz}^{-1} ist (c_u = unbesetzte Zentren):

$$c_T = c_u + c_{SO_2} + c_O + c_{SO_3} \quad (21)$$

Mit dieser Beziehung folgt:

$$\frac{d}{dt} c_{SO_3} = k_{SO_3} = k_{19c} k_{SO_2}^{1/2} k_{O_2}^{1/2} c_u^2 \quad (22)$$

mit $c_{SO_2} = k_{SO_2} p_{SO_2} c_u$ und $c_O^2 = k_{O_2} p_{O_2} c_u$

Mit der Annahme, $c_{SO_3}(t = 0) = 0$ folgt die Anfangsrate a_o

$$a_o = \frac{k_{19c} k_{SO_2} p_{SO_2} k_{O_2}^{1/2} p_{O_2}^{1/2} c_T^2}{(1 + k_{SO_2} p_{SO_2} + k_{O_2}^{1/2} p_{O_2}^{1/2})^2} \quad (23)$$

und mit (21) die Reaktionsrate

$$\frac{d}{dt} c_{SO_3} = a_o \left(1 - \frac{c_{SO_3}}{c_T}\right)^2 \quad (24a)$$

Für die experimentell bestimmten Massen erhält man mit

$$m_{SO_4}^{2-} = M_{SO_4}^{2-} c_{SO_4}^{2-} = M_{SO_4}^{2-} c_{SO_3} \quad (M_{SO_4}^{2-} = \text{Molmasse } SO_4^{2-}).$$

$$\frac{1}{m_{oa}} \frac{d}{dt} m_{SO_4}^{2-} = a_o \left(1 - \frac{m_{SO_4}^{2-}}{m_{SO_4}^{2-}}\right)^2 \quad (24b)$$

Man kann noch $a_o = k \bar{L} SO_2 \bar{L}_1^\alpha$ schreiben mit $\bar{L} SO_2 \bar{L}_1 = \bar{L} S (IV) \bar{L}_1$ oder $\bar{L} SO_2 \bar{L}_1 = \bar{L} HSO_3 \bar{L}_1$ und Beziehung (10) bzw. die äquivalente Beziehung für O_2 einführen. In jedem Fall sind jedoch sowohl k_{10c} als auch k_{SO_2} und k_{O_2} unbestimmt. Da k_{SO_2} die Adsorption an einer Festkörperoberfläche beschreibt, kann diese Konstante nicht einfach durch die Henry-Konstante (Tab. 2) ersetzt werden. Somit kann aus Experimenten, bei denen der Sulfat- und

Schwefelsäuregehalt von Aerosolproben als Funktion der Zeit bestimmt wird, nur a_0 ermittelt werden. Die Größe a_0 ist die Bildungsrate nach Beginn der Reaktion. Die Beziehung (24) beschreibt also eine physikalische Anlagerung und chemische Umsetzung von SO_2 zu Schwefelsäure bzw. Sulfat an den Partikeloberflächen (Klose, 1977). Komplizierte Teilreaktionen sind integral in der Gleichung enthalten, d. h. der Sulfatbildungsmechanismus kann mit der Beziehung nicht explizit beschrieben werden. Da ferner die gebildeten Reaktionsprodukte die Wasseraufnahme der Partikeln und den pH-Wert ändern und - wie noch beschrieben wird - die Rate und die Kapazität pH-Wert-abhängig sind, kann a_0 nicht als Konstante angesehen werden; a_0 ist eine Funktion des pH-Wertes, der relativen Feuchte (bzw. des Verhältnisses m_w/m_o) und gegebenenfalls andere Parameter, wie der SO_2 -Anfangskonzentration, also implizit auch der Zeit t . Integriert man (24), so folgt:

$$\frac{1}{m_{\text{SO}_4}^{2-}} = \frac{1}{a_0 \cdot t} + \frac{1}{m_{\text{SO}_4}^{2-}} \quad (25)$$

Trägt man $(m_{\text{SO}_4}^{2-})^{-1}$ gegen t^{-1} auf, so erhält man Geraden der Steigerung a_0^{-1} , mit Ordinatenschnittpunkten bei $(m_{\text{SO}_4}^{2-})^{-1}$. Das Verfahren führt - wie auch die Lösung von (5) und (8) - zu sogenannten 'overall'-Reaktionsraten für die Gesamtreaktion. Durch die Berücksichtigung der Abhängigkeit der Rate $a_0 = a_0(\text{r.F.}, \text{pH}, \overline{[\text{SO}_2]}, \dots)$ von den Eigenschaften des Gesamtsystems $\overline{[\text{SO}_2-\text{H}_2\text{O}(\text{Gas}) \text{ Spurengase} - \text{trockene Luft-Aerosole}]}$ ist es möglich, die Abhängigkeit der Raten a_0 als Funktion der äußeren Parameter darzustellen und diese Parameterisierung zur Beschreibung von heterogenen Prozessen in luftchemischen Modellen zu verwenden, ohne den detaillierten Mechanismus der Prozesse zu kennen (Dlugi, 1982). Dieser Weg wurde bei den Untersuchungen der Gasoxidation an Partikeln gewählt, da er sich ohne wesentliche zusätzliche Annahmen realisieren läßt.

4. Die experimentelle Untersuchung der SO₂-Oxidation in Partikeln und Tropfen

4.1 Einleitung

Die bisherigen Untersuchungen zum Gasabbau an Partikeln konzentrierten sich vornehmlich auf die Oxidation von SO₂ zu Sulfaten und Schwefelsäure bei relativen Feuchten von weniger als 100 %. Der Einfluß anderer Spurengase wurde nur in Einzelfällen - z.B. für die SO₂-Oxidation auf Rußen - quantitativ untersucht (siehe hierzu z. B. Graedel und Weschler, 1981; Clarke et al., 1981; Dlugi, 1982, 1983; Harrison und Pio, 1983). Alle Laboruntersuchungen zur heterogenen Oxidation weisen gemeinsame Merkmale auf:

Die insgesamt an einem Partikel oder in einem Tropfen umgesetzte SO₂-Menge erreicht einen Sättigungswert, der u.a. vom Wassergehalt, vom pH-Wert und der Ionenstärke abhängt. Der pH sinkt mit zunehmender Reaktionszeit ab, da sich Schwefelsäure bildet. Die Reaktion stoppt bei pH-Werten kleiner etwa pH = 2. Die Reaktionsraten selbst erreichen mit steigender Katalysatorkonzentration einen Sättigungswert, der nicht überschritten werden kann.

Die Reaktionsraten für die Oxidation in der wässrigen Hülle eines Partikels werden aus Laborexperimenten jeweils als Funktion der kontrollierenden Parameter abgeleitet. Es gilt die allgemeine Ratengleichung für die Entstehung der Komponente (x) in einem Volumen des Lösungsmittels (hier H₂O)

$$\frac{d}{dt} \bar{x} = \sum_{i=1} k_i \prod_{j=1} \bar{C}_j^{\alpha_j} \quad (26)$$

(k_i = Reaktionskonstante; k_i ist i. A. eine Funktion der Ionenstärke und der Temperatur; C_j = Konzentration des Reaktanden j; α_j = const.; \bar{x} , \bar{C}_j in M oder kg l⁻¹ bzw. g cm⁻³, k_i in M⁻¹ s⁻¹ (1. Ordnung) oder in M⁻² s⁻¹ (2. Ordnung) usw.).

Die Beziehung einer Reaktion 1. Ordnung ((8) bzw. (18)) folgt mit i = 1, j = 1, α₁ = 1. Wie Dlugi (1982) gezeigt hat, lassen sich bei der heterogenen SO₂-Oxidation die experimentell bestimmten Raten einer heterogenen Reaktion durch verschiedene kinetische Ansätze berechnen; so ist z.B. auch die Reaktion an Oberflächen (25) formal durch (26) beschreibbar, wenn eine entsprechende Kinetik in einem Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche von Partikeln angenommen wird.

Es ist nur durch eine Vielzahl von zusätzlichen Messungen möglich, den eine heterogene Reaktion bestimmenden Schritt genau festzustellen (z. B. Klose, 1977; Laidler, 1950; Szekely et al., 1976). Oft lassen sich stattdessen nur sogenannte 'Integral'-Ratengesetze (overall'rate laws) ableiten, wobei auf eine explizite Formulierung der Kinetik verzichtet wird, wie in 3.2.2.2 - 3.2.2.4 ausgeführt wurde.

Die Ergebnisse aller bisherigen Untersuchungen zeigen, daß zahlreiche Partikeleigenschaften für die durch heterogene Reaktionen auf künstlichen natürlichen und anthropogenen Aerosolpartikeln und in Tropfen gebildete Schwefelsäure und Sulfate eine Bedeutung haben können.

Diese Parameter sind:

- die spezifische Oberfläche
- die Oberflächenstruktur
- die chemische Zusammensetzung
- die chemischen Verbindungen an den Oberflächen
- die Zahl saurer oder basischer Zentren an den Oberflächen
- die Wasseraufnahme der Partikeln bei steigender relativer Feuchte und das Löslichkeitsverhalten
- die Möglichkeit zur Komplexbindung von Übergangsmetallen an der Oberfläche
- die Radiusabhängigkeit der genannten Faktoren
- die zeitliche Änderung der genannten Faktoren während der Reaktion
- der Einfluß anderer Spurengase (z. B. NH_3 , NO_2 , NO)
- die Temperatur
- der Einfluß von solarer Strahlung

Eine große Zahl von Experimenten beschäftigte sich mit der Untersuchung der SO_2 -Oxidation durch O_2 , O_3 , H_2O_2 und Katalysatoren (z. B. Erikson et al., 1977; Hegg und Hobbs, 1978; Barrie, 1975; Beilke und Gravenhorst, 1978; Eatough et al., 1978; 1981;) in wässrigen Lösungen bzw. Tropfen. Ebenso wurden Experimente zur SO_2 -Oxidation an Partikeln durchgeführt, wobei die Oxidation entweder an aktiven Oberflächenzentren oder mittels Katalysatoren abläuft (z. B. Haury et al., 1978; Liberti et al., 1978; Dlugi, 1982; Britton und Clarke, 1979). Die Auswertung erfolgte gemäß (8), (25) oder (26).

Von diesen Untersuchungen ist die direkte Oxidation durch O_2 für pH-Werte unterhalb $pH = 7$ in der Atmosphäre vernachlässigbar.

4.2 Die Oxidation durch Ozon und Wasserstoffperoxid in wäßrigen Lösungen

Die Oxidation von SO_2 durch Ozon wurde von verschiedenen Autoren (z. B. Erikson et al., 1977; Larsson et al., 1977; Penkett et al., 1979) gemessen. Die Reaktionsraten der S (IV) Oxidation gemäß einem Ratengesetz 2. Ordnung sind als Funktion des pH-Wertes bestimmt (Abb. 11). Es fällt auf, daß für $pH \geq 4$ die Ratenkonstanten aus Messungen mit verschiedenen chemischen Reaktoren differieren. Während Larsson et al. eine Art Rührzelle für die Untersuchung der Reaktion benutzten, wurden die Ratenkonstanten der beider anderen Autoren aus Experimenten mit einer 'stopped-flow' Apparatur abgeleitet. Die Ergebnisse von Larsson et al. sind nicht merklich von der Diffusion der Reaktanden beeinflusst (Schwartz, 1984). Dieser Unterschied zwischen den Ergebnissen von 'stopped-flow' Techniken und Rührzellen findet sich bei zahlreichen Untersuchungen der Oxidation von gelösten Gasen (SO_2 , NO , NO_2). Die mit der Technik der 'stopped-flow'-Methode abgeleiteten Ratenkonstanten (und deshalb auch die Raten) sind größer, als diejenigen, die mit anderen Techniken gewonnen wurden.

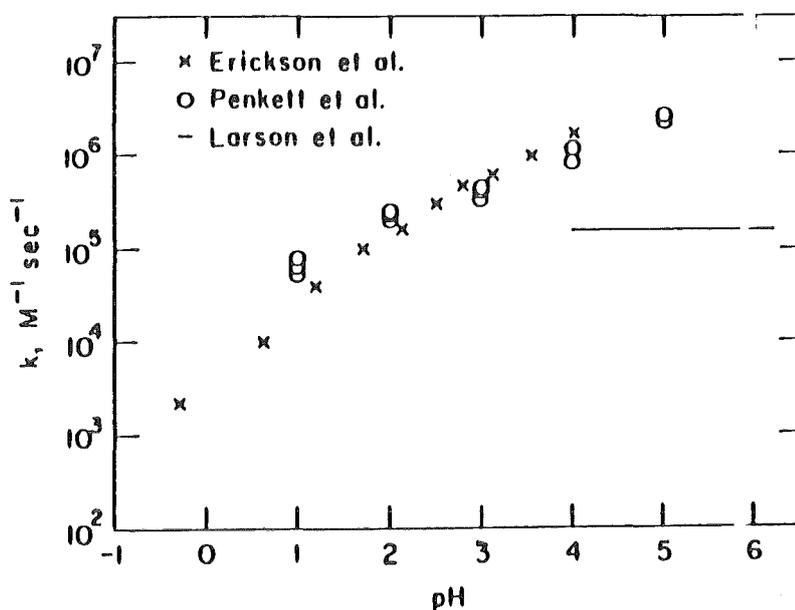


Abb. 11: Die Ratenkonstante der Reaktion 2. Ordnung $\frac{d[S(IV)]}{dt} = k[O_3(aq)][S(IV)]$ als Funktion des pH-Wertes (nach S.E. Schwartz, 1984) für $T = 25^\circ C$.

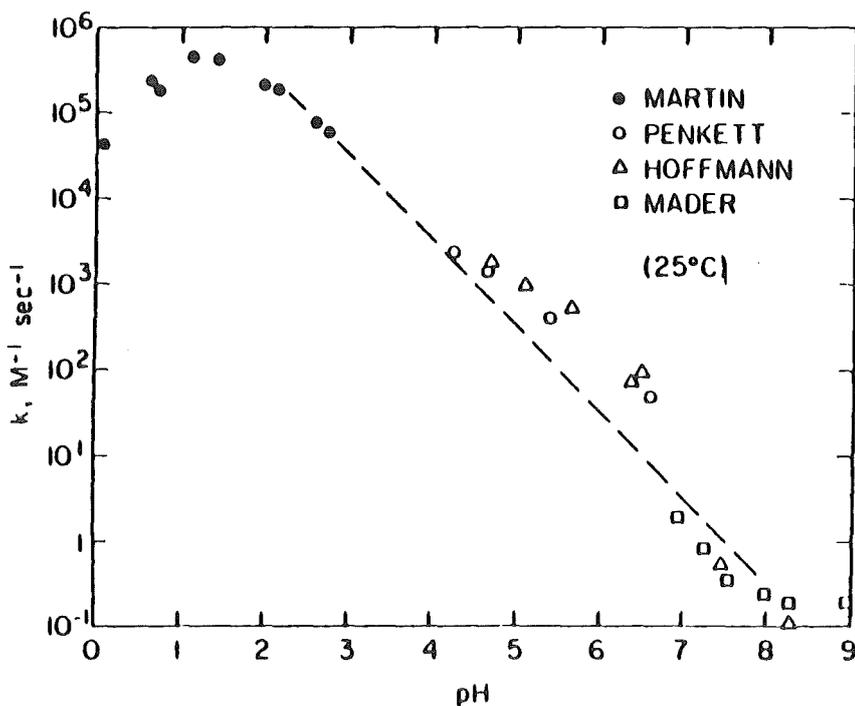


Abb. 12: Die Ratenkonstante der Reaktion 2. Ordnung $d[\text{S(VI)}]/dt = k [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{S(IV)}]$ als Funktion des pH-Wertes (nach S.E. Schwartz, 1984). Die Gerade gibt die Steigung $k \sim [\text{H}^+]^{-1}$ wieder.

Eine der möglichen Ursachen dafür besteht in der Auswertemethodik. Während die 'stopped-flow'-Technik oft Meßpunkte im Zeitbereich ca. $0.1 \text{ sec} - 10^2 \text{ sec}$ zur Auswertung benutzt, werden bei Rührzellen Meßpunkte im Zeitbereich von ca. $30 - 5 \cdot 10^3 \text{ sec}$ bei der Ableitung von Ratengesetzen verwendet. Die tatsächliche Anfangsrate der Reaktion ist natürlich für kleine Zeiten größer als für größere Zeiten. Ferner kann die Wahl der Säuren für die Einstellung der pH-Werte die Reaktionsraten beeinflusst haben (4.3.3).

Die Ratenkonstanten für die S(IV)-Oxidation durch H_2O_2 sind in der Abb. 12 ebenfalls als Funktion des pH-Wertes abgeführt. Während die Oxidationsrate durch O_3 in Partikeln bzw. Tropfen bei fallendem pH-Wert wegen der abnehmenden Ratenkonstanten bei gleichzeitig abnehmender SO_2 -Löslichkeit stark reduziert wird, ist der Abbau von SO_2 durch H_2O_2 nahezu vom pH-Wert unabhängig, da die abnehmende SO_2 -Löslichkeit vom Anstieg der Ratenkonstanten kompensiert wird.

4.3 Die Oxidation an aktiven Oberflächen und durch Katalysatoren

Weniger geklärt als die Reaktionen mit O_3 und H_2O_2 ist der SO_2 -Abbau durch katalytische Reaktionen in Partikeln und in Tropfen und durch Oberflächenreaktionen an aktiven Zentren. Diese Untersuchungen sollen im folgenden etwas ausführlicher diskutiert werden, da die durchgeführten Experimente der Untersuchung dieser Mechanismen dienen. Die folgende Tabelle 4 gibt einen kurzen Überblick über wesentliche in der Literatur beschriebenen Ergebnisse zur SO_2 -Oxidation auf synthetischen Partikeln. Weitere Resultate sind von Dlugi (1982) diskutiert. In Tabelle 5 sind Ergebnisse zusammengefaßt, wie sie für die durch Eisenionen katalysierte SO_2 -Oxidation gefunden wurden. In Tab. 6 sind Ergebnisse der Gasoxidation an Partikeln und in Partikelsuspensionen zusammengefaßt. Die eigenen Resultate werden nochmals im Ergebnisteil diskutiert.

An Aerosolpartikeln mit aktiven Oberflächen für die SO_2 -Oxidation (und die kombinierte SO_2 - NO_x -Oxidation) kommen in der Atmosphäre Rußpartikeln und mineralische Stäube aus anthropogenen und natürlichen Quellen in Frage. Oft überlagert sich bei realen Aerosolsystemen die oxidative Wirkung aktiver Zentren und katalytischer Oberflächengruppen, so daß eine Trennung beider Mechanismen nicht immer gelingt.

Tab. 4 Vergleich der Reaktionsraten in synthetischen Aerosolpartikeln
(siehe auch Abb. 13)

Autoren	Elektrolyt	SO ₂ -K. pH ₀ (ppm)	SO ₄ ⁻² gebildet (M/kg _{H₂O})	Zeit (min)	Rate (m·M/kg _{H₂O} ·min)	r.F. %
1. Cheng et al., 1981	NaCl	18 ≅ 3,4	0.34	60	5.7	~ 90 - 95
2. Dlugi et al., 1981	NaCl	0.8 ≅ 4.0	0.09	125	~ 0.9	95
3. Matteson et al. 1969	MnSO ₄	67 ≅ 3.0	0.69	10	69	≅ 95
4. Haury et al., 1978	MnSO ₄	1-2 ≅ 3.8	0.71	480	1.6	~ 92
5. Haury et al., 1978 (neu berechnet gemäß Dlugi, 1982)	MnSO ₄	1-2 ≅ 3.8	0.71	~ 200	~ 4	~ 92
6. Crump et al., 1983	MnSO ₄	14-50 ≅ 3.5-3.1	10 ⁻³ -10 ⁻¹ **	~ 60	~ 5	~ 95 - 97
7. Kaplan et al., 1981	(NH ₄) ₂ SO ₄ + MnSO ₄	0.7 ≅ 4.0	0.0025	0.75	3.3	~ 92 - 95
8. Dlugi, 1982	MnCl ₂	0.1-2 ≅ 4.5-3.8	0.65	140	~ 5	~ 95
9. Clarke et al., 1981	MgCl ₂ , NaCl, (NH ₄) ₂ SO ₄	1-20 ≅ 3.9-3.	0.16	140	~ 1.1	< 85
10. Runca-Köberich, 1979	A: Mn(II)-Ac. B: NH ₄ NO ₃ + NaCl + MnCl ₂	0.1-1 ≅ 8(4)* 0.1-1 ≅ 3.7	0.0005 0.0001	~ 160 ~ 160	~ 0.125 ~ 0.063	~ 95 ~ 95

*) Im Gleichgewicht mit SO₂ etwa pH₀ ≅ 4; Manganacetat-Partikeln selbst haben etwa pH ≅ 8.3 bei den entsprechenden rel. Feuchten

***) abgeschätzt mit gemessenen Reaktionsraten und 3 ≤ pH₀ ≤ 4, Reaktionszeit = 1 h.

Tab. 5: SO₂-Oxidation durch Eisenionen

Autoren	System	experimentelle Methode	Bemerkungen
Neytzell-de Wilde Taverner, 1958	$\bar{[S(IV)]} = 7 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\bar{[Fe(III)]} = 2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{pH}_0 = 1,2 - 2,7$; $T = 1,5 - 20 \text{ }^\circ\text{C}$	Lösungen gesättigt mit O ₂	Rate = $k \bar{[Fe(III)]} \bar{[S(IV)]}^2 \bar{[H^+]}^{-1}$, induzierte Fe (II) Oxidation
Brimblecombe, Spedding, 1974	$\bar{[S(IV)]} = 10^{-7} - 10^{-3} \text{ M}$ $\bar{[Fe(III)]} = 10^{-7} - 10^{-6} \text{ M}$ $\text{pH} = 4,0, 4,9$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	Lösungen gesättigt mit O ₂	Rate = $k \bar{[Fe(III)]} \bar{[S(IV)]}$
Aubuchon, 1977	$\bar{[S(IV)]} = 5 \cdot 10^{-5} - 10^{-3} \text{ M}$ $\bar{[Fe(III)]} = 10^{-4} - 10^{-2} \text{ M}$ $\text{pH} = 1,3 - 3,3$; $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ (pH durch HClO ₄)	Lösungen gesättigt mit O ₂	unterschiedliche Ratengesetze für $\bar{[Fe(III)]} < 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ für $\bar{[Fe(III)]} > 7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, mögliche Chloridkatalyse
Fuzzi, 1978	$\bar{[S(IV)]} = 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $\bar{[Fe(III)]} = 10^{-7} - 10^{-5} \text{ M}$ $\text{pH} = 3 - 8$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	Lösungen gesättigt mit O ₂	Rate = $k \bar{[S(IV)]}^n \bar{[Fe(III)]}$; $k = f(\text{pH})$ $n = 1$ ($\text{pH} \leq 4$); $n = 2$ ($\text{pH} \geq 5$)

Tab. 5

Huss et al., 1982	$\begin{aligned} \bar{[S(IV)]} &= 0.01 - 0.5 \text{ M} \\ \bar{[Fe(II)]} &= 10^{-5} - 10^{-3} \text{ M} \\ \text{pH} &= 1,7 - 2,2; T = 25-35 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$	Lösung gesättigt mit O_2 (Rührzelle)	$\text{Rate} = k \bar{[Fe(II)]}^{1.16} \bar{[H^+]}^{-1.11} \bar{[HSO_3^-]}^{0.61} \bar{[SO_4^{2-}]}^{-0.43}, k = f(\text{Ionenstärke})$ <p>Induktionsperiode steigt mit steigendem pH; zunehmende Ionenstärke ergibt abnehmende Rate</p>
Martin, 1983	$\begin{aligned} \bar{[S(IV)]} &= 5 \cdot 10^{-11} - 5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\ \bar{[Fe(III)]} &= 5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5} \\ \text{pH} &= 0 - 3; T = 2,5 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$	"Stopped flow" Apparatur	$\text{Rate} = 0.82 \bar{[Fe(III)]} \bar{[S(IV)]} \bar{[H^+]}^{-1};$ <p>Synergismus von Mn und Fe; möglicher Chlorideffekt (Katalyse); kein Synergismus zwischen Fe und Cu(II), Zn(II), Sn(II), Co(II), V_2O_5, Ni(II) oder Pb(II)</p>
Johnstone, Coughnowr, 1958	$\begin{aligned} p_{SO_2} &= 120-360 \text{ ppm;} \\ \bar{[Fe(III)]} &= 53200 \text{ ppm} \\ \bar{[Fe(II)]} &= 500 \text{ ppm} \\ \bar{[Fe(III)]} + \bar{[Mn(II)]} &= 500 \text{ ppm} \\ &(\text{pH durch HCl}) \end{aligned}$	800 μm Tropfen in feuchtem Gasgemisch	$\text{Raten} \approx 0.07 - 0.45 \cdot 10^{-7} \text{ M min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ <p>Synergismus von Mn und Fe</p>
Barrie, 1975	$\begin{aligned} p_{SO_2} &: 700 \text{ ppb} \\ \bar{[Fe(II)]} &= 10^{-4} \text{ M} \\ \text{pH} &= 2-3; T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$	2,1 mm Tropfen in feuchtem Gasgemisch	$\text{Rate} = 580 \bar{[SO_3^{2-}]}, \text{ Synergismus von Mn und Fe, Rate diffusionsbestimmt. (korrigierte Werte in Abb. 13)}$

Tabelle 6. Experimentelle Arbeiten zur SO₂-Oxidation auf Partikeln und in Partikelsuspensionen

Autoren			
Chang et al., 1978	Ruß-SO ₂ -O ₂ -N ₂ $\bar{[H_2SO_3]}_o = 7 \cdot 10^{-8}$ $- 10^{-3}M$	"Semi-Batch"-Reaktor, wäßrige Suspension	Zwei-Stufen-Reaktionen a) sehr schnell b) Rate $\sim \bar{[C]} \bar{[O_2]}^{0.69} f(S(VI))$ keine Reaktionen für pH > 7.6 Sättigungseffekt
Zuckmantel et al. 1979	Ruß-SO ₂ -O ₂ -N ₂ $\bar{[H_2SO_3]}_o = 10^{-4}$ $- 10^{-3} M$	"Semi-Batch"-Reaktor, wäßrige Suspensionen	Zwei-Stufen-Reaktion a) sehr schnell b) Rate $\sim \bar{[C]} \bar{[O_2]}^{0.7} f(S(VI))$ Reaktion abhängig von der Vorbehandlung der Ruß- oberflächen; Kapazität maximal ca. $0.1 \frac{g_{SO_3}}{g_{Aerosol}}$
Britton und Clarke 1980	Ruß-SO ₂ -O ₂ -N ₂ -NO ₂ - H ₂ O; $\bar{[SO_2]}_o = 1-7$ ppm;r.F. < 100 %	"Semi-Batch"-Reaktor, Partikel im reaktiven Gasgemisch	Langmuir-Hinshelwood Kinetik; Reaktionsraten $= 2,7 - 14 \mu g \min^{-1} g_{Aerosol}^{-1}$; Kapazität $= 3-4 \frac{mg_{SO_3}}{g_{Aerosol}}$ Sulfatmasse nimmt mit steigendem NO ₂ -Ge- halt ab; die Reaktionsrate nimmt mit steigendem NO ₂ -Gehalt zu;
Cofer et al. 1980	Ruß-SO ₂ -NO ₂ -O ₂ -N ₂ - H ₂ O; $\bar{[NO_2]}_o = 10$ ppm $\bar{[SO_2]}_o = 20-80$ ppm r.F. = 0 - 65 %	Strömungsreaktor, Par- tikelschicht parallel angeströmt	Keine Sättigungseffekte! Anfangsraten vergleichbar zu B. und Cl. und Dlugi et al., NO ₂ ist das Oxidations- mittel; Reaktion 0.ter Ordnung in SO ₂ ; vermutlich keine Sättigung wegen permanenter H ₂ O Adsorption an den Partikeln.

<p>Dlugi et al., 1981; Dlugi, 1982</p>	<p>Ruß-SO₂-O₂-N₂-H₂O(-NO₂) r.F. = 30-98 %</p>	<p>"Batch"-Reaktor u. "Semi-Batch"-Reaktor; Festbettreaktor; Partikel im Gasgemisch (Smogkammer).</p>	<p>Kinetik wie Britton u. Clarke; Reaktionsraten und Kapazität etwas höher als bei B. und Cl.; Kapazität und Rate unabhängig von r.F.; Rate und Kapazität sind abhängig von der Vorbehandlung der Rußoberflächen (Oberflächen-pH). Geringe Reduktion der Kapazität durch NO₂.</p>
<p>Harrison und Pio, 1983</p>	<p>Ruß-SO₂-O₂-N₂-H₂O-NO₂-NH₃-O₃ $\overline{SO_2}_o = 0.33$ ppm $\overline{NO_2}_o = 0.27-2,5$ ppm $\overline{NH_3}_o = 0.16-0.69$ ppm $\overline{O_3}_o = 0.104$ ppm</p>	<p>Festbettreaktor, Partikel auf Filter; Durchflußreaktor, Partikel in wäßriger Suspension ("Semi-Batch"Reaktor)</p>	<p>Langmuir-Hinshelwood Kinetik; Kapazität 140 mg_{SO₄}²⁻ g_{Aerosol}⁻¹; Reaktionsrate um den Faktor 5 - 60 kleiner als bei Britton und Clarke bzw. Dlugi.</p>
<p>Haury et al. 1978</p>	<p>Kohlekraftwerksstaub-SO₂-O₂-N₂-H₂O $\overline{SO_2}_o = 0.6-5$ ppm r.F. = 30-92 %</p>	<p>"Semi-Batch"-Reaktor, Partikel in reaktivem Gas</p>	<p>Abbaurrate und Kapazität aus SO₂-Abbau Rate $\sim \overline{SO_2}_o$; Kapazität $\cong 0.05-0.2$ g_{SO₄}²⁻ g_{Aerosol}⁻¹ Rate und Kapazität steigen mit steigender r.F.</p>

Tab.6

<p>Dlugi et al. 1981, Dlugi 1982</p>	<p>Kohlekraftwerksstäube -SO₂-O₂-N₂-H₂O-(NO_x) $\overline{SO_2} = 0.05-5\text{ppm}$ $\overline{NO_x} = 0.5-2\text{ ppm}$ r.F. = 30-99 %</p>	<p>"Semi-Batch"-Reaktor: Teilchen im reaktiven Gas, Festbettreaktor: Teil- chen auf inertem Filter</p>	<p>Produkte: SO₄²⁻, H₂SO₄; Rate und Kapazität aus SO₂-Abbau und Produktanalyse; Reaktionsraten steigend mit zunehmender r.F., Maximum der Rate bei "pH"=6-7 Kapazität steigt mit steigender r.F., Max. der Kapa- zität bei pH ≈ 7; Parameterisierung der Rate und der Kapazität durch physikalisch-chemisches Modell Geringer Einfluß von NO₂ und NO auf die Reaktionsrate und die Kapazität; am Ende der Reaktion pH < 2.</p>
<p>Dlugi 1983</p>	<p>Kohlekraftwerksstäube -SO₂-O₂-N₂-H₂O $\overline{H_2SO_3} = 10^{-4}-10^{-3}\text{M}$ pH_o = 4,6 - 4,9</p>	<p>"Semi-Batch"-Reaktor, wäßrige Suspension</p>	<p>Reaktionsraten durch die eisen - katalysierte SO₂- Oxidation erklärbar; gleiches gilt für die Kapazität; am Ende der Reaktion pH < 2.</p>
<p>Judeikis et al. 1978</p>	<p>Flugasche-SO₂-O₂-N₂- H₂O $\overline{SO_2} = 3-100\text{ ppm}$</p>	<p>Strömungsreaktor, Par- tikelschicht parallel angeströmt</p>	<p>Reaktionsrate ≠ f (SO₂, O₂, r.F., Schichtdicke) Kapazität = f(r.F.); Reaktion begrenzt durch den Ein- fluß der Versuchsanordnung</p>
<p>Cohen et al.(1981)</p>	<p>Kohlekraftwerksstäube- SO₂-O₂-N₂-H₂O $\overline{H_2SO_3} = 10^{-4}-10^{-3}\text{M}$ pH_o = 2,8-3,7</p>	<p>"Semi-Batch"Reaktor, wäßrige Suspension</p>	<p>Reaktionsraten sind durch den von Dlugi(1983) be- schriebenen Mechanismus erklärbar.</p>

4.3.1 Die Oxidation auf Rußoberflächen

Zuckmantel et al. (1979) sowie Chang et al. (1979, 1981) untersuchten als einige der ersten Arbeitsgruppen die Sulfitoxidation durch kolloidale Rußpartikeln in wäßrigen Lösungen. Die Oxidation von SO_2 auf Rußoberflächen läuft für relative Feuchten unterhalb 98 % entsprechend dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (24b) ab. Bei höheren Feuchten sind die Rußpartikeln von Wasser umgeben. Die Reaktionsrate wird von der Oxidationsgeschwindigkeit an der reaktiven Rußoberfläche bestimmt; diese nimmt bei steigender Produktmenge und Ionenkonzentration ab. Die Kapazität ist proportional dem Flüssigwasseranteil der Partikeln, und wird von der Produktadsorption an den Rußoberflächen beeinflusst. Da Ruße verschiedener chemischer Vorbehandlung unterschiedlich reaktive Oberflächen besitzen, findet man für Ruße in feuchter Luft Reaktionsraten von $0.03 - 0.6 \text{ \% sec.}^{-1}$ (Tab. 7).

Der Einfluß von NO_2 besteht in einer leichten Erhöhung der Reaktionsrate (offensichtlich wird NO_2 reduziert) und einer z. T. geringen Erniedrigung der Kapazität für die Sulfatbildung.

Die Form der Ratengleichung (27) gemäß Chang et al (1978, 1981)

$$\frac{d}{dt} S(\text{IV}) = k \frac{C}{1 + C} \frac{O_2}{1 + O_2}^{0.69} \frac{S(\text{IV})}{1 + S(\text{IV})} \quad (27)$$

$$(k = 1.17 \cdot 10^5 \text{ Mol}^{0.3} \cdot \text{l}^{0.7} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Chang et al., 1979)})$$

$$(k = 9.04 \cdot 10^3 \text{ Mol}^{0.3} \cdot \text{l}^{0.9} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Chang et al., 1981)})$$

stimmt hinsichtlich der Kinetik gut mit Ergebnissen von Zuckmantel et al. (1979) überein. Allerdings ist die Ratenkonstante k je nach verwendeter Rußart und deren Vorbehandlung sehr variabel und kann um mehrere Zehnerpotenzen gegenüber dem angegebenen Wert erniedrigt sein. Einen Überblick über einige Oxidationsraten gibt die Tab. 7:

Tab. 7: Aus den Ergebnissen der Autoren berechnete Raten der heterogenen SO_2 -Oxidation auf Rußpartikeln mit einem Flüssigwassergehalt $m_w/m_o = 4$ bei $250 \text{ g C/l H}_2\text{O}$ und $p_{\text{SO}_2} = 1 \text{ ppm}$ (bei $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ l H}_2\text{O/m}^3 \text{ Luft} \hat{=} 2,15 \text{ } \mu\text{g C/m}^3 \text{ Luft}$)

Autor	T (°C)	pH _o	spez.Oberfläche (m ² g ⁻¹)	M s ⁻¹	M m ⁻² s ⁻¹	% s ⁻¹ *
Brodzinsky et al. (1982)	20	3,7	550	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	0,3
Benner et al (1982)	20	3,7	1150	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-11}$	0,27
Britton und Clarke (1980)	20	**	24	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-10}$	0,029
Dlugi (1982)	20	**	20	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	0,028
Cofer et al. (1980)	20	**	560	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	0,6
Liberti et al. (1978)	20	**	~ 10	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-11}$	0,003
Judeikis et al. (1978)	20	**	40	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-12}$	0,0003

*) berechnet nach $\frac{1}{\bar{[SO_2]}} \frac{d}{dt} \bar{[S(IV)]}$; $\bar{[O_2]}$ ist für alle Autoren gleich;
 $\bar{[O_2]} = 2,73 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

***) Experimente mit Partikeln in feuchter Luft

Die Unterschiede sind auch in der insgesamt umgesetzten SO_2 -Menge zu finden. Somit ist sowohl für trockene als auch feuchte Ruße die Kenntnis des Einflusses der Oberflächeneigenschaften der Partikeln auf die Reaktionsrate und die Kapazität noch ungenügend. Die Bedeutung von NO , NO_2 , NH_3 , O_3 und H_2O ist nur bei einigen neueren orientierenden Experimenten betrachtet worden (z. B. Harrison und Pio, 1983).

Die Unterschiede im SO_2 -Abbau zwischen synthetischen Rußen und Rußen aus technischen Prozessen sind z. T. erheblich. Reale Ruße oxidieren mehr SO_2 als synthetische Ruße. Der Einfluß von NO , NO_2 , H_2O , NH_3 und O_3 ist z. T. nur ungenügend erfaßt, so daß bisher keine endgültigen quantitativen Ratengleichungen für Mehrkomponentensysteme abgeleitet wurden. Die Nitratbildung auf Rußen wurde nicht untersucht. Es läßt sich jedoch aufgrund der bisherigen Daten feststellen, daß der Gasabbau auf Rußen bzw. in Tropfen, die Rußpartikeln enthalten, bei hohen Feuchten und Gaskonzentrationen von mehr als ca. 0.05 ppm einen Beitrag zur Sulfat- und Nitratproduktion ergibt. Dies beschränkt allerdings den Prozeß auf Rauchfahnen bzw. Industriegebiete.

4.3.2 Die Oxidation durch Manganionen

Über die Oxidation von Sulfitionen in wäßrigen Lösungen existiert eine umfangreiche Literatur (z. B. in: Gmelin, 1980; Crump et al., 1983; Erwin, 1980; Hegg und Hobbs, 1978; Beilke und Gravenhorst, 1978; Pasiuk et al., 1981; Huie und Peterson, 1983; Hoffman und Boyce, 1983).

Diese umfaßt sowohl die Oxidation durch O_2 , als auch durch Katalysatoren und O_3 . Für den Bereich der Luftchemie sind diese Untersuchungen von Interesse, da O_3 in Konzentrationen von ca. 30 ppb - 400 ppb in der unteren Troposphäre vorhanden ist und anthropogene sowie natürliche Stäube potentielle Katalysatoren wie z. B. Mangan, Eisen- oder Kupferionen - enthalten. Obwohl diese Untersuchungen sehr zahlreich sind, wurde weder bisher eine allgemeingültige Kinetik der katalytischen Reaktionen gefunden noch wurden widerspruchsfreie Ratengesetze aus Laborexperimenten abgeleitet.

Speziell der durch Mangan- und Eisenionen katalysierten SO_2 -Oxidationen kommt nach den bisherigen Studien eine größere Bedeutung zu.

Die Abhängigkeit der Reaktionsrate von der SO_2 -Gaskonzentration für Mn-haltige Partikeln und Wassertropfen im Konzentrationsbereich $\overline{[\text{SO}_2]} = 0.001 - 110 \text{ g m}^{-3}$ beträgt (Abb. 13) etwa

$$v = v_0 \overline{[\text{SO}_2]}^\alpha \quad (28)$$

mit $\alpha = 0.4 - 0.45$ für die unkorrigierten Werte von Barrie (1975) und etwa $\alpha \approx 0.25$ für die korrigierten Werte. Die Raten für Partikel sind ebenfalls nur gering abhängig von der Gaskonzentration mit $\alpha \leq 0.1 - 0.2$. Dies ist eine implizite Abhängigkeit von der Gaskonzentration, da die Reaktionsrate pH-Wert-abhängig ist (siehe (29a-c)). Die Annahme einer Reaktion 1. Ordnung in SO_2 (Gas) für niedrigere SO_2 -Konzentrationen : erscheint bei diesen Resultaten als bisher rein hypothetisch, obwohl sie von verschiedenen Autoren postuliert wird (siehe dazu Pasiuk et al., 1981; Hoffmann und Boyce, 1983; Ibusuki und Barnes, 1984). Die Reaktion sollte eher mit wechselnder Ordnung gemäß $\alpha < 1$ ablaufen. Während der ansteigende Kurvenast (K,J) den Bereich beschreibt, in dem die Rate von der Mangankonzentration abhängt, gibt der Sättigungsverlauf der Kurve den Bereich wieder, in dem die Rate von der O_2 -Konzentration abhängt (Pasiuk et al., 1981). Für niedrige Mn-Konzentrationen findet man etwa eine Abhängigkeit der Rate gemäß einer Reaktion 2. Ordnung hinsichtlich Mn^{2+} , die für höhere Mn-Konzentrationen in eine Reaktion 1. Ordnung, dann in ein Verhalten 0. Ordnung (hinsichtlich Mn) übergeht. Für O_2 geht die Reaktionsordnung von 0. Ordnung in O_2 (ansteigender Art) in eine Reaktionsordnung 1. Ordnung in O_2 (Sättigungswert) über. Für die hohen SO_2 -Konzentrationen (K, J) wird eine Reaktion 0. Ordnung in SO_2 (Gas) gefunden (Coughanowr und Krause, 1965).

Für die Reaktion in Mn^{2+} -haltigen Elektrolytlösungen erhält man annähernd folgende Ratengleichungen (29) (Pasiuk et al., 1981):

$$\text{Mn-abhängiger Bereich: } v = \frac{\overline{[\text{Mn}]}^2}{a' + b' \overline{[\text{H}_2\text{SO}_4]}} \quad (29a)$$

$$\text{O}_2\text{-abhängiger Bereich: } v = \frac{\overline{[\text{O}_2]} \overline{[\text{Mn}]}^2}{a'' \overline{[\text{Mn}]}^2 + b \overline{[\text{O}_2]} \overline{[\text{H}_2\text{SO}_4]}} \quad (29b)$$

$$(a' = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ gSO}_4 \text{ cm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}^{-2} \text{ s}; b' = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}; a'' = 9,55 \cdot 10^{-2} \text{ s})$$

Weder für Lösungen noch für Partikeln ist die tatsächliche Reaktionskinetik bekannt (z. B. Pasiuk et al., 1981; Beilke, 1980; Hoffman und Boyce, 1983, Crump et al., 1983). Es wird sowohl ein Reaktionsablauf gemäß dem Backströmmechanismus als auch gemäß dem von Schmidkunz (1963) und Barrie und Georgii (1976) beschriebenen Mechanismus diskutiert. Für beide Mechanismen fehlen die experimentellen Beweise, da sich aus den 'overall'-Ratengesetzen nicht unmittelbar auf die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte schließen läßt. Auch die Bestimmung der Reaktionsordnung gibt keine eindeutigen Hinweise, da die Reaktionsordnungen der theoretischen Gesetzmäßigkeiten von den experimentell bestimmten Werten deutlich abweichen. Die Beobachtungen werden am besten durch die von Pasiuk-Bronikowska et al. (1981) und Huss et al. (1982) postulierten Mechanismen widergegeben. Für niedrige S(IV)-Konzentrationen ($S(\text{IV}) < 10^{-6} \text{ M}$) sollte eine Abhängigkeit der Reaktionsrate etwa gemäß 1. Ordnung von der SO_2 -Gaskonzentration existieren. Die entsprechende Literatur findet sich z. B. bei Huie u. Peterson (1983), Hoffmann u. Boyce (1983), Pasiuk-Bronikowska et al. (1981), Crump et al. (1983), Huss et al. (1982) und Martin (1984).

Die von Crump et al. (1983) postulierte Ratengleichung (29c) für die SO_2 -Oxidation in Aerosolpartikeln im Sättigungsbereich $\overline{[\text{Mn}]} > 10^{-2} \text{ M}$

$$v \cong k' / \overline{[\text{H}^+]}, \text{ M}^2 \text{ s}^{-1} \quad (29c)$$

entspricht der von Dlugi (1982) angegebenen Beziehung (29 d) (mit $k' = k (\text{HK}_1 \text{P}_{\text{SO}_2})^\alpha$ siehe (12 b))

$$v \cong k \frac{(\text{HK}_1 \text{P}_{\text{SO}_2})^\alpha}{\overline{[\text{H}^+]}} , \text{ M}^2 \text{ s}^{-1} \quad (\alpha < 1) \quad (29d)$$

(im experimentellen Bereich $3 < \text{pH} < 5,5$ ist $\text{H} \cong \text{H}^*$; siehe (10))

Sowohl (29c) als auch (29d) stellen für $\overline{[\text{Mn}]} > 10^{-2} \text{ M}$ und $\text{pH}_0 > 3$ eine gute Näherung für (29a) bzw. (29b) dar. Allerdings ist die von Crump et al. (1983) angegebene Ratenkonstante $k' = (8,3 \pm 2,5) \cdot 10^{-5} \text{ M}^2 \text{ s}^{-1}$ fehlerhaft. Es muß konsistent mit Tab. 4 und Abb. 14 lauten $k' \cong (2,6 \pm 3,5) \cdot 10^{-9} \text{ M}^2 \text{ s}^{-1}$.

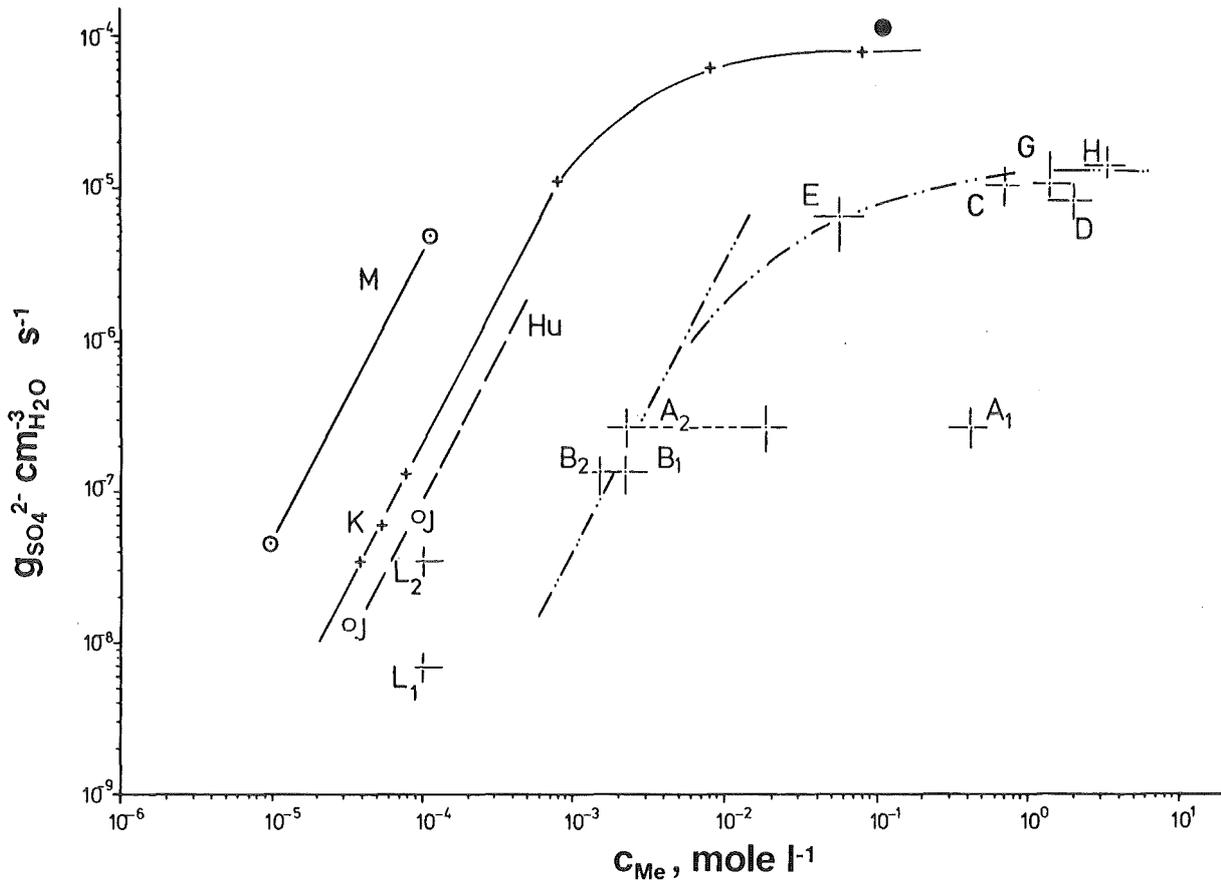


Abb. 13: Die Reaktionsrate verschiedener manganhaltiger Aerosolpartikeln bei r.F. $\approx 95\%$ und SO_2 -Konzentrationen von $\bar{\text{SO}}_2\text{-}\bar{\text{O}} \approx 1,8 \text{ mg m}^{-3}$ ($\text{pH}_0 \approx 4,5-4,8$) ($A_1, A_2, B_1, B_2; D; E; H; G$). Zum weiteren Vergleich sind die Raten für MnCl_2 in Wassertropfen (L) für $\bar{\text{SO}}_2\text{-}\bar{\text{O}} = 1,8 \text{ mg m}^{-3}$ sowie MnSO_4 für $\bar{\text{SO}}_2\text{-}\bar{\text{O}} \approx 110 \text{ g m}^{-3}$ (J) ($\text{pH}_0 = 2,5-2,6$) und den SO_2 -Abbau in MnSO_4 -haltigen Lösungen bei $\bar{\text{SO}}_2\text{-}\bar{\text{O}} \approx 110 \text{ g m}^{-3}$ eingezeichnet. Die Raten für $\bar{\text{S}}(\text{IV})\text{-}\bar{\text{O}} < 10^{-3} \text{ M}$ von Martin (1983) (M) gelten für $\text{pH} = 3$; die Raten von Huss et al. (1982) (Hu) für $\text{pH} < 3$, $\bar{\text{S}}(\text{IV})\text{-}\bar{\text{O}} < 0,07 \text{ M}$. (A_1, A_2, B_1, B_2 : Aerosole A und B von Runca-Köberich (1979). A_2 und B_2 sind die auf den tatsächlich chemisch wirksamen Mn-Gehalt korrigierten Werte; C: MnSO_4 , Crump et al. (1983); D: MnCl_2 , eigene Ergebnisse; E: $\text{MnSO}_4 + (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$, Kaplan et al. (1981); G: MnCl_2 , Cheng et al. (1971); H: MnSO_4 , Haury et al. (1978) und eigene Werte; L: MnCl_2 , Barrie (1975); J: MnSO_4 , Hoather and Goodeve (1934) ($\text{pH}_0 = 2,5-2,6$); K: MnSO_4 , Coughanowr und Krause (1965) ($\text{pH}_0 = 2,4-3,2$); \bullet : Matteson et al. (1969) ($\text{pH}_0 = 2$))

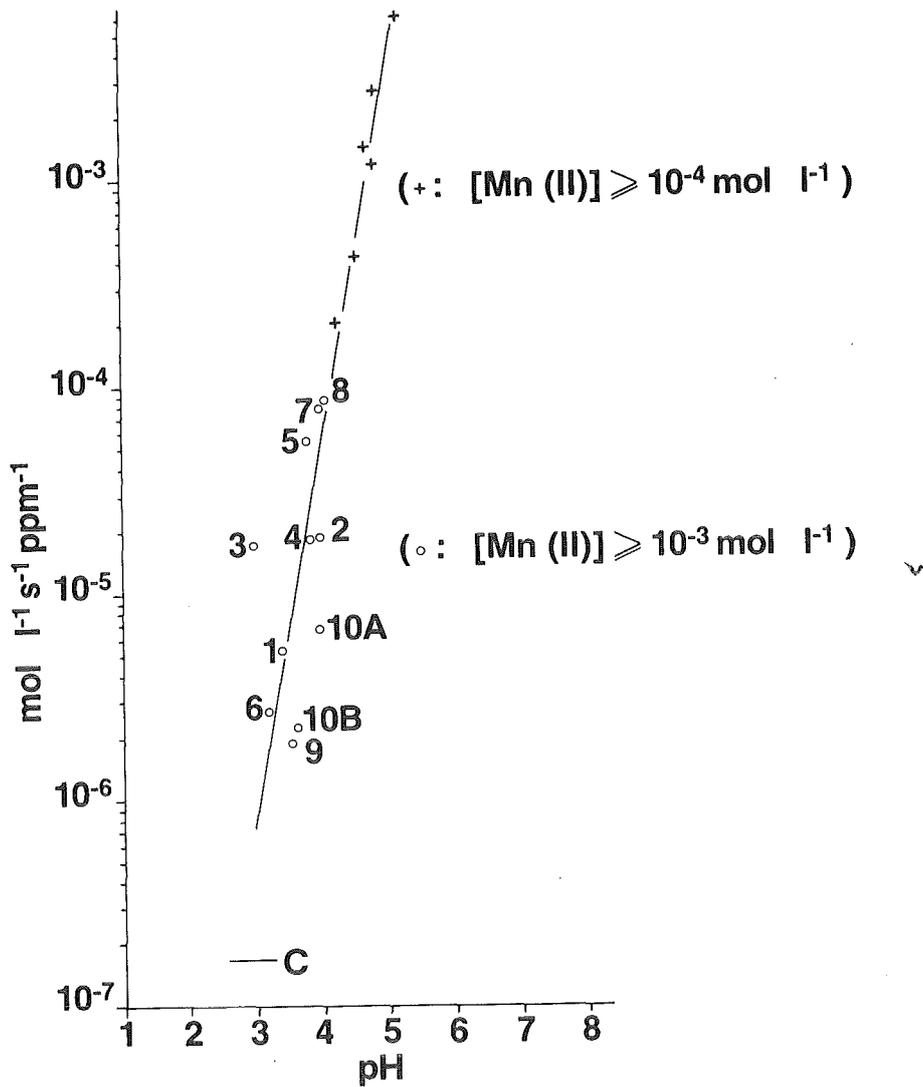


Abb. 14: Die Reaktionsraten R aus Tab. 4, normiert auf die Gaskonzentration ($R / \bar{SO}_2_{\text{Gas}}$) als Funktion des pH-Wertes pH_0 zu Beginn der Reaktion der Partikeln mit SO_2 . (Die Gerade entspricht (29c)). Die Numerierung entspricht der Tab. 4. Zum Vergleich sind Ergebnisse für Flugstäube (Ergebnisteil) (+) und von Coughanowr und Krause (1965) eingetragen.

Es ist auffällig, daß die Reaktionsraten verschiedener Autoren bei etwa gleichem pH-Wert und gleicher Katalysatorkonzentration Unterschiede bis zu etwa zwei Größenordnungen zeigen. Dies kann u. a. durch den Einfluß der Ionenstärke oder von Chlorionen in der Reaktionslösung bedingt sein (Tab. 4-6). Die bei Hegg und Hobbs (1978) diskutierten Mechanismen der Mn-katalysierten SO_2 -Oxidation zeigen eine gegenüber (29) z. T. völlig verschiedene Abhängigkeit der Reaktionsraten vom Mn-Gehalt, der H^+ -Ionen-Konzentration und der O_2 -Konzentration der betrachteten Lösungen oder Partikeln und sind nicht konsistent mit neueren Ergebnissen im gleichen Mn(II)- bzw. S(IV)-Konzentrationsbereich.

Überträgt man die Kinetik entsprechend (29a, b) für die Abhängigkeit der Reaktion von der Mn-Konzentration (nicht von der SO_2 -Konzentration) auch auf die Reaktionen an Partikeln bei $\overline{\text{SO}_2}_0 \approx 0,05 - 10 \text{ mg m}^{-3}$, so kann man einige qualitative Aussagen machen. Für Partikeln gilt dabei näherungsweise (r. F. $\approx 95 \%$), $a' \approx 0.112 \frac{\text{gSO}_4}{\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}} \text{ s}$; $b' \approx 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}$; $a'' \approx 0.605 \text{ s}$. Die Koeffizienten lassen sich als Funktion der relativen Feuchte (d. h. des Wassergehaltes der Partikeln/Tropfen bzw. der Mangankonzentration) darstellen (Abb. 15)

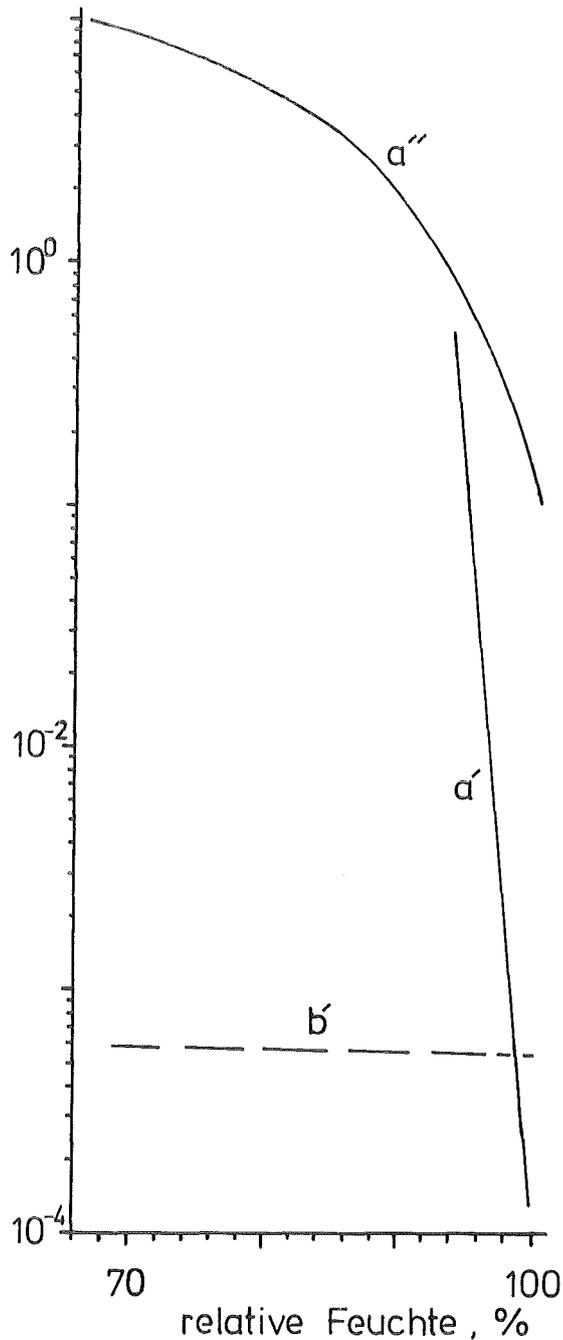


Abb. 15: Die Koeffizienten a' , a'' und b' der Gleichungen (29a) und (29b) für den Bereich der relativen Feuchte r.F. $> 75 \%$. Der Term a' ist nur für r.F. $> 90 \%$ von Bedeutung.

Die Raten für eine höhere Manganionenkonzentration in den Partikeln sind wie bei den Lösungen - nahezu konstant. Da in diesem Bereich - nach (29) - die Reaktion als diffusionsbestimmte Oxidation erscheint (für die Reaktion $\text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{M}$), ist es nicht verwunderlich, daß Kaplan et al. (1981) für einen wesentlich niedrigeren Mn-Gehalt der Partikeln (E) etwa die gleichen Raten erhalten, die auch die anderen Autoren (C, H, G, D) (Abb. 13) bestimmen. Der Reaktionsmechanismus von Pasiuk et al. (1981) läßt vermuten, daß die Reaktionsordnung der Mn-katalysierten SO_2 -Oxidation hinsichtlich der SO_2 -Konzentration bei sinkender Gaskonzentration (SO_2) von der 0. Ordnung in eine Reaktionsordnung größer 0. Ordnung übergeht. Allerdings liegen für die Abhängigkeit der Reaktionsrate von der SO_2 -Gaskonzentration nur wenige experimentelle Resultate vor, die auf eine Rate etwa 0,2-0,7. Ordnung in SO_2 hindeuten (z. B. Hoffmann und Boyce, 1983).

Insgesamt läßt sich zusammenfassend sagen, daß wegen offensichtlich sehr unterschiedlicher Versuchsanordnungen und Versuchsdurchführungen bei verschiedenen Untersuchungen zur durch Manganionen katalysierten S(IV)-Oxidation die abgeleiteten Ratengesetze im gleichen Parameterbereich sehr stark variieren. Deshalb unterscheiden sich auch die Reaktionsraten bis zum Faktor 10^2 im Bereich von Mangankonzentrationen $[\overline{\text{Mn}}] < 10^{-2}$ M. Bei gleicher Mangankonzentration gibt es eine nur sehr schwache Abhängigkeit der Reaktionsrate von der SO_2 -Konzentration für (K,L) mit $[\overline{\text{SO}_2}]_0 \geq 100 \text{ g m}^{-3}$ und (L) mit $1,8 \text{ mg SO}_2 \text{ m}^{-3}$, während bei niedrigeren Gaskonzentrationen von $[\overline{\text{SO}_2}]_0 < 0,05 \text{ mg m}^{-3}$ die Reaktion etwa proportional zur SO_2 -Konzentration verlaufen soll. Allerdings sind die Reaktionsraten in diesem Bereich zu klein, um in der Atmosphäre einen nennenswerten Beitrag zur Sulfatbildung zu leisten. Die Reaktionsraten von Matteson et al. (1969) wurden für ein System SO_2 -Partikel bestimmt, das nicht frei von Kohlenwasserstoffen war. Somit konnten organische Schwefelverbindungen entstehen, die bei einer alleinigen Messungen der Oxidation durch die Abnahme der SO_2 -Gaskonzentrationen eine gegenüber der Oxidationsrate erhöhte Abbauraten ergeben, die allerdings als Oxidationsprozeß interpretiert wird. Die gegenüber allen anderen experimentellen Resultaten erhöhten Reaktionsraten von Martin (1984) können durch den Einfluß von Chlorionen bedingt sein (Abb. 19, 29). Allerdings sollten die Raten nur etwa um einen Faktor 4 über den übrigen Resultaten im gleichen pH-Wertebereich liegen, während die tatsächlichen Unterschiede ca. einen Faktor 10-15 ergeben. Insofern ist die durch Mangan (II)-Ionen katalysierte S(IV)-Oxidation quantitativ noch nicht verstanden.

4.3.3 Die Oxidation durch Eisenionen

Für das $\text{SO}_2\text{-Fe-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ -System existieren ebenfalls Untersuchungen, die jedoch nicht in allen Fällen eine eindeutige Ableitung von Ratengleichungen erlauben. Folgt man den Argumentationen der 'Work Group 2', so ist dieser Reaktionsmechanismus besser verstanden, als z. B. die mangankatalysierte Reaktion. Die vorliegenden Untersuchungen sind in Tab. 5 zusammengefaßt. Für eine spezielle Fe(III) - und S(IV)-Konzentration sind Ergebnisse aus Tab. 5 in Abb. 16 zusammengestellt. Die durch Fe-Ionen katalysierte Sulfitoxidation in Lösung verläuft bei niedrigen pH-Werten etwa proportional 1. Ordnung in Fe(III) und 0,6. Ordnung in HSO_3^- . Offensichtlich ist nur Fe(III) wirksam, d. h. Fe(II) muß zuerst in Fe(III) oxidiert werden, was zu Beginn der Reaktion zu einer Induktionszeit von 0,2 - 1 h führt. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion ist nicht gesichert. Bei höheren pH-Werten ($\text{pH} > 4-4,5$) sind die Raten unsicher. Der eigentliche, detaillierte Mechanismus ist noch nicht geklärt, obwohl die Beschreibung der Experimente z. B. mit Hilfe der 'overall'-Ratengleichung gemäß Huss et al. (1982), Aubuchon (1977) oder Martin (1984) für $\text{pH}_0 < 4,5$ gelingt.

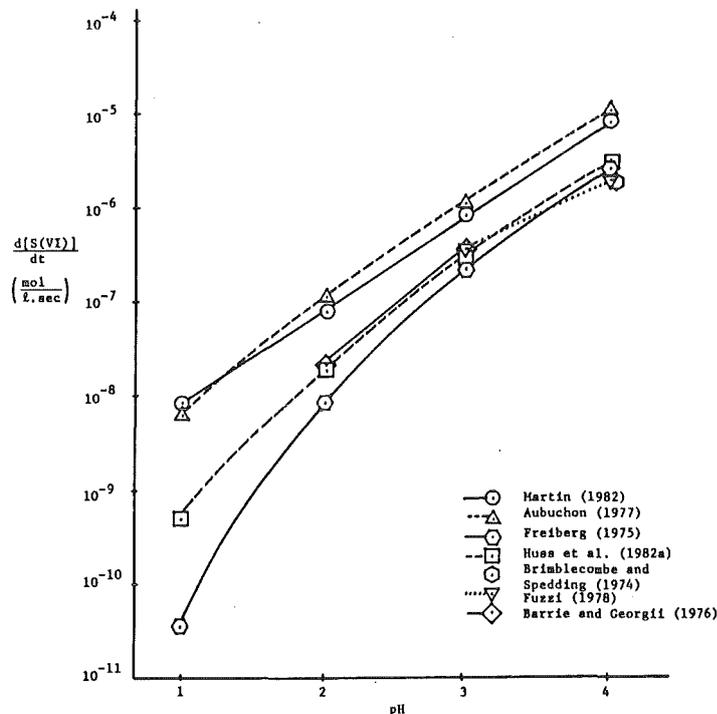


Abb. 16: Der Vergleich der Reaktionsraten für pH-Werte bis $\text{pH} = 4$, $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{S(IV)}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Fe(III)}] = 10^{-5} \text{ M}$, $E_{\text{aktiv.}} = 32 \text{ kcal/mol}$ (gemäß einer Zusammenstellung nach J. H. Seinfeld, 1983).

Die allgemeine Ratengleichung lautet gemäß (26)

$$\frac{d}{dt} [\text{S(VI)}] = k \text{ (I)} [\text{Fe (II)}]_0^{\alpha_1} [\text{HSO}_3^-]_0^{\alpha_2} [\text{H}^+]_0^{\alpha_3} [\text{SO}_4^{2-}]_0^{\alpha_4},$$

mol l⁻¹ h⁻¹

(30)

Huss et al. (1981) bestimmten die Koeffizienten zu:

$$\alpha_1 = 1,16, \alpha_2 = 0,61, \alpha_3 = -1,11, \alpha_4 = -0,43 \text{ und}$$

$$\log k \text{ (I)} = 0,79 - 0,99 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}).$$

Die Unterschiede in den Reaktionsraten bei den Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen (Abb. 16) betragen im Bereich $2 \leq \text{pH} \leq 4$ nicht mehr als eine Zehnerpotenz. Die Ratengesetze sind allerdings sehr verschieden, was sich unterhalb $\text{pH} = 2$ bemerkbar macht. Außerdem werden in Abb. 16 die Ergebnisse (Tab. 5) auf pH-Bereiche bezogen, in denen sie z. T. nicht gemessen wurden. Eine systematisch geschlossene experimentelle und theoretische Untersuchung der S(IV) Oxidation durch Fe(II)/Fe (III) in wäßrigen Lösungen für den Bereich $0 \leq \text{pH} \leq 7-8$ liegt auch für die Oxidation durch Eisenionen nicht vor, obwohl die Untersuchungen von Aubuchon (1977), Huss et al. (1981) und Martin (1984) einen weiten Konzentrationsbereich der Reaktanden umschließen. Der Einfluß der Chlorionenkatalyse auf die Reaktionsgeschwindigkeiten ist speziell bei Martin (1984) und Aubuchon (1977) eine mögliche Ursache für die erhöhten Reaktionsraten. Die Raten sind in befriedigender Übereinstimmung, obwohl die Mechanismen, mit denen die einzelnen Autoren ihre Beobachtungen erklären, sehr verschieden sind.

Über die durch Metallionen katalysierte homogene S(IV)-Oxidation bei gleichzeitiger Einwirkung von UV-Strahlung gibt es mehrere Untersuchungen (zitiert bei Hoffmann und Jacob, 1984), von denen jedoch nur die Arbeit von Lunak und Veprek-Siska (1976 a, b) eine systematische Untersuchung der Photokatalyse durch Fe(III-), Fe(II)- und Mn (II)-Ionen darstellt. Auch die heterogene Photooxidation an Metalloxidoberflächen wurde untersucht. Speziell in wäßrigen Suspensionen von Hämatitpartikeln läßt sich eine schnelle S(IV) Oxidation nachweisen. Hierbei entsteht allerdings neben HSO_4^- auch H_2O_2 , so daß kurz nach Reaktionsanfang die Oxidation sowohl an der Oberfläche als auch in der Lösung abläuft (Hoffmann und Jacob, 1984).

In engem Zusammenhang mit diesen Untersuchungen der mangan- und eisenkatalysierten Reaktion stehen die eigenen Untersuchungen (Tab. 4-6) zur SO_2 -Oxidation an Partikeln und in Tropfen, wie sie ausführlich im Ergebnisteil beschrieben sind. Hierbei wurde auch der Einfluß von solarer Strahlung auf die an Partikeln ablaufende SO_2 -Oxidation untersucht.

Entgegen den ursprünglichen Erwartungen, die an komplexen Systemen - wie z.B. Kohlekraftwerkstäuben - bestimmte Reaktionsraten durch die von Mangan- oder Eisenionen katalysierte S(IV)-Oxidation beschreiben zu können, zeigen die vorangehenden Betrachtungen, daß eine genaue quantitative Wiedergabe der Versuche an realen Systemen nicht möglich sein wird; dafür sind sowohl die Unterschiede in den Ratengesetzen, als auch die nicht vollständige Kenntnis der jeweiligen Anfangsbedingungen verantwortlich. Allerdings ist auch sichtbar, daß z. B. bei einer ungefähren Kenntnis der Terme in Gleichung (30) die Reaktionsrate mit einer gemessenen Rate verglichen werden kann. Somit erscheint z.Z. eine halbquantitative Erklärung der gemessenen Reaktionsraten durch verschiedene katalytische Reaktionen möglich.

Auf die in realen Aerosol- und Tropfensystemen zu vermutenden synergistischen Effekte, wie sie z. B. Barrie (1975) bzw. Barrie und Georgii (1976) oder Martin (1984) beschreiben, wird im Ergebnisteil eingegangen. Insgesamt ist festzustellen, daß der Einfluß von Mischkatalysatoren auf die Oxidations-Reduktions-Prozesse im SO_2 -NO- NO_2 - NH_3 - H_2O -Systemen nicht quantitativ bekannt ist. Treten verschiedene Oxidationszustände, z.B. von Eisen, auf, so sollten direkt nur Fe(III)-Ionen zur Oxidation beitragen. Unlösliche Fe-Verbindungen können gleichfalls Sulfite oxidieren, hierbei ist der Einfluß anderer Gase und von solarer Strahlung nur qualitativ bekannt. Da der Eisengehalt in vielen atmosphärischen Aerosolen mehrere Prozent betragen kann, sind die durch Fe-katalysierten Oxidationsreaktionen von potentieller Wichtigkeit für die Sulfat- und Nitratbildungsprozesse.

4.4 Diskussion der übrigen Reaktionsmechanismen

Die Systeme Cu (II), V (V), V (IV), Ni (II), Zn (II) und Pb (II) sind noch unvollständig beschrieben (Work Group 2, Hoffmann und Boyce, 1983). Ausführliche - vor allem quantitativ für atmosphärische Bedingungen anwendbare - Untersuchungen über synergistische Effekte gemeinsam auftretender Metall-⁺ionen fehlen. Der Einfluß unlöslicher Bestandteile von Kondensationskernen ist bis auf Ruß nicht betrachtet worden (siehe Ergebnisteil). Auch fehlen quantitative Untersuchungen über die Wirkung von Ca-, Mg-, Al- und Si-Verbindungen in Lösungen auf den SO₂-Abbau.

Nur in wenigen Fällen (Barrie, 1976; Martin, 1984) ist der Einfluß organischer Verbindungen auf die SO₂-Adsorption und die Oxidationsrate in Lösungen untersucht worden. Ein wichtiger Punkt gerade für die Untersuchungen von heterogenen Reaktionen in Rauchfahnen bzw. über Industriegebieten ist, daß fast ausschließlich Versuche bei Abwesenheit von CO₂ bzw. HCO₃⁻ durchgeführt wurden. Während die SO₂-Oxidation durch NO, NO₂⁻ und NO₃⁻ einen noch unbekanntem Beitrag zur Sulfatbildung leistet (Chang et al., 1981; Martin et al., 1981), ist die Frage, ob O₃ in einer Lösung größere Mengen SO₂ oxidiert (Abb. 11) kaum noch offen. Die Ratengleichungen sind näherungsweise bekannt; allerdings liegen kaum Ergebnisse über synergistische Effekte vor. Ähnliches gilt für die Bedeutung der Oxidation durch H₂O₂. Potentiell kommt diesem Abbaumechanismus eine große Bedeutung zu, jedoch sind sowohl die atmosphärischen Bildungsrate von H₂O₂ als auch die in der Troposphäre vorhandenen Konzentrationsverteilungen von reaktiven Gasen wie SO₂, NO, NO₂ und NH₃ noch unsicher (Work Group 2, 1981).

Wie Beilke und Barrie (1974) ausführten, besteht die Rolle von NH₃ vor allem darin, gegenüber der gebildeten Schwefelsäure als Puffer zu wirken. Von einer 'Katalyse' der SO₂-Oxidation durch den zusätzlichen Einfluß von NH₃ kann also nicht gesprochen werden (Beilke, 1980). Während NH₃ die mit fallendem pH-Wert abnehmenden Reaktionsraten der durch O₂, Mn (II) und Fe (III) katalysierten SO₂-Oxidation und den insgesamt umgewandelten Anteil erhöht, ist der Einfluß von NH₃ auf die Oxidationsrate durch H₂O₂ nur gering.

Für eine durchmischte Atmosphäre ist die Oxidationsrate durch einzelne Reaktionsmechanismen abgeschätzt worden (Tabelle 8 ; Work Group 2, 1981).

Tab. 8: Eine Abschätzung der SO₂-Oxidationsraten in einer gut durchmischten Atmosphäre (Work Group 2, 1981) (Erklärungen s.u.; Kommentare in ()).

Reaktion	Rate, % h ⁻¹			Kommentare
<u>Gasphase</u>				
HO-Radikale	0.3 - 1.3			1
HO ₂ -Radikale	0.4 - 2.0			1,2
CH ₃ O ₂ -Radikale	0.3 - 1.5			1,2
<u>Wässrige Phase pH =</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	
Mn (II)-Katalyse	1E-1	1E+1	1E+3	2,3,4
Fe (III)-Katalyse	5E-5	5E-1	5E+3	3,5
C (Ruß)-Katalyse	3E+1	3E+1	3E+1	6
O ₃ (40 ppb)	2E-8	2E-6	2E-4	3,7
O ₃ (120 ppb)	6E-8	6E-6	6E-4	3,7
H ₂ O ₂ (1 ppb)	2E-2	3E-2	3E-2	3,8
H ₂ O ₂ (10 ppb)	2E-1	2E-1	3E-1	3,8

1. Typischer Wertebereich für Tageswerte in mittleren nördlichen Breiten im Sommer.
2. Dies sind Maximalwerte; die Rate selbst ist nicht genau bekannt.
3. Wassergehalt der Aerosolpartikeln = $5 \cdot 10^{-11} \text{ g m}^{-3}$, $\frac{\overline{\text{SO}_2}}{\overline{\text{Gas}}} = 10 \text{ ppb}$
 (Dieser Wert ist etwa auf eine Aerosolmassenkonzentration von 30-50 $\mu\text{g m}^{-3}$ bezogen. Dies bedeutet, daß ein Verhältnis der Wassermasse m_w zur Aerosolmasse m_o von $m_w/m_o \sim 10^{-5}$ angenommen wird! Dieser Wert liegt um ca. den Faktor $10^3 - 10^5$ unter den tatsächlichen Werten für Aerosole unterhalb 100% relativer Feuchte. Für Wolkenwasser würde ein Wassergehalt von ca. $0,05 - 1 \text{ g m}^{-3}$ gelten! Realistisch erscheint $m_w/m_o \leq 10$ für r.F. $\leq 99 \%$).
4. Angenommene Mn (II) Massenkonzentration = 20 ng m^{-3} .
 (Es wird angenommen, daß Mn (II) in Flüssigwassergehalt eine Konzentration

von $8.9 \cdot 10^{-3}$ M besitzt. Die Rate ist gemäß dem Ausdruck (10) (Working Group 2)

$$\frac{d}{dt} [\text{SO}_4^{2-}] = 1,7 \cdot 10^{-5} [\text{Mn (II)}] [\text{S(IV)}] [\text{H}^+]^{-1} \quad (31)$$

berechnet. Betrachtet man Abbildung 13, so sieht man, daß die Reaktion schon wenig abhängig von der Mn-Konzentration ($[\text{Mn}] > 5 \cdot 10^{-3}$ M/l) ist. Dieser Ansatz entspricht nur annähernd den Verhältnissen, wie man sie für reale feuchte Aerosolpartikeln ($1 \cdot 10^{-7}$ Mol_{Mn} l⁻¹) oder für Tropfen annehmen muß. Der vorhandene Mangananteil sollte nicht allein die Reaktionsrate bestimmen (Dlugi, 1982.; Clarke et al. 1981).

5. Es wird eine Fe (III)-Konzentration von $2 \mu\text{g m}^{-3}$ mit einer Flüssigphasenkonzentration von Fe (III) = 0,9 M angenommen. (Verglichen mit der Konzentration von Mn (II) ist dieser Wert etwa in der Größenordnung, wie er für den wasserlöslichen Anteil der Aerosolpartikeln unterhalb 100% Feuchte angenommen werden muß).
6. Es ist eine Rußmassenkonzentration = $10 \mu\text{g m}^{-3}$ angenommen, die etwa den Verhältnissen in Städten entspricht (siehe Andre et al., 1981; Weiss et al., 1978; Puxbaum, 1979) mit der Ratengleichung (27) die eine maximale Rate darstellen sollte).
7. Die Rate wurde mit

$$\frac{d}{dt} [\text{SO}_4^{2-}] = 71 [\text{MSO}_3^-] [\text{O}_3] [\text{H}^+]^{-1} \quad (32)$$

nach Penkett et al. (1979) berechnet.

8. Die Rate wurde mit der von Penkett et al. (1979) abgeleiteten Beziehung unter Berücksichtigung der Pufferwirkung z.B. durch NH₃ (Dasgupta, 1980) berechnet.

Zusammenfassend lassen sich einige Folgerungen aufstellen: Die Experimente mit synthetischen Aerosolen können nützlich sein, um grundlegende Phänomene heterogener Reaktionen zu studieren. Sie lassen sich offensichtlich nicht verwenden, um direkt für meteorologisch-luftchemische Modelle relevante Reaktionsbeziehungen abzuleiten. Dies vor allem deshalb, weil schon die einfacheren Systeme z. Zt. nicht quantitativ verstanden sind. Für reale Systeme existieren synergistische Effekte, die nicht getrennt von Effekten der Ionenstärke und des pH-Wertes betrachtet werden können.

Es ist also von Nutzen, den Einfluß der variablen Ionenstärke, von Metall-S(IV)- oder Metall-NO_x-Komplexen und der Temperatur auf die Reaktionen in diesen Systemen zu untersuchen, um komplexere Systeme zu verstehen. Die Oxidation von SO₂ auf den synthetischen Partikeln gibt ferner einige Hinweise auf den Einfluß verschiedener Katalysatoren und von Massentransferprozessen auf die Reaktionsrate und die insgesamt gebildete Produktmenge. Eine unmittelbare Übertragung der Ergebnisse auf reale Partikeln, wie sie in der Atmosphäre vorkommen, ist aber nicht möglich.

5. Modelle zur Beschreibung der Bildung von sauren Verbindungen in der Atmosphäre

In den vorhergehenden Abschnitten wurde diskutiert, welche Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols beobachtet wird und welche Reaktionsmechanismen zu der Bildung von Säuren im Aerosol beitragen können. Nur ein Teil der Rauchfahnenmessungen läßt sich qualitativ mit diesen Mechanismen interpretieren. In diesem Abschnitt sollen die bisherigen modelltheoretischen Untersuchungen zu diesem Thema diskutiert werden. Es gibt nach den bisherigen Ausführungen mehrere Wege, auf denen saure Partikeln oder Tropfen entstehen können:

- durch homogene Reaktionen können Säuren (z.B. H_2SO_4 , HNO_3 , HNO_2) entstehen, die durch den Prozeß der homogenen Nukleation bei Anwesenheit von H_2O oder durch heterogene Kondensation Partikeln bilden
- in Wassertropfen können sich Gase (SO_2 , NO_x) lösen und miteinander oder durch O_2 , O_3 , Ruß und H_2O_2 oxidiert werden
- auf Flugstäuben oder Partikeln, die von außen in die Rauchfahne transportiert werden, können sich durch heterogene Oxidationsvorgänge Säuren bilden.

Während die 1. und die 3. Möglichkeit für die Rauchfahne und die vermischte Rauch- und Kühlturmfahne gelten, wird die Entstehung von Säuren in Tropfen vor allem in der Kühlturmfahne vor sich gehen.

5.1 Die Bildung von Partikeln durch Nukleationsprozesse

In Modellen zur Beschreibung der SO_2 -Oxidation in Rauchfahnen wurde bisher weitgehend auf eine Behandlung der Bildung partikelförmiger Substanzen verzichtet. Nur die Modelle von Bassett et al. (1981), Eltgroth (1978), McMurry et al. (1981) und Whitby (1979) behandeln die Bildung sekundärer Aerosole in Rauchfahnen.

Daneben gibt es einige Modelle, die eine Berechnung der Partikelbildung in homogen durchmischten Atmosphären oder Smogkammern erlauben (z. B. Middleton and Kiang, 1978; Middleton et al., 1980; Takahashi, 1975; Yue and Hamill, 1980; Bunz and Dlugi, 1983, 1984). Während die letzteren Modelle, sowie in gewissem Maße auch das Modell von Bassett et al. (1981), die Partikelbildung aus der Gasphase mit Hilfe kinetischer Theorien berechnen, verwenden

die übrigen Ansätze Parameter, die aus atmosphärischen Messungen und Vergleichen mit den detaillierten Nukleationsmodellen gewonnen sind. Dies hat zwar den Vorteil, daß die notwendige Rechenzeit um den Faktor $10^2 - 10^4$ niedriger ist, als bei Verwendung von Nukleationsmodellen, kann aber in den einzelnen Fällen zu größeren Abweichungen von den realen Verhältnissen in Rauchfahnen führen. Die Formulierung der Partikelbildung mit klassischen kinetischen Modellen besteht darin, daß für ein binäres Gemisch aus der Gibbs'schen freien Energie ΔG (es ist richtiger - aber für das Endergebnis unerheblich - die freie Energie ΔF zu verwenden!), die zur Bildung stabiler ("kritischer") Keime aufgewandt wird, im Maximum ($\frac{\partial G}{\partial n_i} n_j = 0$, n_j = Molzahl der Verbindung i) der Funktion (33) die Lösung gesucht wird:

$$\Delta G (n_A, n_B) = - n_A RT \ln \frac{s_A}{a_A} - n_B RT \ln \frac{s_B}{a_B} + 4 \pi r^2 \sigma \quad (33)$$

(mit n_A, n_B = Molzahl von H_2O (A), H_2SO_4 (B); s_A, s_B = relative Feuchte bzw. Acidität; a_A, a_B = Wasser- bzw. Säureaktivität; σ = Oberflächenspannung; r = Teilchenradius; R = Gaskonstante; T = absolute Temperatur).

Die Terme s_A/a_A und s_B/a_B erhält man iterativ mit Hilfe verallgemeinerter Kelvin-Gleichungen (z.B. Nair and Vohra, 1975). Im Maximum der Funktion gilt ein vereinfachter Ausdruck für die Gibbs'sche freie Energie

$$\Delta G^* = \frac{4}{3} \pi \sigma r^{*2} \quad (34)$$

Damit läßt sich für Partikeln mit kritischem Radius r^* die Nukleationsrate J (Teilchen pro cm^3 und sec) in einem binären Dampfgemisch mit $N_A \gg N_B$ (N_A, N_B = Konzentration von H_2O -Dampf und H_2SO_4 -Dampf) berechnen (35):

$$J = 4 \pi r^{*2} \beta_B N_A \exp \left(- \frac{\Delta G^*}{kT} \right) \quad (35)$$

(k = Boltzmann-Konstante, β_B = Stoßrate der Moleküle B pro Einheitsfläche:

$$\beta_B = N_B \left(\frac{kT}{2 \pi m_B} \right)^{1/2}, \quad m_B = \text{Molekülmasse B}).$$

Die Bildung der Schwefelsäuremoleküle (N_B) läßt sich mit Hilfe photochemischer Modelle berechnen. Die heteromolekulare Kondensation von H_2SO_4 -Dampf auf bereits existierenden Partikeln läßt sich z. B. mit Hilfe der Parameterisierung ($\psi(m)$) von Stauffer et al. (1973) oder dem Ansatz von Dahneke (1983) berechnen. Die zeitliche Entwicklung der Anzahlkonzentration $n(m, t)$ von Teilchen der Masse m im Bereich m bis $m + dm$ läßt sich somit gemäß

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(m, t)}{\partial t} &= \frac{1}{2} \int_0^\infty dm' K(m - m', m') n(m - m', t) n(m', t) \\ &- n(m, t) \int_0^\infty dm' K(m, m') n(m', t) \\ &- \frac{\partial}{\partial m} \int \psi(m) n(m) dm + J_N N^* \end{aligned} \quad (36)$$

formulieren. Hierbei beschreiben die ersten beiden Terme die Änderung der Aerosolgrößenverteilung mit der Zeit durch Koagulationsprozesse, der dritte Term die Kondensation und der vierte Term die Nukleation.

Für Schwefelsäureaerosolpartikeln ist die Quelle (R) durch die photochemische Reaktion und die Senke durch 'gas-to-particle-conversion' gegeben.

$$\frac{\partial C_{H_2SO_4}}{\partial t} = R - \int_0^\infty \psi(m) n(m, t) dm - m_{H_2SO_4} N_{H_2SO_4}^* J_N \quad (37)$$

($C_{H_2SO_4}$ = Massenkonzentration von H_2SO_4 ; $N_{H_2SO_4}^*$ = kritische Zahl der H_2SO_4 -Moleküle; $m_{H_2SO_4}$ = Masse eines H_2SO_4 -Moleküls).

Einen wesentlich anderen Weg für die Behandlung der Bildung von Partikeln und der zeitlichen Entwicklung von Partikelgrößenverteilungen haben Eltgroth (1978), Whitby et al. (1978) bzw. Whitby (1979) gewählt. Es ist - entsprechend Abb. 3 - eine à priori-Unterteilung der Größenverteilung in verschiedene Moden vorgenommen worden. Diese Unterteilung in 'Nuclei-Mode', Akkumulation-Mode und Mode der 'Riesenteilchen' läßt sich für ein Aerosol in einem homogenen, stationären und divergenzfreien System als Gleichgewichtszustand theoretisch begründen (z. B. Hidy and Brock, 1970). Durch diese Unterteilung wird die Integro-Differential-Gleichung (36) in ein gekoppeltes System linearer Differential-Gleichungen überführt.

Es gilt dann für die Anzahl der Partikeln in den einzelnen Moden:

$$\frac{d}{dt} N_n = Q_n \bar{N}_n - K_{nn} \bar{N}_n^2 - K_{na} \bar{N}_n \bar{N}_a - Q_{ak} \bar{N}_{ak} - K_{nc} N_n N_c \quad (38a)$$

$$\frac{d}{dt} N_a = Q_a \bar{N}_a - K_{aa} \bar{N}_a^2 - K_{ac} \bar{N}_a \bar{N}_c + Q_{ak} \bar{N}_{ak} - Q_{ck} \bar{N}_{ck} \quad (38b)$$

$$\frac{d}{dt} N_c = Q_c \bar{N}_c - K_{cc} \bar{N}_c^2 + S(t) + Q_{ck} N_{ck} \quad (38c)$$

(\bar{N} = Anzahlkonzentration; $Q\bar{N}_i$ = mittlere Produktionsrate neuer Partikeln im Mode i ; $Q_{ij}\bar{N}_{ij}$ = Produktion von Partikeln im jeweiligen Mode als Kondensationsprozesse, K_{ii} , K_{ij} = Koagulationskoeffizienten, $S(t)$ = Sedimentationsfunktion).

Als weitere Senken treten gegebenenfalls auf der rechten Seite von (38 b) und (38c) die Aktivierung von Partikeln bei der Wasserdampfkondensation und 'wash-out'-Terme auf. Sowohl die intermodalen als auch die modalen Koagulationskoeffizienten müssen durch Vergleichsrechnungen mit 'exakten' Modellen näherungsweise berechnet werden. Für die Anwendung auf Rauchfahnen haben Whitby et al. (1978) und Whitby (1979) Terme additiv hinzugefügt, die den Einfluß eines sich ausbreitenden Volumens mit der Zeit auf das Entrainment von Partikeln in das Volumen durch sehr vereinfachtes Anpassen an Messungen beschreiben.

Der Term $Q_{ak}\bar{N}_{ak}$ wurde gleich dem Term $Q_a\bar{N}_a$ gesetzt und durch Vergleich mit einem Modell von Dolan (1977) und den Ergebnissen einiger Rauchfahnenmessungen ebenso wie K_{ii} und K_{ij} , sowie $Q\bar{N}_n$ parametrisiert.

Auf verschiedene Einzelfälle angewandt liegen die Rechenergebnisse der Partikelproduktion des Modells von Eltgroth (1978) etwa um den Faktor 10 unter den beobachteten Werten. Die mit dem Modell gemäß Whitby (1979) berechneten Partikelproduktionsraten streuen um "wahre" Werte (die Ergebnisse von "Eichmodellen") etwa mit dem Faktor ± 2 . Es gibt mehrere mögliche Ursachen für die Abweichungen. Zum einen setzt die vereinfachte integrale Behandlung der Koagulation und der Kondensation in nur drei lognormalen Moden Stationarität und homogene Durchmischung voraus, die in einer Rauchfahne in vielen Fällen nicht erfüllt sind. Es wird a priori postuliert, daß eine Ausbreitung der Rauchfahne - d.h. die Vergrößerung eines Volumens - nur eine Verringerung der Konzentrationen zur Folge hat und direkt proportional zur Abnahme des Flusses der Partikelsubstanz von kleinen zu großen Radien ist. Da dieser Fluß variiert, ist die Bedingung der Stationarität schon bei vielen Laborexperimenten teilweise nicht erfüllt (Bunz und Dlugi, 1983).

Der Einfluß von lokalen Fluktuationen der Konzentration ist bei allen Modellen nicht betrachtet (Seinfeld und Ramabhadran, 1975). Insgesamt ist ein Vergleich der in der Atmosphäre gemessenen Partikelproduktionsraten mit Modellergebnissen bisher noch nicht sehr erfolgreich. Selbst wenn eine sorgfältige Eichung der Kondensationskernzähler durchgeführt wurde, gibt es auch bei Laborversuchen (Perrin, 1980) hinsichtlich der Partikelproduktionsraten noch Abweichungen um den Faktor $10^2 - 10^3$ vom theoretischen Wert.

5.2 Die Bildung von Säuren in feuchten Aerosolpartikeln und Tropfen

Die chemische Umwandlung von Gasen in wäßrigen Elektrolytlösungen bzw. Tropfen oder Partikeln mit einer wäßrigen Elektrolythülle ist direkt mit den Kondensationsvorgängen von H₂O-Dampf verknüpft (z. B. Peterson und Seinfeld, 1980). Es gibt nur wenige Modelle, die eine Bildung von Reaktionsprodukten in Tropfen oder in Partikeln zusammen mit Kondensationsprozessen behandeln (z. B. Chelius, 1980; Peterson und Seinfeld, 1979, 1980; Middleton et al., 1980; Easter and Hobbs, 1974; Gelbard und Seinfeld, 1979).

Diese Modelle basieren auf der parallelen Berechnung der Wasseraufnahme von Mischpartikeln bzw. Tropfen mit Hilfe der Kelvin-Gleichung (39) und der Produktion von Reaktionsprodukten in Partikeln oder Tropfen. Die Reaktionsgleichungen haben z. B. die Form (27), (29) oder (30). Auf diese Weise läßt sich z. B. für die tatsächlich dissoziierte S(IV)-Masse die Produktmenge als Funktion der Zeit berechnen (z. B. Chelius, 1980; Peterson und Seinfeld, 1979, 1980; Dlugi, 1982). Die Wasseraufnahme der Elektrolytgemische läßt sich mit (39) auch für Ionenmischungen beschreiben (Hänel, 1976; Peterson und Seinfeld, 1979):

$$\frac{Pr_i}{p_{\infty i}} = a_w \exp \left(\frac{2 \sigma_i \bar{v}_i}{r R T} \right) \quad (39)$$

(Pr_i = Dampfdruck der Komponente i über einem Tropfen mit Radius r ;
 $p_{\infty i}$ = Dampfdruck der Komponente i über einer ebenen Fläche; σ_i = Oberflächen-
 spannung; \bar{v}_i = molares Volumen).

Zur Berechnung des tatsächlich im vorhandenen Wasser dissoziierten Anteils eines Gases (z.B. SO₂, NO, NO₂, NH₃, CO₂) wird vorausgesetzt, daß die Ionengleichgewichte nur von der Art der Ionen und deren Konzentration abhängen. Ferner werden die Gleichgewichtsbeziehungen für verdünnte Lösungen (z.B. Bassett et al., 1981; Chelius, 1980; Runca-Köberich, 1979; Miller und de Pena, 1972; Scott and Hobbs, 1967) zur Berechnung der Ionenkonzentrationen und des pH-Wertes verwendet.

Die Berücksichtigung von Aktivitäten statt Konzentrationen hat nur bei Ionenstärken größer 0.1 (speziell wenn Komplexverbindungen betrachtet werden) einen größeren Einfluß auf die Reaktionsraten.

Als Beispiel für die Vorgehensweise ist das System SO_2 , NH_3 , CO_2 gewählt. Mit der Elektroneutralitätsbeziehung (40) läßt sich eine Gleichung zur Berechnung der H^+ -Ionenkonzentration (41) unter Verwendung der Gleichgewichtskonstanten, z. B. wie in Tabelle 9 ableiten. Der pH-Wert folgt aus (42):

$$\begin{aligned} \overline{[\text{H}^+]} + \overline{[\text{NH}_4^+]} + \overline{[\text{Ca}^{2+}]} + \dots = \overline{[\text{OH}^-]} + \overline{[\text{HSO}_3^-]} + 2\overline{[\text{SO}_3^{2-}]} + \overline{[\text{HCO}_3^-]} \\ + 2\overline{[\text{CO}_3^{2-}]} + 2\overline{[\text{SO}_4^{2-}]} + \overline{[\text{NO}_3^-]} + \overline{[\text{Cl}^-]} \quad (40) \\ \left(1 + \frac{K_{1A} K_{HA} (\text{NH}_3)_p}{K_w}\right) \overline{[\text{H}^+]}^3 - \{ (2\overline{[\text{Ca}^{2+}]} + \dots) - (2\overline{[\text{SO}_4^{2-}]} + \overline{[\text{NO}_3^-]} \\ + \overline{[\text{Cl}^-]}) \} \overline{[\text{H}^+]}^2 - \{ K_w + K_{HS} K_{1S} (\text{SO}_2)_p \\ + K_{1C} K_{HC} (\text{CO}_2)_p \} \overline{[\text{H}^+]} + \{ 2 K_{2S} K_{1S} K_{HS} (\text{SO}_2)_p \\ + K_{2C} K_{1C} K_{HC} (\text{CO}_2)_p \} = 0 \quad (41) \end{aligned}$$

$(\text{SO}_2)_p$, $(\text{CO}_2)_p$ = Partialdrücke der Gase; K_H = Henry-Konstante;

K_{1S} , K_{2S} , K_{1C} und K_{2C} sind die erste und die zweite Dissoziationskonstante.

$$\text{pH} = - \log \overline{[\text{H}^+]} \quad (42)$$

Demnach bleiben Ionenaustausch- und Adsorptionsprozesse an der Oberfläche unlöslicher Bestandteile der Kondensationskerne und die Komplexbildung z.B. von Mn- oder Fe-Ionen vor allem in basischen Medien unberücksichtigt. Diese Vorgänge können die Rate der chemischen Reaktionen in Tropfen und an Partikeln signifikant beeinflussen (z.B. Runca-Köberich, 1979; Dlugi, 1982). Dies ist in Abb. 13 z.B. für die mangankatalysierte Reaktion zu sehen; nicht die insgesamt vorhandene Mn-Konzentration, sondern nur der als Mn^{2+} -Ionen vorliegende Anteil ist bei der SO_2 -Oxidation wirksam. Dieses Verhalten der Deaktivierung von katalytisch wirksamen Metallen in basischen Medien durch die Bildung von Hydroxiden kann zum Teil auch die starke Reduktion der SO_2 -Oxidationsrate und der Kapazität bei basischen Flugstäuben und anderen Partikeln erklären, wie sie z. B. von Dlugi (1982) und Dlugi et al. (1981) beschrieben wurde. Hinzu kommt noch ein verstärktes Ausfallen von Reaktionsprodukten in basischen Medien, so daß eine die Diffusion oder die Reaktion hemmende Produktschicht entsteht, die von einer Begrenzung der Reaktion bei steigender H^+ -Ionenkonzentration nicht zu unterscheiden ist.

Tabelle 9: Gleichgewichtskonstanten für das System $\text{SO}_2 - \text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$
bei 25 °C (Miller und de Pena, 1972).

Chemische Gleichungen	Beziehung für die Gleichgewichtskonstante	Wert der Gleichgewichtskonstante
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$	1.008×10^{-14}
$(\text{SO}_2)_g + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$K_{\text{HS}} = \frac{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{SO}_2]_g [\text{H}_2\text{O}]}$	1.24
$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	$K_{1\text{S}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$	1.27×10^{-2}
$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$K_{2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]}$	6.24×10^{-8}
$(\text{NH}_3)_g + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_3]_g [\text{H}_2\text{O}]}$	57
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$K_{1\text{A}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$	1.774×10^{-5}
$(\text{CO}_2)_g + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$K_{\text{HC}} = \frac{[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2]_g [\text{H}_2\text{O}]}$	3.4×10^{-2}
$\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$K_{1\text{C}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$	4.45×10^{-7}
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$K_{2\text{C}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$	4.68×10^{-11}

Die Modellrechnungen für die Produktbildung in Tropfen oder feuchten Aerosolpartikeln zeigen, daß der Radius der Partikeln sich mit der Zeit vergrößert. Dies ist auf die Bildung von Salzen und Säuren in den Tropfen (bzw. Teilchen) und die dadurch bewirkte, leicht verstärkte Wasseraufnahme einer höher konzentrierten elektrolytischen Lösung zurückzuführen (z.B. Hänel, 1976; Peterson und Seinfeld, 1980). Die erhöhte Wasseraufnahme setzt den pH-Wert der Lösung herauf, so daß z.B. mehr SO_2 oxidiert werden kann (siehe Abb. 11-15).

Die Reaktion zwischen H_2SO_4 und NH_3 - z.B., die Entstehung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - hat dabei eine doppelte Wirkung: zum einen wird ein Salz mit einer sehr hohen Wasseraufnahme gebildet, zum anderen puffert NH_3 die Säure und erhöht somit die Reaktionsrate. In der Regel sollte der vorhandene Ammoniakgehalt der Luft (z.B. Böttger et al., 1978; Georgii, 1978, 1981) nicht ausreichen, um die vorhandenen Säuren H_2SO_4 , HNO_3 und HNO_2 vollständig zu neutralisieren, zudem in

den meisten Regionen der Erde die NH_3 -Produktion fast ausschließlich durch landwirtschaftliche Aktivitäten bedingt ist und einen starken Jahresgang und eine Temperaturabhängigkeit aufweist. Bei der Kohleverbrennung werden zwar auch NH_3 -Emissionen beobachtet (Böttger et al., 1978), allerdings beträgt das Verhältnis von NH_3 zu SO_2 pro eingesetzter Tonne Kohle etwa 1:100, so daß nur anfangs eine Neutralisationsreaktion durch den Rauchgasbestandteil NH_3 möglich erscheint. Die Modellrechnungen der genannten Autoren zeigen ferner den Einfluß der kritischen Übersättigung über der Oberfläche von Partikeln (z.B. Pruppacher und Klett, 1978) auf die Sulfatbildung in Partikeln. Wenn die Partikeln zu Tropfen anwachsen, so steigt die Reaktionsrate beim plötzlichen Anstieg des Tropfenvolumens bei kleinen Radien gleichfalls an. Ebenso steigt auch die erreichbare Kapazität stark an, so daß eine wesentlich größere SO_2 -Menge oxidiert werden kann. Beides ist auf die pH-Wert-Abhängigkeit der Reaktionen zurückzuführen.

Chelius (1980) zeigt, daß auf diese Weise leicht pH-Werte in feuchten Partikeln kleiner als $\text{pH} = 2$ schon nach einigen Minuten Transportzeit in Rauchfahnen entstehen könnten. Vermischt sich eine Rauchfahne mit einer Kühlturmfahne, so nimmt der Partikelradius stark zu - in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Dittenhofer (1979). Die Oxidationsrate steigt im Modell von Chelius (1980) nicht an, da sie als konstant vorausgesetzt wird. Die Beziehungen für die Reaktionsraten zeigen jedoch, daß auch bei einer Volumenzunahme der Tropfen die Reaktionsrate für einen Tropfenkollektiv in einem Luftvolumen zunehmen kann. Obwohl zur Behandlung von Reaktionen in Tropfen einige Vereinfachungen gemacht wurden, zeigen die Ergebnisse der verwendeten Modelle, daß sie in der Lage sind, die Beobachtungen bei Rauchfahnenmessungen qualitativ richtig wiederzugeben. Dies gelingt jedoch in den bisherigen Modellen nur durch die Kopplung von chemischen Reaktionen mit dem Partikel- und Tropfenwachstum. Eine Modellierung der Bildung von säurehaltigem Niederschlag in vermischten Rauch- und Kühlturmfahnen wurde bisher nicht versucht.

6. Zusammenfassung

Die Diskussion der einzelnen Oxidationsmechanismen derjenigen Spurengase, die starke Säure bilden, hat gezeigt, daß nur ein Teil der Reaktionsmechanismen und die Ratenkonstanten für die homogene Bildung von H_2SO_4 im gesamten möglichen Parameterbereich bekannt sind. Allerdings ergeben die Ratengleichungen (2) und (3) jeweils unterschiedliche Oxidationsraten in Atmosphärenmodellen. Auch die insgesamt - nach einer bestimmten Zeit - gebildete Schwefelsäuremenge ist bei beiden Mechanismen unterschiedlich. Bei den homogenen Reaktionen sollte die Oxidation von SO_2 durch OH gegenüber den Reaktionen mit anderen Oxidantien dominieren, wobei zwar die Rate der Reaktion als gut gesichert angesehen werden kann, jedoch z. B. die Form der Endprodukte (entweder H_2SO_4 oder $(\text{HSO}_4^-)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$) unbekannt ist. Diese Unsicherheit hat auch einen Einfluß auf die Rate der homogenen Keimbildung von H_2SO_4 - Partikeln vor allem bei höheren relativen Feuchten, wenn nicht die Kondensation von H_2SO_4 auf Aerosolpartikeln den durch Nukleation gebildeten Anteil übersteigt. Die Bildung von H_2SO_4 durch gelöste Oxidantien in wäßrigen Lösungstropfen oder den Katalysatoranteil in Aerosolpartikeln kann von der Ionenstärke löslicher Bestandteile beeinflußt werden. Diese Effekte sind nur unzureichend untersucht. Vernachlässigt man diesen Einfluß, so kann man den Beitrag zur SO_2 -Oxidation durch NO_3^- und NO_2 als gering ansehen. Wenn die atmosphärische HNO_2 -Konzentration hoch ist, kann die Oxidation durch NO_2^- einen Beitrag zur H_2SO_4 -Bildung leisten. Die Oxidation durch O_3 trägt zur gesamten H_2SO_4 -Bildung in sauren Tropfen ($\text{pH} < 5$) nur wenig bei. Die Rate ist in der Regel im Vergleich zur Lebensdauer von Tropfen zu niedrig, um in kurzer Zeit eine größere SO_2 -Menge durch O_3 zu oxidieren. In Tropfen mit $\text{pH} > 6$ sollte die Reaktion jedoch wichtig sein. Metallionen können - vor allem, wenn puffernde Verbindungen anwesend sind - die SO_2 -Oxidation stark beschleunigen. Hierbei zeigen die Versuche zum SO_2 -Abbau auf aus anthropogenen Quellen emittierten Partikeln z. T. wesentlich höhere Reaktionsraten und Kapazitäten, als sie allein durch den verfügbaren Mangan- oder Eisengehalt der Partikeln bewirkt werden. Dies läßt vermuten, daß ein Einfluß basischer Verbindungen auf die Reaktionsrate und die Kapazität von Partikeln und Tropfen vorhanden ist und die Ionenstärke verschiedener vorhandener Verbindungen die Reaktion beeinflußt. Es ist deshalb zu vermuten, daß die für die Bildung saurer Verbindungen notwendigen Katalysatorkonzentrationen im atmosphärischen Aerosol um den Faktor $10^1 - 10^2$ niedriger als bei Experimenten mit künstlichen Partikeln sein können, um die gleichen Reaktionsraten zu erhalten. Die Ratengesetze geben in der Regel nur die anfänglichen Reaktionsabläufe der katalytischen Reaktionen

wieder und weisen bei der Nachrechnung einzelner Laborexperimente noch größere Abweichungen auf. Dies bedeutet, daß der Gesamtumsatz eines Aerosol- oder Tropfenkollektivs (z. B. in Gramm SO_4^{2-} pro Gramm Trockenmasse oder Flüssigmasse) bei festen Gaskonzentrationen nur mit Abweichungen bis zum Faktor $+ 2 - 3$ vorhergesagt werden kann. Demnach ist auch die Berechnung des Säuregehalts noch im gleichen Größenordnungsbereich mit Fehlern behaftet. Diese Mängel sind zu beheben, wenn bessere thermodynamische Daten für die Abhängigkeit der Gleichgewichte von Temperatur und $[\text{H}^+]$ zusammen mit verbesserten Dissoziationsmodellen für potentielle Katalysatoren verwendet werden und ferner detaillierte chemische Untersuchungen über das Zeitverhalten dieser Reaktionen vorliegen.

Für das Problem der Bildung saurer Partikeln in Rauchfahnen und die Entstehung saurer Tropfen sollten bis ca. 10-20 km Entfernung von der Quelle vorwiegend

- primäre Emission und
- heterogene Reaktionen in Tropfen bzw. feuchten Teilchen bei hohen Feuchten beitragen.

Hingegen ist der Einfluß homogener Gasreaktionen auf den SO_2 -Abbau in Quellnähe nur gering - wenn von der Umgebung keine reaktiven Verbindungen in die Rauch- und Kühlturm-fahnen transportiert werden. Die im Anschluß beschriebenen Untersuchungen hatten zum Ziel, die in realen Aerosolsystemen (Flugstäuben von speziellen Industrieanlagen bzw. Tropfen, die diese Stäube enthalten) abbaubare SO_2 -Menge zu bestimmen und Ratengesetze der Form (24) oder (26) abzuleiten, die in luftchemischen Modellen Verwendung finden können.

Teil II

Die SO₂-Oxidation auf Partikeln und in Tropfen

7. Einleitung

In der Atmosphäre werden Spurengase durch heterogene und homogene Prozesse zu Säuren und Salzen oxidiert. Innerhalb des Beitrages der heterogenen Reaktionen sollten in Quellnähe - bei erhöhten Partikel- und Gaskonzentrationen - die Anteile durch heterogene katalytische Reaktionen am größten sein. Diese chemischen Reaktionen findet im verfügbaren Partikel- oder Tropfenvolumen bzw. auf den Partikeloberflächen statt (Abb. 5). Typischerweise findet man in der Atmosphäre Partikelmassenkonzentrationen von etwa $10 - 100 \mu\text{g m}^{-3}$ (in Abgasströmen bis etwa 150 mg m^{-3}). In diesen relativ kleinen Volumina muß ein erheblicher Gasumsatz stattfinden, um die gemessenen Schwefelkonzentrationen von ca. $0,5 - 20 \mu\text{g S m}^{-3}$ (als Sulfat $1,5 - 60 \mu\text{g m}^{-3}$) zu erhalten. Über die katalytischen Oxidationsprozesse für atmosphärische Reaktionsbedingungen liegen noch wenig quantitative Ergebnisse vor (z. B. Graedel und Weschler, 1981). Die theoretischen Abschätzungen ergeben maximale Reaktionsraten der SO_2 -Oxidation auf Partikeloberflächen von etwa $5 \times 10^{-6} \text{ Mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (bzw. $5 \times 10^{-4} \text{ g SO}_4^{2-} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ oder $10^{-2} \text{ g SO}_4^{2-} \text{ g}^{-1} \text{ Aerosol s}^{-1}$). Dies entspricht Abbauraten von etwa $20-80 \% \text{ h}^{-1}$. Die insgesamt gebildete Sulfatmasse übersteigt dabei den durch Gasabsorption in Partikeln oder Tropfen vorhandenen Schwefeldioxidgehalt (als Sulfit) um mehrere Größenordnungen. Die Wasserdampfkondensation auf Partikeln vergrößert das reaktive Volumen. Damit steigt die Ausbeute der Reaktion an, d. h. die Kapazität (Sulfatmasse pro Trockenmasse der Partikeln für $t \rightarrow \infty$) vergrößert sich. Die Reaktionsraten heterogener katalytischer Reaktionen werden bei zunehmender Wasseraufnahme der Partikeln wegen der gleichzeitig abnehmenden Katalysatorkonzentration abnehmen. Die Tropfenbildungsprozesse müssen also in erheblichem Maße die heterogenen Reaktionen in der Atmosphäre beeinflussen. Die Gas-Partikel/Tropfen Wechselwirkung (Abb. 5) wird von verschiedenen Teilprozessen beeinflusst, deren charakteristische Zeiten bis zur Einstellung des jeweiligen Gleichgewichtes sehr unterschiedlich sind. Im wesentlichen werden bei SO_2 -Gaskonzentrationen, wie sie in Rauchfahnen ($0,1$ bis 10^3 ppm) und der anthropogen beeinflussten Atmosphäre ($0,01 - 0,1$ ppm) vorkommen, die chemische Reaktionen mit charakteristischen Zeiten von $10^2 - 10^4$ s langsamer ablaufen, als die Diffusions- und Dissoziationsprozesse mit charakteristischen Zeiten von $10^{-4} - 10$ s. Dies ermöglicht die Untersuchung derartiger Reaktionen in quasi-statischen Reaktoren (Coulson et al., 1979).

Die experimentellen Untersuchungen zur (katalytischen) SO_2 -Oxidation an atmosphärischen Aerosolpartikeln und in Tropfen, welche diese Teilchen als Kondensationskeim enthalten, hatten zum Ziel

- die Reaktionsraten als Funktion der Partikeleigenschaften und der thermodynamischen Bedingungen zu messen
- die Ratengesetze für die SO_2 -Oxidation durch diese Partikel-/Tropfen-Systeme abzuleiten, um eine Vorhersage der Sulfat- und Schwefelsäurebildung mit atmosphärischen Modellen zu ermöglichen
- den gesamten maximal möglichen Gasumsatz (d. h. die Kapazität) der Aerosol-/Tropfen-Systeme für bestimmte thermodynamische Bedingungen zu ermitteln (dies bedeutet: $T = \text{const}$; $p = \text{const.}$, $i = \text{Luft, H}_2\text{O, ...}$; $p_{\text{SO}_2} \rightarrow \infty$)

Die Experimente wurden für die thermodynamischen Bedingungen der unteren Troposphäre bei Gaskonzentrationen, wie sie denen in Rauchfahnen und anthropogen beeinflussten Gebieten entsprechen, durchgeführt.

Die Tab. 10 gibt eine Übersicht über einzelne bearbeitete Teilvorhaben

Tab. 10: Übersicht über die bearbeiteten Teilvorhaben

Teilvorhaben	1981	1982	1983/84
1. Katalytische Reaktion von Stäuben bei hohen Feuchten a) auf Teilchen	<ul style="list-style-type: none"> - Aufarbeitung früherer Experimente - Aufbau Strömungsreaktor - Eisenstäube, nichtkatal. Stäube - Einfluß pH-Wert 	<ul style="list-style-type: none"> - KW-Staubkatalyse $\leq 97\%$ r.F. - Einfluß von solarer Strahlung 	<ul style="list-style-type: none"> - Versuche mit neuen Stäuben
b) in Tropfen		<ul style="list-style-type: none"> - Bau und Erprobung Rührzelle - Erprobung Sulfitmethode - Stäube in Tropfen (pH, katal. Konzentration) 	<ul style="list-style-type: none"> - KW-Reaktion in Flüssigwasser - Reaktionsabhängigkeit von Temperatur, pH., katalyt. Mischung, Konzentration
2. Katalytische Reaktionen atmosphärischer Stäube	<ul style="list-style-type: none"> - Versuch mit Al_2O_3 mit Rußen 	<ul style="list-style-type: none"> St. Helen Staub 	<ul style="list-style-type: none"> - Versuche mit atmosphärischem Staub - SiO_2/Basalt-Versuche
3. Reaktivierte Stäube in Schwaden		<ul style="list-style-type: none"> - Überlegungen Rückführung auf pH und m_w/m_o 	<ul style="list-style-type: none"> - Versuche im Strömungsreaktor
4. Theoretische Formulierung - Wertevergleich	<ul style="list-style-type: none"> - Sichtung Literatur - Ansätze Ratengleichung für Oberflächenreaktionen 	<ul style="list-style-type: none"> - Formulier. Ratengleichung Oberfläche - Ansatz Ratengl. Tropfen - Ansatz Ratengl. homogen - Wasseraufnahme katalytischer Partikel - Sulfatbildung durch Nukl. 	<ul style="list-style-type: none"> - Ratengleichung Tropfen - Ratengleichung homog. Reaktion - Wasseraufnahme der Partikel - Nukleationsprozesse - Budget-Abschätzungen (SO_4^{2-} durch versch. Reaktionen)
5. Teilchenanalyse	<ul style="list-style-type: none"> - chem. Staubanlyse - Einzelteilchenanalyse 	<ul style="list-style-type: none"> - Anreicherungsfaktoren Kohle - Staub - Elementverbindung als Fkt. der Partikelgröße - Datenbank: charakt. KW-Reingasaaerosol 	<ul style="list-style-type: none"> - Erweiterung der Daten über Kohlekraftwerksstäube

8. Chemische Reaktoren

8.1 Auswahlkriterien

Die experimentelle Bestimmung der katalytischen SO_2 -Oxidation auf Aerosolteilchen und in Tropfen erfordert die Erfüllung verschiedener Kriterien. Es ist zu beachten, daß die Reaktionsrate und die Produktmenge für eine Summe von unabhängigen Einzelpartikeln bestimmt werden müssen, d. h. eine gegenseitige Beeinflussung von Partikeln während der Reaktion sollte ausgeschlossen sein. Ferner sollten die heterogenen Reaktionen für Partikelkollektive untersucht werden, wie sie nach ihrer Größe, Form und Oberflächenbeschaffenheit auch in der Atmosphäre gefunden werden. Neben der Herstellung repräsentativer Größenverteilungen müssen auch die thermodynamischen Bedingungen denen der Atmosphäre entsprechen. Unter diesen Bedingungen ist es möglich, die Ergebnisse der Laboruntersuchungen auf die atmosphärischen Verhältnisse zu übertragen, da die reagierenden Oberflächen, die Partikelgrößen und der Wassergehalt der Aerosole direkt vergleichbar sind.

Die Abb. 17 zeigt die einzelnen Teilschritte bei der Durchführung der Laborexperimente und der Ableitung von Ratengesetzen. Den zentralen Teil der Experimente bilden die Untersuchungen der SO_2 -Oxidation in den verschiedenen chemischen Reaktoren.

Die Partikeln enthalten bei Temperaturen von 0 °C bis 40 °C zwischen 0 % bis 100 % relativer Feuchte unterschiedlich viel Wasser. Der Wassergehalt nimmt mit zunehmendem Anteil wasserlöslicher Verbindungen in den Partikeln zu (3.2.2.1, Abb. 10 b). Damit ändert sich auch die Partikelgröße. Bei zunehmender Größe nimmt die Sedimentationsgeschwindigkeit der Partikeln zu. Bei einer Untersuchung der Gasoxidation an luftgetragenen Partikeln entsteht so eine natürliche Grenze für die zu untersuchende Partikelgröße, da die Aufenthaltsdauer im Luftvolumen größer sein muß als die Reaktionsdauer. Weitere Randbedingungen ergeben sich aus der Form der allgemeinen Ratengleichung (26) bzw. der speziellen Formen für die SO_2 -Oxidation durch Metallkatalysatoren (z. B. (29), (30)) oder an Rußoberflächen ((24), (27)). Eine dieser Bedingungen lautet z. B., daß die zeitliche Änderung der Gaskonzentration durch die Oxidation an Oberflächen klein sein muß gegenüber der anfänglichen Konzentration, um die Ordnung der Reaktion hinsichtlich der SO_2 -Konzentration bestimmen zu können. Dies erfordert jeweils eine spezielle Auslegung der chemischen Reaktoren und verschiedene analytische Methoden, wie sie im folgenden erläutert werden.

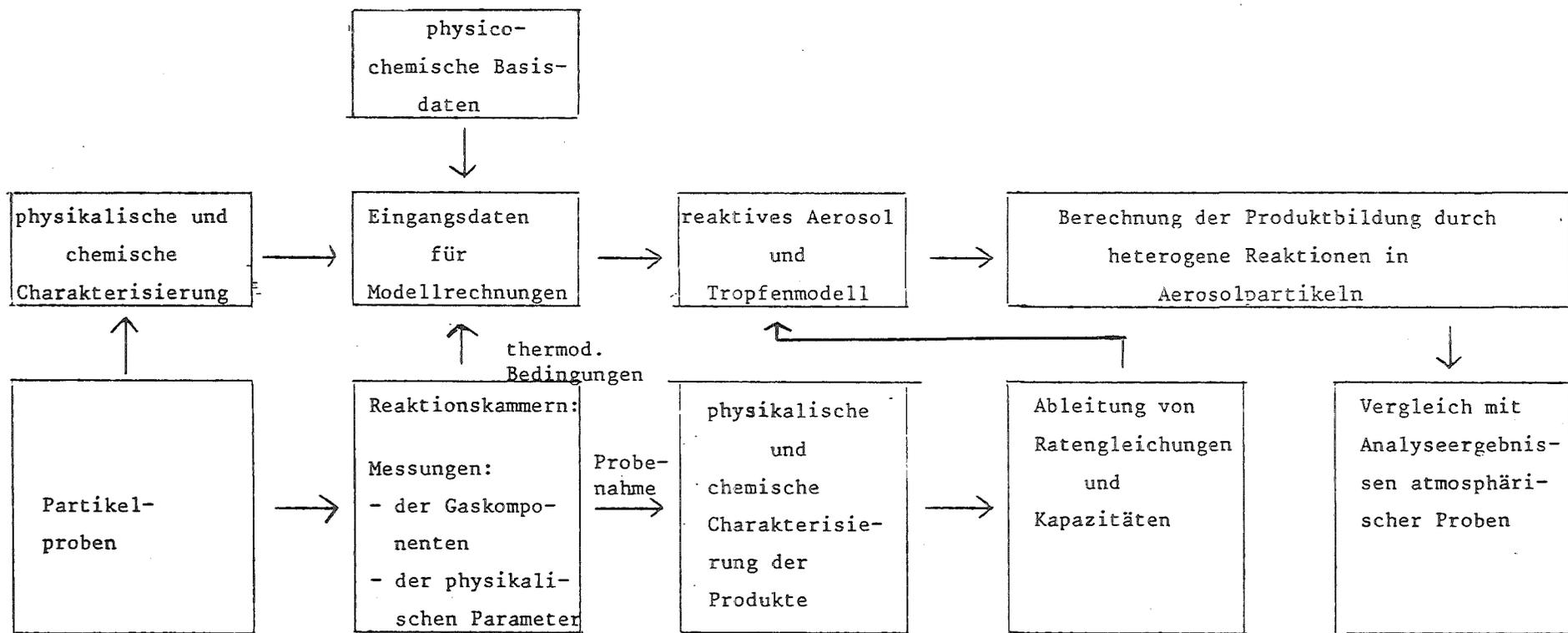


Abb. 17: Schematischer Ablauf der Versuchsdurchführung zur Untersuchung heterogener Gas-Partikel-Reaktionen, zur Ableitung von Ratengleichungen und Umsatzgrad sowie zum Vergleich mit atmosphärischen Messungen

Für die Untersuchungen der SO_2 -Oxidation an der Oberfläche von Aerosolpartikeln und in der wäßrigen Elektrolytlösung um einen unlöslichen Kern wurden verschiedene chemische Reaktoren ausgewählt.

Dies sind:

- eine thermostatisierte und evakuierbare Reaktionskammer von $4,5 \text{ m}^3$ Inhalt zur Untersuchung der Reaktionen an Partikeln (Smogkammer)
- ein Strömungsreaktor für Untersuchungen an Partikelschichten auf chemisch inerten Filtern
- eine Rührzelle für Untersuchungen der SO_2 -Oxidation durch die katalytisch wirksamen Elemente des löslichen Anteils m_s (15a) der Aerosole.

Die ersten beiden Reaktoren sind bereits bei Dlugi (1982) bzw. Haury et al. (1978) beschrieben.

8.2 Die Smogkammer

In der Smogkammer (Abb. 19) reagieren die Partikeln im luftgetragenen Zustand mit den entsprechenden Spurengasen. Die Partikeln werden zu diesem Zweck aus einem Fließbett im Gasstrom zerstäubt und im Trägergas in die Reaktionskammer transportiert. Getrennt davon wird SO_2 und H_2O -Dampf dosiert. Zu bestimmten Versuchszeiten werden Proben entnommen und die Oxidationsprodukte analysiert. Die zeitliche Änderung der Gaskonzentration und der partikelgebundenen Verbindungen ergeben die Reaktionsraten, den gesamten Gasumsatz (Kapazität C) und die Massenbilanz der Schwefelkomponenten. Die zusätzlichen Messungen, wie z. B. H_2O -Adsorption, Elementanalysen, Einzelpartikelanalysen usw., dienen der Ableitung von Ratengesetzen der katalytischen SO_2 -Oxidation an wasserhaltigen Aerosolpartikeln bis etwa 98 % relativer Feuchte.

Für den Feuchtebereich bis r.F. $\leq 98 \%$ nehmen die zu untersuchenden Partikel (Tab. 17) etwas Wasser auf ($m_w/m_o \lesssim 1 - 2$). Die synthetischen Aerosole besitzen einen maximalen Flüssigwassergehalt von $m_w/m_o \leq 15$ (Abb. 10).

Dies bedeutet bei einer Materialdichte des trockenen Partikels von $\rho \approx 2 \text{ g cm}^{-3}$ ein Verhältnis von Tropfenradius zu Trockenradius $r_r/r_o \approx 3,1$.

Die Untersuchungen des physikalischen Aerosolverhaltens zeigen, daß Partikelverteilungen mit mittleren Anzahlradien $\bar{r} > 1 \text{ } \mu\text{m}$ bei Materialdichten $\rho = 2 \text{ g cm}^{-3}$ bzw. $\bar{r} > 0,8 \text{ } \mu\text{m}$ bei $\rho = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$ sich im Bereich von Radien $r > 1 \text{ } \mu\text{m}$ während der notwendigen Experimentierzeit von ca. 6 Stunden schon stark verändern (Dlugi, 1982). Diese größeren Teilchen lassen sich nicht über die erforderliche Reaktionszeit hinweg im Reaktionsvolumen stabilisieren. Die Abb. 18 zeigt den Vergleich verschiedener charakteristischer Zeiten (Freiberg und Schwartz, 1981) für die einzelnen Prozesse, die bei einer heterogenen SO_2 -Oxidation von Bedeutung sind (3.2.2.3, Abb. 5-6; Tab. 3). Es ist deutlich, daß chemische Reaktionen mit $\bar{\tau}_5 > 10^2 \text{ sec}$ (siehe Tab. 3) sich in der Photosmogkammer untersuchen lassen, wenn die Partikeln kleiner als ca. $1,5 \text{ } \mu\text{m}$ Radius sind. Dieser theoretische Wert wurde auch experimentell bestätigt (Dlugi, 1982). In der Reaktionskammer (Abb. 19) wird eine Modellatmosphäre hergestellt, in der unter kontrollierten Bedingungen eine chemische Reaktion abläuft. Damit entspricht der Reaktor z. B. einem Volumenelement V einer Rauchfahne mit der Randbedingung $dV/dt = 0$.

Die Beschichtung der Innenwand der Kammer mit Penton behindert die Adsorption und Reaktion von SO_2 mit der Metallinnenwand (Jordan, 1973). Der Meßgasverbrauch durch die SO_2 - und Aerosolmeßgeräte beträgt maximal 20 l/h und verringert sich bei diskontinuierlichem Betrieb auf ca. 2 l/h . Somit sind die Meßgasverluste bis zu Versuchszeiten von etwa $5 - 8 \text{ h}$ gering. Die stärkere Einschränkung ist in den Aerosolverlusten durch Ablagerung an den Reaktorwänden zu sehen. Da die Teilchen auch an der Reaktorwand weiterhin mit SO_2 reagieren, wird die SO_2 -Konzentration selbst nur wenig von diesen physikalischen Aerosolprozessen beeinflusst. Die Kinetik hinsichtlich der Gaskonzentration ist wenig vom Aerosolverhalten abhängig. Hingegen wird die Kinetik hinsichtlich der Produktbildung (SO_4^{2-} , H_2SO_4) vom Aerosolverhalten abhängen, besonders dann, wenn die Partikeln verschiedener Größe unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten besitzen.

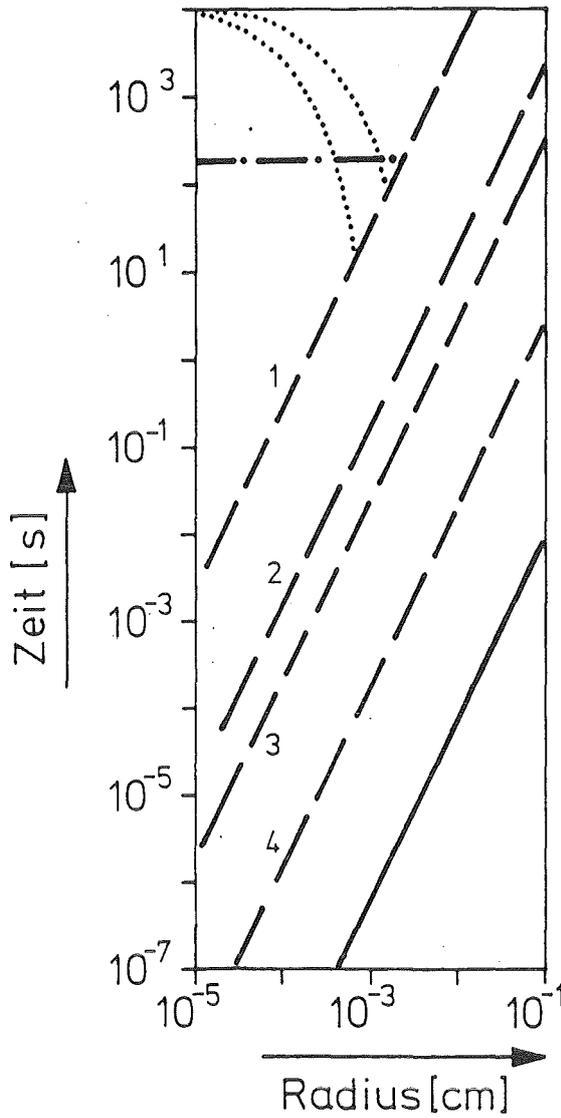


Abb. 18: Charakteristische Zeiten (3.2.2.3) für die Untersuchung der heterogenen SO_2 -Oxidation in der $4,5 \text{ m}^3$ Smogkammer.

—: τ_1 ; -·-: $\tau_2 + 3$; -·-·-: $\tau_5 \text{ min}$; : $\tau_{\text{sed.ex.}}$

für $\rho = 1-2,6 \text{ g cm}^{-3}$.

($\tau_{\text{sed.ex.}}$ = charakteristische Zeit der Sedimentation = Zeit, bis die vorhandene Aerosoloberfläche sich um 10 % geändert hat)

1) $\text{pH} = 7$, $1000 \text{ ppm } \overline{\text{SO}_2\text{-gas}}$; 2) $\text{pH} = 5$, 1000 ppm ;

3) $\text{pH} = 7,1 \text{ ppm}$; 4) $\text{pH} = 5$, 1 ppm

a) τ_{sed} (min) für $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$; b) τ_{sed} (max), $\rho = 2,6 \text{ g cm}^{-3}$

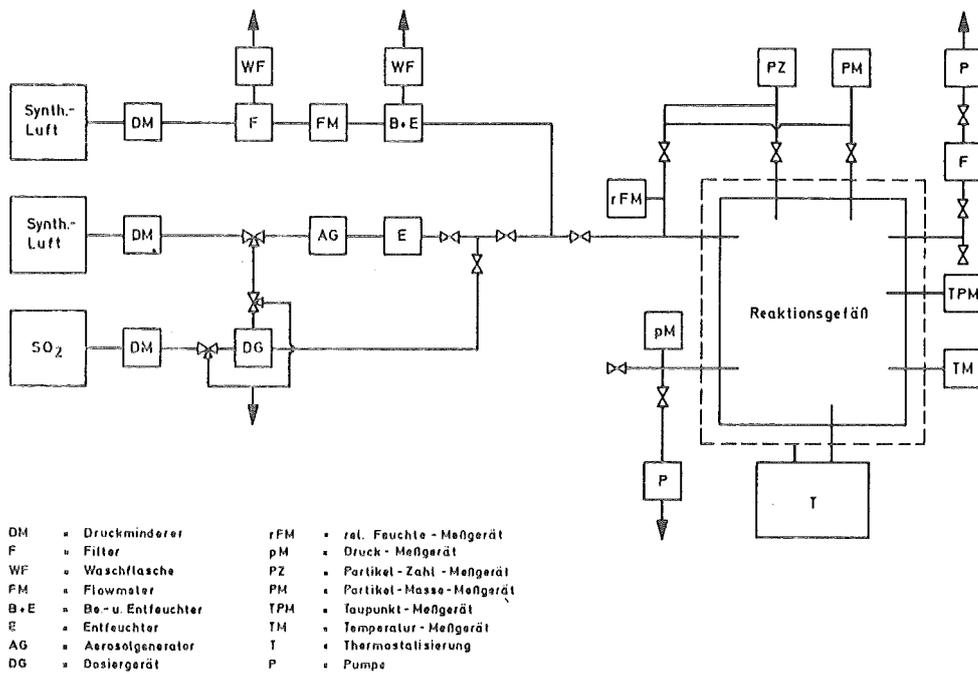


Abb. 19: Schematische Darstellung der Smogkammer

Über den Betrieb des Reaktors wurde schon an anderer Stelle (Dlugi, 1982) berichtet. Hier soll nur nochmals das Schema der Versuchsdurchführung angegeben werden (Abb. 20). Aus diesem geht hervor, daß ein Versuch bei Reaktionszeiten bis zu 6 Stunden etwa 10 Stunden dauert.

Das Schema des Versuchsablaufes in Abb. 20 zeigt die einzelnen Arbeitsschritte. Demnach muß für einen einzelnen Meßpunkt (z. B. Masse Sulfat pro Masse Aerosol nach Zeit t_i) jeweils ein Versuch (Gesamtdauer ca. 5 - 10 h) durchgeführt werden. Eine mehrmalige Probenentnahme zu verschiedenen Versuchszeiten t_i ist nicht empfehlenswert, da durch die Verdünnung die Kinetik beeinflußt wird (Dlugi, 1982).

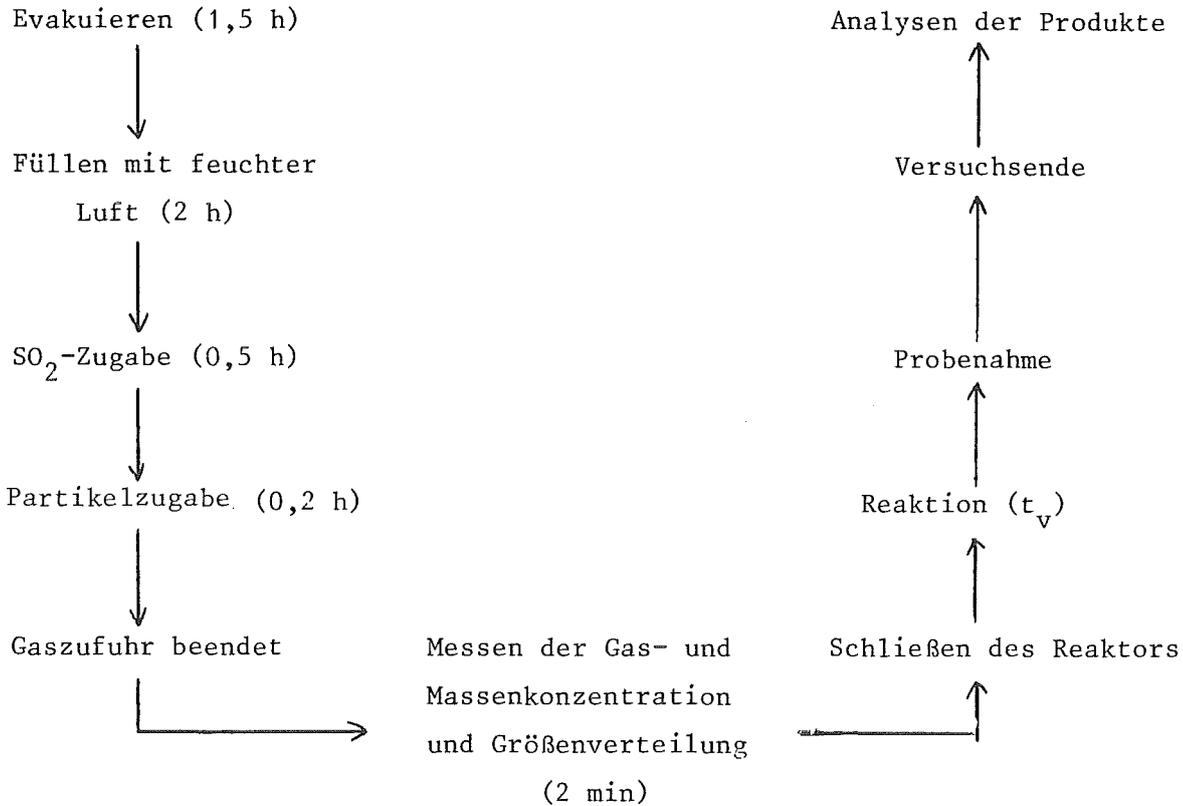


Abb. 20: Schematischer Versuchsablauf in der Reaktionskammer (Smogkammer)

Der Vorteil der Versuchsdurchführung in diesem Reaktor ist darin zu sehen, daß die Teilchen im luftgetragenen Zustand ohne gegenseitige Wechselwirkung und unter Beachtung der Kriterien gemäß (19a - c) mit SO_2 reagieren können. Die Versuchsdurchführung zur Bestimmung der korrekten Partikel- und Probenmassen und der Versuchszeit t_i , aus denen die Reaktionsrate und Reaktionskapazität ermittelt werden, verlangt eine genaue zeitlich aufgelöste Bestimmung von physikalischen Aerosolpartikeleigenschaften. Die Versuche sind in diesem Reaktor aus meßtechnischen Gründen und wegen der Stabilität von Aerosolpartikeln in der Gasphase bei wachsendem Radius auf relative Feuchten von $r.F. \leq 98\%$ beschränkt worden. Deshalb wurde zusätzlich ein Strömungsreaktor entwickelt, bei dem die verfügbare Probenmasse nach einer bestimmten Versuchszeit von den physikalischen Partikeleigenschaften unabhängig ist und bei dem Versuche bis ca. 99,7 % relativer Feuchte möglich sind.

8.3 Der Strömungsreaktor (Festbettreaktor)

Bei diesem chemischen Reaktor werden sechs gegenüber SO_2 inerten Filter bekannter Masse (Teflon bzw. Teflon-Polyethelen) mit einer dünnen Partikelschicht belegt und nach dem erneuten Wiegen zusammen in einer Halterung eines Reaktionsrohres aus Glas eingelegt. Das SO_2 -haltige befeuchtete Gas strömt durch die sechs Filter hindurch ($v \leq 5 \text{ cm s}^{-1}$) und reagiert dabei mit den Partikeln. Nach der Reaktionszeit t_i stehen sechs Filter für die jeweiligen Analysen zur Verfügung. Durch die geringe Strömungsgeschwindigkeit ist der Massenübergangskoeffizient h_D gemäß (16) nur um 5 % gegenüber dem Fall $v = 0$ erhöht und die SO_2 -Oxidation wird für die einzelnen Partikeln nur von der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion (Schritt 5 in Abb. 6) bestimmt. Die Abb. 21 zeigt, auf welche Weise die Versuche ablaufen:

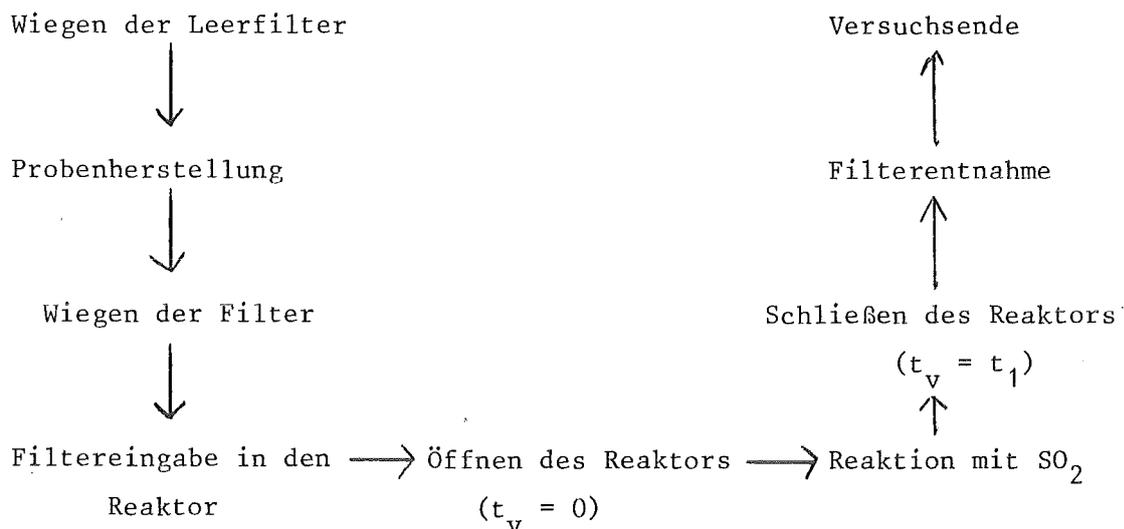


Abb. 21: Der schematische Versuchsablauf im Strömungsreaktor

Nach einer gut definierten Versuchszeit t_i stehen insgesamt sechs Proben mit einer konstanten (vorher bekannten) Partikelmasse m_0 ($t = 0$) für die Analysen zur Verfügung. Die Versuchszeit t_i selbst ist nur wenig größer als die Gesamtzeit zur Durchführung eines Versuches einschließlich der Vorarbeiten. Die Strömungsgeschwindigkeit kann leicht klein ($\leq 5 \text{ cm s}^{-1}$) gehalten werden. Liegt die Massenbelegung unter dem Wert von $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$,

so sind bei Berücksichtigung der Meßfehler nur negative Abweichungen von $-(5 - 11) \%$ bei der Berechnung der Reaktionsraten und $-(8 - 14) \%$ bei der Berechnung der Reaktionskapazität für diesen Reaktor gegenüber der Smogkammer zu erwarten (Dlugi, 1982). Bei einer Filterfläche von ca. 4 cm^2 lassen sich mit diesem Strömungsreaktor noch Reaktionsproduktmengen von ca. 1% der Probenmasse mit Fehlern $< 10 \%$ bestimmen. Die Partikelgrößenverteilung und andere Partikeleigenschaften können, wie beim Betrieb der Smogkammer bei der Probenherstellung mit Hilfe von Partikelmeßgeräten (oder einem Elektronenmikroskop an Partikelp Proben) bzw. mit anderen Verfahren durch separate Probenahme ermittelt werden, um die Ergebnisse der Laborversuche direkt auf die Atmosphäre übertragen zu können.

8.4 Die Rührzelle

Die Untersuchungen in der Smogkammer sind auf den Bereich relativer Feuchten bis ca. 98% beschränkt. Für den Bereich bis ca. $99,7 \%$ wurde der Strömungsreaktor konstruiert, so daß Partikel-Gasreaktionen für $m_w/m_o < 15$ untersucht werden können. Mit weiter steigender relativer Feuchte nehmen die Partikeln zunehmend Wasser auf. Der Flüssigwassergehalt der Partikeln beträgt dann $m_w/m_o > 10$. In diesem Fall läuft die SO_2 -Oxidation in der wäßrigen Lösung um den wasserunlöslichen Partikelkern ab. Für die Untersuchung der katalytischen SO_2 -Oxidation in der wäßrigen Lösung durch gelöste Metalle (z. B. Mn(II) , Fe(III)) (Abb. 5) wurde eine Rührzelle verwendet, aus der ebenfalls zur Produktanalyse Proben entnommen werden (Abb. 22).

Der Reaktor wurde entweder statisch(ohne Probenentnahme) oder quasistatisch (mit Reaktandenzufuhr und -entnahme) betrieben. Die detaillierte Theorie findet sich z. B. bei Denbigh (1965) oder Coulson et al. (1979). Die Umwandlung von S(IV) ergibt sich für das Reaktorvolumen v_R gemäß

$$\frac{d}{dt} \bar{S}(\text{IV}) = \left(\frac{u}{v_R}\right) (\bar{S}(\text{IV})_0 - \bar{S}(\text{IV})) - R \quad (43)$$

mit u = Flußrate der Reaktionslösung (1 s^{-1}), $\bar{S}(\text{IV})_0$, $\bar{S}(\text{IV})_s = \text{S(IV)}$ - Konzentration am Reaktoreingang (S) oder Ausgang (0); R = Ratengesetz gemäß (26).

Der Reaktor besteht aus einem Pyrex-Glas-Behälter mit Mantel. Der Deckel wurde aus Teflon gefertigt. Die Durchführungen sind zum Reaktionsraum hin mit Teflon abgedichtet. Es sind parallele Messungen von pH- und Leitfähigkeit und Temperatur möglich. Die Zuleitung und Entnahme von Gasen und Lösungen erfolgt über Glasrohre und außerhalb des Reaktors über Teflonrohre, die bei Gasen mit einer Fritte versehen sind. Die Durchmischung der Reaktanden im Reaktor mit einem Magnetrührer ergibt Durchmischungszeiten von weniger als 15 sec.

Es wurde bidestilliertes Wasser oder zusätzlich über Ionenaustauscher gereinigtes, kohlenwasserstofffreies Wasser für die Reagenzherstellung und die Reaktionslösungen verwendet. Sowohl CO₂-freies Wasser (sieden unter He oder Ar-Atmosphäre), als auch CO₂-haltiges Wasser wurde für die Versuche verwendet. Die O₂-Konzentration im Reaktor wurde mit gereinigter synthetischer Luft eingestellt und mittels einer O₂-selektiven Elektrode gemessen.

Zwei verschiedene Methoden wurden zur Herstellung von Sulfitlösungen angewandt. Zum einen wurde gereinigtes SO₂-haltiges Gas (SO₂ + Ar) durch gereinigtes Wasser geleitet, zum anderen wurden Na₂SO₃- oder Na₂S₂O₅-Lösungen zur Herstellung von Sulfitlösungen benutzt. Der pH-Wert der Reaktionslösungen wurde mit 1 N oder 0.1 NH₂SO₄, HCl oder NaOH eingestellt.

Der Versuchsablauf gestaltete sich folgendermaßen: Im Fall des Betriebs als statischer Reaktor werden zum Nachweis von S(IV) bzw. S(VI) einige Proben von 3 - 5 ml entnommen. Dann ist $u/v_R \ll 1$ und $\overline{S(IV)}_0 - \overline{S(IV)} = 0$. Die Auswertung erfolgt also gemäß (26). Als Variable treten z. B. $\overline{O_2}$, $\overline{Mn(II)}$, $\overline{Fe(II)}$, $\overline{Fe(III)}$, $\overline{S(IV)}$, $\overline{S(VI)}$ auf.

Es wurde eine S(IV)-haltige Lösung hergestellt, in den Reaktor gegeben und von Argon durchströmt, während über den Thermostaten die Temperatur eingestellt wurde. Dann wurde gereinigte synthetische Luft durch die Lösung geleitet, bis eine stationäre O₂-Konzentration eingestellt war. Aus dieser Lösung wurde die 1. Probe entnommen und $\overline{S(IV)}$ (t = 0) mit der West-Gaeke-Methode bestimmt. Die Zugabe von katalytisch wirksamen Ionen bzw. des wasserlöslichen Anteils von Stäuben erfolgte über den Eingang S. Die Reaktion wurde über die Änderung des pH-Wertes

(und der Leitfähigkeit Λ) oder durch die Abnahme der S(IV)-Konzentration, teilweise auch der Entstehung von S(VI), verfolgt. Somit sind folgende Größen für die Versuche bekannt:

\bar{O}_2 (t); $\bar{S(IV)}$ (t); teilweise $\bar{S(VI)}$ (t); $\bar{\text{Katalysatoren}}$ (t = 0); pH (t); Λ (t); T (t)

Die Parallelmessung der S(IV)-Abnahme und der H^+ -Produktion zeigt, daß, solange die S(IV)-Anfangskonzentration kleiner ist als der Sättigungswert, die S(IV)-Abnahme durch die Schwefelsäureproduktion (gemessen wird pH oder Λ) berechnet werden kann (siehe Abschnitt 10.5). Liegt die S(IV)-Konzentration im Bereich der Sättigung, so kann gemäß (10) und (11) sowie Tab. 2 bei der Produktion von H^+ -Ionen SO_2 aus der Lösung in den Gasraum entweichen. Dies wird als S(IV) Abnahme gemessen, wenn nur die S(IV)-Konzentration verfolgt wird. Tatsächlich zeigen die Messungen bei hohen Gaskonzentrationen und niedrigem pH, daß bei pH-Absenkung etwas SO_2 entweicht. Aus diesen Gründen wurde bei allen Messungen der pH-Wert bestimmt, um auf diese Weise die tatsächliche Schwefelsäureproduktion zu verfolgen.

Im Fall des Betriebs der Rührzelle als quasistatischer Reaktor wird zusätzlich noch der Fluß der Reaktanden u gemessen.

Die Abb. 22 gibt die Arbeitsschritte wieder.

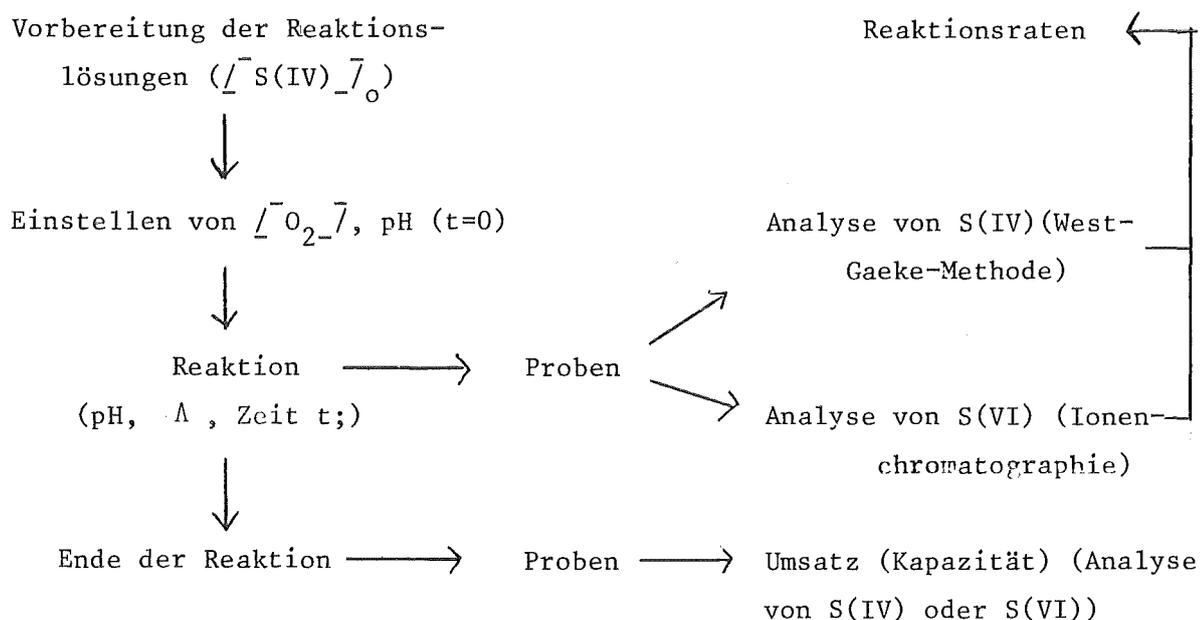


Abb. 22: Versuchsablauf bei Untersuchungen zur SO_2 -Oxidation in der Rührzelle

8.5 Zusammenfassung

Die drei Reaktoren erlauben - zusammen mit der verfügbaren Analytik (Tab. 12) - Experimente für einen Flüssigwassergehalt der Partikeln von $0,05 \leq m_w/m_o \leq 10^4$ bzw. eine Katalysatorkonzentration $10^{-7} \leq /Mn^{2+} / \leq 10 \text{ M l}^{-1}$ bzw. $10^{-7} \leq /Fe^{3+} / \leq 10 \text{ M l}^{-1}$ durchzuführen. Die Versuchsbedingungen entsprechen denen, die in Rauchfahnen und der belasteten Atmosphäre für Partikeln, Nebel- und Wolkentropfen gelten ($0.5 \leq /SO_2/ \leq 800 \text{ mg m}^{-3}$). Die Kriterien und Betriebsbedingungen sind in Tab. 11 zusammengefaßt

Tab. 11: Kriterien und Betriebsbedingungen der verschiedenen chemischen Reaktoren

Versuchsbedingungen	Chem. Reaktor
$0 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 40 \text{ }^\circ\text{C}$ $0 \leq \text{rel. Feuchte} \leq 98 \text{ \%}$, d.h. $0,05 \leq m_w/m_o < 2$ Änderung der Gaskonzentration während des Versuches: $\Delta \overline{SO_2} < 5 \text{ \%}$ Gaskonzentration: $0,1 \leq \overline{SO_2} \leq 5 \text{ mg m}^{-3}$ Partikelkonzentration: $7 - 300 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ Zeitauflösung: 1. Probe nach 20 min maximale Partikelradien: $r_{\text{max}} < 1,5 \text{ } \mu\text{m}$ maximale Experimentierzeit: $\tau_E < 8 \text{ h}$	Smogkammer (ASA): Untersuchung der SO_2 -Oxidation an luftgetragenen Partikeln
$0 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 80 \text{ }^\circ\text{C}$; $0 \text{ \%} \leq \text{rel. Feuchte} \leq 99,7\%$, d.h. $0,05 \leq m_w/m_o \leq 8$; $\Delta \overline{SO_2}$ beliebig; Gaskonzentration: $0,05 \leq \overline{SO_2} \leq 80 \text{ mg m}^{-3}$ Partikelkonzentration: $< 0,15 \text{ mg cm}^{-2}$ $r_{\text{max}} < 100 \text{ } \mu\text{m}$, $\tau_E = \infty$	Festbettreaktor: dünne Partikelschicht auf chemisch inerten Filtern reagiert mit SO_2 im Gasstrom
$0 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 70 \text{ }^\circ\text{C}$; $\overline{S(IV)} \leq 10^{-1} \text{ M l}^{-1}$ Ionenkonzentration entspricht $10 \leq m_w/m_o \leq 10^4$ Zeitauflösung: 1. Probe nach 1 min $\tau_E < 10 \text{ h}$	Rührzelle: katalytische Oxidation in wäßriger Lösung durch den wasserlöslichen Anteil der Aerosolpartikeln

9 Analytische Techniken

Die generelle Struktur der Versuchsdurchführung erfordert die analytische Bestimmung der Reaktionspartner in der Gas- und der Partikelphase vor und während der Reaktion (Abb. 17). Über die verschiedenen Techniken wurde von Dlugi (1982) schon ausführlich berichtet (Tab. 12)

Tab. 12: Die verwendeten analytischen Methoden zur Bestimmung von Reaktionsraten, Kapazität, Massenbilanz, Katalysatorkonzentrationen und zur Ableitung von Ratengesetzen

Meßgröße	Methode	Ergebnis
Gaskonzentration SO_4^{2-} , S (VI) S (IV) H_2SO_4 , H_2SO_3	Konzentrationsmessung Isotopenverdünnungsanalyse Photometrie, Ionenchromatogr. Photometrie (West-Gaeke Meth.) Gaschromatographie	Massenbilanz der S-Verb., $\frac{d}{dt} \int \text{SO}_4^{2-}$; $\frac{d}{dt} \int \text{SO}_2$; Kapazität C
Elementkonzentration Wassergehalt	Neutronenaktivierung; Plasmaemissionsspektroskopie Wasserdampfadsorption (aus Mikrowaagenmessungen)	wasserlös., unlösl. Massenanteil ($m_{\text{Si}}/m_{\text{O}}$; $m_{\text{u}}/m_{\text{O}}$); Wasseradsorption ($m_{\text{w}}/m_{\text{O}}$); Katalysatorkon- zentration
Materialdichte Partikelgrößen-	Pyknometer Elektronenmikroskopie; Impaktor	physikalische Aerosoleigenschaften
Elementverteilung, Ionen (SO_4^{2-} ; NO_3^-)	energiedispersive Analyse + Mikrosonde + Elektronen- mikroskopie; mikrochemische Reaktionen	Vergleich Proben - Einzel- partikeln
Oberflächenverbin- dungen	Photoelektronenspektroskopie	qualitative Tiefenprofile von Oberflächenverbindungen

Demnach müssen Ionenbilanzen für den löslichen Anteil der Aerosole bestimmt werden. Da die katalytischen Reaktionen vom Oxidationszustand der Metallionen abhängen, wurde aus den Elementkonzentrationen des wasserlöslichen Anteils auf Grund der Löslichkeiten und Gleichgewichte von Fe, Mn, Cu-, Al-, Ca- und Mg-Ionen als Funktion des pH-Wertes gemäß der Methode von Stumm und Morgan (1979) bei Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten näherungsweise die Fe (II), Fe (III) und Mn (II)-Konzentration (sowie die von Al(III), Ca (II), Mg (II)) berechnet. Allerdings sind die Unsicherheiten bei verschiedenen Industriestäuben so groß, daß die jeweiligen Katalysatorkonzentrationen nur auf den Faktor $\pm 2 - 3$ geschätzt werden können. Trotzdem zeigt sich, daß eine - zumindestens qualitative - Interpretation der gemessenen Reaktionsraten und Kapazitäten im Sinne der SO₂-Oxidation z. B. durch Fe-Ionen möglich ist.

10. Experimentelle Ergebnisse

10.1 Einleitung

Die experimentellen Resultate der Reaktionen an Partikeln bis zu relativen Feuchten von ca. 98 % sind schon an anderer Stelle ausführlicher beschrieben (Dlugi, 1982, Dlugi, 1983) und sollen deshalb hier nur zusammenfassend dargestellt werden. Ebenso wurden an dieser Stelle die analytischen Methoden und ein Teilergebnisse diskutiert. Die Ergebnisse der Versuche für Partikeln in Tropfen ($m_w/m_o > 10$) mit der Rührzelle werden ausführlicher dargestellt. Das Hauptgewicht wurde bei den experimentellen Arbeiten auf die Untersuchung der SO_2 -Oxidation an Stäuben aus der Kohle- und Ölverbrennung (Tab. 13-15) und in Tropfen, die diese Stäube enthalten, gelegt. Begleitend dazu wurden Reaktionen an synthetischen Partikeln und mineralischen Stäuben untersucht. Die analytischen Methoden dienten der Charakterisierung der untersuchten Aerosolpartikelproben und von Einzelpartikeln vor Beginn der Versuche ($t = 0$) und während bzw. nach der Reaktion mit SO_2 ($t_i > 0$).

Wie die Vergleiche von Smogkammer und Strömungsreaktor gezeigt haben (8.3, Dlugi, 1982), sind die Reaktionsraten und der Gesamtumsatz (hier bezogen auf die Aerosolmasse) bzw. die Kapazität aus beiden Untersuchungsmethoden vergleichbar. Bei der Reaktion von SO_2 in feuchter Luft mit reaktiven Stäuben, wird primär Schwefelsäure, sekundär Sulfat gebildet. Es findet größtenteils eine Chemisorption des SO_2 statt; nur bei basischen Stäuben wurden bis zu 35 % des insgesamt in geringerem Maße gebildeten Sulfates als Sulfit bestimmt.

10.2 Einige Eigenschaften der untersuchten Stäube

Die Elementzusammensetzung für einen Teil der bei den Laborversuchen verwendeten Aerosolsysteme sind in Tab. 12-15 aufgeführt. Die Elementzusammensetzung wurde von R. Härtel (1981) und E. Mainka (1981) nach den bei Dlugi (1982) beschriebenen Verfahren bestimmt. 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 im Prozentbereich auf.

Man erkennt, daß die zu KIII₁ gehörige Kohle einen wesentlich geringeren Massenanteil an Übergangselementen besitzt als die Kohlekraftwerksstäube. 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 den Stäuben, die vor den Filtern, aus den Elektrofiltern und im Reingas hinter dem Elektrofilter gesammelt wurden. In Tab. 14 (KII) ist gezeigt, daß einige Elemente nicht gleichmäßig über die Partikelgrößenklassen verteilt sind. Die Proben sind mit einem Casella-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 Partikeln angereichert. Für Ti liegt ein Maximum für $0.9 \leq D_a \leq 2,2 \mu\text{m}$ vor. Die Ergebnisse stimmen qualitativ mit Analysenergebnissen von direkt in einem Kohlekraftwerk (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 aus der Smogkammer und einer während der Sammelzeit der Gesamtprobe K II im Kraftwerk hergestellten Impaktorprobe gibt jedoch jeweils in den betrachteten Größenklassenbereichen nur Differenzen von $\pm 7 - 12 \%$ in der Elementverteilung als Funktion der Teilchengröße. In den Kohlekraftwerks- und Zementstäuben sind die Elemente Na, K, Mn und Fe meistens in vergleichbaren Konzentrationen vorhanden. Bis auf Fe sind diese Elemente bei Kohlekraftwerksstäuben vorwiegend auf den Teilchenoberflächen angereichert, während sie bei Zementstäuben mehr gleichverteilt über die Partikelvolumina vorliegen (Dlugi, 1982). Der Ba-Anteil der Kohlekraftwerksstäube beträgt 800 - 3000 ppm, der Kohlenstoffgehalt (als C_{gesamt}) ca. 3 - 6 % (Mainka, 1981).

Der Wasser- und säurelösliche Anteil einiger Kohlekraftwerksstäube und Zemente wurde an Suspensionen von 1 g Staub in 30 ml $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ ermittelt. Die Suspension wurde 5 Minuten bis 1 Stunde lang gerührt, dann filtriert und der Lösungsanteil eingedampft. Die Rückstände sind mit Hilfe der NAA analysiert worden. Obwohl die Methode wegen des Ausfallens von Hydroxiden Fehler beinhaltet, ändert dies nichts an der grundsätzlichen 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 (Tab. 15).

Tabelle 13: Elementgehalt der verschiedenen bei den Versuchen verwendeten Aerosolmaterialien (Lücke = nicht gemessen;
 (K (2), K I - K IV, K VI - K VIII nach dem E-Filter (Reingas); " - " = nicht nachweisbar)
 K V = aus dem E-Filter; K X vor dem E-Filter)

<u>Kohlekraftwerks- stäube (K)</u>	Na °/∞∞	K %	Mg %	Ca %	Al %	Ti °/∞∞	V ppm	Cr ppm	Mn °/∞∞	Fe %	Ni ppm	Zn °/∞∞	Si %	O %	Cl °/∞∞
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	(12)	(43)	1,9
K II (pH = 6,0)	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 (pH = 5,1)	11,1	3,6	1,1	2,3	13,6	8,8	790	560	0,15	5,7	460	8,1			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
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			0,5
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			1,4
K VI (pH = 6,94)	10,2	4,1	1,4	2,2	14,6	9,4	890	745	0,58	5,8	530	14,2	14,2	39	3,2
K VII (pH = 6,35)	8,1	4,5	1,3	2,1	13,2	8,6	760	683	0,83	5,2	470	6,7	13,9		2,1
K VIII (pH = 7,9)	12,7	3,4	1,2	2,6	13,6	7,2	1200	642	0,57	3,87	300	4,0	15,8	45	4,3
K IX (pH = 8,8)	8,8	2,8	0,69	2,4	12,0	7,3	1040	500	0,51	3,45	350	3,3	12,4		0,3
K X (pH = 11,2)	7,9	2,6	1,9	3,7	13,7	6,1	350	312	1,2	7,59	300		10,2		0,3
<u>Zement (Feinfraktion)</u>															
PZ 35 (Z)	0,87	0,22	1,2	37,3	1,9	1,1	35	44	0,62	1,8	300	2,8		35,3	0,01
PZ 45	0,81	0,99	1,1	42,1	2,3	1,6	41	41	0,65	1,9	500	2,5		35,8	0,01
<u>Ruß (synthetisch)</u>	°/∞∞	°/∞∞	°/∞∞	°/∞∞	°/∞∞	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm		ppm			%
Vulcan XC-72 (SI)	0,77	0,05	0,3	0,4	0,3	50	2	1	0,5	50	-	0,5	-		2,3
Sterling MT (SII)	0,1	0,05	0,05	0,2	0,03	10	0,01	0,4	1	35	-	0,5	-		0,035
Elftex 5	0,05	0,05	0,1	0,4	-	10	1	0,3	0,5	50	-	0,5	-		0,28
<u>Vulkanstaub</u> (St. Helens) (SH 2, (pH = 8,6))	2,31	0,66	1,13	4,1	9,2	5,8	94	24	0,77	5,1	300	128	23		0,4

Tabelle 14: 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)

Tab. 15: Der Bereich des wasser- und säurelöslichen (H_2SO_4 , pH = 2) Massenanteils einzelner Elemente und Verbindungen in den Kohlekraftwerksstäuben aus Tab. 7 vor der Reaktion mit SO_2 (filtriert nach 5 min bzw. 1 h Standzeit einer Suspension; Analysemethoden: NAA, RFA, IVA, GC)

Element	Massenanteil %	davon wasserlöslich (%) (pH=7;1 h)	davon säurelöslich (%) (pH=2;1 h)	davon säurelöslich (%) (pH=2; 5 min)
Al	7 - 19	2 - 10	6 - 10	6 - 19
Ca	2 - 5	5 - 8	3 - 11	8 - 17
Mg	1 - 4	2 - 10	4 - 11	11 - 29
Ba	800 - 3000 ppm	0.1	1 - 3	14 - 29
Fe	2 - 8	7 - 13	1 - 25	12 - 56
Mn	0.01 - 0.7	8 - 11	7 - 80	12 - 95
Ni	0.01 - 0.1	8 - 20	20 - 100	25 - 100
Zn	0.1 - 1.5	2 - 8	2 - 7	8 - 14
K	0.2 - 6	2 - 14	7 - 15	16 - 33
Na	0.5 - 2	2 - 20	4 - 11	8 - 20
Cl	0.005 - 0.3	0.1	0.5	0.5
SO_4^{2-} (IV A)	0.001 - 0.16	85 - 100		
S (IV A)	0.0003 - 0.06	85 - 100		
H_2SO_4 (GC)	0.001 - 0.005	100		
H_2SO_3 (GC)		-		

Einige zusätzliche 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 ($pH \leq 7$) steigt mit sinkendem pH-Wert ($2 \leq pH \leq 7$) bis auf ca. 17 % (nach 5 min) und 10 % (nach 1 h) an, wobei das Löslichkeitsverhalten einzelner Elemente sehr unterschiedlich ist. Bei Kohlekraftwerksstäuben aus dem Reingas sind unterhalb $pH = 6$ bis zu 80 % Mn, bis zu 50 % Cr, aber nur 1 - 10 % Ti, Ni, V und Fe löslich. Dies deutet auf eine Anreicherung von

Mn und Cr auf den Partikeloberflächen hin. Für Si ergeben diese ersten Untersuchungen säurelösliche Massenanteile von ca. 3 - 11 %. 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 Ursachen für die verschiedenen Löslichkeiten bisher nichts ausgesagt werden. Hinsichtlich der Wasseraufnahme der Kohlekraftwerkstäube vor der Reaktion mit SO_2 ist zu sagen, daß der geringe Massenanteil wasserlöslicher Substanz (Tab. 15) ausreicht, um bei etwa 90 % relativer Feuchte einen Massenzuwachs von mindestens 3 - 10 % hervorzurufen (Hänel, 1976; Robinson und Stokes, 1959) wenn man als lösliche Anionen Cl^- und SO_4^{2-} und als Kationen Na^+ und K^+ annimmt (Tab. 15). Aus den Analyseergebnissen folgt auch, daß Chloride und Sulfate auf diesen Stäuben vor der Reaktion mit SO_2 vorhanden sind. Der wasserlösliche Massenanteil ist kleiner als die Minimalwerte, die Henry und Knapp (1980) für verschiedene Kohle- und Ölkraftwerke in den USA gefunden haben. Offensichtlich sind die Elemente Cl, K, Na und einige Metalle zumindestens teilweise in einer glasähnlichen Matrix ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) gebunden, wie das Löslichkeitsverhalten zeigt. Es sind jedoch jeweils größere Anteile an Al, Ca, Mg, Fe, K und Na vorhanden, um mit H_2SO_4 Sulfate zu bilden.

Von den bei einer SO_2 -Oxidation möglicherweise als Katalysator wirksamen Elementen sind z.B. Mn und Fe in größeren Massenanteilen löslich. Somit kann bei der Wasseraufnahme der Partikel (Abb. 10) eine Reaktion nicht nur an einer Partikeloberfläche, sondern auch in einer wäßrigen Hülle um den festen Partikelkern ablaufen.

Die Rußproben enthalten an anorganischen Bestandteilen ca. 0.5 - 1 % Ascherückstände. Berücksichtigt man die spezifischen Oberflächen (ca. $5 - 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und die Primärpartikelgrößen, 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 (Dlugi, 1982). Der Vergleich mit dem Bereich der Elementkonzentration für Kohlekraftwerke zeigt, daß die Werte aus Tab. 13 im Bereich der typischen Konzentrationswerte (Tab. 15) liegen.

Tab. 16: Spezifische Elementverteilung in Aerosolmaterialien von Immissionsmessungen mit Impaktoren

Element	Erd- kruste ^d	Deuselbach ^b (0,2µm ≤ D < 2µm)	Deuselbach ^b (2µm ≤ D < 20µm)	Deuselbach ^a (D > 0,2µm)	New York ^c (0,2 ≤ 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 und Härte1 (1977); b) Dlugi (1982) (Methode nach a)

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

Auch der Elementgehalt der Zemente (Tab. 13) entspricht etwa den mittleren Werten, während die synthetischen Ruße weniger Spurenstoffe enthalten, als es den Mittelwerten für Partikeln aus Ölkraftwerken entspricht. Alle als Katalysator für die SO_2 -Oxidation wirksamen Elemente treten auch in den Stäuben aus der Eisen- und Stahlindustrie und den Kraftwerken auf (Tab. 14).

Die Analyse der Proben aus Immissionsmessungen (Tab. 16) zeigt, daß Elemente, die hauptsächlich in Mineralien vertreten sind, wie z. B. Al, Ca und Si, grundsätzlich in den Aerosolproben mit Durchmessern größer $2 \mu\text{m}$ angereichert sind, während Br und Pb als typische Elemente für das Auftreten von Partikeln mit $D \geq 2 \mu\text{m}$ zu finden sind (Abb. 3). Die hohen Werte von Vanadium in Deuselbach ($D \geq 2 \mu\text{m}$) sind mit hohen Eisen und Titankonzentrationen korreliert, was auf einen größeren Anteil von Kohlekraftwerkstäuben in diesem Größenbereich hindeutet. Rußpartikeln wurden in diesen Proben nicht gefunden. Die REM-Analyse der Proben zeigt einen Anteil von 5 - 40 % an Teilchen aus der Kohleverbrennung im Größenbereich $D \geq 2 \mu\text{m}$. Auch der recht hohe Schwefelgehalt einiger Proben korreliert mit diesen Befunden (Dlugi, 1982).

Die Elemente Na und Cl treten - wie auch beim Seesalzaerosol - vorzugsweise im Bereich $D \geq 2 \mu\text{m}$ auf (Andre et al., 1981; Dlugi et al., 1981b). Bei der Probe aus Mainz (Tab. 16) sieht man den während der Sammelzeit am Immissionsort (Universität Mainz) fehlenden direkten Einfluß spezieller ortsansässiger Industrien (Zementwerke, Glasindustrie). Die Brom- und Bleiwerte entsprechen etwa den übrigen urbanen Daten, der Schwefelgehalt ist höher als bei anderen Partikelproben (will man jeweils die atmosphärischen Konzentrationen berechnen, so ist zu beachten, daß etwa ein typisches Massenverhältnis kleiner zu großer Partikeln von etwa 2 : 1 bis 5 : 1 angenommen werden muß) (Andre et al., 1981; Stevens et al., 1978). Die aus der Staubfahne des Vulkans St. Helens 240 km östlich am 20.05.1980 am Boden abgelagerten Stäube (Tab. 13; SH 2) entsprechen in ihrer Partikelform und chemischen Zusammensetzung den Partikeln, die Fruchter et al. (1980) an Orten mehr als 250 km entfernt vom Vulkan sammelten. Allerdings wurden nur Partikeln kleiner als $10 \mu\text{m}$ Durchmesser für die Probenanalyse (Tab. 13) verwendet. Die Proben enthalten nur glasartige mineralische Partikeln (ähnlich Glassplittern). In Übereinstimmung mit den eigenen Messungen erhöht sich der pH-Wert einer Partikel-Wasser-Suspension gegenüber dem pH-Wert des Wassers für alle Partikelproben (Fruchter et al., 1980). Der Sulfatgehalt der

Partikelprobe beträgt $0.024 \text{ mg } (\text{SO}_4^{2-}) \text{ g}^{-1}$ (Substanz), Schwefelsäure war nicht nachweisbar. Der Kohlenstoffgehalt beträgt 0.22 % (Mainka, 1981).

10.3 Untersuchungen der SO_2 -Oxidation an Partikeln

Die heterogenen Reaktionen lassen sich charakterisieren durch die Kapazität des Aerosolsystems und die Reaktionsraten, mit denen SO_2 (odere andere Gase) abgebaut wird. Aufgrund der früheren Ergebnisse (z. B. Haury et al. 1978; Cheng et al., 1971; Dlugi et al., 1981 a, b; Dlugi und Jordan, 1981; Dlugi, 1982; Runca-Köberich, 1979) läßt sich feststellen, daß ein "reaktives Volumen", bestehend aus einer wäßrigen Elektrolytlösung, auch unterhalb 100 % relativer Feuchte auf Partikeln existiert. Die Konzentration der Elektrolyten bestimmt die H^+ -Ionenkonzentration, die bei katalytischen und Oberflächenreaktionen die Kinetik und die Gaslöslichkeit kontrollieren. Die Oberflächeneigenschaften von mineralischen Stäuben, d. h. ihre Anzahl von "sauren" und "basischen" Zentren auf den Oberflächen, besitzen gleichfalls einen Einfluß auf die chemischen Oxidationsreaktionen (z. B. Dlugi, 1982). Es ist allgemein zu erwarten, daß bei katalytischen Reaktionen die Reaktionsraten mit steigender Katalysatorkonzentration einen Grenzwert anstreben (Abb. 13, 16). Ebenso sollte - bei Reaktionen an aktiven Oberflächenzentren (z. B. auf Rußen), die Reaktionsrate anfangs von der Zahl der reaktiven Zentren bestimmt sein. Für beide Reaktionsarten sind reaktionsbegrenzende Schritte zu erwarten (z. B. Szekeley et al., 1976; Klose, 1977; Laidler, 1950).

10.3.1 Die Reaktionskapazität

Mit steigender relativer Feuchte haben die Partikel je nach dem Anteil löslicher Substanz eine gewisse Menge Wasser aufgenommen (Abb. 10). In dieser ist ein Teil der Partikelmasse (m_g) gelöst. Der Anstieg von C vergrößert sich im gleichen Feuchtebereich (Abb. 23), in dem viele Salze, die untersuchten Proben, aber auch Proben atmosphärischer Partikeln eine verstärkte Wasseraufnahme zeigen (z. B. Hänel, 1976; Lehmann, 1978; Schreiber, 1977; Winkler, 1970). Normiert man die Reaktionskapazität C für verschiedene relative Feuchten auf den Sulfatgehalt (oder den löslichen Anteil m_g) der Partikelproben vor der Reaktion, so erhält man für Kohlekraftwerksstäube und Zemente ähnliche Kurvenverläufe (Abb. 23)

Die experimentellen Kurven lassen sich mit einer durch Anpassung an die experimentellen Werte gefundenen Beziehung beschreiben (Dlugi, 1982):

$$C = A \cdot C_0 f(m_w/m_0) = A \cdot C_0 \exp(+m_w/m_0) \quad (44a)$$

mit $C_0 = \text{Masse } \overline{SO_4^{2-}} / \text{Masse } \overline{\text{Aerosol}} (r.F. = 0, t = 0)$

A = Korrekturterm, der den pH-Wert bei $t = 0$ berücksichtigt (empirisch)

Hierbei ist vorausgesetzt, daß die Wasseraufnahme der Partikeln entsprechend (14) und (15) das reaktive Volumen vergrößert. Die Wasseraufnahme erhöht auch die insgesamt umsetzbare SO_2 -Menge, da mehr Schwefelsäure benötigt wird, um im vergrößerten Wasservolumen den pH-Wert so zu erniedrigen, daß die Oxidation gemäß (26) bzw. z. B. (29) oder (30) stoppt.

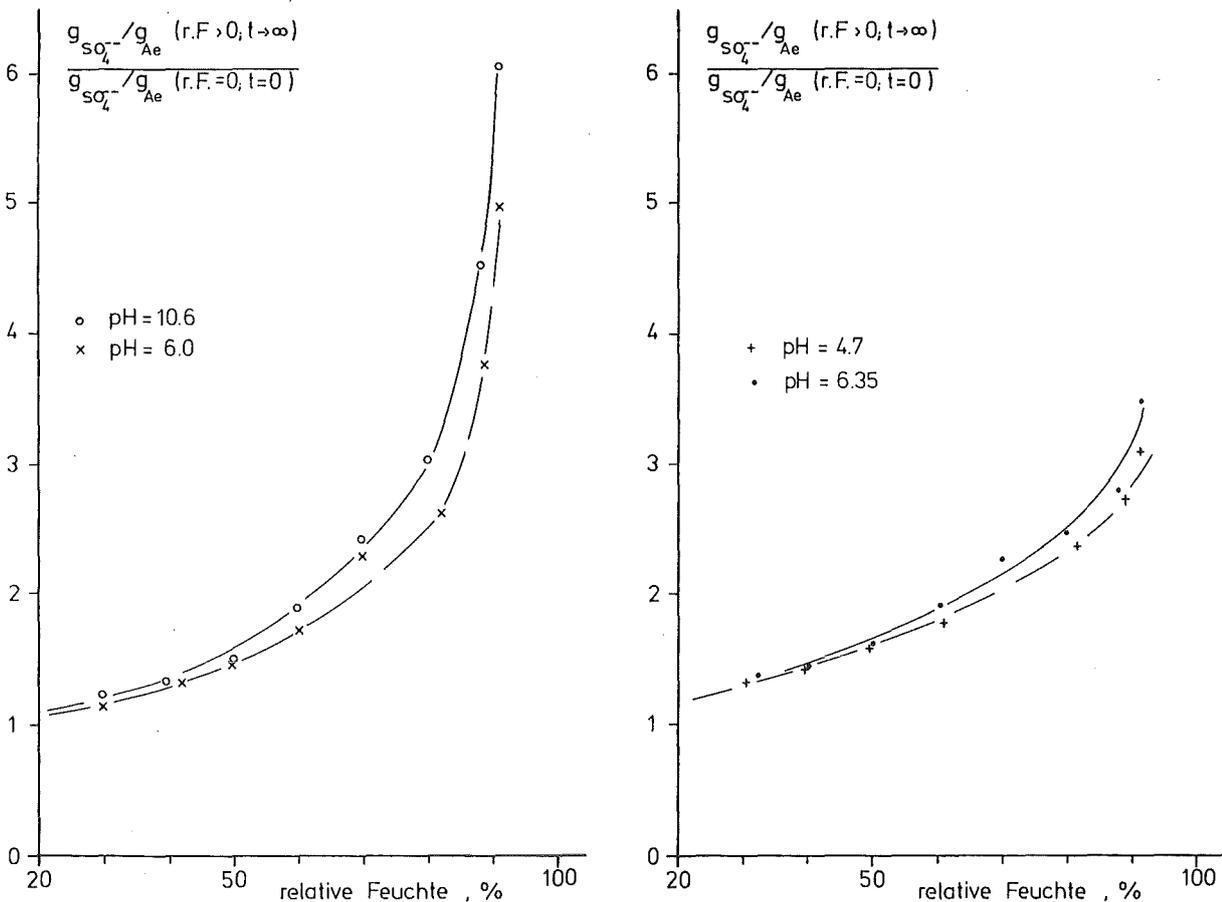


Abb. 23: Die auf den Sulfatgehalt vor Beginn der Reaktion mit SO_2 normierte Kapazität C für die Kohlekraftwerksstäube, K I, K II, K VII und den Zementstaub Z (pH = 10.6) im Vergleich mit Modellrechnungen (-, ---) gemäß Gleichung (44a), (44b)

Die Anwendung der phänomenologischen Theorie der Wasseraufnahme von Aerosolpartikeln gestattet es ((14) bzw. (15) für relative Feuchten $r.F. \geq 60 \%$; $m_w/m_o = b \cdot a_w$ ($b = \text{const.}$) für $r.F. < 60 \%$) den Quotienten C/C_o zu berechnen. Die Gleichung hierfür lautet bei Verwendung des mittleren linearen Massenzuwachskoeffizienten $\bar{\mu}$ für eine Mischung (Dlugi, 1982):

$$C = A \cdot C_o \exp \left\{ a_w \left[1 + \bar{\mu} \left(\frac{1}{1 - a_w} \right) \right] \right\} \quad (44b)$$

Der Term $m_w/m_o = b \cdot a_w$ berücksichtigt die Wasserdampfadsorption an unlöslichen Festkörpern und ist mit $b \approx 1$ an die Meßkurven von Winkler (1970) angepaßt. Dieser Vorgang bestimmt nahezu allein die Wasseraufnahme der Proben für $r.F. \leq 60 \%$, während für $r.F. \geq 70 \%$ die Wasseraufnahme durch Salze und H_2SO_4 ($\bar{\mu}$) den Wert von m_w/m_o vergrößert. Der Wert von $\bar{\mu}$ bzw. \bar{n} läßt sich auch aus der Zusammensetzung des löslichen Anteils der Partikeln berechnen (Dlugi, 1983), um das Verhältnis C/C_o vorherzusagen. $\bar{\mu}$ variiert je nach Ionenmischung zwischen 0.01 bis 0.06 für die Partikeln zu Beginn der Reaktion unterhalb von relativen Feuchten von 98 %. Aufgrund der Probenanalysen und Modellrechnungen (Dlugi, 1983) zur Wasseraufnahme von Teilchen im Gleichgewicht mit der Umgebung wurde $\bar{\mu} \approx 0.04$ für die Vergleich (Tab. 17) und für weitere Modellabschätzungen gewählt. Der Vergleich der aus den Messungen berechneten, der vorhergesagten und direkt (mit Mikrowaagentchnik) gemessenen Werte m_w/m_o ist in Tab. 17 für einige Partikelarten gezeigt.

Die Reaktionskapazität hängt für Kohlekraftwerksstäube - wenn auch nur geringfügig - von der SO_2 -Konzentration ab. Die Auswertung der experimentellen Ergebnisse (Dlugi et al., 1981; Dlugi, 1982) und der neuen Daten für relative Feuchten bis etwa 98 % bei Berücksichtigung des Kriteriums $\Delta \left[SO_2 \right] < 5 \%$ (d. h. die Konzentration am Ende der Reaktion hat sich um nicht mehr als 5 % gegenüber dem Anfangswert erniedrigt) zeigt, daß für die Abhängigkeit der Kapazität von der SO_2 -Konzentration die analytische Beziehung (45) gilt: Diese beschreibt die geringfügige Abhängigkeit für den Bereich $0.05 \leq \left[SO_2 \right]_o \leq 5 \text{ mg m}^{-3}$, $\Delta SO_2 \leq 5 \%$, relative Feuchten $r.F. \geq 50 \%$ und pH-Werte $pH \leq 8$ für die Kohlekraftwerksstäube:

Tab. 17: Die aus den Meßdaten berechneten (Gleichung (44a), aus der Analyse der Ionen- und Elementzusammensetzung der Proben berechneten (nach Hänel (1976), Thudium (1978)) und die an Proben gemessenen m_w/m_o -Werte (Hänel und Zankl, 1980) für $\bar{\mu} = 0.04$ und $A = 1$

a_w	K I	K I		K I	KVII	Z
	(44a)	(14)	(15)	(H + Z)	(44a)	(44a)
0.2	0.14				0.03	0.38
0.3	0.21				0.04	0.55
0.4	0.3				0.06	0.83
0.5	0.27				0.08	1.69
0.6	0.47	0.3	± 0.12		0.15	2.6
0.7	0.35	0.3	± 0.12	0.31	0.42	6.4
0.8	0.368	0.4	± 0.1	0.33	0.55	5.4
0.85						
0.9	0.9	0.8	± 0.08	0.69	0.86	19.1
0.93	0.75		0.9		0.76	14.1
0.95	0.94		1.3	0.97	0.98	

$$C = C \text{ (r. F. } \geq 50 \% ; \overline{\text{SO}}_2\text{-}\overline{\text{O}} = 5 \text{ mg m}^{-3}) \overline{\text{SO}}_2\text{-}\overline{\text{O}}^{\alpha_1} \quad (45 \text{ a})$$

mit $\alpha_1 = 0.045 \pm 0.007$, pH = 4,7; $\alpha_1 = 0.036 \pm 0.008$;

pH = 6.35; $\alpha_1 = 0.018 \pm 0.006$, pH = 7,8

Im Konzentrationsbereich $5 \leq \overline{\text{SO}}_2\text{-}\overline{\text{O}} \leq 50 \text{ mg m}^{-3}$ gilt für die gleichen übrigen Bedingungen:

$$C = C \text{ (r. F. } > 50 \% ; \overline{\text{SO}}_2\text{-}\overline{\text{O}} = 5 \text{ mg m}^{-3}) \overline{\text{SO}}_2\text{-}\overline{\text{O}}^{\alpha_2} \quad (45 \text{ b})$$

mit $\alpha_2 = 0.035 \pm 0.007$, pH = 6.35; $\alpha_2 = 0.028 \pm 0.08$, pH = 7.8.

Die Kapazität der Zementstäube verändert sich bei einer Abnahme der SO_2 -Konzentration $\overline{\text{SO}}_2\text{-}\overline{\text{O}}$ von 5 mg m^{-3} auf 0.1 mg m^{-3} im Mittel nur um ca.

2 % und liegt damit unterhalb des Fehlers der Einzelanalysen. Als ein Maß

für die unterschiedliche Oxidationswirkung der Stäube kann offensichtlich der verschiedene Grad der Acidität bzw. Basizität ihrer Oberflächen-(verbindungen) gelten (Dlugi, 1982)

Oberhalb einer Konzentration von ca. 50 mg m^{-3} erreicht die Kapazität einen Maximalwert, der nicht überschritten wird. Für diesen Wert $C(\text{max})$ gilt wegen der nur geringen Konzentrationsabhängigkeit $C(\text{max}) \approx 1,1 C(5 \text{ mg m}^{-3})$.

Es ist bemerkenswert, daß sich die Ergebnisse für chemisch verschiedene Partikelarten bei niedrigen Feuchten annähernd dem gleichen Kurvenverlauf anpassen. Die Differenzen in den Reaktionskapazitäten für verschiedene relative Feuchten werden gering für pH-Werte $\text{pH} \leq 4$ und $\text{pH} \geq 8$. 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 (Dlugi, 1982). Wird zu Beginn der Reaktion ein gleichzeitig hoher Mangan- und Alkalimetallgehalt bei niedrigem Schwefelgehalt ($\leq 1 \%$) angetroffen, so ist der pH-Wert größer als 5,5. Die Proben mit $\text{pH} < 5$ haben oft einen höheren Sulfatgehalt von 2 - 15 % Massenanteil. An saurem Aluminiumoxid ($\text{pH} = 4.4$) wird bei einer relativen Feuchte von $r.F. = 80 \%$ eine Kapazität von $0.096 \frac{\text{g SO}_4^{2-}}{\text{g Ae}^{-1}}$ bestimmt, die gleichfalls etwa in den Kurvenverlauf der Abb. 24 paßt.

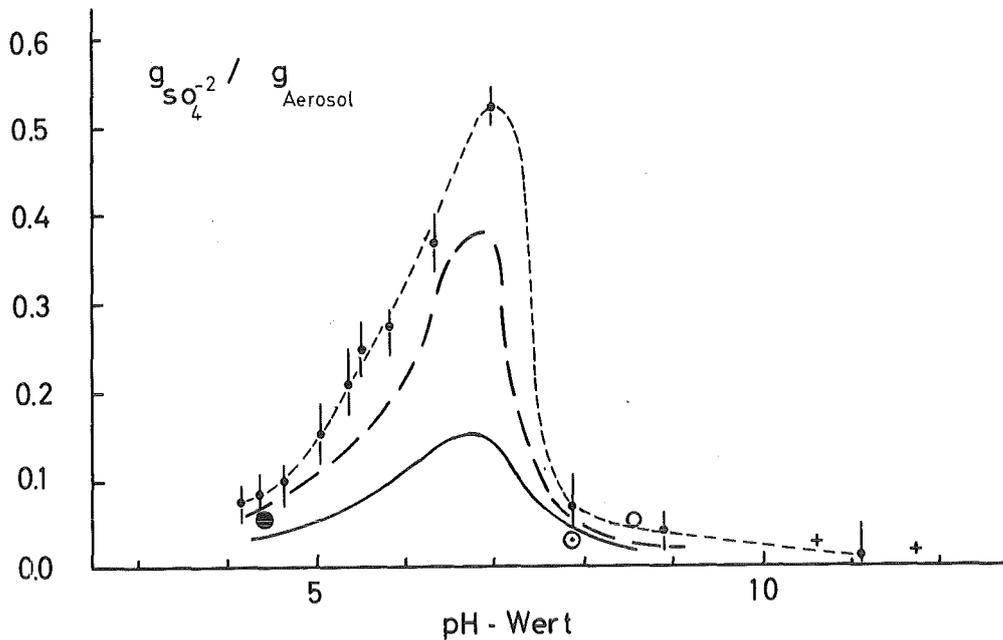


Abb. 24: Abhängigkeit der Reaktionskapazität (d.h. der neu gebildeten Sulfatmenge) vom pH-Wert einer Partikel- H_2O Suspension zu Beginn der Reaktion mit SO_2 (Kohlekraftwerksstäube: - : $r.F. \approx 30 \%$; - - : $r.F. \leq 60 \%$; - . - : $r.F. \approx 82 \%$; o = Vulkanasche (Tab.) ; $r.F. \approx 80 \%$; + : Zementstaub, $r.F. \approx 80 \%$; • : Al_2O_3 , $r.F. \approx 60 \%$; ⊙ : Saharastaub, $r.F. \approx 30 \%$)

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß offensichtlich eine SO_2 -Oxidation bei niedrigen rel. Feuchten sowohl auf den Partikeloberflächen als auch in einer wäßrigen-sulfathaltigen Lösung auf den Partikeln abläuft. Diese Ergebnisse besagen ferner, daß auch die Struktur der Partikeln - also z. B. ihr schichtenförmiger Aufbau - nicht allein die Menge des oxidierten Schwefeldioxids bestimmt. Vielmehr müssen offensichtlich Katalysatoren in einer geeigneten chemischen Umgebung oder reaktive Zentren auf den Partikeloberflächen vorhanden sein. Der Gehalt der Stäube an basischen Verbindungen (oder Zentren) erniedrigt für $\text{pH} > 7$ sehr stark die Reaktionskapazität. Dieser Vorgang könnte z. B. durch eine Inaktivierung vorhandener Katalysatoren wie Mangan oder Eisen durch Bildung von Hydroxiden in basischen Lösungen verursacht werden.

Die Bildung von Schwefelsäure und Sulfaten auf Rußen wurde an Partikeln mit basischen Oberflächenverbindungen untersucht. Eine Abhängigkeit der Reaktionskapazität von der relativen Feuchte ist unterhalb $r.F. = 95\%$ nicht feststellbar (Tab. 18, Abb. 25). Dies entspricht auch der geringen Wasseraufnahme der Partikeln in diesem Feuchtebereich (Dlugi, 1982).

Die Oberflächen der untersuchten Ruße haben neutralen bis basischen Charakter. Ihre Reaktionskapazität steigt offensichtlich mit fallendem pH-Wert im Bereich $6,5 \leq \text{pH} \leq 10$. Eine Feuchteabhängigkeit der Reaktionen im Bereich $20\% < \text{relative Feuchte} < 95\%$ ist nicht meßbar, da das Reaktionsvolumen etwa konstant bleibt. 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 Rußoberflächen angelagert sind (Tab. 13). Die erheblichen Unterschiede zwischen den Reaktionskapazitäten der Ruße SI und SII werden vermutlich durch die Formänderung der Partikeln bei der Schwefelsäurebildung mit beeinflusst, so daß die pH-Abhängigkeit der Reaktion nicht reell sein muß (Dlugi, 1982).

Tab. 18: Die Reaktionskapazität für Ruße (z.T. bei 250 °C vorbehandelt)

Aerosol	relative Feuchte %	Reaktionskapazität	
		$g_{SO_4^{2-}}/g$ Aerosol Sulfat	H_2SO_4
Ruß (250 °C) pH = 7.5	35	0.005	
Ruß (250 °C) pH = 7.5	75	0.005	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	
Ruß pH = 7.0	83	0.002	

Die spezifische Oberfläche verkleinert sich für S 1 von ca. 220 m²/g auf etwa 20 - 30 m²/g, so daß nur ca. 9 - 14 % der BET-Oberfläche tatsächlich an der Sulfatbildung teilnehmen. Diese Ergebnisse besagen, daß möglicherweise auf der gesamten Oberfläche von S 1 etwa das 10-fache an Sulfat gebildet werden könnte, d. h. die tatsächliche Reaktionskapazität würde

0.05 $g_{SO_4^{2-}}/g_{Aerosol}$ betragen. Dieser Effekt der Reduzierung der reaktiven Oberfläche durch die Formänderung läßt sich auch für die Ruße (Elftex 5 (gemessene Kapazität von $2 \cdot 10^{-3} g_{SO_4^{2-}}/g_{Aerosol}$) und Sterling MT (S 2) mit $2 \cdot 10^{-4}$ bzw. $1.5 \cdot 10^{-3} g_{SO_4^{2-}}/g_{Aerosol}$ (Tab. 19, Abb. 25)) berücksichtigen. Wie für den Ruß S 1, so erhält man aus den Elektronenmikroskopaufnahmen die Partikel-(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.

$56,6 \cdot 10^{-3} g_{SO_4^{2-}}/g_{Ae}$ und für Sterling MT zu $2 \cdot 10^{-4} g_{SO_4^{2-}}/g_{Aerosol}$ bzw. $1,5 \cdot 10^{-3} g_{SO_4^{2-}}/g_{Aerosol}$ für 250 °C.

Normiert man die erhaltenen Werte auf 1 m² reaktive Fläche, so erhält man folgende Werte für alle untersuchten Aerosole (K W-Staub: spez. Oberfläche 5 m² g⁻¹, Zement: spez. Oberfläche 10 m² g⁻¹): (Tab. 19).

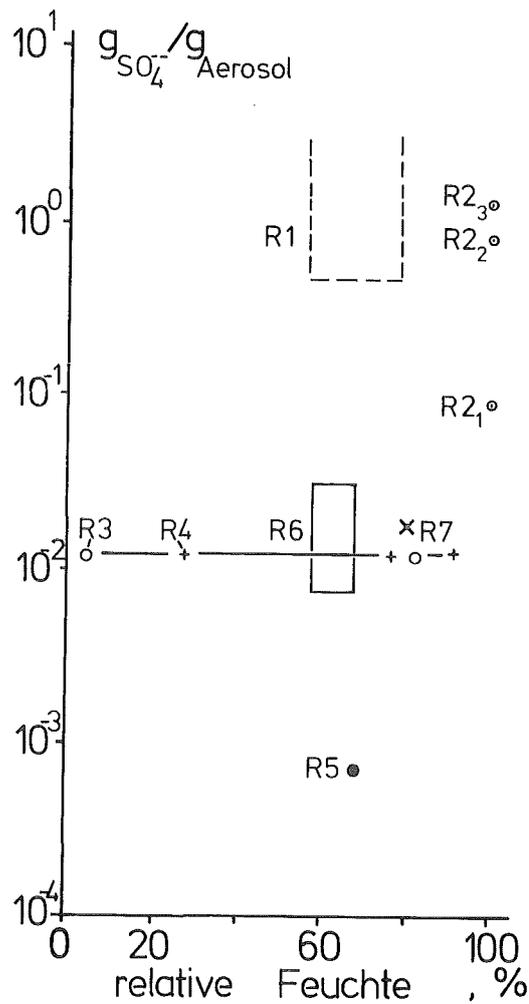


Abb. 25: Die Reaktionskapazität für verschiedene Ruße als Funktion der relativen Feuchte (R_1 : Wertebereich von Cofer et al., 1980, 1981 bei hohen Gas-konzentrationen > 20 ppm SO_2 ; R_2 : Wertebereich für die H_2SO_3 -Oxidation in Lösungen von Chang et al. (1978); R_{2_1} nach 1 h, R_{2_2} nach 12 h, R_{2_3} nach 24 h; R_4 : eigene Daten (pH = 7.5); R_5 : eigener Wert (pH = 9.5); R_6 : Cofer et al. (1984) (SO_2 -Konzentration < 0.1 ppm); R_7 : $SO_2 + NO_2$, eigene Daten (für pH = 7.5))

Die Kapazitäten für Rußpartikeln bei den Versuchen von Cofer et al. (1980, 1981) sind erhöht, da die Wasserdampfadsorption während der Versuche kontinuierlich zunimmt. Während bei den Experimenten im statischen Reaktor (z. B. Britton und Clarke, 1980; Dlugi, 1982) die Wasserdampfkonzentration und die Temperatur (also auch die relative Feuchte) konstant blieb, erfolgte im Flußreaktor von Cofer et al. eine Wasseraufnahme der Partikeln bei steigender Produktkonzentration. Die Vergrößerung des reaktiven Volumens führt zu einer Zunahme der insgesamt gebildeten Sulfatmenge gegenüber dem Fall stationärer Bedingungen

Tab. 19: Die experimentell bestimmte Reaktionskapazität pro m² bei Gaskonzentrationen bis zu $\overline{[SO_2]} = 5 \text{ mg m}^{-3}$

Aerosole	Kapazität pro m ² $\overline{[SO_4^{2-}]_{\text{Aerosol}} \cdot m^{-2}}$
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	$5,3 \cdot 10^{-5})$

etwa um den Faktor 10². Die neueren Messungen dieser Gruppe zeigen eine recht gute Übereinstimmung der Kapazität mit den Werten anderer Autoren.

Der Einfluß von NO₂ auf die Kapazität ist gering (Britton und Clarke, 1980; Cofer et al., 1984), wie auch eigene Messungen zeigen (Abb. 25).

10.3.2 Die Reaktionsraten

Für die Berechnung des heterogenen SO₂-Abbaus an Partikeln in der Atmosphäre muß nicht nur die insgesamt abbaubare SO₂-Menge sondern auch die Reaktionsrate selbst bekannt sein. Diese ist von den Partikeleigenschaften, der relativen Luftfeuchtigkeit und der solaren Einstrahlung abhängig. Alle Versuche zur Sulfatbildung an den oxidhaltigen Stäuben zeigten eine Zunahme der Sulfatbildungsrate bei steigender relativer Feuchte. Die Abb. 26 zeigt als Beispiel den Vergleich der Meßdaten für die Probe K VII mit den nach dem Adsorptions-Modell (Dlugi, 1982) berechneten Raten und Kapazitäten. Das Modell entspricht formal dem Sättigungsgesetz (24). Aus der numerischen Anpassung an experimentelle Daten gewinnt man a₀. Die folgende Tabelle 20 faßt die verschiedenen bei den Rechnungen verwendeten Parameter zusammen.

Tab.20: Die verschiedenen Parameter für die Anpassung der experimentellen Ergebnisse (0, +, .) (Abb. 26)

Modellgleichung	Bemerkungen
$\overline{a_o} = g_{SO_4}^{2-} g_{Ae}^{-1} s^{-1}$	r.F. = 82 %: $a_o = 7.5 \cdot 10^{-3} g_{SO_4}^{-1} g_{Ae}^{-1} s^{-1}$ die gesamte Produktmenge hemmt die Reaktion (---); nur 50 % der Produktmenge hemmt die Reaktion (- - - -) (Nur H ₂ SO ₄ -Anteil hemmt: $a_o = 4 \cdot 10^{-3} g_{SO_4}^{2-} g_{Ae}^{-1} s^{-1}$)
	r.F. = 60 %: $a_o = 3.8 \cdot 10^{-3} g_{SO_4}^{2-} g_{Ae}^{-1} s^{-1}$ gesamte Produktmenge hemmt (- · - · -) nur 50 % hemmen (.....) (nur H ₂ SO ₄ -Anteil hemmt: $a_o = 1,6 \cdot 10^{-3} g_{SO_4}^{2-} g_{Ae}^{-1} s^{-1}$)
	r.F. = 30 %: $a_o = 1,8 \cdot 10^{-3} g_{SO_4}^{2-} g_{Ae}^{-1} s^{-1}$ ges. Produktmenge hemmt (———) nur 50 % hemmen (----) (nur H ₂ SO ₄ -Anteil hemmt: $a_o = 8 \cdot 10^{-4} g_{SO_4}^{2-} g_{Ae}^{-1} s^{-1}$)

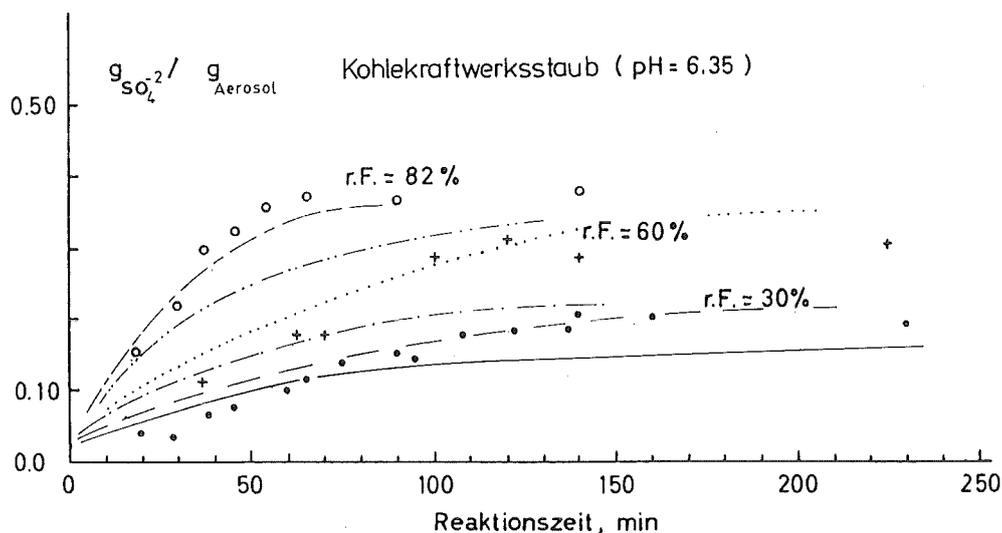


Abb. 26: Die berechnete Sulfatbildung für die Probe K VII im Vergleich mit den Meßdaten (0, +, -). (siehe Tab.20)

Die Abhängigkeit der Reaktionsrate von der SO_2 -Gaskonzentration $\overline{[\text{SO}_2]_0}$ läßt sich für die Modellgleichung (18) bzw. (24) durch

$$a_o = k \overline{[\text{SO}_2]_0}^\alpha \quad (46a)$$

wiedergeben mit $\alpha = 0,20$ für r.F. $\approx 30\%$, $\alpha = 0,35$ für r.F. $\approx 65\%$ und $\alpha = 0,42$ für r.F. $\geq 80\%$ für einen pH-Wertbereich der Stäube $4,5 \leq \text{pH} \leq 7$. Dies bedeutet gegenüber der früheren Auswertung aller bisheriger Experimente (Dlugi et al., 1981b) eine Reduzierung der Abhängigkeit der Rate von der SO_2 -Gaskonzentration. Grundsätzlich läßt sich die Reaktionsrate für ein Aerosolpartikelkollektiv phänomenologisch durch Gesetze der Art (24) oder gemäß (18) darstellen. Dazu müssen die im Partikel absorbierten Gasmengen z. B. unter Verwendung von (10) - (12) und (14) sowie den Gleichgewichten gemäß Tab. 2 berechnet werden. Für höher konzentrierte Ionenmischungen (Komponenten m_{Si} in Lösung bzw. m_{Si}/m_w) können die Sulfitkonzentrationen (z. B. $\overline{[\text{HSO}_3^-]}$ wegen der Bildung von Komplexen um den Faktor $10 - 10^3$ höher sein als in verdünnten Lösungen (z. B. Clarke, 1981). Inwieweit diese Sulfitkomplexe noch an Oxidationsreaktionen teilnehmen, ist nicht geklärt. Deshalb sind Ansätze wie (12) - oder daraus abgeleitete Versionen wie (47) - Parameterisierungen, die unter vereinfachten Annahmen die Experimente beschreiben. Eine Rechtfertigung im Sinne der kinetischen Theorie der SO_2 -Oxidation (z. B. Hoffmann und Boyce 1983) existiert dafür nicht; ebenso können diese Ansätze nicht ohne Einschränkungen für andere Konzentrationsbereiche der reaktiven Gase oder veränderte thermodynamische Umgebungsbedingungen Verwendung finden.

Für die Auswertung sind nur Versuche mit $\Delta \text{SO}_2 < 5\%$ berücksichtigt worden. Berechnet man die SO_2 -Oxidation an den Partikeln gemäß (24), so ergibt sich eine einfache näherungsweise Verknüpfung der Rate a_o mit den Partikeleigenschaften (Dlugi, 1982) über die Beziehung (12 und 14):

$$a_o \approx k \frac{(K_{1\text{Hp}} \text{SO}_2)^\alpha}{\overline{[\text{H}^+]}} \frac{m_w}{m_o} \quad (47)$$

$$(0,4 \leq \alpha < 1, k = 10 \text{ sec}^{-1})$$

Die Beziehung (47) macht deutlich, daß die Rate proportional zum Wassergehalt der Proben ansteigt, bei steigender H^+ -Ionenkonzentration abnimmt und bei steigendem SO_2 -Partialdruck zunehmen sollte. Es ist zu beachten, daß die Wasseraufnahme (m_w/m_o) von der Masse und der Zusammensetzung des wasserlöslichen Anteils der Proben abhängt. Die ursprünglich nur bis zu relativen Feuchten von ca. 90 % bestimmten Kapazitäten und Raten steigen bei einer Feuchteerhöhung bis 98 % weiter an. Diese Beobachtung besagt, daß möglicherweise mit steigendem Wassergehalt der Partikeln nichtdissoziierte Katalysatoren in Lösungen gehen, so daß die Raten - bezogen auf die relative Feuchte - ansteigt (Abb. 27b), während sie - bezogen auf m_w/m_o - etwa konstant verläuft. Die verschiedenen Oberflächeneigenschaften der Stäube sowie deren löslicher Anteil - ausgedrückt als pH-Wert - beeinflussen die Reaktionsraten und die Kapazität (Abb. 27., Abb. 24). Gemäß (47) erhöht die fortschreitende Säureproduktion die H^+ -Ionenkonzentration. Somit wird mit fortschreitender Versuchsdauer die Reaktionsrate a_o erniedrigt, da die jeweils gelöste Gasmenge abnimmt (Der quadratische Term in (24) erwirkt den beobachteten Reaktionsabbruch). Ein Teil der auf Kohlekraftwerksstäuben gebildeten Schwefelsäure reagiert nicht mit den partikelgebundenen Oxiden. Am Reaktionsende bleiben 7 - 25 % des gebildeten Sulfates als Schwefelsäure stabil für mehrere Tage erhalten (Dlugi, 1982). Diese Säuremenge führt zu pH-Werten der Stäube mit $pH_o \leq 7$ am Ende der Reaktion von ca. $pH_e = 0,1 - 1,5$. Für alle Stäube gilt $pH_e < 2$ unter den beschriebenen Versuchsbedingungen. Auf Aluminiumoxiden werden nur geringe Mengen an Sulfat gebildet. Hier entstehen Aluminiumsulfate mit einem geringen Massenanteil von ca. 1 % an Schwefelsäure am Reaktionsende. Auch auf dem St. Helens Staub wird am Reaktionsende Schwefelsäure gefunden; allerdings betragen die Konzentrationen nur ca. 0,3 - 0,6 % Massenanteil vom Sulfat.

Für SO_2 -Gaskonzentrationen von $30 - 50 \text{ mg m}^{-3}$ erreichen die Reaktionsraten einen Grenzwert. Für hohe relative Feuchten liegt dieser bei etwa $0,1 \text{ g SO}_4^{2-} \text{ g}^{-1} \text{ Aerosol min}^{-1}$ und erreicht damit für $pH_o \approx 6,35$) numerisch nahezu den theoretischen Maximalwert einer Oberflächenreaktion von ca. $0,15 - 0,2 \text{ g SO}_4^{2-} \text{ g}^{-1} \text{ Aerosol min}^{-1}$ nach Graedel und Weschler (1981). Allerdings wird bei hohen Feuchten eine Volumensreaktion ($m_w/m_o \geq 1$) ablaufen. Dem Grenzwert einer Oberflächenreaktion entsprechen vergleichsweise die Reaktionsraten bei niedrigen Feuchten. Diese sind etwa um den Faktor $10^1 - 10^2$ niedriger als die theoretischen Grenzwerte.

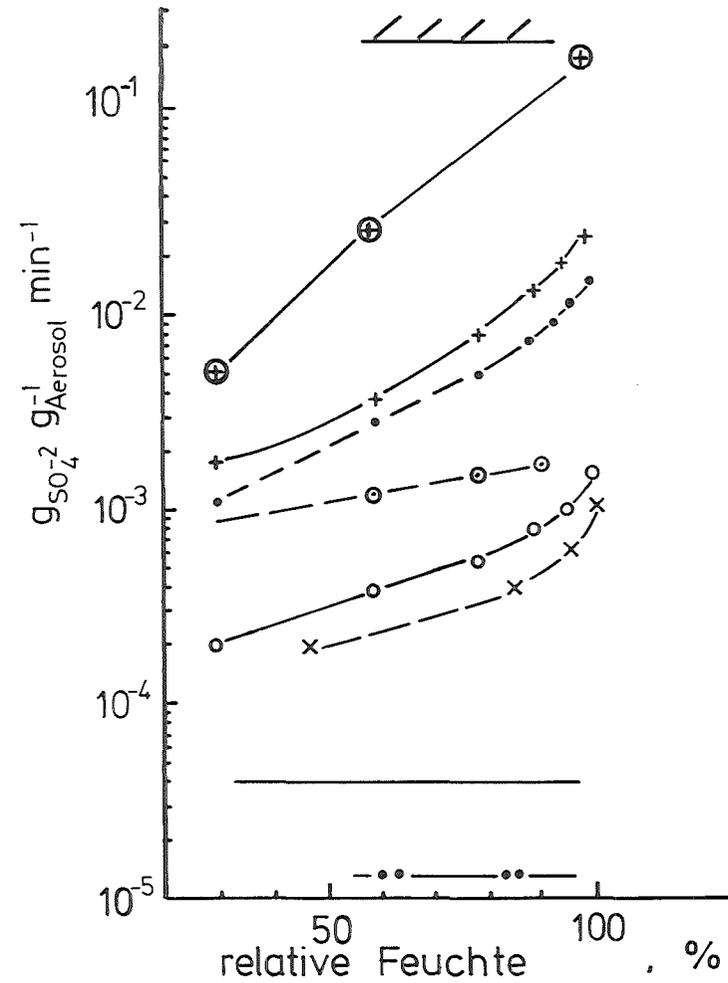
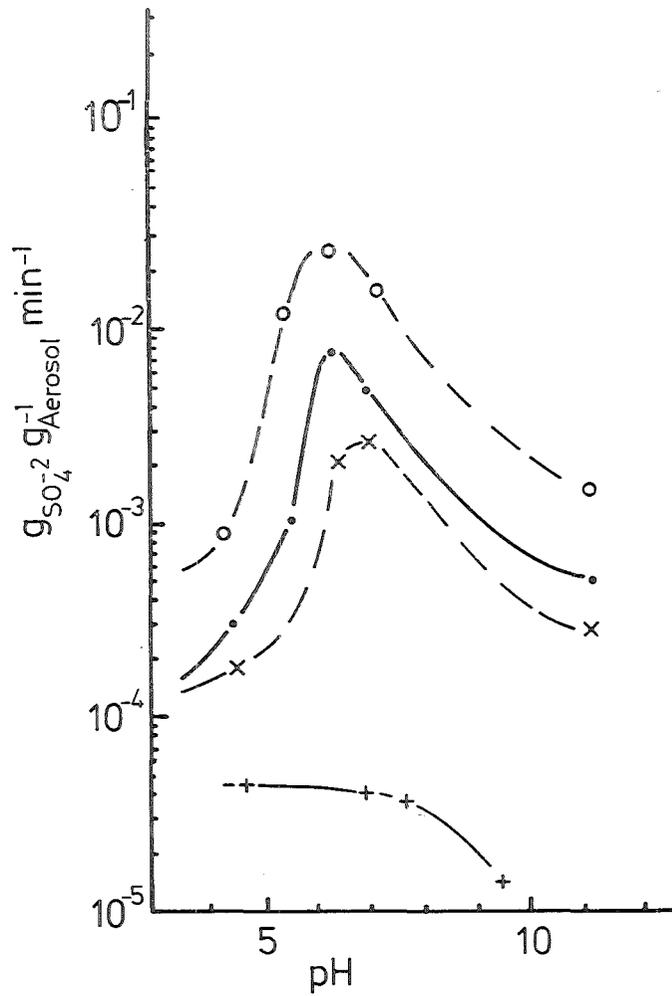


Abb. 27a, b: Die Abhängigkeit der Reaktionsrate für Kohlekraftwerksstäube vom pH-Wert und der relativen Feuchte bei $\bar{SO}_2 = 3,5 - 5 \text{ mg m}^{-3}$.

a) Kohlekraftwerksstäube: x: r.F. $\cong 50 \%$; \cdot : r.F. $\cong 80\%$; o: r.F. $\cong 98 \%$; Ruß: r.F. $\leq 98 \%$.

b) Kohlekraftwerksstäube: +: $pH_0 = 6,35$; \cdot : $pH_0 = 7$ mit solarer Strahlung; x: $pH_0 = 4,4$;

Zement: o: $pH_0 = 11$; Ruß: - : $pH_0 \leq 7$; - · - · : $pH_0 \cong 9,5$; ⊕: Grenzwert der Reaktionsrate für

Kohlekraftwerkstaub $pH_0 = 6,35$ bei $\bar{SO}_2 = 30 \text{ mg m}^{-3}$

Die Reaktionsraten und die Kapazitäten von Stäuben aus Kohlekraftwerken (mit $\text{pH}_0 < 7$) werden bei relativen Feuchten bis etwa 90 % durch solare Strahlung etwas erhöht. So findet man für K IV (Tab. 13) eine Erhöhung der Reaktionsrate von $2,77 \cdot 10^{-3} \text{ g SO}_4^{2-} \text{ g}^{-1} \text{ Aerosol min}^{-1}$ auf $3 \cdot 10^{-3} \text{ g SO}_4^{2-} \text{ g}^{-1} \text{ Aerosol min}^{-1}$ und der Kapazität von $0,25 \text{ g SO}_4^{2-} \text{ g Aerosol}$ auf $0,3 \text{ g SO}_4^{2-} \text{ g Aerosol}$. Für basische, magnetithaltige Stäube findet man keinen Einfluß solarer Strahlung auf beide Größen (Dlugi und Güsten, 1983). Für relative Feuchten oberhalb von 90 % existieren keine experimentellen Ergebnisse.

10.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die durchgeführten Versuche zur H_2SO_4 - und Sulfatentstehung auf Kohlekraftwerksstäuben und Zementen sowie Vulkanstaub Al_2O_3 und Rußen für relative Feuchten bis ca. 98 % ergeben zusammenfassend die folgenden Ergebnisse:

- Die früheren Messungen der Reaktionskapazität (Jordan und Haury, 1975; Haury, 1976; Haury et al., 1978) für eine nicht vom Massentransport bestimmte Reaktion und $\bar{\Delta} \text{SO}_2 \lesssim 5 \%$ stimmen mit den Ergebnissen der neuen Versuchsmethoden gut überein.
- Dies beweist, daß die Kapazitäten, die mit anderen Versuchsanordnungen gewonnen sind, wegen des Einflusses von Diffusionsprozessen zu niedrig sind.
- Die Reaktionskapazität der Kohlekraftwerksstäube hängt nur geringfügig von der Gaskonzentration ab.
- Die Reaktionskapazitäten aller Stäube (bis auf Ruße) nehmen mit wachsender relativer Feuchte (d. h. zunehmendem m_w/m_o) zu. Dieses Verhalten läßt sich unter Verwendung der phänomenologischen Theorie der Wasseraufnahme von Teilchen im Gleichgewicht mit ihrer Umgebung parameterisieren.
- Die Reaktionsrate ist für alle Stäube (bis auf Ruße) gleichfalls abhängig von der relativen Feuchte. Auch dieses Verhalten läßt sich mit Hilfe der Gleichgewichtstheorie der Wasseraufnahme mit einem parameterisierten Ansatz beschreiben.

- Die SO_2 -Oxidation auf Rußen wird wesentlich von den Oberflächeneigenschaften der Partikeln beeinflusst. Da die Wasseraufnahme für relative Feuchten bis ca. 98 % nur gering ist, steigt auch die Kapazität nicht mit der Feuchte an.
- Sowohl der wasserlösliche Anteil der anthropogenen und mineralischen Partikeln und dessen Zusammensetzung als auch die Oberflächeneigenschaften beeinflussen nach diesen Ergebnissen die Reaktionsrate
- Solare Strahlung beeinflusst die heterogene SO_2 -Oxidation auf Kohlekraftwerksstäuben mit geringem Magnetitgehalt.
- Die Reaktionsraten aller bei der Auswertung der experimentellen Daten angewendeten, z. T. phänomenologischen Modellansätze sind bis auf eine Abweichung von maximal ca. ± 50 % gleich.
- Die Reaktionsraten für saure und neutrale Kohlekraftwerksstäube hängen von der SO_2 -Konzentration ab.
- Aus dem Schwefelsäuregehalt der Partikeln und dem Wassergehalt lassen sich am Reaktionsende pH-Werte im Bereich $\text{pH} \approx 0,1 - 1,5$ berechnen.
- Die Reaktionsraten erreichen für SO_2 -Konzentrationen ab ca. $30 - 50 \text{ mg m}^{-2}$ Grenzwerte.

Über diese Befunde hinaus zeigte sich, daß die Kapazität einer Probe im wesentlichen auf den Sulfatgehalt der Partikeln mit Durchmessern $D \lesssim 2 \mu\text{m}$ zurückzuführen ist (Dlugi, 1982). Dies bedeutet, daß das Partikelverhalten in diesen chemischen Reaktoren kaum die Ergebnisse der Versuche beeinflusste. Die größeren Teilchen, welche frühzeitig abgelagert werden, reagieren geringer mit SO_2 . Es erweist sich aber in diesem Zusammenhang als wichtig, daß von vornherein möglichst nur die kleineren Partikeln in die Reaktoren gelangen.

10.5 Untersuchungen zur katalytischen SO₂-Oxidation in wässrigen Lösungen

In Abschnitt 7 und 8 wurde bereits erläutert, daß die Untersuchungen zur Sulfitoxidation durch katalytisch wirksame Metallkomplexe in wässrigen Lösungen (Abb. 5, Abschnitt 3.2.1) dem Ziel dienen, das Verhalten der SO₂-Oxidation beim Übergang der Partikel zum Tropfen zu untersuchen. Dabei wurde der Weg beschritten, den wasserlöslichen Anteil der jeweils sehr komplex aufgebauten realen Partikeln, wie z.B. Kohlekraftwerksstäube, vom unlöslichen Anteil zu trennen und die Sulfitoxidation in diesen Lösungen zu untersuchen. Als Vergleichsmethode wurde - wie bei den Untersuchungen an Partikeln - die Oxidation durch Mn(II)-Ionen gewählt, da sich Mangansalze anders als Eisenverbindungen unterhalb von pH = 6 leicht in Lösung bringen lassen und ihr Dissoziationsverhalten gut bekannt ist. Wie schon von Dlugi (1982) diskutiert, konnte auch für die wässrigen Lösungen der Stäube keine Bestimmung der jeweiligen Oxidationszustände der potentiellen Katalysatoren erfolgen, da eine geeignete analytische Methodik nicht zur Verfügung stand. Somit wurde die Elementkonzentration im löslichen Anteil (Tab. 15) mittels der in Tab. 12 (siehe auch Dlugi, 1982) genannten Methoden ermittelt und über Gleichgewichtsbeziehungen (Morgan u. Stumm, 1970) unter Zugrundelegung des gemessenen pH-Wertes die jeweilige Metallionenkonzentration $[Me(n+)]$ berechnet. Diese Methode ergibt $[Me(n+)]$ -Werte auf einen Faktor von $\pm 1,5 - 3,5$ genau. Der Vergleich mit der durch Manganionen bewirkten SO₂-Oxidation gibt Hinweise auf den Einfluß von Mn-Ionen bei der SO₂-Oxidation der komplex aufgebauten Stäube und erlaubt den Vergleich mit anderen Autoren, vor allem auch hinsichtlich des verwendeten chemischen Reaktors.

10.5.1 Untersuchungen zur Versuchsdurchführung

Bei der Beschreibung der Versuchsdurchführung in der Rührzelle wurde erläutert (Abschnitt 8.4, Abb. 23), unter welchen Bedingungen die Sulfatbildungsrate in der Lösung experimentell ermittelt werden kann. Die Ratenbestimmung wurde durch pH-Messung und - teilweise - durch eine S(IV)-Bestimmung gemäß der West-Gaeke-Methode nach dem von Ruppert (1975) beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die Abbildung 28 zeigt den Verlauf der Extinktion als Funktion

der S(IV)-Konzentration für den Standard und verschieden konzentrierte Lösungen bis $\text{pH} = 2$. Es ist ersichtlich, daß kaum ein Einfluß der H^+ -Ionen auf die gemessene Extinktion bei $\text{pH} > 2$ besteht. Für niedrigere pH-Werte ($1 \leq \text{pH} \leq 2$) erniedrigt sich die Extinktion vor allem für $\text{S(IV)} \leq 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$, so daß die Eichkurve nahezu linear verläuft. Für S(IV)-Konzentrationen $[\text{S(IV)}] > 7 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ wurden die Proben verdünnt und anschließend analysiert. Somit stellt der in Abb. 28 gezeigte Einfluß von Störionen den maximalen Effekt dar, der wegen der Verdünnung um den Faktor 10^2 - 10^6 nicht erreicht wird. Für Sulfationen bzw. Na_2SO_4 und K_2SO_4 wurde kein Einfluß auf die Extinktion festgestellt. Auch die Änderung der Temperatur im Bereich von 4 - 26 °C hatte keinen merklichen Einfluß auf die Extinktion. Die maximalen Abweichungen der Extinktion von den Werten der Standardproben bedingt durch die Verdünnung und den H^+ -Ioneneinfluß - betragen $\Delta E_{\text{max}} \cong 0.03$ für $\text{pH} \geq 1,5$. Dies entspricht $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1} \text{ S(IV)}$.

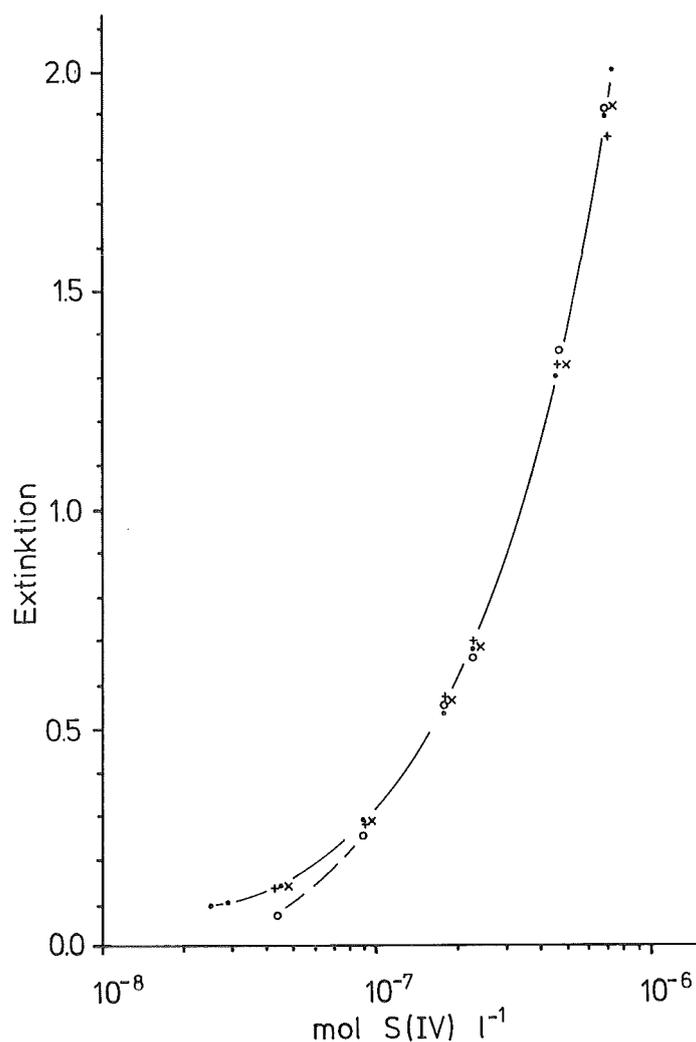


Abb. 28a: Die Kalibrierung der West-Gaeke-Methode (Extinktion gegenüber S(IV)-Konzentration) in verschiedenen konzentrierten ionischen Lösungen (•: Standardlösungen hergestellt aus 0.08 g Na₂S₂O₅ l⁻¹; +: Standard in 10⁻³ mol l⁻¹ H₂SO₄; o: Standards in 10⁻² mol l⁻¹ H₂SO₄; ---: Standards in 5 · 10⁻² mol l⁻¹ H₂SO₄; x: Standards in 10⁻⁴ mol l⁻¹ Na NO₃).

Als Test für die Güte der Methode wurden die Sulfitoxidation durch Manganionen ausgewählt, um die Funktionsweise des chemischen Reaktors zu testen. Ein Vergleich mit Literaturwerten der offensichtlich häufig untersuchten Sulfitoxidation (z.B. Erwin, 1980 und Abschnitt 4.3.2) in Mangan(II)-haltigen Lösungen sollte zusätzlich eine Aussage über die Vergleichbarkeit der durchgeführten Messungen mit denen anderer Autoren ergeben.

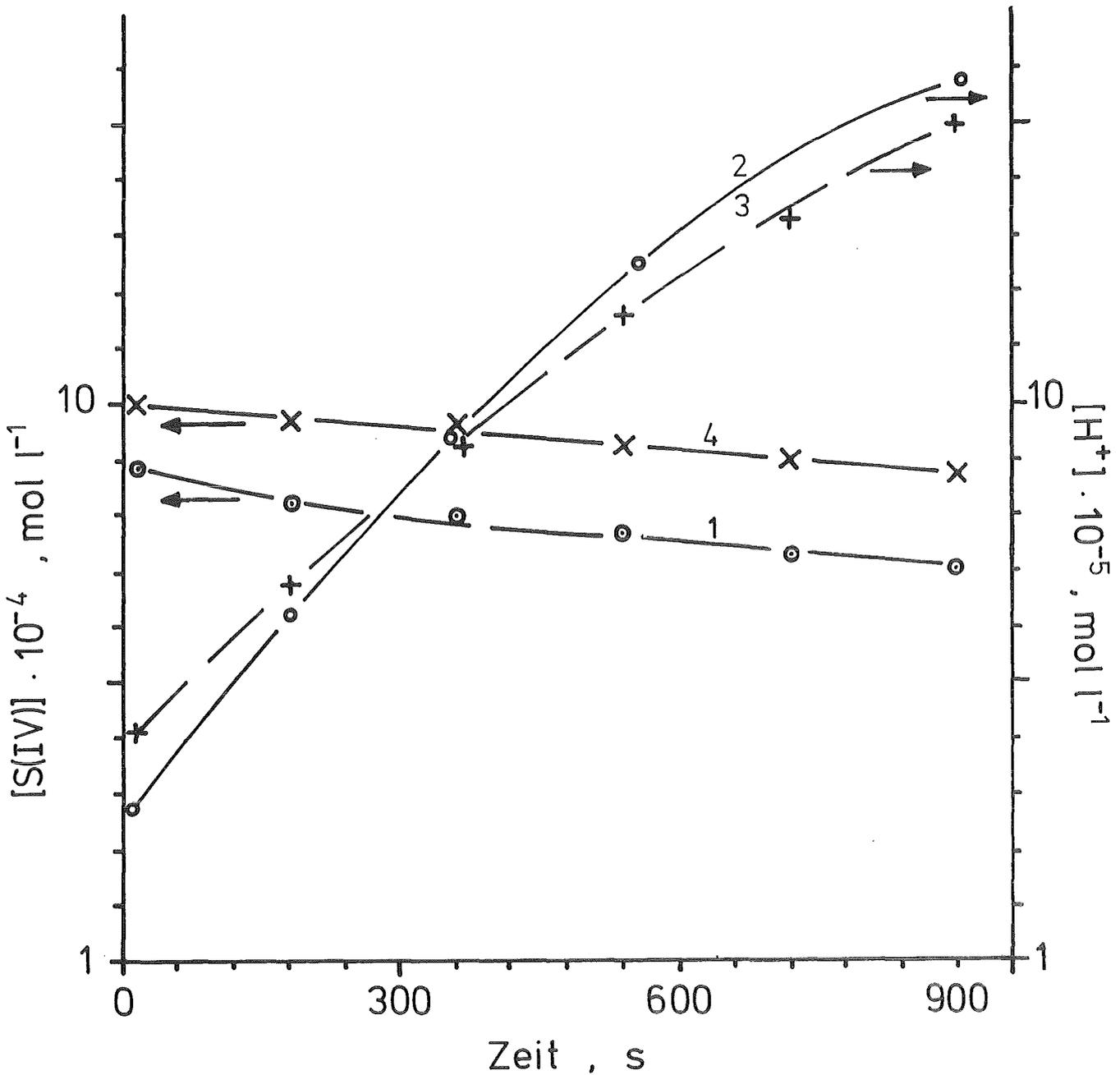


Abb. 28b: Beispiel für die Sulfitoxidation in wässrigen Lösungen, bestimmt mit Hilfe der West-Gaeke-Methode und durch pH-Messung (pH-Meter: Wintion WP 700, Ag/Ag Cl Elektrode; Genauigkeit = ± 0.01 pH) für die Versuche 21 - 24 bei $T=20^\circ\text{C}$; $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol Mn(II) l^{-1} . Die Kurven 1) und 3) sowie 2) und 4) sind vergleichbar.
 1) u. 3): $[S(IV)]_0 = 8,9 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} , $\text{pH}_0 = 4,6$;
 2) u. 4): $[S(IV)]_0 = 10^{-3}$ mol l^{-1} ; $\text{pH}_0 = 4.41$.

Dieser Vergleich betrifft vor allem die Problematik, daß die aus Experimenten mit verschiedenen chemischen Reaktoren abgeleiteten Reaktionsraten bzw. Ratengesetzen zum Teil große Unterschiede aufweisen (z.B. Abb. 14).

Die Abbildung 28 zeigt den Vergleich der S (IV)-Abnahme und der H⁺-Produktion durch Mn(II)-Ionen. Die aus beiden Methoden berechneten Reaktionsraten nehmen folgende Werte an (Tab. 21):

Tab. 21: Reaktionsraten und relative maximale Abweichung der Raten für $t \leq 10$ min für die Versuche 21) - 24) gemäß Abbildung 28

Versuch	Reaktionsrate (mol l ⁻¹ s ⁻¹)	Rate bestimmt durch	rel. Abweichung der Raten
21	$2 \cdot 10^{-7}$	S (IV)-Abnahme	$\frac{r(23) - r(21)}{r(23)} = 26\%$
22	$1,27 \cdot 10^{-7}$	H ⁺ -Produktion	-----
23	$1,47 \cdot 10^{-7}$	H ⁺ -Produktion	$\frac{r(24) - r(22)}{r(24)} = 12,4\%$
24	$1,45 \cdot 10^{-7}$	S (IV)-Abnahme	

Der Vergleich aller durchgeführten Versuche zeigt, daß ein mittlerer relativer Fehler von weniger als 18% für die Bestimmung der Reaktionsraten durch die beiden verschiedenen Methoden zu erwarten ist.

Der Vergleich eigener Messungen mit denen anderer Autoren (Abb. 29) zeigt, daß die Raten im Bereich von Mangankonzentrationen kleiner als 10^{-3} mol l⁻¹, je nach verwendetem chemischen Reaktor und pH-Wert (Startwert), verschieden sind. Die Unterschiede der mit vergleichbaren chemischen Reaktoren bestimmten Reaktionsraten sind bei vergleichbaren Anfangsbedingungen nur gering (z.B. D₁ und I oder D₂ und K, Hu, J). Die Differenz zwischen den Reaktionsraten, die (die der linken Seite von (26) entsprechen) aus Experimenten mit verschiedenen chemischen Reaktoren abgeleitet werden, sind jedoch

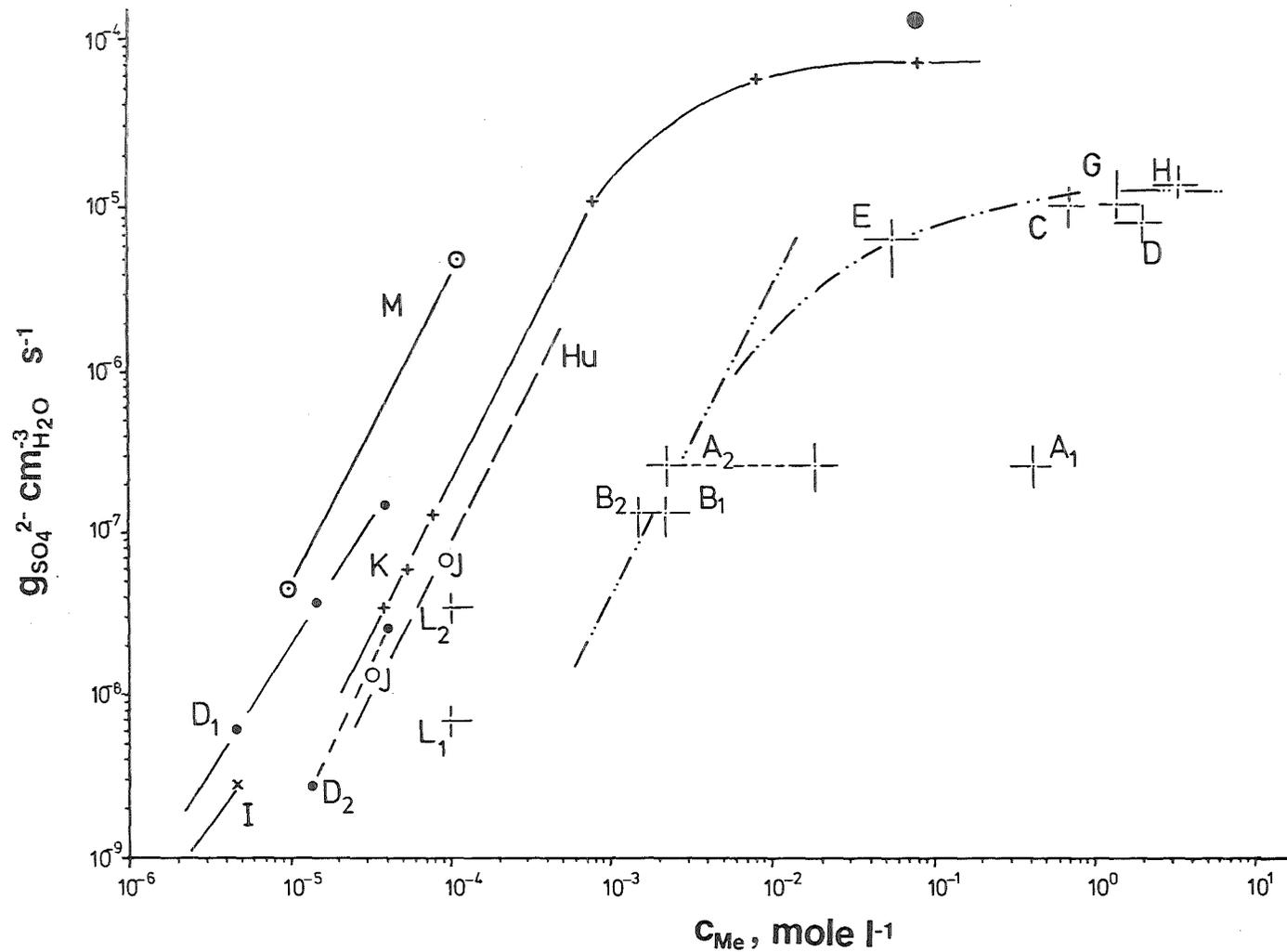


Abb. 29: Die Reaktionsrate der durch Mn (II)-Ionen katalysierten Sulfitoxidation für Aerosolpartikeln (r.F. \approx 95%) und wässrige Lösungen bzw. Tropfen.
 Aerosolpartikeln: gemäß Abb. 13; Lösungen und Tropfen: K: $\text{pH}_0 \approx 2,5-2,7$;
 L: $\text{pH}_0 \approx 4$; J: $\text{pH}_0 \approx 2,5-2,6$; Hu: $\text{pH}_0 \approx 3$ (gemäß Abb. 3 in Huss et al., 1982)
 I = Ibusuki u. Barnes (1984): $\text{pH}_0 = 4,5$; D₁ = eigene Messungen: $\text{pH}_0 = 4,5-4,7$;
 D₂: eigene Messungen: $\text{pH}_0 \approx 3,0$

erheblich, wie z.B. der Vergleich von (M) (stopped flow-Technik) und (K), (D₂), (J) und (Hu) (jeweils Rührzelle) zeigt. Die Ursachen für die Differenzen sind möglicherweise auch durch die verschiedenen Säuren verursacht, die zur Einstellung des pH-Wertes verwendet werden. Bei der von Martin (1984) verwendeten Methode sollten Cl-Ionen die Sulfitoxidation katalytisch beeinflussen.

Alle experimentellen Ergebnisse der durch Mangan (II) bewirkten S(IV)-Oxidation folgen dem Ratengesetz (48):

$$\frac{d}{dt} /SO_4^{2-} = k_i /Mn^{2+/\alpha} /H^+ /^{-\beta} (K_1 H P_{SO_2})^\gamma \quad (48)$$

(mit $\alpha = 1$; $\beta = 1$; $\gamma = 1$ für $/S(IV)/ < 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; $3 \leq pH_o \leq 5$; $/Mn/ \leq 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; $k_i = 5800 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$;
 $\alpha \approx 2$; $\beta = 1$; $\gamma = 0$; $5 \cdot 10^{-5} \leq /S(IV)/ \leq 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; $3 \leq pH_o \leq 5$;
 $5 \cdot 10^{-5} \leq /Mn/ < 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; $k_i = 0,27 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Diese Beziehung entspricht der Ratengleichung von Martin (1984) für den Bereich $/S(IV)/_o \geq 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; $0 < pH_o \leq 7$ und Ibusuki und Barnes (1984) für $/S(IV)/ < 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ mit jeweils verschiedenen Ratenkonstanten (k (Martin) = $4,7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; k (Ibusuki u. Barnes) = $5 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Huss et al. (1982) fanden ein Zwei-Term-Ratengesetz, wobei (bis auf die Ratenkonstante) der 2. Term dem von Ibusuki und Barnes (1984) gleicht, und der 1. Term eine Rate proportional dem Quadrat der Mn(II)-Konzentration angibt. Offensichtlich gleichen sich die jeweiligen Reaktionsraten (z. B. in $\text{mol S(IV) l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ oder $\text{g SO}_4^{2-} \text{ cm}^{-3} \text{ H}_2\text{O s}^{-1}$) recht gut, auch wenn ein Zwei-Term-Gesetz angegeben ist.

Die Ergebnisse zeigen, daß die aus den Experimenten in Rührzellen abgeleiteten Reaktionsraten der durch Manganionen katalysierten SO₂-Oxidation gut mit denen anderer Autoren übereinstimmen.

Die heterogenen Reaktionen werden nicht nur durch die Reaktionsraten sondern auch durch die insgesamt umsetzbare SO₂-Menge - die Kapazität - charakterisiert. Die Kapazität der Aerosolpartikeln hängt bis zu relativen Feuchten von ca. 98% nur geringfügig von der SO₂-Gaskonzentration, jedoch

wesentlich vom anfänglichen "pH-Wert" ab.

Für wässrige Lösungen wird nun - im Gegensatz zu Partikeln, bei denen die Grenzkapazität und die Grenzzraten schon für $/SO_2/ \leq 30 - 50 \text{ mg m}^{-3}$ bzw. 11 - 19 ppm erreicht sind - eine Grenzkapazität erst bei Gaskonzentrationen von einigen 10^3 ppm erreicht. Bei einer Konzentration um $10^{-4} \text{ mol Mn (II) l}^{-1}$ können noch 0.1 - 0.2 mol S(IV) l^{-1} bei $pH_0 < 3$ in ca. $7 \cdot 10^3 - 9 \cdot 10^3 \text{ s}$ zu mehr als 90% in S(VI) oxidiert werden, wie die eigenen Messungen sowie z.B. die Experimente von Huss et al. (1982) zeigen. Dies besagt, daß die potentielle Grenzkapazität derartiger Systeme um ein Vielfaches größer ist als diejenige, die - bedingt durch den Konzentrationsbereich - in der Atmosphäre erreicht werden kann. Ist das Ratengesetz der S(IV)-Oxidation bzw. der S(VI)-Produktion bekannt, so sollte durch Integration die maximal umsetzbare Gasmenge für Tropfensysteme berechnet werden können. Es kann hier jedoch vorweggenommen werden, daß dies z.Zt. nur in "halbquantitativer" Form möglich ist.

10.5.2 Die Sulfitoxidation durch wasserlösliche Partikelanteile

Die wasserlöslichen Partikelanteile von Kohlekraftwerksstäuben und Zementen wurden durch Filtration ($0.2 \mu\text{m}$ Nuclepore-Filter) von wässrigen Partikelsuspensionen hergestellt und Mangan sowie Eisen als Element durch Plasmaemissionsspektroskopie an 10^{-3} molaren Lösungen (Mn) des Instituts für Radiochemie (Kernforschungszentrum Karlsruhe) bestimmt. Die geringer konzentrierten Lösungen wurden durch Verdünnung hergestellt.

Die Versuchsdurchführung erfolgte - wie bei den Untersuchungen der Mn(II) - katalysierten Reaktion - gemäß dem Verfahren aus Abschnitt 8.4 (Abb. 23). Demnach wurden die S(IV)-Konzentration und der Anfangs-pH-Wert sowie die anfängliche Ionenbilanz und die Konzentration der Katalysatoren aus der chemischen Analyse entnommen. Die Reaktion wurde mittels der West-Gaeke-Methode, größtenteils jedoch durch pH-Metrie und/oder Leitfähigkeitsmessungen verfolgt. Bei einigen Versuchen konnte eine Sulfatbestimmung als Funktion der Zeit mit Hilfe der Ionenchromatographie durchgeführt werden.

Die Abbildungen 30-32 zeigen die Sulfitabnahme als Funktion der Zeit bei verschiedenen Experimenten mit löslichen Anteilen der Kohlekraftwerksstäube. Die Abbildung 32 zeigt für einen Fall sehr hoher S(IV)-Konzentration den Vergleich der Reaktion mit der Sulfitoxidation durch Eisen (II)-Ionen, wie sie von Huss et al. (1982) gemessen wurde. Die Konzentration von $/S(IV)/_0 =$

0.168 mol l^{-1} entspricht einer Gasphasenkonzentration von ca. 6000 ppm, liegt also weit über den atmosphärischen Werten und ist vergleichbar mit Konzentrationen in einer Rauchgasreinigungsanlage. Dieser und weitere Versuche wurden vor allem mit dem Ziel durchgeführt, den S(IV)-Abbau durch Fe(II)-Ionen (oder Fe(III)) mit dem durch etwa gleiche Fe(n+)-Anteile in wässriger Lösung zu vergleichen, um Anhaltspunkte hinsichtlich der möglichen Katalysatoren der Reaktion zu gewinnen und mit kinetischen Studien vergleichen zu können. Ferner sollte die tatsächliche Kapazität dieser Systeme experimentell bestimmt werden. In Frage kommen als potentielle Katalysatoren Mangan (II)- und Eisenionen. Hierbei ist zu beachten, daß von den ca. 0.1 - 1%o Massenanteilen Mangan im Kohlekraftwerksstaub (Tab. 13) und den 2 - 8% Massenanteilen Eisen jeweils bis etwa 11% wasserlöslich sind. Bei niedrigeren pH-Werten ($\text{pH} \lesssim 3$) ergibt sich etwa ein Verhältnis von Eisen- zu Manganionen von $10^2 : 1$, während sich wegen der Hydroxidbildung bei $\text{pH} \simeq 5$ etwa ein Verhältnis $\text{Fe} : \text{Mn} = 1$ einstellt.

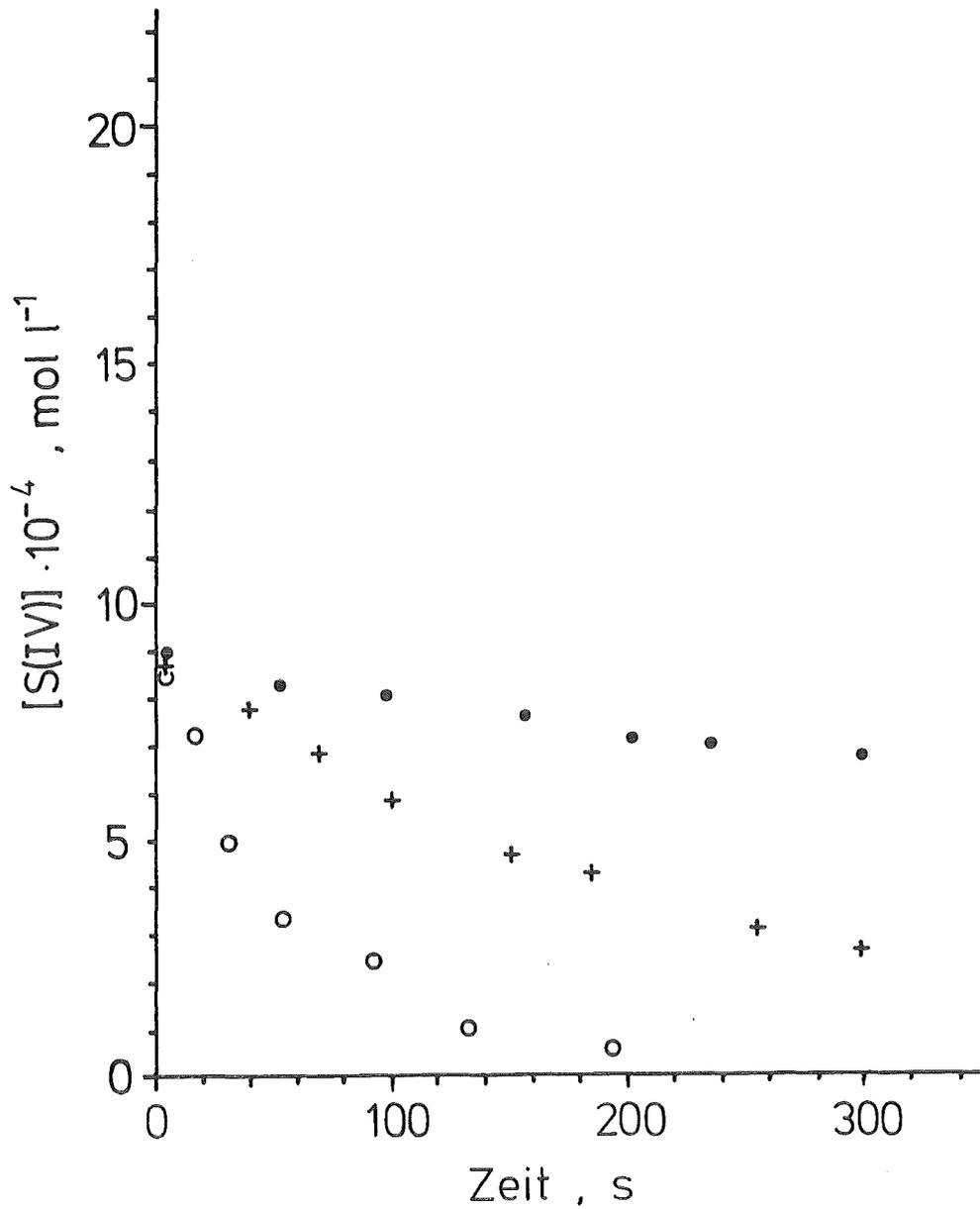


Abb. 30: Die S(IV)-Konzentration als Funktion der Zeit für die Versuche

Nr. 10 : 0 ; Nr. 11 : 0 ; Nr. 12 : ;

Nr. 10 : $/\text{Fe(II)}/_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$;
 $/\text{SO}_4^{2-}/_0 = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 4,8$

Nr. 11 : $/\text{Fe(II)}/_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$;
 $/\text{SO}_4^{2-}/_0 = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 4,5$

Nr. 12 : $/\text{Fe(II)}/_0 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$;
 $/\text{SO}_4^{2-}/_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 4,3$

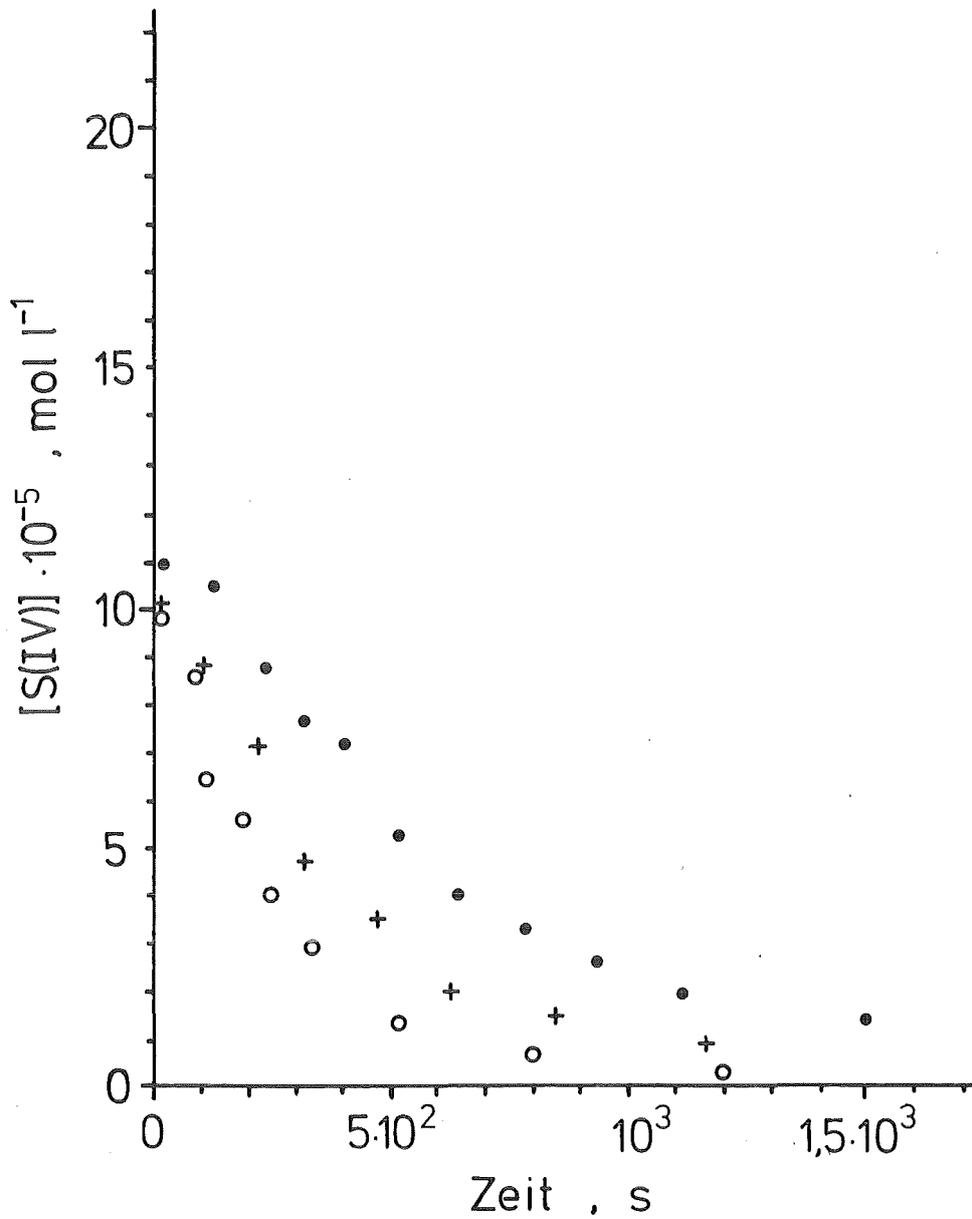


Abb. 31: Die S(IV)-Konzentration als Funktion der Zeit für die Versuche

Nr. 3 : ; Nr. 4 : + ; Nr. 5 : o.

Nr. 3 : $[\text{SO}_4^{2-}]_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$;
 $[\text{Fe(II)}]_0 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 4,0$

Nr. 4 : $[\text{SO}_4^{2-}]_0 = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$;
 $[\text{Fe(II)}]_0 = 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 4,4$

Nr. 5 : $[\text{SO}_4^{2-}]_0 = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$;
 $[\text{Fe(II)}]_0 = 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 4,7$

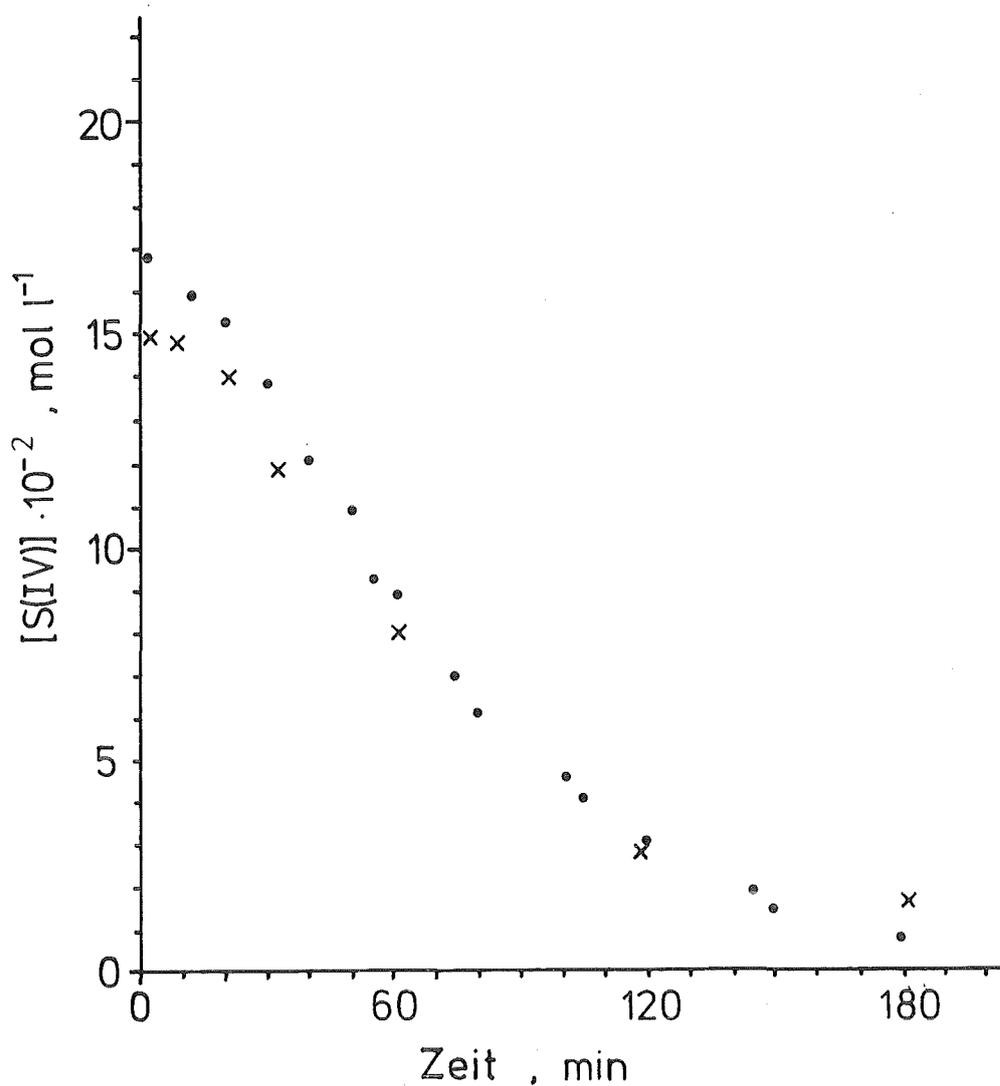


Abb. 32 : Die S(IV)-Konzentration als Funktion der Zeit für den Versuch Nr. 6 (o) im Vergleich mit einem Experiment von Huss et al. (1982) (Abb. 2 in Huss et al., (x)) für $[\text{SO}_4^{2-}]_0 = 0.02 \text{ mol l}^{-1}$, $[\text{Fe(II)}]_0 = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 3,05$; $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Tabelle 21 faßt die aus den Anfangssteigungen der S(IV)-Zeitkurve bestimmten Reaktionsraten ($\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$) aus den Abbildungen 30 - 32 sowie einige vergleichbare Experimente, bei denen die Rate aus $\Delta/\text{H}^+ / \Delta t$ bestimmt wurde, zusammen. Die experimentell ermittelten Reaktionsraten wurden mit dem kinetischen Ansatz von Huss et al. (1982) (Gleichung (30), Abb. 16) verglichen (Tab. 21).

Tab. 22: Die experimentellen Reaktionsraten für die Versuche in Abb. 30 - 32 und vergleichbare Versuche (') im Vergleich mit den nach (30) und (11) gemäß Huss et al. (1982) berechneten Raten.
 $[\text{SO}_4^{2-}]_e$ = Sulfatkonzentration am Ende der Reaktion, bestimmt durch Ionenchromatographie.

Versuch Nr.	experim. Rate R ($\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$)	berechnete Anfangsrate R ($\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Bemerkung
3	$1,25 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	
4	$1,30 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	
5	$3,30 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	R aus / S(IV) / (t); bei 5: $[\text{SO}_4^{2-}]_e = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$
5'	$3,18 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	R aus /H ⁺ / (t); $[\text{SO}_4^{2-}]_e = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$
10	$8,60 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	R aus /S(IV) (t)/; bei 12: $[\text{SO}_4^{2-}]_e = 17,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$
11	$4,00 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	
12	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	
6	$2,20 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	R aus S(IV) (t) $[\text{SO}_4^{2-}]_e = 0.145 \text{ mol l}^{-1}$
6'	$1,80 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	R aus /H ⁺ / (t); $[\text{SO}_4^{2-}]_o = 0,02 \text{ mol l}^{-1}$ $[\text{SO}_4^{2-}]_e = 0.153 \text{ mol l}^{-1}$

Die nach (30) berechneten Raten weichen von den experimentell bestimmten Raten ab. Dies ist wegen der nur näherungsweisen Kenntnis der Fe(II)- und Fe(III)-Konzentration und der Ionenbilanz nicht verwunderlich, da die Gleichung (30) besonders auf Änderungen in $/H^+ /$ und $/Fe(II) /$ empfindlich reagiert. Die Integration der Ratengleichung von Huss et al. (1981) für größere Versuchszeiten unterschätzt in der Regel die tatsächlich umgewandelte S(IV)-Menge.

Die für Flugstäube und Zemente experimentell bestimmten Reaktionsraten sind wie in Abb. 29 für Mangan(II) - als Funktion der Metallionenkonzentration in Abb. 33 aufgetragen, wobei jeder untersuchte Flugstaub eine eigene Kurve mit zunehmendem Wassergehalt der Partikeln (= abnehmende Konzentration) durchläuft. Die Raten sind in $g\ SO_4^{2-}\ cm^{-3}\ H_2O\ s^{-1}$ angegeben, um direkt in Reaktionsraten pro m^{-3} Luft in Kühlturmfahnen, Wolken oder Nebel umrechnen zu können, bei denen der Flüssigwassergehalt in $cm^3\ H_2O\ m^{-3}$ Luft angegeben wird. Im Vergleich zu den Reaktionen an Flugstäuben ist die Kurve (K) aus Abb. 29 aufgetragen. Auch die Kurve (M) (Abb. 29) liegt noch unterhalb der Raten für Flugstäube aus Kohlekraftwerken. Die näherungsweise mit (30) berechneten Raten der durch Eisenionen katalysierten SO_2 -Oxidation gelten für die Fälle, daß 1% bzw. 0,1% des löslichen Eisenanteils als Katalysator wirken. Die Reaktionsraten von Stäuben mit unterschiedlichem pH-Wert einer Wasser-Partikel-Suspension zeigen verschiedene Raten für hohe Katalysatorkonzentrationen, wobei in allen Fällen für Konzentrationen $/Me(n+) / > 10^{-3}\ mol\ l^{-1}$ etwa $/Fe / / /Mn / \lesssim 1$ gilt. In diesem Konzentrationsbereich haben bei geringem Wassergehalt die reaktiven Partikeloberflächen einen großen Einfluß auf die chemische Reaktion. Obwohl etwa im Bereich von $3 \cdot 10^{-4} \leq /Me(n+) / \leq 5 \cdot 10^{-3}\ mol\ l^{-1}$ die Reaktionsraten aus Experimenten mit dem Festbettreaktor (Tab. 11) abgeleitet sind, der - u.a. wegen der Betriebsbedingungen bei sehr hohen Feuchten - maximale Fehler in den Raten von ca. $\pm 30 - 50\%$ ergibt, sind die Unterschiede zwischen den verschiedenen Konzentrationsbereichen deutlich zu erkennen. Mit zunehmender Verdünnung (steigender Wasseraufnahme der Partikeln) sind die Raten nicht mehr näherungsweise unabhängig von der Katalysatorkonzentration, sondern nehmen mit $[Fe(n+)]^\alpha$, $1 < \alpha \lesssim 2,5$ ab. Die Werte der Berkeley-Gruppe (Cohen et al., 1981) liegen im Bereich der eigenen Raten. Es ist jedoch nicht bekannt, welche chemische Zusammensetzung diese Kraftwerksstäube besitzen, d.h. ob sie zum eher 'basischen' oder zum 'sauren' Flugstaubtyp gehören. Wie die Kurve für Zementstaub zeigt, sinken die Raten für basische Stäube nur geringfügig mit zunehmender Verdünnung. Diese Ergebnisse für Zementstäube sind

mit Sicherheit nicht allein durch eine von Metallionen katalysierte S(IV)-Oxidation zu erklären, sondern lassen sich auch durch eine direkte S(IV)-Oxidation durch O_2 in nahezu neutraler bzw. basischer Lösung erklären. Diese Reaktion verläuft - wie auch die katalytische Oxidation - bei höheren pH-Werten O_2 -diffusionsbestimmt (Schwartz und Freiberg, 1981). Der Vergleich mit Abb. 29 macht deutlich, daß bei gleicher Mangankonzentration die Reaktionsraten durch die löslichen Anteile von Kohleflugstaubpartikeln oberhalb der Reaktionsraten der durch Mangan(II)-katalysierten Reaktion liegen, auch wenn Kurve (M) als Maßstab genommen wird und die Unsicherheiten in den bisher publizierten Resultaten beachtet werden. Die Ergebnisse von Martin (1984), aber auch schon Barrie (1975) lassen vermuten, daß der katalytische S(IV)-Abbau durch eine kombinierte Reaktion von Fe(n+)- und Mn(II)-Ionen stattfindet. Allerdings ist der Einfluß von Cu-Ionen und weiteren Bestandteilen wie z.B. Aluminium, Kalzium, Magnesium auf den Reaktionsablauf nicht quantitativ untersucht. Insofern stellt die modellmäßige Beschreibung der untersuchten Reaktion eine Parametrisierung des Schrittes 5 in Abb. 6 dar. Neben der gemessenen S(IV)-Abnahme und den aus Meßgrößen berechneten Konzentrationsverläufen von H^+ - und SO_4^{2-} -Ionen sind noch die Anfangskonzentrationen von Me (n+), H^+ und SO_4^{2-} zur Ableitung der Ratengleichung verfügbar.

Die Tabelle 21 zeigt, daß die in Einzelfällen bestimmten Sulfatkonzentrationen am Reaktionsende aus den als Startwert vorgegebenen S(IV) Konzentrationen gebildet wurden. Somit ergibt das Verfahren, die Beobachtungen mit Hilfe der Gleichung (30) zu beschreiben, sowohl näherungsweise die richtigen Reaktionsraten als auch durch zeitliche Integration von (30) - bei bekannter Ionenbilanz und unter Berücksichtigung der jeweiligen Gleichgewichtsbeziehungen - die richtige Größenordnung der insgesamt umgewandelten S(IV)-Masse und des pH-Wertes. Allerdings wird die Kapazität unterschätzt und damit ein höherer pH-Wert berechnet als er gemessen wird. Zur Bestimmung der insgesamt durch den löslichen Anteil der Kohlekraftwerksstäube oxidierbaren SO_2 -Anteils wurden mehrere Experimente bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen und jeweiligen S(IV)-Konzentrationen von 0.1, 0.3 und 0.5 mol l^{-1} für $Mn(II) < 10^{-4}$ mol l^{-1} sowie $/SO_2/o > 50$ mg m^{-3} für $/Mn(II)/ > 10^{-4}$ mol l^{-1} durchgeführt (z. B. Abb. 32). Die Ergebnisse sind in Abbildung 34 aufgeführt und zeigen eine Kapazität von etwa 0.08 - 0.3 mol S(VI) l^{-1} ! Höhere Sulfitanteile werden offensichtlich nicht mehr vollständig

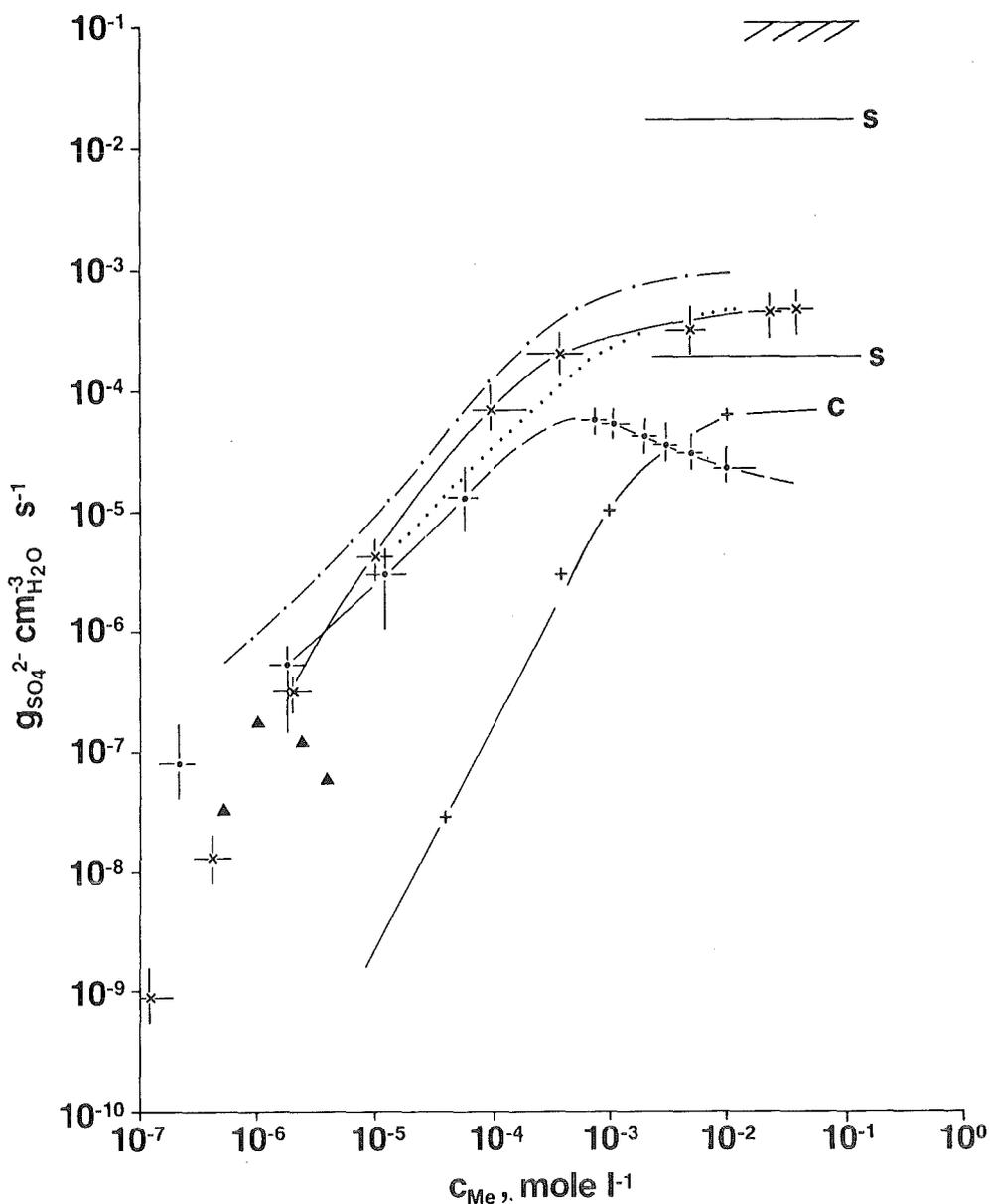


Abb. 33 : Reaktionsraten der S(IV)-Oxidation durch lösliche Staubanteile im Vergleich mit Kurve C (=K, +) aus Abb. 29 und nach (30) berechneten Raten, wobei 1% (---) bzw. 0.1% (····) des Fe als Katalysator wirken (Stäube, Tab. 13): • : KI; x: K VII ; Zement Z: o ; Raten von Cohen et al. (1981): ▲).
 Experimentelle Bedingungen: $/SO_2 \text{ (gas)}/_0 = 3-5 \text{ mg m}^{-3}$;
 $/S(IV)/ = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $pH_0 \text{ (Lösung)} = 4,3 - 4,9$. S: Bereich synergistischer Effekte (S. 146-147); // : maximale theoretische Rate

oxidiert. Zum Vergleich mit den Ergebnissen von SO_2 -Reaktionen mit synthetischen Partikeln (Tab.4) wurde als Ordinate die näherungsweise berechneten Mangan(II)-Konzentration in der wässrigen Hülle um den Partikelkern bzw. in den Lösungen gewählt. Zur Einordnung der Daten in die Vorstellung von Partikeln mit einer wässrigen Hülle ist zu erwähnen, daß bei den Flugstäuben einer Mangan (II)-Konzentration von ca. $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ etwa ein Wert $m_w/m_o \cong 2$, einem Wert von $[\text{Mn(II)}] = 10^{-4}$ etwa ein Wert von $m_w/m_o \cong 20$ und einem Wert $[\text{Mn(II)}] = 10^{-5}$ ca. $m_w/m_o \cong 10^2$ entspricht. Bei Feuchten von 95-98% (Tab. 4) wird für die Kohleflugstäube $m_w/m_o \lesssim 0,5 - 1$ ($\cong 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) bei den synthetischen Teilchen $m_w/m_o \lesssim 3-10$ ($\cong 0,5-5 \text{ mol l}^{-1}$) (Dlugi, 1983) gemessen bzw. berechnet. Die Abbildung 34 zeigt, daß bei gleicher Mangan(II) Konzentration nicht nur die Reaktionsrate für synthetische und reale Partikel verschieden ist, sondern auch die Kapazität. Für vergleichbare Systeme synthetischer Salzpartikeln, die im Bereich von mehr als $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ Eisenionen enthalten, liegen keine Messungen des möglichen Gasumsatzes bzw. der Kapazität, sondern nur Resultate von Reaktionsraten vor (Seinfeld, 1983).

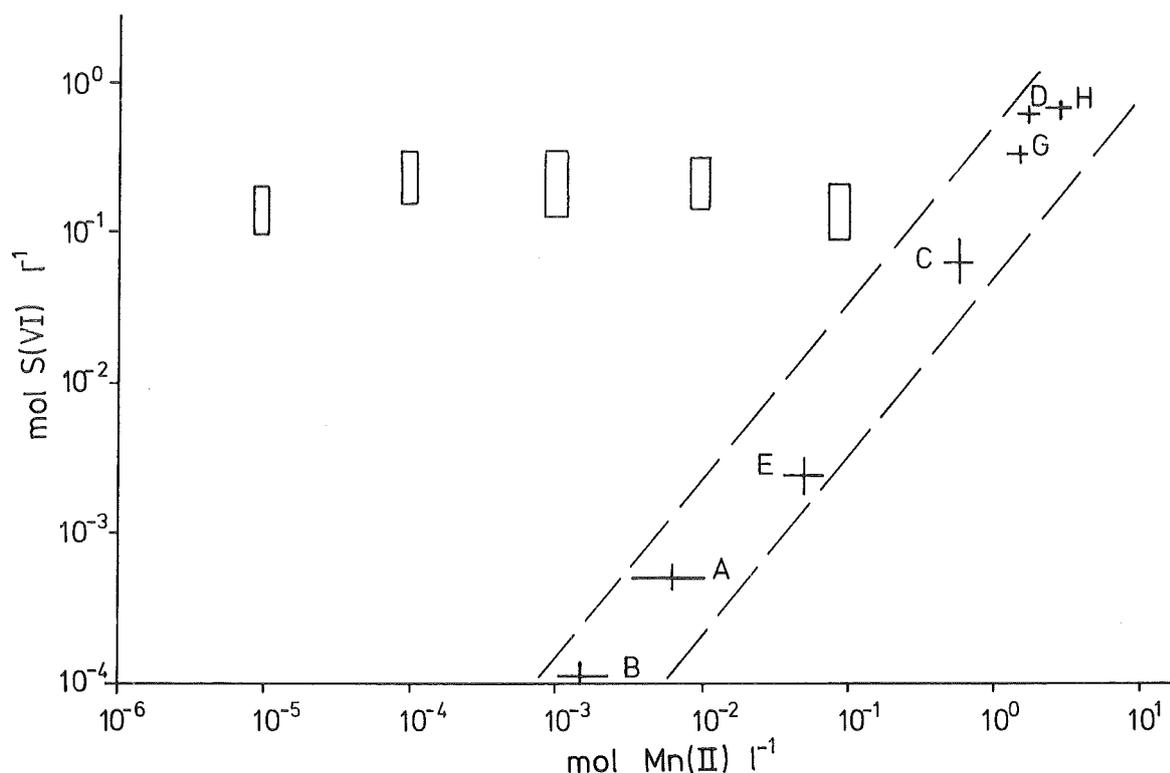


Abb. 34: Der Bereich der Kapazität von Kohlekraftwerksstäuben (\square) und synthetischen Partikeln (+) gemäß Tab. 4 als Funktion der Mangan(II)-Konzentration

Bei Versuchen zur SO_2 -Oxidation an Eisenoxidpartikeln erhielten Chun und Quon (1973) - bezogen auf eine spezifische Oberfläche des Aerosols von $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ - eine Kapazität für Fe_2O_3 von ca. $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ g SO}_2 \text{ g}^{-1}$ Aerosol und Judeikis et al. (1978) eine Kapazität von ca. $4 \cdot 10^{-4} \text{ g SO}_2 \text{ g}^{-1}$ Aerosol.

Diese niedrigen Werte sind unmittelbar verständlich, wenn man beachtet, daß neben dem unzweifelhaften Einfluß der Versuchsanordnung auf das Ergebnis (Dlugi, 1982) die Wasseraufnahme dieser Partikeln bei r.F. < 95% nur zu Werten von $m_w/m_o < 0.1$ und $[\text{Fe}(n+)] \cong 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ führt. Da diese Eisenverbindungen bei $\text{pH} > 4$ nur schwer löslich sind, erfolgt eine reine Oberflächenreaktion mit einem nur geringen Umsatz.

10.6 Diskussion

Die vorhergehenden Kapitel haben gezeigt, daß der Wassergehalt von Aerosolpartikeln die chemischen Oxidationsprozesse sehr empfindlich kontrolliert. Wie bereits erwähnt, läßt sich die Reaktionsrate als Funktion des Verhältnisses m_w/m_o angeben (Abb. 35).

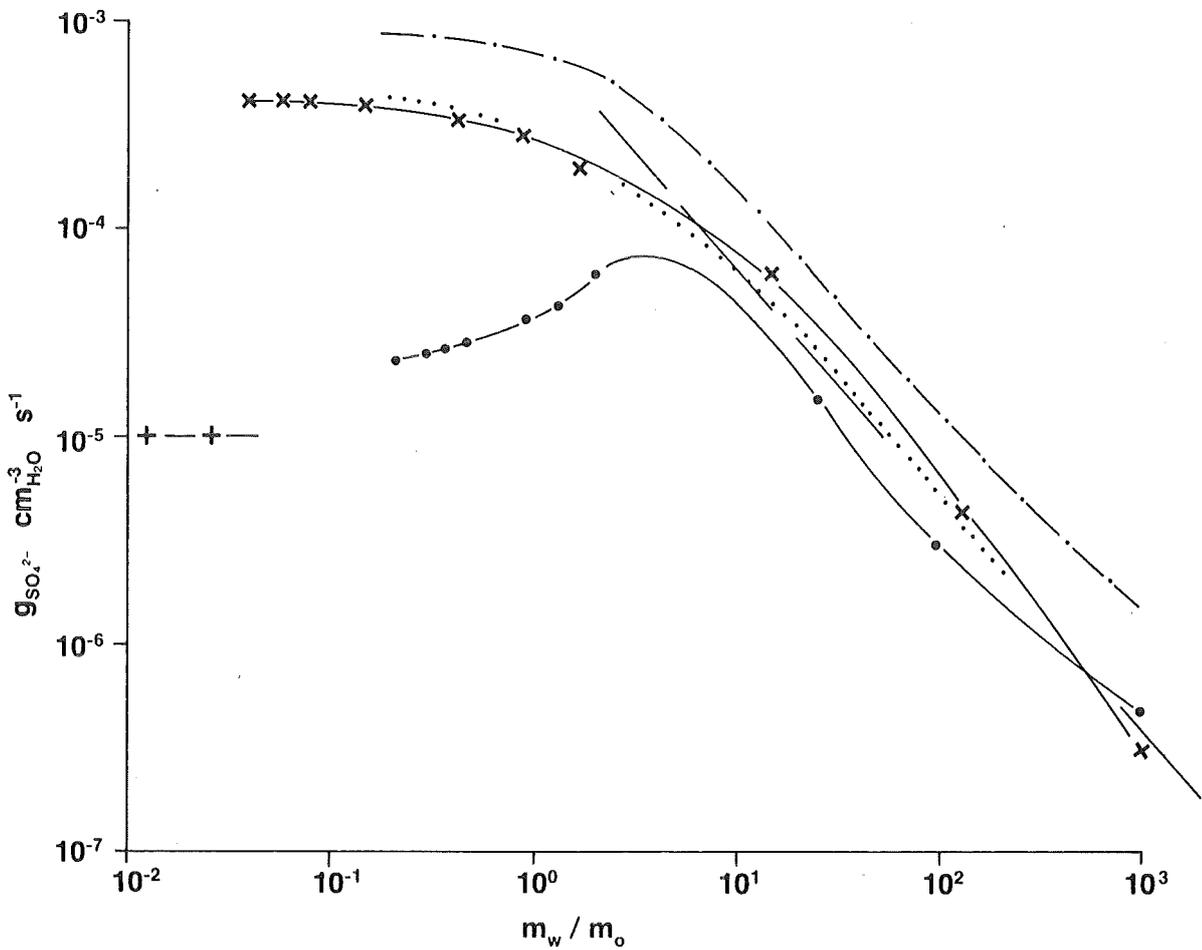


Abb. 35: Die Reaktionsrate für die Kohlekraftwerksstäube KI (°) und K VII (x) als Funktion des Flüssigwassergehaltes der Partikeln für die experimentellen Bedingungen aus Abb. 3 3. Im Vergleich die Modellrechnungen aus Abb. 33. und die maximale Rate für die SO_2 -Oxidation an synthetischen Aerosolpartikeln (+--+), sowie die Rate gemäß (49) (-).

Eine vergleichbare Darstellung für die Abhängigkeit der Kapazität vom Flüssigwassergehalt der Partikeln ist in Abb. 36 aufgeführt.

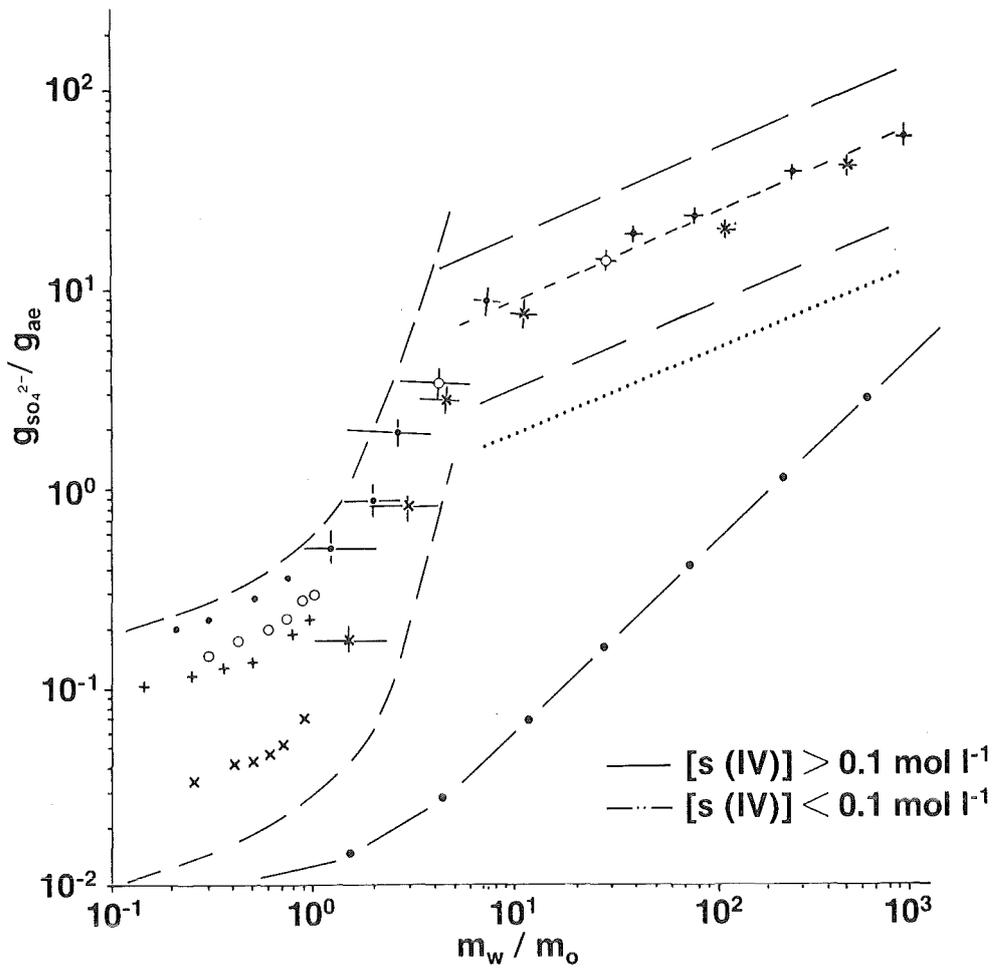


Abb. 36: Die Grenzkapazität C (bei $[SO_2]_o \rightarrow \infty$) für Kohlekraftwerksstäube, mineralische Stäube und Ruß (Tab. 13: +: K I; o: K IV; •: K VII; x: K IX und Z ; * : Ruß; .. : $C \approx C(\text{Atmos})$ für $[SO_2] < 50 \text{ mg m}^{-3}$ und Reaktionszeiten $t \rightarrow \infty$; --: Bereich der experimentellen Werte.

Die Reaktionsraten zeigen eine Abnahme der Rate v mit zunehmendem m_w / m_o etwa gemäß

$$v \approx v_o (m_w / m_o)^\alpha \quad (49)$$

mit

$$v_o = 10^{-3} g_{SO_4}^{2-} \text{ cm}_{H_2O}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ und } \alpha = -1,05.$$

Dies bedeutet, die Reaktionsrate der an wasserhaltigen Flugstäuben katalysierten SO_2 -Oxidation nimmt für $m_w/m_o > 5$ nahezu proportional zur Wasseraufnahme der Partikeln ab. Diese Abnahme entspricht etwa der Ratenbeziehung (30), mit der Huss et al. (1982) die durch Eisenionen katalysierte SO_2 -Oxidation in einem Flüssigkeitsvolumen beschreiben. Für $m_w/m_o > 5$ läuft also eine Volumenreaktion ab, während für $m_w/m_o \lesssim 1$ die Reaktion eher wie eine Oberflächenreaktion erscheint. Eine einfache Abschätzung zeigt, daß trotz der Einschränkungen, die für die Ratengleichung (30) gemäß Abschnitt 4.3.3 gelten, die berechnete Rate auch für $m_w/m_o \lesssim 1$ im Bereich der gemessenen Werte liegt.

Sei:

$$/S(\text{IV})/_{\text{O}} = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}; \text{pH}_{\text{O}} = 4,7;$$

$$/SO_4^{2-}/_{\text{O}} = 0.1 \text{ mol l}^{-1} (= 0.01 \text{ g } SO_4^{2-} \text{ g}^{-1} \text{ (Aerosol)});$$

$$/Fe(\text{II})/_{\text{O}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} (= 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol Fe/g Aerosol sind gelöst}),$$

so folgt für die anfängliche Reaktionsrate gemäß (30) bei einer Ionenstärke $I < 2$ etwa ein Wert von $10^{-4} \text{ g } SO_4^{2-} \text{ cm}^{-3} \text{ H}_2\text{O s}^{-1}$ (bzw. ca. $10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Dieser Wert kann - bei niedrigen m_w/m_o - um den Faktor ± 10 variieren, wobei der Maximalwert identisch mit v_o (für $m_w = 0$) ist. Diese Unterschiede sind durch die chemischen Oberflächeneigenschaften der verschiedenartigen Partikeln und die ionische Zusammensetzung der wasserlöslichen Oberflächenverbindungen bedingt (Dlugi, 1982; Tanabe, 1970).

Die gezeigte Abhängigkeit der Reaktionsraten von der Wasseraufnahme der Partikeln hat mehrere Ursachen. Bei anfänglicher Zunahme des Wassergehalts nimmt die Masse an gelösten Anionen und Kationen (d.h. m_s (15)) zu, so daß m_s/m_o und die Konzentrationen der einzelnen Ionen etwa konstant bleiben. Als Folge sind jeweils die Ionenbilanz (40), die H^+ -Ionenkonzentration (41) und die Katalysatorkonzentration konstant. Damit bleibt für $m_w/m_o \lesssim 1-5$ auch die Reaktionsrate etwa konstant und wird von den Reaktionsraten in der konzentrierten Lösung und an der Oberfläche selbst bestimmt. Bei zunehmendem Wassergehalt ist der Massenanteil m_s vollständig gelöst, so daß die Erniedrigung der Konzentrationen nicht mehr durch das zusätzlich Dissoziieren der Massenanteile m_{si} kompensiert wird. Deshalb sinkt die Reaktionsrate proportional zum ansteigenden Tropfenvolumen.

Für die durch Eisenionen katalysierte SO_2 -Oxidation ergeben sich mit den Ratengesetzen gemäß Martin (1984) oder Aubuchon (1977) - vermutlich wegen des Chlorioneneinflusses - entsprechend Abb. 16 höhere Reaktionsraten bei gleicher Konzentration der Reaktanden. Trotz der jeweils unterschiedlich angenommenen Kinetik stimmen die SO_2 -Oxidationsraten gemäß Fuzzi (1978), Barrie (1975) und Huss et al. (1982) für höhere pH-Werte recht gut überein. Die absoluten Werte der Sulfatbildungsrate durch Eisenionen für den Vergleich mit den Ergebnissen an Flugstäuben liegen nach diesen Berechnungen alle über denen der durch Manganionen katalysierten Reaktion. Allerdings zeigen die Resultate von Barrie (1976) und Martin (1984), daß eine kombinierte Wirkung beider Ionen (Mn(II), Fe(II bzw. Fe(III)) die Reaktionsrate nichtlinear erhöht. Die synergistischen Effekte für den Konzentrationsbereich $[\text{Me}(n+)] = 10^{-4} - 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ können die gemessenen Reaktionsraten erklären. Für $\text{S(IV)} = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 4,5$, $10^{-5} \text{ Mol Fe(II)}$ bzw. $10^{-5} \text{ Mol Fe(III)}$ und $10^{-5} \text{ Mol Mn(II)}$ erhält man eine Reaktionsrate von ca. $2,48 \cdot 10^{-4} \text{ mol S(IV) l}^{-1} \text{ s}^{-1} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ g SO}_4^{2-} \text{ cm}^{-3} \text{ H}_2\text{O s}^{-1}$. Die Rate liegt oberhalb der für Kraftwerksstäube bestimmten Raten, da in der Abschätzung der als Katalysator verfügbare Mangananteil maximal angenommen ist. Der reale Wert liegt bei ca. $10^{-6} \text{ Mol Mn(II)}$. Dann aber erhöht der synergistische Effekt die Rate der durch Eisenionen bewirkten Reaktion nur um den Faktor 2. Wichtig wird der Synergismus bei niedrigem Flüssigwassergehalt, wenn $[\text{Fe(II)}] / [\text{Mn(II)}]$ bzw. $[\text{Fe(III)}] / [\text{Mn(II)}] \lesssim 1$ ist. Bei jeweiligen Konzentrationen von $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ an Metallionen - dies entspricht $m_w/m_o < 8$ bei Flugstäuben - erhöht sich für synthetische Lösungen die Reaktionsrate der durch Eisenionen katalysierten Reaktion durch den Mn(II)-Anteil maximal um den Faktor 50 gegenüber der additiven Überlagerung beider Reaktionsraten. Die additive Überlagerung ergibt ca. $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol S(IV) l}^{-1} \text{ s}^{-1}$, die synergistische Überlagerung ca. $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol S(IV) l}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Meßwerte (Abb. 33) liegen zwischen beiden Reaktionsraten.

Zwischen den Reaktionsraten und der Kapazität gibt es bei heterogenen Reaktionen keinen unmittelbaren Zusammenhang. Die Kapazität eines Tropfens mit $m_w/m_o > 5-8$ läßt sich theoretisch durch die zeitliche Integration einer Ratengleichung in Verbindung mit der Ionenbilanz (40) und den Dissoziationsgleichgewichten (Tab. 9) berechnen. Wie die Abb. 36 zeigt, steigen die Kapazitäten mit steigendem Wassergehalt der Partikeln an.

Aufgetragen ist jeweils die Grenzkapazität für maximale, anfängliche Gaskonzentrationen ($/SO_2/_{\text{O}} \rightarrow \infty$), d.h. für die Konzentration $/SO_2/$, bei der C nicht mehr ansteigt. Die Kapazität für die Stäube steigt (gemäß Abschnitt 7) bei zunehmender SO_2 -Konzentration an. Gemäß (45a,b) nimmt bei relativen Feuchten unterhalb etwa 98% ($m_w/m_o < 5$) die Kapazität bei steigender SO_2 -Konzentration nur geringfügig zu, bis ein Grenzwert bei etwa $/SO_2/ \lesssim 50 \text{ mg m}^{-3}$ erreicht ist (Dlugi, 1982). Mit zunehmendem Wassergehalt der Partikeln nimmt jedoch die mögliche Grenzkonzentration (in der Gasphase!) auf ca. $13-14 \text{ g m}^{-3}$ zu, was etwa den Werten der s (IV)-Konzentration in Abb. 22 entspricht. Während sich die Kapazität C für $/SO_2/_{\text{O}}$ (=beliebig) und $C_{(\text{max})}$ für relative Feuchten r.F. $\lesssim 98\%$ nur wenig unterscheiden, steigt C mit dem SO_2 -Partialdruck für r.F. $> 98\%$ bzw. $m_w/m_o \gtrsim 5-8$ stark an. Üblicherweise ist aber die atmosphärische SO_2 -Konzentration außerhalb des unmittelbaren Nahbereiches von großen Emittenten kleiner als 10 mg m^{-3} . Somit wird $C_{(\text{max})}$ bei niedrigen Feuchten nur in Extremfällen, bei Tropfen ($m_w/m_o > 10$) in keinem Fall erreicht. Für die Atmosphäre sollte also immer

$$C_{(\text{atmos})} \leq C < C_{(\text{max})} \quad (50)$$

gelten.

An dieser Stelle muß nochmals vermerkt werden, daß sich die experimentellen Werte in Abb. 36 für $m_w/m_o \gtrsim 10$ nur näherungsweise durch die zeitliche Integration von Ratengesetzen der Form (26) bzw. (30) berechnen lassen. Während die berechneten und experimentell bestimmten Anfangsraten (Tab. 21) recht gut übereinstimmen, weichen die Raten für größere Zeiten von den gemessenen ab. Dabei liegen die berechneten Kapazitäten im allgemeinen unter, die berechneten pH-Werte am Reaktionsende (pH_E) über den experimentell bestimmten Werten, so daß gilt:

$$C_{(\text{exp})} > C_{(\text{berechnet})} \quad (51a)$$

$$pH_{(\text{exp})} < pH_{(\text{berechnet})} \quad (51b)$$

Für den Bereich $m_w/m_o < 5-8$ wurde durch die Experimente ein pH-Wert am Ende der Reaktion von $pH \lesssim 1,5$ für $m_w/m_o > 10$ ein pH-Wert $pH_E < 2,5$ bestimmt.

Zusammenfassend läßt sich also folgern, daß die Anwendung verfügbarer kinetischer Ansätze für die Beschreibung der heterogenen katalytischen SO_2 -Oxidation in realen Aerosol-/Tropfensystemen zu einer richtigen Anfangsrate führt. Die insgesamt produzierte Sulfatmasse und der pH-Wert werden noch nicht befriedigend prognostiziert. Problematisch bleibt in jedem Fall die Prognose von SO_4^{2-} bzw. H_2SO_4 , da die Anfangsbedingungen sehr empfindlich das Endergebnis beeinflussen. Dies ist z. B. deutlich bei der Ratengleichung (30) sichtbar. Die Rate wird von der Sulfitkonzentration, $[\text{H}^+]$ und der Katalysatorkonzentration beeinflusst. Ferner bestimmt das Produkt $[\text{SO}_4^{2-}]$ die Rate und zwar nicht so sehr wegen (30) sondern wegen (41). Im Einzelfall erfordert die Festlegung dieser Startbedingungen aufgrund umfangreicher analytischer Arbeiten (Dlugi, 1982) einen erheblichen apparativen Aufwand.

Die Ergebnisse erlauben jedoch, trotz der Einschränkungen, einen Datensatz für mittlere Partikel/Tropfeneigenschaften zu finden, der für luftchemische Fallrechnungen geeignet ist.

11. Ein Modell für die SO₂-Oxidation

Im Anschluß an die Diskussion der Reaktionsraten und der Kapazität wird ein Modell beschrieben, mit dem die Fallstudien für die SO₂-Oxidation bei der Überlagerung von Rauch- und Kühlturmfahnen oder das Einmischen in Wolken gerechnet werden können.

Gemäß der Beobachtung und den theoretischen Überlegungen läßt sich die heterogene Reaktion für $m_w/m_o < 5$ näherungsweise als Oberflächenreaktion, für $m_w/m_o > 5$ als Volumenreaktion beschreiben. Dies erfordert entweder eine allgemeine Ratengleichung für $m_w/m_o \gtrsim 0.05$ oder zwei Ratengleichungen, jeweils eine für jeden Bereich. Da sich die physico-chemischen Prozesse in Flugstäuben mit $m_w/m_o < 5$ nur qualitativ beschreiben lassen, wurde der Weg gewählt, die experimentell gefundene Parametrisierung der SO₂-Oxidationsraten und der Kapazität für Partikeln mit geringem Wassergehalt und für tropfenähnliche Systeme die relativ einfache Ratengleichung (30) für die Modellrechnungen zu verwenden.

Für die Beschreibung der homogenen SO₂-Oxidation wurden die wesentlichen Beiträge zur Sulfatbildung in einer Rauchfahne gemäß dem Reaktionsmodell von Cocks and Fletcher (1979) formuliert und eine einfache Version des Modells für die SO₂-Oxidation durch OH-Radikale abgeleitet.

11.1 Das Partikelmodell

Als Näherung für die Beschreibung der SO₂-Oxidation an Kohlekraftwerkstäuben und Rußen wird gemäß Abb. 26 die Ratengleichung (24b) zusammen mit (47) ausgewählt. Diese lautet dann (Dlugi, 1982):

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{m_{SO_4}^{2-}}{m_A} \right) = a_o \left(1 - \frac{m_{SO_4}^{2-}}{m_{SO_4}^{\infty 2-}} \right)^2 \quad (24b)$$

mit

$$m_{SO_4}^{2-} = \text{Masse des Sulfats (t = 0: } m_{SO_4}^{2-} = 0.08 m_u)$$

$$m_A = m_o = \text{Masse des trockenen Aerosols}$$

$$m_{SO_4}^{\infty 2-} = \text{maximal produzierbare Masse des Sulfates.}$$

Für die Reaktionskonstante a_o wurde der parametrisierte Ansatz (47) durch den Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit (18c) gefunden

$$a_o = k \frac{(K_1 H P_{SO_2})^\alpha}{/H^+ /} \frac{m_w}{m_o} \quad (47)$$

Dabei bedeuten:

- α = mittlere experimentell bestimmte Konstante = 0.5
 (r.F. \sim 30%; $\alpha = 0.4$; 60%; $\alpha = 0.45$; 80%, $\alpha = 0.5$;
 90%, $\alpha = 0.57$)
- k = Ratenkonstante = 10 s^{-1}
- m_w = Wassermasse des Partikels
- m_o = Trockenmasse des Partikels
- P_{SO_2} = Partialdruck von SO_2
- K_1, H = z. B. gemäß Tab. 9
- $/H^+ /$ = H^+ -Ionenkonzentration.

Die Festlegung der Anfangswerte für die Reaktion bestimmt auch die Reaktionsrate und den Umsatz (Kapazität). Die H^+ -Konzentration wird über (41) aus der mittleren Zusammensetzung des gelösten Partikelanteils berechnet. Da diese als konstant angenommen wird, ist nur eine Bilanzgleichung für Sulfat zu lösen; die H^+ -Konzentration folgt dann aus (41).

Bei den heterogenen Reaktionen ist zu beachten, daß die Produktmasse an die Partikelmasse gekoppelt ist. Als Faktoren, die die Reaktion begrenzen, sind die Sulfatproduktion und die H^+ -Ionenbildung ermittelt worden. Die pro Masse der Kohlekraftwerksstäube gebildete Sulfatmasse wird als Kapazität (C) berechnet und ist bei festen thermodynamischen Bedingungen konstant. Die Kapazität steigt mit zunehmendem Wassergehalt der Partikeln gemäß (44a) an.

Das Verhältnis m_w/m_o hängt stark von der relativen Feuchte und von der chemischen Zusammensetzung des wasserlöslichen Anteils der Aerosole ab. Die experimentellen Werte m_w/m_o lassen sich gemäß (44b) beschreiben:

$$m_w/m_o = f \left(1 + \frac{\bar{H}}{1-f} \right)$$

mit

$$f = 0.01 \cdot RF$$

RF = rel. Feuchte

$$\bar{\mu} = \text{mittlerer linearer Massenzuwachskoeffizient} = 0.04$$

Dieser Ansatz ist bis zu relativen Feuchten von 98% gültig. Für die relativen Feuchten von $98\% < r.F. \leq 99,5\%$ wird der $\bar{\mu}$ -Wert bei 98 % verwendet. Die Sulfatbildung ist damit vom Feld der relativen Feuchte abhängig.

Für die Ausbreitungsrechnungen wird die Gleichung für SO_4^{2-} , die für ein repräsentatives Partikel gilt, in eine Konzentrationsgleichung für $/SO_4^{2-}/_p$ transformiert (Nester et al., 1984):

$$\frac{d}{dt} /SO_4^{2-}/_p = /U/_p (1 + b) \cdot a_o \cdot \left(1 - \frac{/SO_4^{2-}/_p}{/U/_p} \cdot G^{-1} \cdot b^{-1}\right)^2 \quad (52)$$

$$G = C/C_o = \exp(m_w/m_o)$$

$$b = /SO_4^{2-}/_p^o / /U/_p^o$$

und der weiteren Voraussetzung:

$$d/dt U_p = 0.$$

Dabei bedeuten:

$/SO_4^{2-}/_p$ = Konzentration des Sulfats auf Partikeln,
(m_{SO_4} in $g\ m^{-3}$)

$/U/_p$ = Konzentration des unlöslichen Partikelanteils
(m_u in $g\ m^{-3}$)

C_o = Kapazität bei relativer Feuchte = 0%

$/SO_4^{2-}/_{p_o}$ = Konzentration des SO_4^{2-} an der Quelle ($t = 0$)
($m_{SO_4}^{2-}(t = 0) = 0.08\ m_u$)

$/U/_p^o$ = Konzentration von U an der Quelle.

Die für chemische Reaktionen wichtige Oberflächenverteilung der Partikeln hat bei Radien von etwa 0.2 - 0.7 μm ein Maximum. Im Ausbreitungsmodell ist eine Ablagerung dieser Partikeln am Boden berücksichtigt. Hierbei wurde die experimentell ermittelte mittlere Partikeldichte $\bar{\rho} = 2,6 \text{ g cm}^{-3}$ (Dlugi, 1982) eingesetzt.

Somit enthält das Reaktionsmodell alle wesentlichen die Reaktion steuernden Parameter.

11.2 Das Tropfenmodell

Zur Beschreibung der SO_2 -Oxidation in Tropfen, die Kohlekraftwerksstäube als Kondensationskeim enthalten, wird aufgrund der experimentellen und theoretischen Ergebnisse in Kapitel 10. die Ratengleichung (30) von Huss et al. (1981) ausgewählt. Die Berechnung der Sulfatbildung verlangt die parallele Berechnung der Ionenbilanz (40) und der H^+ -Ionenkonzentration gemäß (41) und Tab. 9. Durch die Oxidation wird Schwefelsäure gebildet, die in wässriger Lösung in H^+ und SO_4^{2-} zerfällt. Alle primär partikelgebundenen Bestandteile bleiben während der Reaktion konstant. Da die mit fallendem pH-Wert ansteigende Löslichkeit der Fe- und Mn-Verbindungen im Modell nicht beschrieben wird, ist die Reaktionsrate gemäß (30) für größere Zeiten als Minimalwert berechnet. Auch die Kapazität ist minimal.

Als Anfangsbedingungen ($t = 0$) für die Modellrechnungen sind folgende Annahmen in Übereinstimmung mit den Experimenten

- a) $\text{pH}_0 = 5$ für $[\text{SO}_2] = 0$
($\rightarrow \text{pH} < 5$ für $[\text{SO}_2] > 0$)
- b) aus a) folgt die Anfangsbedingung für (40) und (41) mit zeitlich konstantem löslichen Partikelanteil. Da nur SO_4^{2-} und H^+ variieren, ist nur eine Bilanzgleichung zu lösen.

- c) Es wird ein mittleres Verhältnis $m_w/m_o = 10^3$ für den Tropfenradiusbereich 1 - 10 μm als konstant angenommen. Dies entspricht dem im Ausbreitungsmodell verwendeten 'Kessler-Schema' für die Behandlung des Wolken- und Regenwassers und ist in Übereinstimmung mit den gemessenen Partikel- und Tropfengrößenverteilungen.
- d) Jedes Partikel ist ein Kondensationskeim für einen Tropfen.
- e) Für $m_w/m_o = 10^3$ folgt eine Konzentration von etwa $\text{Fe}(\text{n+}) = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ und einer Reaktionsrate von etwa $6 \cdot 10^{-7} \text{ g SO}_4^{2-} \text{ cm}^{-3} \text{ H}_2\text{O s}^{-1}$ bei $[\text{S(IV)}] = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

Damit sind die Tropfen-/Partikelsysteme vollständig beschrieben. Die detaillierte Ausführung des Modells findet sich bei Nester und Verenkotte (1985).

11.3 Die homogene SO_2 -Oxidation

Im Modell wird nur die homogene SO_2 -Oxidation durch OH gemäß Ratengleichung (2) betrachtet. Die OH-Konzentration stellt sich an jedem Gitterpunkt des Modellraums quasi-stationär aufgrund der jeweiligen Quellen und Senken gemäß (53) (Cocks und Fletcher, 1979) ein.

$$[\text{OH}] = \frac{k_1 [\text{H CHO}] + k_2 [\text{R CHO}]}{k_3 [\text{NO}_x] + k_4 [\text{SO}_2] + k_5 [\text{RH}] - k_6 [\text{H CHO}]_u} \quad (53)$$

mit

$[\text{H CHO}]$ = Konzentration der Rauchfahnenbestandteile
 $[\text{H CHO}]_u$ = " " " Umgebungsluft

Die Reaktion gemäß (2) gibt H_2SO_4 -Dampf, der bei entsprechender relativer Feuchte zur Sulfatpartikelbildung führt. Die homogene Nukleation läßt sich entsprechend dem Modell von Bunz und Dlugi (1983) aus den Werten der Temperatur, der

relativen Feuchte und der H_2SO_4 -Dampfkonzentration berechnen. Erste Ergebnisse sind bei Nester et al. (1984) beschrieben.

12. Vergleich der verschiedenen Oxidationsmechanismen

12.1 Vergleich der heterogenen Oxidationsmechanismen

Die wesentlichen Oxidationsmechanismen für das Schwefeldioxid sind

- die homogene Reaktion mit Radikalen (OH , HO_2 , CH_3O)
- die heterogenen Reaktionen.

Nach dem jetzigen Stand der Kenntnisse wird die heterogene SO_2 -Oxidation hauptsächlich durch lösliche Katalysatoren in den Kondensationskeimen (Aerosolpartikel), aktive Oberflächenzentren auf den unlöslichen Bestandteilen der Kondensationskeime und gasförmige gelöste Oxidantien wie z.B. Ozon (O_3), Wasserstoffperoxid (H_2O_2) bewirkt (z.B. Weschler und Graedel, 1981; Goldberg, 1982). Über photochemisch induzierte Reaktionen existieren bisher nur erste Resultate (Dlugi und Güsten, 1983), die eine Änderung der Reaktionsraten durch die Wirkung solarer Strahlung gegenüber den Raten ohne Strahlung von + (70 - 300%) und - (40 - 80%) erwarten lassen. Diese Unterschiede werden durch die Oberflächeneigenschaften der Partikeln bedingt. Für die SO_2 -Oxidation in Tropfen (und wasserhaltigen Aerosolpartikeln) läßt sich eine verallgemeinerte Ratengleichung angeben, die gegenüber (26) modifiziert ist, um alle Prozesse mit einer Beziehung beschreiben zu können. Mit

k_i = Ratenkonstante, R bzw. K = Reaktant bzw. Katalysator,
S(IV) = Schwefeldioxid - Dissoziationsprodukt in Tropfen,
a = const., H^+ = H^+ -Ionen; α , β , γ = const.

lautet diese:

$$d/dt \text{ /SO}_4^{2-} \text{ /} = k_i \text{ /R;K/}^\alpha \text{ /S(IV)/}^\beta \text{ /a+H}^+ \text{ /}^\gamma \quad (54)$$

Die Tabelle 2 3 enthält die einzelnen Parameter der verschiedenen Reaktionsmechanismen, wobei berücksichtigt ist, daß SO_2 in Lösung gemäß (10) als

$$/S(\text{IV})/ = /\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/ + /\text{HSO}_3^-/ + /\text{SO}_3^{2-}/$$

vorliegt.

Die Reaktionsraten für die verschiedenen Mechanismen aus Tab. 23 sind in Abb. 37 in Abhängigkeit vom pH-Wert miteinander verglichen. Die SO_2 -Konzentration von 1 ppm entspricht Werten in Rauchfahnen in einigen km Entfernung von der Quelle. In Industriegebieten findet man typische Konzentrationswerte um 0,1 ppm, während sogenannte Reinluft etwa Konzentrationswerte um 0,01 ppm und weniger aufweist. Aufgrund des Spurengasanteils an SO_2 , NO_x und CO_2 in der Atmosphäre werden in den Wolken- und Regenwasserproben aus Gebieten der Erde, in denen große Massenanteile von Calcium und Magnesium fehlen, pH-Werte um $\text{pH} = 5,8$ und weniger gemessen. Dies betrifft große Teile Mitteleuropas und Nordamerikas. In den Savannen und Wüstenrandgebieten der Erde - also z.B. im östlichen Mittelmeerraum, in Indien, aber auch in Teilen der U.S.A. - ist der natürliche Staubanteil oft so hoch, daß Regenwasser- und Wolkenproben pH-Werte von höher als $\text{pH} = 5,8$ aufweisen. Somit überdeckt der angegebene pH-Bereich die mögliche Skala der häufigsten Werte.

Der SO_2 -Abbau durch Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und lösliche Katalysatoren in Kohlekraftwerksstäuben, aber auch anderen Industriestäuben (Dlugi, 1982), bestimmt die Oxidationsprozesse unterhalb $\text{pH} = 5$. Da H_2O_2 nur durch photochemische Prozesse in nennenswerten Mengen sowohl in der Gasphase als auch in Wolkentropfen gebildet werden kann, ist diese Reaktion tagsüber vor allem bei starker Einstrahlung von Wichtigkeit. Hingegen besitzen nachts, bei geringer Einstrahlung im Winter oder unterhalb von Bewölkung katalytische Reaktionen einen maßgeblichen Einfluß für die SO_2 -Oxidation. Ozon (O_3) bewirkt nur in Tropfen mit pH-Werten größer als $\text{pH} = 5,5$ eine nennenswerte SO_2 -Oxidation, scheidet also als Säurebildner in den meisten Regionen Mitteleuropas aus, wenn nicht sehr hohe Konzentrationen von mehr als 150 ppb auftreten. Die SO_2 -Oxidation durch gelösten Sauerstoff (O_2) unter Atmosphärenbedingungen wird erst - wenn überhaupt (Martin, 1984) - für pH-Werte größer als $\text{pH} = 8$ nennenswert. Die Hauptursache für die geringe

Tabelle 23: Die verschiedenen heterogenen Oxidationsreaktionen für SO₂ in Tropfen und wasserhaltige Aerosolpartikeln
(Me = Metallionen; M = Mol) gemäß (53)

Nr.	Reaktion	pH-Bereich	R,K	S(IV)	α	β	γ	Bemerkungen
1	$\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{SO}_4^{2-}$	4 - 12	O ₂	SO ₃ ²⁻	0	1	variabel	$k_i = k_1 + k_2 / \text{H}^+ / + k_3 p_{\text{O}_2} / \text{H}^+ /$ $k_1 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} (198^\circ \text{K})$ $k_2 = 4,9 \text{ M}^{-0,5} \text{ s}^{-1}$ $k_3 = 3,9 \cdot 10^{-12} \text{ M}_{\text{atm}}^{-1} \text{ s}^{-1};$ (Larsson et al., 1978)
2	$\text{HSO}_3^- + \text{O}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HSO}_4^{2-} + \text{O}_2$	3 - 7	O ₃	HSO ₃ ⁻	1	1	-1	a=0; k 71 s ⁻¹ ; (Penkett et al., 1979)
3	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{SO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{SO}_4$	0 - 5	H ₂ O ₂	SO ₂ ·H ₂ O	1	1	-1	a=0,1; k=7,2·10 ⁴ s ⁻¹ (Penkett et al., 1979)
4	$\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Mn(II)}} \text{SO}_4^{2-}$	4 - 5	Mn(II)	HSO ₃ ⁻ oder (SO ₃ ²⁻)	0-2	0-1,5	0-(-1)	k=1·10 ⁻⁵ - 44 lM ⁻¹ s ⁻¹ (Work Group II, 1981; Erwin, 1980; Dlugi, 1982) a=0 (Work Group II)
5	$\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Fe(III)}} \text{SO}_4^{2-}$	4	Fe(III)	S(IV)	1	1	-1	a=0; $\text{H}^+ = \text{H}^+_{\text{o}}$ = Anfangskonzentration k = 0,1-100 s ⁻¹ (Work Group II)
6	$\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Metalle}} \text{SO}_4^{2-}$	3,2-5,2	Metallionen (+ Kationen + Anionen)	SO ₂ (gas)	?	1	?	k=1,95·10 ¹⁶ exp($\frac{23}{RT}$) s ⁻¹ Regenwasser (Betz, 1978)
7	$\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{lösl. Teilchenanteile}} \text{SO}_4^{2-}$	4,5-5,2	Metallionen (+ Kationen + Anionen) (in H ₂ O)	S(IV)	0,5-1,2	0,4-1	-1	k = 0,08 s ⁻¹ ; a=0; Modellsystem: Kohlekraftwerksstaub in Tropfen mit einem Verhältnis von Wassermasse zu Partikelmasse $m_w/m_o = 10^{-10^3}$ $m_w/m_o = 10^3$ (Cohen et al., 1981)
8	$\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Metallionen}} \text{SO}_4^{2-}$	4,4-4,6	Metallionen (+ Kationen + Anionen)	S(IV)	?	0,6-0,8	~0,2 -0,8	Auswertung der Ergebnisse von Barrie (1975) für Mischkatalysatoren
9	$\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Ruß}} \text{SO}_4^{2-}$	1,5-7,5	Ruß (in H ₂ O)	S(IV)	1	0	0	k = 2,2·10 ⁻⁸ g SO ₂ ²⁻ cm ⁻³ s ⁻¹ als maximale Rate gemäß Brodzinski et al. (1982) für S(IV) > 10 ⁻⁴ M

Oxidationswirkung von O_3 und O_2 ist in der geringen Löslichkeit (Tabelle 1) zu sehen. Erniedrigt man z.B. das Verhältnis m_w/m_o um den Faktor 10, so steigt die Rate für A bzw. B jeweils etwa um den Faktor 10 an, ist also vergleichbar mit der Rate für 10 ppb H_2O_2 . Dies zeigt, daß die SO_2 -Oxidationsrate für katalytisch aktive Aerosolpartikeln auch im Vergleich mit dem starken Oxidationsmittel H_2O_2 sehr hohe Werte annimmt. Allerdings sinkt mit abnehmendem m_w/m_o -Verhältnis die Kapazität, so daß bei maximaler Rate der totale Umsatz durch eine bestimmte Aerosolmasse minimal wird. Dieser jeweilige Umsatz zu bestimmten Reaktionszeiten ergibt die durch eine heterogene Reaktion gebildete Sulfatmasse. Das Produkt aus Rate und Kapazität nimmt bei zunehmendem m_w/m_o von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ ($m_w/m_o = 0.1$) auf 10^{-3} ($m_w/m_o = 10$) zu und bleibt dann näherungsweise konstant. Allerdings liegen die Kapazitäten in Abb. 36 für $m_w/m_o > 8$ gemäß (51) über den in der Atmosphäre erreichbaren Werten $C_{(Atmos.)}$. Entsprechend Abb. 36 gilt für die Atmosphäre, daß $C_{(Atmos.)}$ für alle Werte $m_w/m_o < 10^4$ etwa konstant ($= 5 \cdot 10^{-5}$) ist.

Der Quotient aus Rate v und Kapazität C nimmt bei zunehmenden m_w/m_o -Werten ab und zwar sowohl für C als auch für $C_{(Atmos.)}$. Entsprechend (49) gilt wegen $\rho_{H_2O} = 1$, $v/C = s^{-1}$. Der Quotient v/C hat die Dimension einer Reaktionskonstanten für eine homogene Reaktion erster Ordnung. Wegen $C_{(atmos.)} < C$ gilt

$$v/C \approx \text{const} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Daraus läßt sich eine Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Reaktion in einem festen Volumen von $t_{1/2} > 10^3 \text{ s}$ angeben, wie sie auch aus den Laborexperimenten folgt. In der Atmosphäre wird wegen der Verdünnung die dort gemessene Halbwertszeit größer, als die im Labor ermittelte.

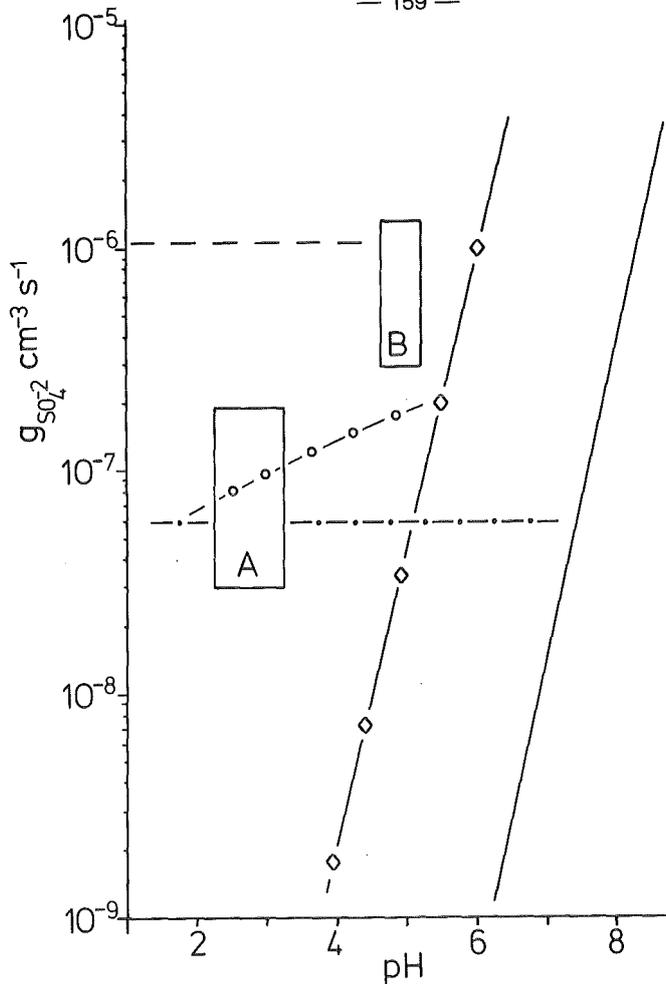


Abb. 37: Die Reaktionsraten gemäß Tabelle 23 in Abhängigkeit vom pH-Wert für eine SO_2 -Konzentration $/SO_2/O = 1 \text{ ppm}$
 - : O_2 ; - - 50 ppb O_3 ; --- 1 ppb H_2O_2 ;
 -o- : Mischkatalysator (Barrie, 1975), $10^{-5} MFe^{3+} + 10^{-5} MMn^{2+}$; -.-.- : Ruße in Wassertropfen ($m_w/m_o = 10^3$), maximaler Wert; A : lösliche Anteile von Kohlekraftwerksstaub (Cohen et al., 1981) ($m_w/m_o = 10^3$) ; A, B : lösliche Anteile von Kohlekraftwerksstaub ($m_w/m_o = 10^3$) (Dlugi, 1983; diese Arbeit).

In der Tabelle 24 sind die Sulfatmengen und der pH-Wert pH_E nach 1 Stunde Reaktionszeit für die verschiedenen Mechanismen aus Tab. 23 und Abb. 37 aufgetragen. Die jeweiligen Reaktionszeiten von 1800 s und 3600 s liegen im Bereich der Halbwertszeit der Reaktion und der mittleren Lebensdauerabschätzungen für Wassertropfen in der Atmosphäre (z.B. Pruppacher u. Klett, 1978). Der Wert von $SO_2 = 1 \text{ ppm}$ entspricht erneut einer Rauchfahne in einigen km von der Quelle. Der Reduktion der Gaskonzentration entspricht nach (54) eine Reduktion der jeweils gebildeten Sulfatmenge bzw. eine Erhöhung des pH-Wertes nach der jeweiligen Reaktionszeit.

Tabelle 24: Die gebildete Sulfatmenge pro m^{-3} Luft als Funktion der Flüssigwasserkonzentration ($g_{H_2O} m_{Luft}^{-3}$) für 10^{-5} g Ruß m_{Luft}^{-3} , 10^{-5} Kohlekraftwerksstaub m_{Luft}^{-3} , 1 ppm SO_2 und eine Temperatur von $25^{\circ}C$. Die Numerierung bezeichnet die Mechanismen gemäß Tabelle 23 und Abb. 3. Die pH-Werte am Reaktionsende sind für Reaktionszeiten von 1800 s und 3600 s berechnet, wenn das gebildete Sulfat nur als H_2SO_4 vorliegt. Der Start pH-Wert ist $pH = 5,6$.

Nr.	R,K	Flüssigkeitsgehalt $g_{H_2O} m_{Luft}^{-3}$	Reaktionszeit (s)	maximale Rate $g_{SO_4} cm_{H_2O}^{-3} s^{-1}$	$g(\text{Sulfat}) m_{Luft}^{-3}$	$pH_E(\text{Zeit})$	Bemerkungen
3	H_2O_2	0,01	3600	siehe Tab. 1	$8,5 \cdot 10^{-5}$	2,75	1 ppb H_2O_2
		0,01	3600		$8,5 \cdot 10^{-4}$	1,75	10 ppb H_2O_2
		0,1	3600		$8,5 \cdot 10^{-5}$	3,75	1 ppb H_2O_2
		0,1	3600		$8,5 \cdot 10^{-4}$	2,75	10 ppb H_2O_2
Die Reaktion ist abhängig von H_2O_2 und damit diffusionsbestimmt.							
7	Kohlekraftwerksstaub (in H_2O)	0,001	1800	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$\sim 2,0$	10 $\mu g(\text{Staub}) m^{-3}(\text{Luft})$
		0,001	3600		$9,5 \cdot 10^{-4}$	$\sim 1,5$	Die Abbauraten hängen von der SO_2 -Konzentration und der Rate der chem. Reaktion ab. Die Lebensdauer der Tropfen bestimmt außerdem die Produktmenge
		0,01	1800	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$\sim 2,0$	
		0,01	3600		$3,9 \cdot 10^{-4}$	$\sim 1,5$	
		0,1	1800	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	2,2	
		0,1	3600		$5,4 \cdot 10^{-5}$	2,4	
		1	1800	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	4,1	
		1	3600		$7,4 \cdot 10^{-6}$	3,8	
8	Mischkatalysator (Metallionen in H_2O)	0,01	1800	$5 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-8}$	3,7	Konzentration der Katalysatoren = 10^{-6} M
		0,01	3600		$1,8 \cdot 10^{-7}$	3,4	
		0,1	1800	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$	3,7	
		0,1	3600		$1,8 \cdot 10^{-6}$	3,4	
		0,01	1800		$3,6 \cdot 10^{-6}$	2,1	Konzentration der Katalysatoren = 10^{-5} M
		0,01	3600		$7,2 \cdot 10^{-6}$	1,8	
0,1	1800	$3,6 \cdot 10^{-5}$	2,1				
0,1	3600	$7,2 \cdot 10^{-5}$	1,8				
9	Ruß (in H_2O)	0,01	3600	$6 \cdot 10^{-8}$	$2,16 \cdot 10^{-6}$	2,3	10 $\mu g(\text{Ruß}) m^{-3}(\text{Luft})$
		0,1	3600		$2,16 \cdot 10^{-5}$	2,3	
		1,0	3600		$2,16 \cdot 10^{-4}$	2,3	
2	O_3 (in H_2O)	0,01	3600	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	(1,7)	Werte in (): 50 ppb O_3 werden vollständig umgesetzt, das bedeutet wegen der geringen Löslichkeit eine maximale Rate und Produktmenge ($pH = 5,6$), d.h. beide Größen werden überschätzt
		0,1	3600		$1 \cdot 10^{-6}$	4,2 -4,5	
		1,0	3600		$1 \cdot 10^{-5}$	(3,7)	

Die Tab. 24 zeigt, daß - entsprechend der geringen Löslichkeit - normale Ozonwerte nur pH-Werte um $\text{pH} \gtrsim 4,0$ erzeugen können. Katalytische Reaktionen können - je nach Art des Katalysators und der Konzentration - pH-Werte von $\text{pH} \approx 1$ bis $\text{pH} = 4$ nach 1800 s bzw. 3600 s ergeben (Nr. 7 - 9). Die Reaktion mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) läuft in den betrachteten Zeiten quantitativ ab, d.h. das gesamte im m^{-3} Luft vorhandene H_2O_2 kann umgesetzt werden. Dies hat zur Folge, daß die Produktmengen dieser Reaktion (Nr. 3), aber auch die der übrigen (Nr. 7 - 9), bei niedrigen und mittleren Flüssigwassergehalten nicht wesentlich durch die SO_2 -Konzentration, sondern durch die pH-Werte in den Tropfen (Löslichkeit des SO_2 , Tab. 1), den Flüssigwassergehalt, die Lebenszeit der Tropfen und die Konzentration der Reaktionspartner bzw. der Katalysatoren bestimmt sind.

Die beschränkenden Faktoren bei der heterogenen SO_2 -Oxidation sind folglich die Bildungsrate von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeiten mit sinkendem pH-Wert der Tropfen bzw. wasserhaltigen Partikeln. Die Produktion von Säuren begrenzt vor allem die in einer bestimmten Tropfenmasse oxidierbare SO_2 -Menge bei heterogenen katalytischen Reaktionen (z.B. Peterson und Seinfeld, 1980). Das Tropfenwachstum - d.h. die Vergrößerung des Verhältnisses m_w/m_o - erniedrigt ebenfalls die Reaktionsrate. Dies besagt, daß nur die kleinen Tropfen im Bereich $0,5 \lesssim m_w/m_o \lesssim 10^3$ bei entsprechender Zusammensetzung des Kondensationskeims für die SO_2 -Oxidation relevant sind. Sinkt die Katalysatorkonzentration wesentlich unter $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$, so wird pro Zeiteinheit nur wenig SO_2 durch diese Reaktionen oxidiert.

12.2 Vergleich der heterogenen und homogenen SO_2 -Oxidation

Die Tab. 25 zeigt den Vergleich der SO_2 -Abbauraten - d.h. der Produktion von Schwefelsäure und Sulfaten - durch die wichtigsten homogenen und heterogenen Oxidationsreaktionen.

Der hohe Wert der OH-Konzentration (Tab. 25) legt eine obere Grenze für die Abbauraten der homogenen Reaktion fest, da die in der Atmosphäre bisher

Tab. 25: Der SO₂-Umsatz und die Abbauraten der wesentlichen bekannten (Tab. 23-24) heterogenen Reaktionen im Vergleich mit der OH-Radikal-Reaktion für /SO₂/=1ppm und eine Reaktionszeit = 3600 s. Die Abbauraten sind zeitliche Mittel für die gesamte Reaktionszeit. (Dimension: Moleküle cm⁻³ s⁻¹ 4,08 · 10⁻¹⁴ = ppm s⁻¹; ppm s⁻¹ = µg m⁻³ s⁻¹ (0,0245/Molekulargewicht) bei T = 25 °C, p = 1 atm.

Nr.	R,K	Umsatz nach 3600 s %	(Molek. m ⁻³) _{R, K}	Abbauraten (Molek. m ⁻³ s ⁻¹)	Bemerkungen
3	H ₂ O ₂	0,2-20	5 · 10 ¹⁶ -6 · 10 ¹⁸	10 ¹³ -10 ¹⁵	Tropfenreaktion (Tab. 23)
		0,8	1,9 · 10 ¹⁷	5,3 · 10 ¹³	Kraftwerksstaub in Tropfen m _w /m _o = 10 ³ ; 10 µg _{Staub} m ⁻³ _{Luft}
7	Kohlekraft- werksstaub	8	1,9 · 10 ¹⁸	5,3 · 10 ¹⁴	m _w /m _o = 10 ² , 10 µg _{Staub} m ⁻³ _{Luft}
		8	1,9 · 10 ¹⁸	5,3 · 10 ¹⁴	m _w /m _o = 10 ³ , 100 µg _{Staub} m ⁻³ _{Luft}
8	Mischkatalysator	0,002-2,5	6 · 10 ¹⁴ -6 · 10 ¹⁷	1,7 · 10 ¹¹ -1,7 · 10 ¹⁴	Barrie (1975)
9	Ruß	0,05-5	10 ¹⁶ -10 ¹⁸	3,5 · 10 ¹² -3,5 · 10 ¹⁴	Chang et al. (1981); Ruß = 10 µg m ⁻³ _{Luft}
10	OH	1,98	4,8 · 10 ¹⁸	1,34 · 10 ¹⁵	OH = 5,5 · 10 ⁷ Molek. cm ⁻³ Graedel und Weschler (1981) Abbauraten nach Calvert et al. (1978)
11	Kohlekraft- werksstaub	0,001-0,064	2 · 10 ¹⁴ -1,5 · 10 ¹⁶	5 · 10 ¹⁰ -4,4 · 10 ¹²	relative Feuchte = 90 % (m _w /m _o = 0,7)
		0,0001-0,008	2 · 10 ¹³ -1,6 · 10 ¹⁵	6 · 10 ⁹ -10 · 10 ¹¹	relative Feuchte = 70 % (m _w /m _o = 0,4) 10 µg (Aerosol) m ⁻³ (Luft) pH _F = 0,8-1,5 (z.B. Britton und Clarke, 1981; Dlugi, 1983)

Tabelle 26: Der Einfluß verschiedener Parameter auf die Oxidation von SO_2 in der Atmosphäre

Nr.	Reaktionspartner R von SO_2	Bildungsmechanismus von R	Abhängigkeit der Produktmenge (Sulfate) in der Atmosphäre
3	H_2O_2	durch photochemische Reaktionen	<ul style="list-style-type: none"> - von der UV-Einstrahlung - vom Kohlenwasserstoffgehalt d.h. von der insgesamt in der Gasphase gebildeten H_2O_2-Masse; damit unabhängig von der SO_2-Konzentration! - vom Flüssigwassergehalt
7	Kohlekraftwerksstaub	Emission	<ul style="list-style-type: none"> - von der Staubmasse - von den chemischen Staubeigenschaften - von der relativen Feuchte (Flüssigwassergehalt der Stäube) - nur unwesentlich von der SO_2-Konzentration
9	Ruß	Emission	<ul style="list-style-type: none"> - von der Rußmasse - von den chemischen Rußeigenschaften - nur geringfügig von der SO_2-Konzentration - vom Flüssigwassergehalt der Ruße
10	OH	durch photochemische Reaktionen	<ul style="list-style-type: none"> - von der UV-Einstrahlung - von verschiedenen Kohlenwasserstoffen - von OH-Senken (wie z.B. CO, NO_2) - von der absoluten Feuchte - nur geringfügig von der SO_2-Konzentration

gemessenen Werte von OH im Bereich von $10^5 - 10^7$ Moleküle cm^{-3} liegen (Perner u. Hübler, 1982).

In Quellnähe dominiert in einer Rauchfahne - vor allem bei hohen relativen Feuchten - die heterogene katalytische Reaktion mit Reaktionsraten gemäß Abb. 27a, b bzw. Tab. 24 - 26. Die auf diese Weise abbaubare SO_2 -Masse ist durch den Flüssigwassergehalt in der Atmosphäre und die Partikelzusammensetzung begrenzt. Dies hat zur Folge, daß die als Reaktionsprodukt entstehende Sulfatmasse einer heterogenen Reaktion in der Atmosphäre kaum von der SO_2 -Gaskonzentration abhängt (Tab. 26). Interessant ist dabei ferner, daß nur ein recht schmaler Partikel- bzw. Tropfengrößenbereich optimale Reaktionsbedingungen aufweist. Bei zunehmendem Flüssigwasservolumen sinkt die Reaktionsrate ab und wird dann von den physikalischen Prozessen der Koaleszenz der Tropfen untereinander kontrolliert (Pruppacher, 1984).

Die homogene SO_2 -Oxidation wird gemäß (1) - (3) durch Radikale bewirkt, deren Bildungsrate von der UV-Einstrahlung und verschiedenen anderen Gasen (z.B. O_3 , CO und Kohlenwasserstoffen) abhängen, die teilweise erst aus der Umgebung einer Rauchfahne in die Fahne hineindiffundieren müssen. Die Lebensdauer von OH selbst ist zu kurz, um unter diesen Bedingungen länger als etwa 0.1 sec zu existieren. Diese Mischung einer Rauchfahne mit der Umgebungsluft wird in größerer Entfernung von den Quellen (ca. 5 - 15 km) wirksam. Dort erst findet dann eine merkliche homogene SO_2 -Oxidation statt (z.B. Gillani et al., 1981; Seinfeld, 1976).

Betrachtet man Abb. 4, so zeigt sich, daß je nachdem Gleichung (2) oder (3) bei verschiedenen Anfangsbedingungen (Tab. 27) gilt, tagsüber in der freien Atmosphäre bezogen auf 50 °N im Mittel maximal 1-3% des SO₂ pro Stunde (Juli) durch homogene Prozesse oxidiert werden. Diesen Werten stehen die Oxidationsraten in Tab. 24 von 0,2 - 20% h⁻¹ für H₂O₂ und etwa 0,08% h⁻¹ bis maximal etwa 15% h⁻¹ durch katalytische heterogene Prozesse gegenüber .

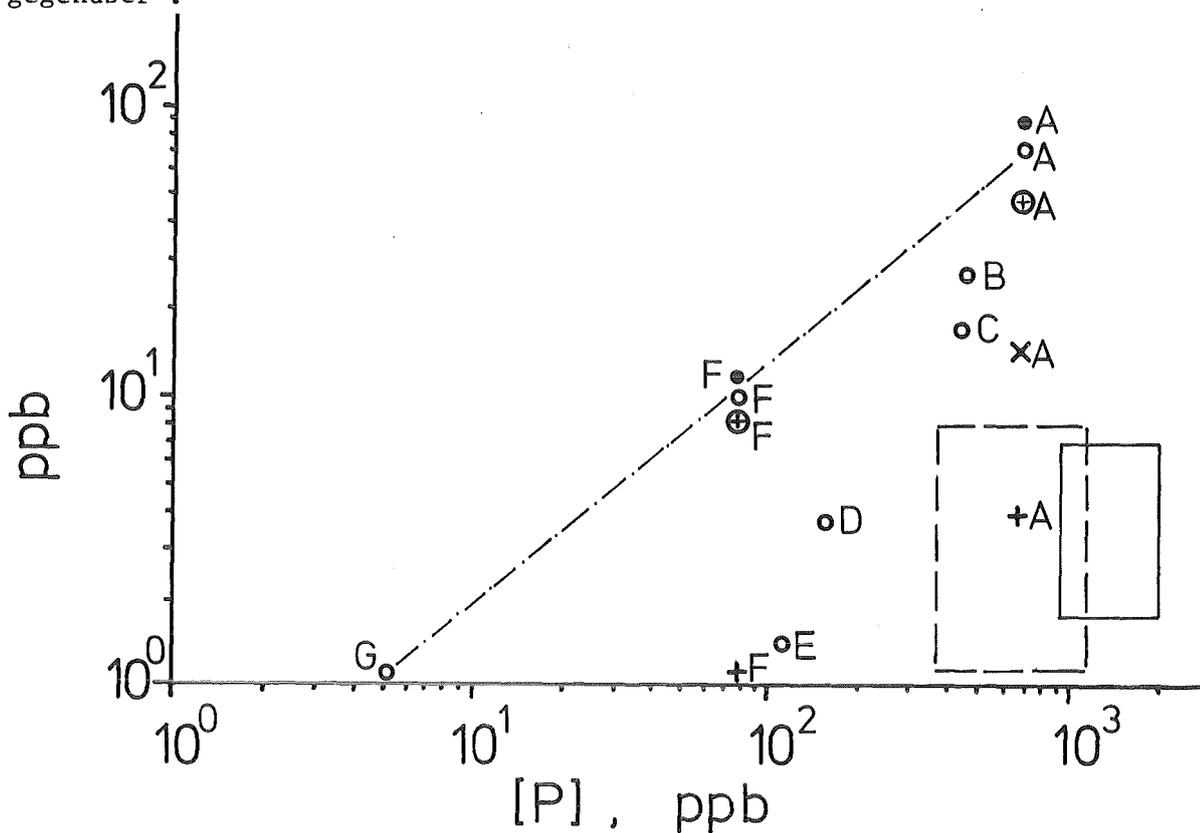


Abb. 38: Die gesamte Säurekonzentration als Funktion der Gesamtschadstoffkonzentration $[P]$ nach 12 h Reaktionszeit (17.20 Uhr, Juli, 40 °N) gemäß den Modellergebnissen von Calvert und Stockwell (1983 a,b). Die gesamte Säure umfaßt H₂SO₄ + HNO₃ + organische Säuren;

$$[P] = [NO] + [NO_2] + [CH_2O] + [CH_3CHO] + [Alkene] + [Alkane] + [Ketone] + [SO_2]$$

(.: gesamte Säure: o: 50% r.F.; • : 100% r.F.; +: H₂SO₄, 50% r.F.; x: org. Säure, 50% r.F.; ---: Bereich der bisher in der Atmosphäre gemessene H₂SO₄-Konzentrationen: -: HNO₃ (Atmosphärenmessungen); ⊕: HNO₃ (Rechnungen), 50% r.F.; A-G: Fälle aus Tab. 27

Die Abb. 38 zeigt, daß mit abnehmender anfänglicher Gesamtverschmutzung, die nach 12 h durch homogene Reaktionen produzierte Säuremenge gleichfalls zurückgeht. Die Tab. 27 gibt die entsprechenden Anfangsbedingungen für die Modellrechnungen an.

Tab. 27: Die Startwerte bei den Modellrechnungen von Calvert (1982) bzw. Calvert und Stockwell (1983b) für die Abb. 4 und Abb. 38. Die Konzentrationsangaben sind in ppb (sonstige Werte für die Rechnungen: Temperatur $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, Albedo = 0,2; Sonnenhöhe $Z = 16,9\text{ }^{\circ}$, Seehöhe = $40\text{ }^{\circ}\text{N}$ (1. Juli)).

Gase	A	B	C	D	E	F	G
SO ₂	60			6	.6	6	.6
NO ₂	25	2.5	.25	25		2.5	.25
NO	75	7.5	.75	75		7.5	.75
CO	2000			200	100	200	100
O ₃	30						
CH ₂ O	20			2	.2	2	.2
CH ₃ CHO	10			1	.1	1	.1
Alkene (C _n H _{2n})	100			10	1	10	1
Alkane (C _n H _{2n+2})	400			40	4	40	4
Ketone (C _n H _{2n} O)	5			.5	.05	.5	.05
CH ₄	2500			1400			

Die Folge A - F - G entspricht der Verdünnung einer Luftmasse jeweils um den Faktor 10. Der Einfluß verschiedener NO_x-Konzentrationen ist durch die Folge A - B - C beschrieben, während der Kohlenwasserstoffeinfluß bzw. die Verdünnung bei konstanter NO_x-Bodenquelle durch D und E gegeben ist. Eine Stickoxidreduktion um den Faktor 10 bewirkt nur eine Reduktion der insgesamt gebildeten Säure um den Faktor 3, während sich eine Kohlenwasserstoffreduktion in einer wesentlich stärkeren Erniedrigung der Säurekonzentration bemerkbar macht.

Die Verdünnung A - F - G der gesamten Schadstoffmenge -jeweils um den Faktor 10- ändert nicht wesentlich die auf 50 °N reduzierte Oxidationsrate für SO₂ (Abb. 4), jedoch die insgesamt gebildete Säuremenge und auch die Konzentration der einzelnen Verbindungen nach 12 h Reaktionszeit.

Interessant ist, daß die berechnete H₂SO₄-Konzentration im Bereich der gemessenen Konzentration liegt, während die HNO₃-Konzentration aus den Modellrechnungen wesentlich oberhalb der Werte liegt, die in der Atmosphäre bestimmt werden. Typische Nitratwerte liegen bei etwa 0,4-2 ppb. Die Addition beider Konzentrationen ergibt jedoch Werte Unterhalb der Modellergebnisse für HNO₃.

Für den Vergleich mit atmosphärischen Messungen läßt sich jedoch hinsichtlich der Sulfatentstehung aus der Gasphase feststellen, daß unter Bedingungen, bei denen die homogene Chemie über den Beitrag der heterogenen Chemie dominiert (intensive solare Einstrahlung, relative Feuchte kleiner als ca. 70-80%, geringer Anteil reaktiver Partikeln), die berechneten Raten und die in der Atmosphäre bestimmten Abbauraten gut übereinstimmen (Abb. 1 und 4). Dies trifft nicht auf die Produkte der NO_x-Oxidation zu.

Eine Modellrechnung für die Säurebildung in der anthropogen beeinflussten Atmosphäre durch heterogene Reaktionen liegt nur für Einzelprozesse oder in der Form von Abschätzungen vor (z.B. Middleton et al., 1980; Chang et al., 1978; Martin, 1984). Diese Arbeiten zeigen, daß je nach verwendetem Raten-gesetz die Sulfatbildung durch katalytische Reaktionen mit Raten von 0,05 - 10³ % h⁻¹ abläuft. Die in Partikeln und Tropfen ablaufende Sulfatproduktion ist durch das verfügbare Reaktionsvolumen begrenzt. Für reale Aerosolsysteme liegen außer den hier beschriebenen Ergebnissen (z.B. Abb. 33/34) nur für Rußpartikeln (Tab. 7 , Ergebnisteil) vergleichbare Resultate vor. Die Möglichkeit, den direkten Nachweis für den Beitrag heterogener Reaktionen zum SO₂-Abbau in Rauchfahnen zu führen, ist bisher durch verschiedene Probleme der Meßtechnik eingeschränkt. Von den verfügbaren Meßdaten der Vermischung von Kühlturm- und Rauchfahnen eignen sich nur die Ergebnisse von Dittenhofer (1979) für einen Modellvergleich (Abb. 39). Dieser Vergleich von Modellrechnung (Nester et al., 1984) und atmosphärischen Messungen zeigt, daß der Feuchteverlauf der Umsatzrate dem berechneten Verlauf durch eine katalytische SO₂-Oxidation auf wasserhaltigen Partikeln folgt. Die Übereinstimmung

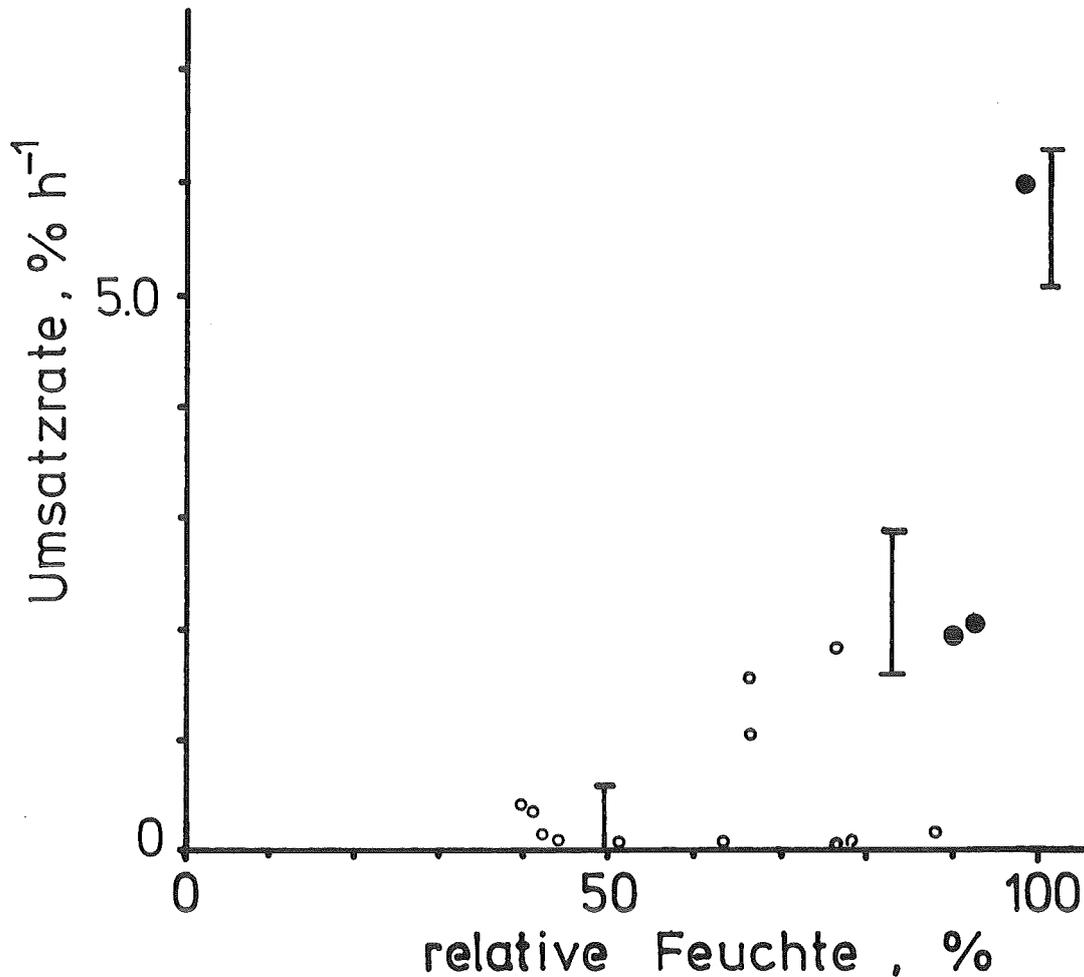


Abb. 39: SO₂-Umsatzrate (o,•), berechnet aus den Konzentrationsfeldern aller Meßflüge als Funktion der relativen Feuchte nach Dittenhoefer (1979) im Vergleich mit mittleren berechneten SO₂-Umsatzraten (I) der katalytischen SO₂-Oxidation an Flugstäuben in vermischten Rauch- und Kühlturmfahnen nach Nester et al. (1984)
• : Rauchfahne vermischt sich sichtbar mit Kühlturmfahne und Wolken.

darf nicht zu dem Schluß verleiten, daß hier die Dominanz katalytischer Prozesse bei der SO₂-Oxidation in vermischten Fahnen bereits schlüssig bewiesen sei, da die Resultate für die homogene SO₂-Oxidation gleichfalls eine Abhängigkeit der über das Volumen einer Fahne integrierten Rate von der relativen Feuchte zeigen. Die photokatalytischen Prozesse können z.Zt. noch nicht modelliert werden. Ferner ist der mögliche Einfluß von primär emittierten Säuren auf die Sulfatbildungsrate bei diesen Rechnungen nicht betrachtet worden, da

er auch bei den Feldexperimenten unbekannt war. Für die Rechnungen sind mittlere Werte der Partikeleigenschaften entsprechend 11.1-11.2 verwendet worden. Bei den Feldmessungen wurden diese Daten nicht bestimmt. Darüberhinaus sind bei diesen Feldexperimenten - wie auch bei vielen anderen - die Reaktionsraten aus Messungen der Aerosolanzahlverteilung abgeleitet worden. Dieses Verfahren liefert wegen verschiedener Probleme der Meßtechnik von Aitken-Kernen die Abbauraten nur auf etwa den Faktor 1,5-3 genau.

12.3 Vergleich der Sulfatproduktion

Im folgenden sollen einige Beispiele für die Sulfatbildung auf Primärpartikeln durch den Prozeß der Partikelbildung aus der Gasphase mit der Sulfatentstehung durch eine heterogene Reaktion verglichen werden. Die Ergebnisse von Modellrechnungen sind für drei Primärpartikelgrößen ($r_{\text{äq}} = 0.1 \mu\text{m}; 0.5 \mu\text{m}; 1 \mu\text{m}$) ausgewertet.

Das Modell (Bunz u. Dlugi, 1982) zur Beschreibung des Ausbreitungsverhaltens eines Volumenelementes in x-Richtung ist stark vereinfacht und beschreibt mit dem von Seinfeld (1975) und Bassett et al. (1981) verwendeten Ansatz für eine dreidimensionale Gauss'sche Ausbreitung die Änderung eines kegelstumpfförmigen Volumenelementes einer Rauchfahne (Cocks und Fletcher, 1979). Damit ist vorausgesetzt, daß dieses Volumen zu allen Zeiten homogen durchmischt ist und sich nur gemäß dem Modell der Gauss'schen Ausbreitung vergrößert. Diese Vereinfachung mußte gewählt werden, da sonst in der Berechnung der Koagulation räumliche Gradienten auftreten, was zu einer unverhältnismäßig großen Rechenzeit führt. Die Änderung des kegelstumpfförmigen Volumens läßt sich gemäß dem Ansatz ($F =$ Querschnittsfläche; Höhe des Kegelstumpfes = const.)

$$(1/F)dF/dt = B/t \quad (56)$$

beschreiben. Der Term B/t ist als Funktion der turbulenten Austauschkoefizienten K_y, K_z ($K_x \ll K_y$) und deren Zeitableitungen darstellbar (Seinfeld, 1975).

Die Rate der homogenen SO_2 -Oxidation ist für diese Fallstudie gemäß einer Reaktion 1. Ordnung ($k = 4.63 \cdot 10^{-6} \text{s}^{-1}$) nach Boulaud (1977) berechnet, wobei die abgebauten SO_2 -Menge vollständig in gasförmige Schwefelsäure umgewandelt wird. Dies entspricht einer Oxidationsrate von etwa $1,6\% \text{h}^{-1}$, was einen

extrem hohen Wert für die homogene Reaktion in Quellnähe darstellt (siehe 3.1). Diese sehr vereinfachte Beschreibung der homogenen SO₂-Oxidation bedeutet also, daß eine gegenüber realen Verhältnissen zu hohe Partikelproduktion aus der Gasphase berechnet wird (Hov und Isaksen, 1981). Unabhängig vom kinetischen Ansatz stellt das Verhältnis der in einem bestimmten Partikelgrößenbereich durch die Koagulationsprozesse gebildeten Sulfatmasse beider Prozesse den ungünstigsten Fall für die heterogene Reaktion dar. Zur Berechnung des Verhaltens eines polydispersen Aerosolsystems in einem Volumenelement ist ein Modell zur Beschreibung des Aerosolverhaltens in einem Behälter (Bunz, 1980 1981) verwendet worden, das für diese Anwendung modifiziert ist und zusammen mit den Gleichungen (24b) und (47) gelöst wird. Für ein nichtexpandierendes Volumenelement mit fester Grenzfläche ist das Modell zur Beschreibung des Partikelverhaltens in der Smogkammer verwendet worden (Dlugi, 1982).

Zur Lösung der aerosolphysikalischen Basisgleichung (36) wird das polydisperse Aerosolsystem durch eine Reihe monodisperser Fraktionen approximiert. Bei der Berechnung der Koagulation werden die neu gebildeten Partikeln auf die Größenklassen so aufgeteilt, daß die Erhaltung der Masse und der Anzahlbilanz gewährleistet ist. Die Wechselwirkung der Partikeln mit leicht flüchtigen Bestandteilen oder auch Dämpfen mit niedrigerem Sättigungsdampfdruck wird entkoppelt von der Wechselwirkung der Partikeln untereinander als Größenwachstum durch Kondensation betrachtet. Damit erhält man folgende Modellgleichung (Bunz, 1983) für die zeitliche Entwicklung der Partikelzahlkonzentration der Klasse k:

$$\begin{aligned} \frac{dn(r_k, t)}{dt} = & S(r_k, t) - [\alpha_D(r_k) + \alpha_S(r_k) + \alpha_L(r_k) + \alpha_T(r_k)] \cdot n(r_k, t) \\ & - \sum_{i=1}^N (1 - 1/2 \sigma_{ik}) \cdot K(r_i, r_k) \cdot n(r_i, t) \cdot n(r_k, t) \\ & + 1/2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N K(r_i, r_k) \beta_{ij}^k \cdot n(r_i, t) \cdot n(r_j, t) \\ & + (1 - \sigma_{1k}) \frac{\dot{V}_{k-1}(t)}{V_k - V_{k-1}} \cdot n(r_{k-1}, t) \\ & - \frac{\dot{V}_k(t)}{V_{k+1} - V_k} \cdot n(r_k, t) \quad \text{für } k = 1, \dots, N \end{aligned} \quad (57)$$

(Die Bezeichnung der einzelnen Terme findet sich in Anhang A).

Die Aerosolquelle $S(r_k, t)$ ist durch das Nukleationsmodell (5.1) gegeben, wobei der kritische Radius r^* und die weiteren Größen gemäß dem Modell von Bunz und Dlugi (1983) berechnet werden. Parallel dazu wird die Gleichung (24b) zusammen mit Gleichung (47) für $SO_2/O = 1800 \text{ mg m}^{-3}$ gelöst, d.h. bis zu einer Gaskonzentration von ca. $30\text{-}50 \text{ mg m}^{-3}$ ist die Rate der heterogenen Reaktion nach oben begrenzt.

Das Modell beschreibt somit die Sulfatentstehung auf einzelnen Partikeln verschiedener Größe in einem expandierenden homogen durchmischten Volumen durch zwei unterschiedliche Mechanismen. Der Einfluß der Kondensation von H_2SO_4 -Molekülen auf Flugstäuben (Bunz und Dlugi, 1984) wurde hier nicht betrachtet. Die Größenverteilungen der Primärpartikeln sind in Abb. 40 dargestellt. Die Partikelverteilung A 2 entspricht etwa den Ergebnissen der eigenen Messungen im Reingas eines Kohlekraftwerkes, während A 8 die Ergebnisse von Ondov und Biermann (1980) wiedergibt.

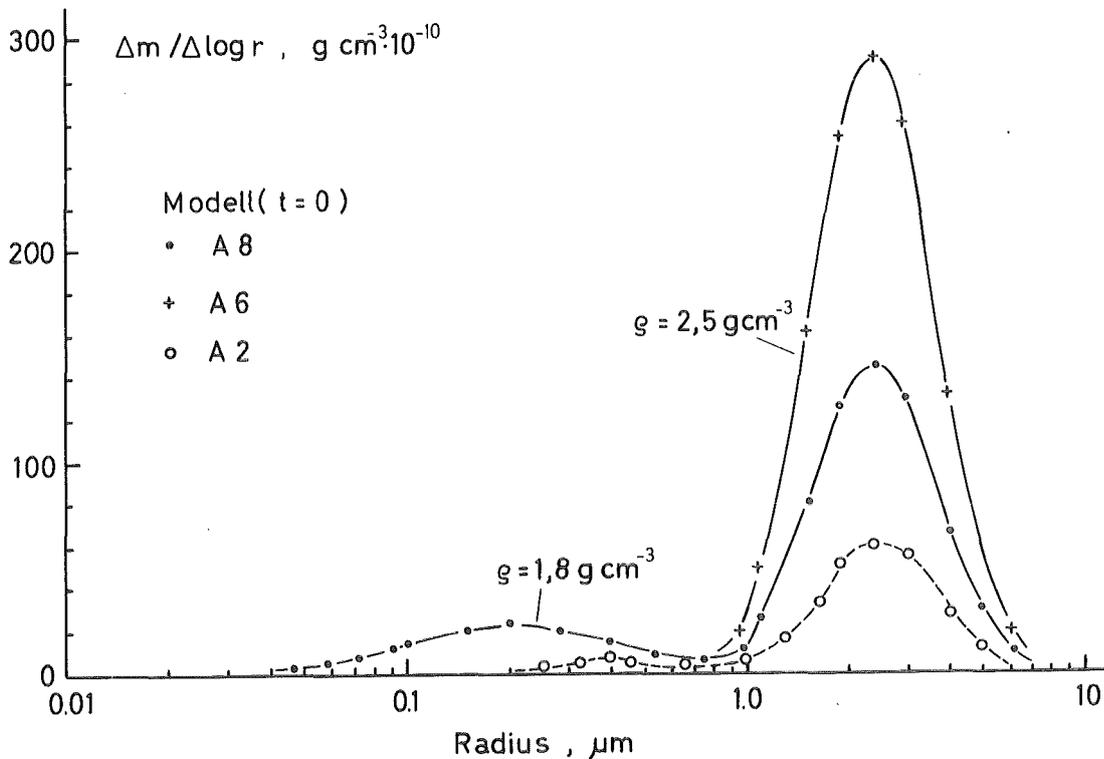


Abb. 40: Die Größenverteilung der Primärpartikeln (Kohlekraftwerksstaubteilchen)

In Abb. 41 ist die Schwefelsäurebildung auf Primärpartikeln verschiedener Größe ($r = 0.1; 0.5; 1.0 \mu\text{m}$) durch den Prozeß der homogenen Gasreaktion mit nachfolgender Clusterbildung und der Koagulation von H_2SO_4 -Teilchen mit Primärpartikeln dargestellt. Die Rechnungen sind für die Größenverteilung A 8 und drei verschiedene Verdünnungsraten von $8,7 \text{ min}^{-1}$ (Modell 2), 60 min^{-1} (Modell 3) und 174 min^{-1} (Modell 4) durchgeführt. Dies entspricht in der Bezeichnung der Pasquill-Gifford'schen Stabilitätsklassen etwa den Kategorien D: neutrale Schichtung ; C: schwach instabil ; B: mittel instabil (z.B. Seinfeld, 1975).

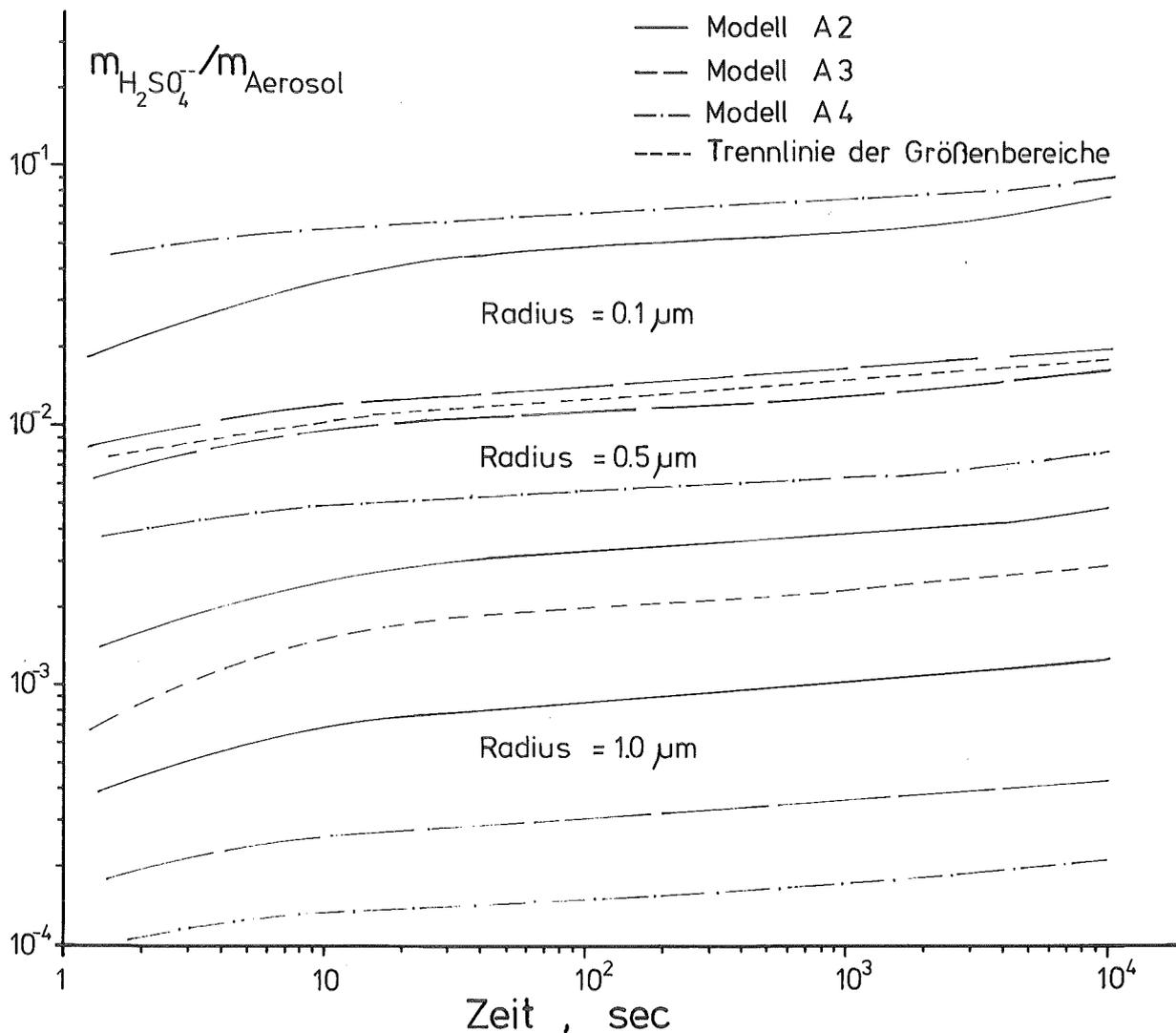


Abb. 41: Die Schwefelsäurebildung auf Primärpartikeln (A 8, Abb. 40) durch Koagulation mit Schwefelsäurepartikeln

Die Sulfatbildung durch die Koagulation von Primärpartikeln mit den Schwefelsäurepartikeln führt zu einer zunehmenden H_2SO_4 -Masse mit abnehmendem Partikelradius. Obwohl sich die Verdünnungsraten stark unterscheiden, lassen sich noch für die drei Radien jeweils eigene Klassen der Produktbildung finden. Je größer die Verdünnungsrate, um so weniger H_2SO_4 entsteht durch diesen Prozeß auf den größten Partikeln ($R \gtrsim 1 \mu m$). Diese Systematik bleibt im Bereich der kleineren Radien nicht erhalten. Dies ist ein Beispiel dafür, daß einfache Parametrisierungen des Aerosolverhaltens z.B. gemäß (38) nur zu der in (5.1) angegebenen Genauigkeit führen können. Die Verdünnung erniedrigt alle Konzentrationen gleichermaßen, während die Koagulation die Partikelmasse zu größeren Partikelradien verschiebt. Eine höhere Verdünnung bedeutet in diesem Modell auch eine geringere H_2SO_4 -Produktionsrate (bzw. eine kleinere Partikelproduktionsrate). Die Reduktion der insgesamt gebildeten H_2SO_4 -Masse bedeutet nicht gleichzeitig auch eine Erniedrigung der H_2SO_4 -Masse auf allen betrachteten Partikelgrößen da der Prozeß durch den Verdünnungsvorgang und die näherungsweise Abhängigkeit der Koagulationsrate vom Produkt der Partikelzahlen in verschiedenen Größenklassen zeitabhängig und nicht-linear abläuft. Wird noch zusätzlich der Einfluß der heteromolekularen Kondensation von H_2SO_4 betrachtet, so steigt der H_2SO_4 -Anteil auf den Partikeln im Bereich des Maximums der Oberflächenverteilung an, wie erste Rechnungen zeigen (Bunz und Dlugi, 1984).

Die Abb. 42 zeigt den Vergleich der SO_4^{2-} -Bildung auf den Primärteilchen der Größenverteilung A2 durch Koagulation mit Sekundärpartikeln im Vergleich mit der SO_4^{2-} -Bildung durch die heterogene SO_2 -Oxidation. Hierbei sind die beiden Raten a_o (max) = a_o (pH = 6.5), a_o (mittl.) = a_o (pH = 7) der Abb. 27 entnommen. Bis zu $2 \cdot 10^4$ sec wird mit den Werten für r.F. = 30%, für längere Transportzeiten mit den Raten für r.F. = 60% gerechnet, da diese Werte einer nächtlichen Emissionszeit entsprechen mit höherer relativen Feuchtigkeit als tagsüber. Die Raten sind nicht als von der Partikelgröße abhängig angesetzt, sondern sind für alle drei Partikelgrößen gleich. Dies bedeutet eine Unterbewertung der Sulfatbildung auf kleineren Partikeln ($r \lesssim 0.5 \mu m$), da bei geringeren relativen Feuchten besonders ein Teil der kleineren Partikeln eine größere Sulfatbildung zeigt (Dlugi, 1982).

Es ist zu erkennen, daß mit größer werdendem Partikelradius die Produktmenge überwiegend durch eine heterogene Reaktion und nicht durch den homogenen

Prozeß gebildet wird, wenn a_o (mittl.) oder a_o (max) als wahrscheinliche Raten angesehen werden. Es werden 0.5-3% der insgesamt aus der Gasphase produzierten Sulfatmasse nach 10^4 sec auf den Flugstaubpartikeln im Bereich $0.1 \leq r_{\text{äq}} \leq 1 \mu\text{m}$ gefunden. Die Sulfatmassenproduktion durch die heterogene Reaktion steigt mit der relativen Feuchte und abnehmender Vermischung (stabile Schichtung) in Quellnähe stark an. Dieses Verhalten zeigen auch die Modellergebnisse von Nester et al. (1984).

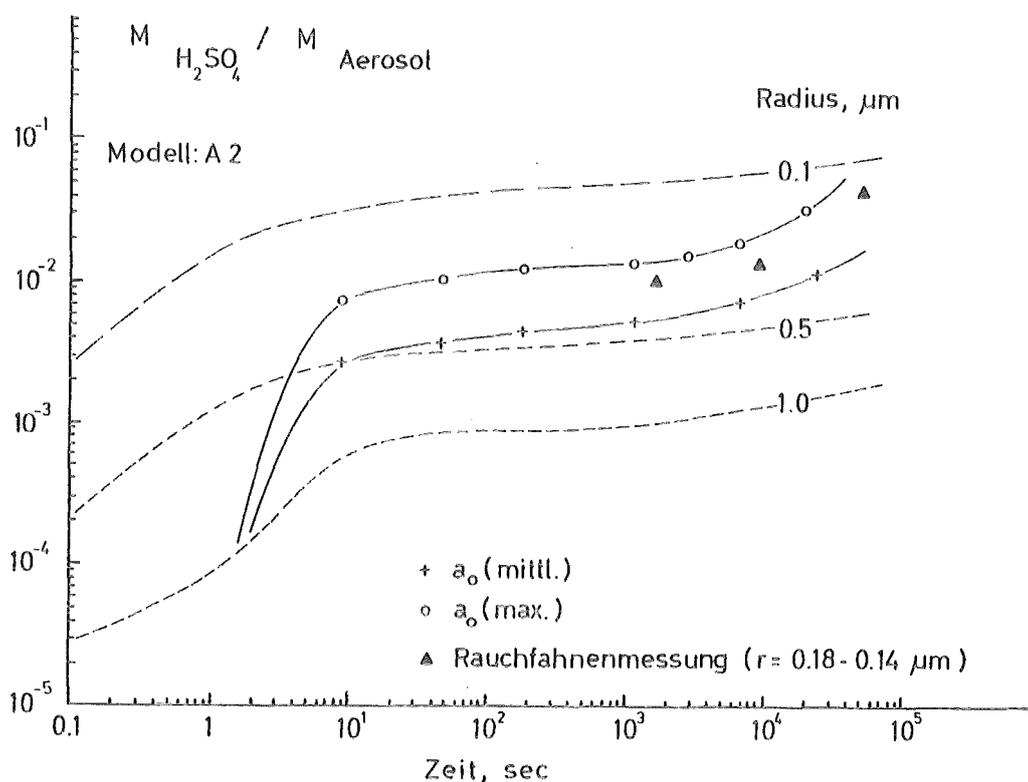


Abb. 42: Die Schwefelsäurebildung auf den Primärpartikeln durch eine heterogene Reaktion (+, o) und durch homogene Keimbildung und Koagulation für Modell 2 (\blacktriangle : Werte von Mamane und Pueschel (1979))

Da hier die für den Beitrag einer heterogenen Reaktion zur Sulfatbildung ungünstigen Fälle betrachtet werden, sollte bei einer kleineren Rate der homogenen Reaktion auch noch bei Partikelradien um 0.1 μm der Beitrag heterogener Reaktionen zur Sulfatentstehung nicht vernachlässigbar sein. Bei höheren relativen Feuchten und geringer solarer Einstrahlung wird der Beitrag der homogenen Reaktion stark erniedrigt. Eine Rechnung mit $k = 4.63 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ($0.017\% \text{ h}^{-1}$) zeigt, daß auch für $t = 10^5$ sec der Sulfatanteil der Teilchenradien um $r = 0.1 \mu\text{m}$ unter den Werten für a_o (mittl.) für r.F. = 60%

liegt. Zum Vergleich sind die auf eine gleiche spezifische Partikeloberfläche ($5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) zurückgerechneten Ergebnisse von Mamane und Pueschel (1979) ($r \approx 0.16 \text{ } \mu\text{m}$) eingetragen. Deutlich ist der Anstieg der Produktmasse durch die heterogene SO_2 -Oxidation bei einem Feuchteanstieg zu sehen. Ein vergleichbarer Anstieg der Sulfatmasse mit der Zeit ist auch in den Werten $m(\text{H}_2\text{SO}_4)/m(\text{Aerosol})$ von Mamane und Pueschel (1979) aus der Bestimmung der Sulfatmasse auf Einzelpartikeln zu erkennen. Während der erste Meßpunkt 1,66 km von der Quelle entfernt ist, liegt der zweite bei ca. 18 km (2,5 h Transportzeit), der dritte bei ca. 90 km (12,5 h Transportzeit). Die Partikeln im Luftvolumen bei ca. 90 km sind also mit Sicherheit zu einer anderen Zeit unter völlig verschiedenen meteorologischen Bedingungen emittiert und bis zum Meßpunkt transportiert worden als die der beiden übrigen Proben. Hier ist der Kurvenverlauf formal durch eine Feuchteänderung wiedergegeben, er kann aber auch durch ganz andere Effekte bewirkt worden sein. Allerdings spricht für die Sulfatbildung durch eine heterogene SO_2 -Oxidation, daß - entsprechend den eigenen Ergebnissen (Dlugi, 1982; dort Abb. 35, Tab. 21) - die Zahl der Kohlekraftwerksstaubpartikeln die reagiert haben, nur 4-6% beträgt, was für die basischen Stäube im mittleren Westen der U.S.A. bei niedrigen relativen im Einklang mit den Laborexperimenten ist. Der Einfluß von Strahlung auf den Reaktionsablauf kann sich ebenfalls durch eine geringe Reaktionsrate in Quellnähe und einen stärkeren Anstieg nach einer bestimmten Transportzeit bemerkbar machen, wenn die solare Einstrahlung gegen Abend reduziert ist und möglicherweise gleichzeitig die relative Feuchte ansteigt. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen sollten die Koagulation mit Sulfatpartikeln oder eine Kondensation von H_2SO_4 -Dampf auf etwa gleichgroßen Primärpartikeln etwa gleichdicke Sulfatschichten entstehen lassen, wenn nicht die unterschiedlichen Stoffeigenschaften verschiedener Partikelarten die Koagulationsrate (bzw. die Haftung aneinander durch van der Waal'sche Kräfte) wesentlich beeinflussen (Schmitt-Ott und Federer, 1981).

Zieht man die Ergebnisse der Einzelpartikelanalysen in Betracht, so erscheint es möglich, daß einzelne Partikeln auch bei niedrigen relativen Feuchten große Kapazitäten und Reaktionsraten besitzen, um die bei Rauchfahnenmessungen beobachteten Sulfatmengen auf der Oberfläche bilden zu können. Die Kapazität der gesamten Probe nimmt dann kleinere Werte an. Diese Ergebnisse zeigen auch, daß verschiedene Reaktionsmechanismen des SO_2 -Abbaus in Rauchfahnen einen ähnlichen

Verlauf der Produktmasse als Funktion der Transportzeit ergeben (z.B. Freiberg, 1978). In Übereinstimmung mit den Resultaten von Basset et al. (1981) ist kein wesentlicher Unterschied in der Sulfatmasse in verschiedenen Teilchengrößenklassen durch eine heterogene und eine homogene Reaktion (mit Koagulation) aufzufinden, vor allem dann nicht, wenn die größere Reaktivität kleinerer Partikeln berücksichtigt wird. Der Beitrag zur Sulfatbildung auf Partikeln mit Radien $r \gtrsim 0.1 \mu\text{m}$ durch eine heterogene Reaktion erscheint nach diesen Rechnungen und den eigenen Messungen nicht vernachlässigbar.

13. Schlußbemerkungen

Als ein Beitrag zur Aufklärung der Bedeutung heterogener (katalysierter) Gas-Partikel-Reaktionen in Rauchfahnen, die sich mit Kühlturmfahnen oder Wolken mischen, ist die heterogene SO_2 -Oxidation auf verschiedenen Aerosolpartikeln für das System SO_2 - feuchte Luft - Partikeln/Tropfen untersucht worden. Die Grundlage für die experimentellen und theoretischen Arbeiten bildete die Vorstellung, daß aus diesen Untersuchungen mathematisch formulierbare Raten-gesetze abgeleitet werden sollten, die eine vom jeweiligen Laborsystem unab-hängige Beschreibung einer heterogenen Gas-Partikel/Tropfenreaktion erlauben. Dies ist - mit gewissen Einschränkungen - gelungen; diese bestehen darin, daß die erarbeiteten Parametrisierungen der Ratengesetze jeweils nur für be-stimmte Partikelarten anwendbar sind. Somit steht für die modellmäßige Be-schreibung der in Rauchfahnen auftretenden heterogenen SO_2 -Oxidation ein Partikel und Tropfenmodell zur Verfügung, das es erlaubt, die Schwefelsäure und die Sulfatproduktion zu berechnen. Es wurden speziell Kohlekraftwerksstäu-be, Zemente und Ruße als typische Primärpartikeln in der Atmosphäre und in Rauchfahnen ausgewählt. Einige weitere Untersuchungen befaßten sich mit dem SO_2 -Abbau an künstlichen Aerosolen vor allem um den Reaktionsablauf und die insgesamt abgebaute Gasmenge mit den Ergebnissen für anthropogene Aerosole zu vergleichen. Dabei zeigte sich, daß sowohl die physikalischen und physico-che-mischen Partikeleigenschaften als auch die Methode der Versuchsdurchführung die insgesamt abgebaute SO_2 -Menge und die Reaktionsrate bestimmen, so daß die Resultate für synthetische Partikeln bzw. Tropfensysteme nicht unmittelbar auf die Ergebnisse für reale Systeme übertragbar sind. Die Untersuchung des Reaktionsablaufes zeigt, daß sich der Einfluß der partikelspezifischen Parameter auf den Reaktionsverlauf nur dann eindeutig bestimmen läßt, wenn die Partikelgrößenverteilung und deren zeitliche Veränderung bekannt sind. Ferner

ist zu beachten, daß sich die SO_2 -Gaskonzentration während des Versuches nur geringfügig ändert. Der Reaktionsablauf in einem Strömungsreaktor kann durch eine zu dichte Teilchenpackung bei der Probenherstellung beeinflusst werden.

Für die Charakterisierung von Partikelproben und einzelnen Partikeln wurden verschiedene Methoden untersucht und miteinander kombiniert, um die physikalischen Eigenschaften (Größe, Materialdichte, aerodynamischer Formfaktor) und die anfangs erwähnten physico-chemischen Parameter (Elementzusammensetzung, Oberflächenverbindungen, wasserlöslicher Anteil und Zusammensetzung, Feuchtwachstum, saure und basische Eigenschaften) bestimmen zu können. Diese Informationen werden benötigt, um die Anfangsbedingungen für die heterogene Reaktion in Partikeln und in Tropfen festzulegen, wenn die Reaktionsbeziehung bekannt ist.

Als primäres Reaktionsprodukt ließ sich Schwefelsäure nachweisen, die sich durch Reaktion mit Oxiden, Chloriden und Karbonaten zu Sulfaten umsetzt. Neben den Partikeleigenschaften besitzen die relative Feuchte und die solare Strahlung einen Einfluß auf den Reaktionsablauf. Die Analyse der Produktbildung auf Einzelpartikeln und an Proben zeigt, daß speziell die Kohlekraftwerksstäube partikelgrößenabhängige Reaktionsraten und Kapazitäten zeigen, während der Reaktionsablauf bei den übrigen Partikelarten größenunabhängig ist. Der Einfluß der unlöslichen Partikelanteile auf den Reaktionsablauf ist bis zu Flüssigwassergehalten von $m_w/m_o \lesssim 3-5$ nachweisbar. Bei höheren Werten bestimmt die chemische Zusammensetzung der wasserlöslichen Anteile den Reaktionsablauf. Für einen geringen Flüssigwasseranteil der Partikeln läuft eine Oberflächenreaktion bei höherem Flüssigwassergehalt eine Volumenreaktion ab.

Sowohl für Partikel- als auch für Tropfensysteme existiert für katalytische Reaktionen eine theoretische maximale Reaktionsrate. Diese wird bei synthetischen und realen Aerosolsystemen deutlich unterschritten. Auch der Wert der maximal umsetzbaren SO_2 -Menge wird nicht erreicht. Bei Partikeln wird die Kapazität von der Säureproduktion, in Tropfen von der Säureproduktion und der atmosphärischen SO_2 -Gaskonzentration begrenzt.

Der Vergleich der Reaktionsraten und der Kapazitäten für Kohlekraftwerksstäube, Zemente, Vulkanstaub und Ruße mit den jeweiligen Werten für künstliche (katalytisch wirksame) mangan- oder eisenhaltige Partikeln zeigt, daß der Eisen-

gehalt und die Pufferkapazität der anthropogenen Partikeln für H_2SO_4 die zum Teil wesentlich höheren Raten und Kapazitäten bei etwa gleichem Mn-Gehalt verursachen. Ein Vergleich mit der Sulfatbildung an synthetischen Al_2O_3 -Partikeln macht jedoch auch deutlich, daß die sauren und basischen Oberflächenzentren der Partikeln katalytische Eigenschaften besitzen. Diese Ergebnisse besagen, daß die Raten und Kapazitäten von heterogenen Gasreaktionen an tatsächlich in der Atmosphäre vorkommenden Partikeln nur richtig erfaßt werden können, wenn Versuche für die speziellen Partikelarten mit geeigneten chemischen Reaktoren und Analysetechniken durchgeführt werden. Eine Beschreibung der heterogenen SO_2 -Oxidation an Partikeln nur allein durch eine mangankatalysierte Oxidation kann um einige Größenordnungen zu niedrige Raten und Kapazitäten ergeben.

Die Abhängigkeit der Produktbildung an Partikeln von der relativen Feuchte und der SO_2 -Konzentration läßt sich näherungsweise mit 3 verschiedenen Modellvorstellungen interpretieren. Die Ergebnisse der modellmäßigen Beschreibung der experimentellen Daten zeigen, daß die Wasseraufnahme der Teilchen bei einer festen relativen Feuchte aufgrund der chemischen Zusammensetzung der löslichen Bestandteile den Reaktionsablauf bestimmt. Erstmals ließ sich die Bedeutung der sauren und basischen Oberflächen (verbindungen) der Partikeln für die Reaktionsrate und die Reaktionskapazität atmosphärischer Teilchen nachweisen. Die Beschreibung der SO_2 -Oxidation in Tropfen, die Flugstäube als Kondensationskeim enthalten, gelingt bei Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des wasserlöslichen Anteils mit Hilfe von Ratengleichungen für die durch Eisenionen katalysierte Reaktion. Dabei sind synergistische Effekte vor allem bei geringem Wassergehalt der Partikeln zu erwarten. In beiden Fällen stellt die modellmäßige Beschreibung der heterogenen SO_2 -Oxidation eine Parametrisierung durch meßbare Teilcheneigenschaften und thermodynamische Größen dar. Auf eine kinetische Begründung der experimentellen Beobachtungen muß verzichtet werden, da grundsätzlich aus 'overall'-Ratengesetzen nicht auf den Mechanismus der Reaktion geschlossen werden kann. Qualitativ stimmen beide Gesetzmäßigkeiten für die Reaktion bei geringem Wassergehalt der Partikeln überein, wenn vernünftige, aber nicht mit den vorhandenen analytischen Methoden nachweisbare Annahmen über synergistische Effekte, die Löslichkeit von Metallverbindungen usw. gemacht werden. Dies bedingt, daß eine Verknüpfung der Partikelreaktion mit dem Gasabbau in Tropfen in einem numerischen

Modell die genaue Definition von Schnittstellen verlangt um zu verhindern, daß die jeweiligen Annahmen einen Einfluß auf das Ergebnis der Sulfatbildungsrate in vermischten Rauchfahnen besitzen.

Der Vergleich verschiedener Sulfatbildungsmechanismen hat exemplarisch gezeigt, daß in Quellnähe (bis ca. 10-30 km) bei hohen relativen Feuchten der Beitrag der heterogenen SO_2 -Oxidation zur Sulfatproduktion denjenigen der homogenen Oxidationsprozesse übersteigt. In kondensierender Atmosphäre wird die heterogene Reaktion empfindlich von Kondensations- und Koagulationsvorgängen beeinflusst. Ein Optimum der heterogenen SO_2 -Oxidation zeigt sich bei Kohlekraftwerksstäuben für einen Flüssigwassergehalt von $0.5 < m_w/m_o < 10^3$, also etwa für Tropfenradien von 0.1 μm bis 10 μm . Diese Radien liegen in Wolken, Nebel und Kühlturmfahnen im Bereich des Maximums der Anzahlverteilung, enthalten jedoch nur etwa 5-60% des Flüssigwasseranteils. Der Transfer von heterogen gebildeten H^+ - und SO_4^{2-} -Ionen durch das Tropfenspektrum wird von meteorologischen bzw. physikalischen Prozessen kontrolliert. Für die Messung der SO_2 - und NO_x -Oxidation durch die verschiedenen Reaktionen in der Atmosphäre ist deshalb eine Interpretation der Ergebnisse im Sinne von Massenbudgets oder atmosphärischen Umwandlungsraten im allgemeinen nur mit Hilfe luftchemisch-meteorologischer Modelle möglich. Die Produktbildungsprozesse lassen sich ohne die Anwendung von Aerosol- und Wolkenmodellen nicht interpretieren.

Literaturverzeichnis

- Altwicker E.R.; Chapman, E. (1981): Mass transfer of sulfur dioxide into falling drops: a comparison of experimental data with absorption models, Atmos. Environ. 15, 297 - 300
- Altshuller, A.P. (1979): Model predictions of the rates of homogeneous oxidation of sulfur dioxide to sulfate in the troposphere, Atmos. Environ. 13, 1653 - 1661
- Andre, K., Dlugi, R., Schnatz, G. (1981): Absorption of visible radiation by atmospheric aerosol particles, fog and cloud water residues. J. Atmos. Sci. 38, 141 - 155
- Aubuchon, C. (1977): The rate of iron catalyzed oxidation of sulfur dioxide by oxygen in water, PhD Thesis, John Hopkins University, Baltimore, MD.
- Baboolal, L-B., Pruppacher, H.R., Ropalian, J. H. (1981): A sensitivity study of a theoretical model of SO₂-scavenging by water drops in air. J. Atmos. Sci., 38, 856 - 870
- Bahe, F., Marx, W.N., Schurath, U., Röth, E.J. (1979): Determination of the absolute photolysis rate of ozone by sunlight, O₃ + hν → O(1D) + O₂ (1 Δg), at ground level. Atmos. Environ. B., 1515 1522
- Barbaray, B., Contour, J.P., Mouvier, G. (1977): Sulfur dioxide oxidation over atmospheric aerosol-X-ray photoelectron spectra of sulfur dioxide adsorbed on V₂O₅ and carbon. Atmos. Environ. 11, 351-356
- Barrie, L.A. (1975): An experimental investigation of the absorption of sulfur dioxide by cloud and rain drops containing heavy metals. Ber. Inst. f. Meteorologie und Geophysik d. Uni. Frankfurt, Nr. 28
- Barrie, L.A., Georgii, H.W. (1976): An experimental investigation of the absorption of sulfur dioxide by water drops containing heavy metal ions. Atmos. Environ., 10, 743 - 749

- Bartholomäi, G. (1984): private Mitteilung, ABAS GmbH, Karlsruhe
- Bassett, M., Gelbard, F., Seinfeld, J.H. (1981): Mathematical model for multicomponent aerosol formation and growth in plumes, Atmos. Environ., 15, 2395 - 2406
- Beilke, S., Lamb, D., Müller, J. (1975): On the uncatalyzed oxidation of atmospheric SO₂ by oxygen in aqueous systems. Atmos. Environ., 9, 1083 - 1090
- Beilke, S., Gravenhorst, G. (1978): Heterogeneous SO₂-oxidation in the droplet phase. Atmos. Environ., 12, 231 - 239
- Beilke, S. (1980): Private Mitteilung
- Beilke, S., Barrie, L.A. (1974): NH₃ in heterogeneous SO₂-oxidation in the atmosphere. Diskussionsbeitrag, Cost 61 A (ENCO/SO₂/I/14/74)
- Benner, W., Brodzinsky, R., Novakov, T. (1982): Oxidation of SO₂ by wet soot particles: Application to clouds, fogs and plumes, LBL-11986 (Lawrence Berkeley Laboratory)
- Böttger, A., Ehalt, D.M., Gravenhorst G. (1978): Atmosphärische Kreisläufe von Stickoxiden und Ammoniak. KFA-Jülich, Jül - 1558
- Bolt, G. H. (1979): Soil chemistry, B: Physico-chemical models, Elsevier, New York
- Boulaud, D. (1977): Contribution à l'étude des transformations en phase gazeuse de l'anhydride sulfureux, Thesis, Paris, 1977
- Brimblecombe, P., Spedding, D.J. (1974): The catalytic oxidation of micromolar aqueous sulfur dioxide - I, Atmos. Environ. 8, 937 - 945
- Britton, L. G., Clarke, A.G. (1979): Heterogeneous reactions of sulfur dioxide and nitrogen dioxide with carbon soot aerosol, Atmos. Environ., 14, 829 - 839

- Brodzinsky, R., Chang, S.G., Markowitz, S.S., Novakov, T. (1980): Kinetics and mechanism for the catalytic oxidation of sulfur dioxide on carbon in aqueous suspension. *J. Phys. Chem.* 84, 3354 - 3358
- Brosset, C., (1973): Air-borne acid. *Ambio*, 2, 2-9
- Brosset, C. (1978): Water-soluble sulphur compounds in aerosols. *Atmos. Environ.*, 12, 25-38
- Brümmer, O. (1980): Mikroanalyse mit Elektronen- und Ionensonden. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- Bunz, H., Koyro, M., Schöck, W. (1981): NAUA-Mod3 - Ein Computerprogramm zur Beschreibung des Aerosolverhaltens in kondensierender Atmosphäre, KfK 3154
- Bunz, H. (1980): PARADISEKO III - Ein Computerprogramm zur Berechnung des Aerosolverhaltens in geschlossenen Behältern, KfK 2903
- Bunz, H., Dlugi, R. (1982): unveröffentlicht
- Bunz, H., Dlugi, R. (1983): Studies on aerosol behaviour in smog chambers: A comparison between experimental results and model calculations I, *J. Aerosol Sc.* 14, 288 - 292
- Bunz, H., Dlugi, R. (1984): Studies on aerosol behaviour in smog chambers: A comparison between experimental results and model calculations II, in: *Aerosols 963-965*; Ed. B.Y.H.Liu, D.Y.H. Pui, H.J. Fissan, Elsevier
- Calabrese, E. J., Sorenson, A. (1975): Comment on methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl as an antiknock; composition and fate of manganese exhaust products. *J. Air Poll. Control Assoc.*, 25, 1254-1257
- Calvert, J. G., Su, F., Bottenheim, J.W., Strausz, O.P. (1978): Mechanism of the homogeneous oxidation of sulfur dioxide in the troposphere. *Atmos. Environ.*, 12, 197 - 226

- Calvert, J. G. (1982): The chemistry of the polluted troposphere, in: Chemistry of the unpolluted and polluted troposphere, Ed. M.W. Georgii, W. Jaeschke, Reidel Publ., Dordrecht
- Calvert, J.G., Stockwell, W.R. (1983a): Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry. *Sci. Technol.* 17, 428 A - 443 A
- Calvert, J.G., Stockwell, W.R. (1983b): Deviations from the O_3 -NO- NO_2 photostationary state in tropospheric chemistry. *Can. J. Chem.* 61, 983 - 992
- Carabine, M.D. (1972): Interactions in the atmosphere of droplets and gases. *Chem. Soc. Rev.* 1, 411 - 429
- Chang, S.-G., Brodzinsky, R. Toossi, R., Markowitz, S.S., Novakov, T. (1978): Catalytic oxidation of SO_2 on carbon in aqueous suspensions. *Proceedings: Carbonaceous particles in the atmosphere*, Ed. T. Novakov, Berkeley, CONF - 7803 101, UC-11, 122 - 133
- Chang, S.G., Toossi, R., Novakov, T. (1981): The importance of soot particles and nitrous acid in oxidizing SO_2 in atmospheric aqueous droplets; *Atm. Environ* 15, 1287 - 1292
- Chelius, C. R. (1980): A model of formation of acid in coal-fired power plant plumes. Thesis, The Pennsylvania State University, State College, PA
- Chameides, W.L., Davis, D.D. (1982): The free radical chemistry of cloud droplets and its impact upon the chemical composition of rain. *J. Geophys. Res.* 87, 4863 - 4877
- Cheney, J. L., Homolya, J.B. (1979): Sampling parameters for sulfate measurements and characterisation, *Environ. Sci a. Techn.* 13, 584-588
- Cheng, R. T., Corn, M. Frohlinger, J. O. (1971): Contributions to the reaction kinetics of water soluble aerosols and SO_2 in the air at ppm concentrations. *Atmos. Environ.*, 5, 987 - 1008

- Chun, K.C., Quon, J.E. (1973): Capacity of ferric oxid particles to oxidze sulfur dioxide in air. *Environ. Sci. Technol*, 7, 532 - 538
- Clarke, A.G. (1981): Electrolyte solution theory and the oxidation rate of sulfur dioxide in water; *Atmos. Environ*, 15, 1591 - 1595
- Clarke, A.G., Williams, P.T., Radojevic M.(1981): Oxidation rates of SO₂ in delisquent salt aerosols. *Proc. of the 2. Europeans Symp. on 'physico-chemical behavior of atmosperic pollutants'*, Varese, 1981, 203-211
- Cocks, A.T., Fletcher, I.S. (1979): A model of the gas-phase chemical reactions of power station plume constituents. CERL-Report RD/L/R 1999
- Cofer III, W.R., Schryer, D.R., Rogowski, R.S. (1980): The enhanced oxidation of SO₂ by NO₂ on carbon particulates. *Atmos. Environ.*, 145, 571 - 575
- Cofer III, W.R., Schryer, D.R., Rogowski, R.S. (1981): The oxidation of SO₂ on carbon particles in the presence of O₃, NO₂ and N₂. *Atmos. Environ.*, 15, 1281 - 1286
- Cofer III, W.R., Schryer, D.R., Rogowski, R.S. (1984): Oxidation of SO₂ by NO₂ and O₃ on carbon: implication to tropospheric chemistry, *Atmos. Environ.*, 18, 243 - 245
- Cohen, S., Chang, S. G., Markowitz, S.S., Novakov, T. (1981): Role of fly ash in catalytic oxidation of S (IV) slurries. *Env. Sci. Techn.* 15, 1498 - 1502
- Coughnowr, D.R., Krause, F.E. (1965): The reaction of SO₂ and O₂ in aqueous solutions of MnSO₄: *I & EG Fundamentals* 4, 61 - 66
- Coulson, J.M., Richardson, J.F. (1979): *Chemical Engineering*, Pergamon Press, Oxford

- Crank, J. (1975): The mathematics of diffusion; 2. edition, Clarendon Press, Oxford
- Crump, J.G., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. (1983): An experimental study of the oxidation of sulfur dioxide in aqueous manganese sulfate aerosols, Atmos. Environ., 17, 1277 - 1289
- Cullis, C.F., Hirschler, M.M. (1980): Atmospheric sulphur: Natural and man made sources. Atmos. Environ., 14. 1263 - 1278
- D'Almeida, G. (1979): Die vollständige mineralische Größenverteilung und Diskussion möglicher Quellgebiete von Sandstürmen der zentralen, westlichen und südwestlichen Sahara, Diplomarbeit, Univ. Mainz
- Dahneke, B. (1983): Simple kinetic theory of Brownian diffusion in vapors and aerosols. in: Theory of Dispersed Multiphase Flow, 97 - 134, Ed. R.E. Meyer, Academic Press.
- Danckwerts, P.V. (1970): Gas-Liquid Reactions, Mc. Graw-Hill, New York
- Dasgupta, P.K. (1980): The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidizing sulfur dioxide in cloud and rain water: Further discussion (Penkett et al. 1979). Atmos. Environ. 14, 620 - 621
- Denbigh, K.G. (1965): Chemical reactor theory; Univ. Press, Cambridge (U.K.)
- Dittenhoefer A.C. (1979): The chemical transformation of sulfur-dioxide to sulfate in the plume of the coal burning Keystone power plant, Thesis, Penn. State University
- Dlugi, R., Jordan, S. (1978): Formation of sulfuric acid and sulfates on aerosol particles by catalytic reactions. J. Aerosol Sci., 10, 190 - 191
- Dlugi, R., Jordan, S., Lindemann, E. (1981a): The heterogeneous formation of sulfate aerosols in the atmosphere. J. Aerosol Sci., 12, 185 - 197
- Dlugi, R., Jordan, S., Lindemann, E. (1981): Experimentelle Untersuchungen zur Entstehung von schwefelhaltigen Aerosolen unter atmosphärischen Bedingungen, KfK 3187

- Dlugi, R., Jordan, S. (1981): Heterogeneous SO_2 -oxidation: its contribution to the cloud condensation nuclei formation process. Symp. on Nucleation IAMAP 1981, Hamburg, Időjárás 86, 82-88
- Dlugi, R. (1981): Die Bildung von Schwefelsäure und Sulfaten auf anthropogenen Stäuben. Internat. Koll. "Schwebstoff und Stäube", Nürnberg, VDI-Bericht 429, 189 - 200
- Dlugi, R. (1982): Untersuchungen zur Bildung schwefelhaltige Aerosolteilchen: Die Bedeutung der heterogenen SO_2 -Oxidation, Promotionsarbeit, Uni. Heidelberg
- Dlugi, R. (1983): SO_2 -oxidation in aerosol particles and droplets. J. Aerosol Sc. 14, 292 - 297
- Dlugi, R., Güsten, H. (1983): The catalytic and photocatalytic activity of coal fly ashes, Atmos. Environ. 17, 1765 - 1771
- Easter, R.C., Hobbs, P.V. (1974): The formation of sulfates and the enhancement of cloud condensation nuclei in clouds, J. Atmos. Sci, 31, 1586 - 1594
- Eatough, D.J. et al. (1978): The formation and stability of sulfite species in aerosols. Atmos. Environ., 12, 263 - 272
- Eatough, D.J. et al. (1981): Sulfur chemistry in smelter and power plant plumes in the western U.S. Atmos. Environ., 15, 2241 - 2254
- Eggleton, A.E.J., Aktins, D.H. (1972): Results of the Teeside investigation. AERE-R 6983, Atomic Energy Research Establishment, Harwell

- Ehhalt, D., Drummond, J.W. (1981): Measurement and distribution of nitrogen oxides in the troposphere; NATO Adv. Study Institute "Chemistry of the unpolluted and polluted troposphere", Ed. H.-W. Georgii, Dr. W. Jaeschke Reidel Publ., Dordrecht
- Eltgroth, M.W. (1978): A numerical model of particle interactions in the plumes from coal-fired power plants and comparisons with field measurements. Thesis, University of Washington
- Emmett, P.H. (1954) ed.: Catalysis, Vol. I, Reinhold Publ. Corp., New York.
- Erikson, R.E. et al. (1977): The reaction of sulfur dioxide with ozone in water and its possible atmospheric significance, Atmos. Environ. 11, 11813 - 11817
- Erwin, J. (1980): Chemical kinetics of manganese catalyzed sulfur dioxide autooxidation that occurs in the solution phase of slurries. Thesis, Univ. of Illinois, Urbana, Illinois.
- Fluck, F., (1982): private Mitteilung
- Forrest, J., Garber, R., Newman, L. (1979): Formation of sulfate, ammonium and nitrate in an oil-fired power plant plume. Atmos. Environ., 13, 1287 - 1297
- Forrest, J. Garber, R.W., Newmann, L. (1981): Conversion rates in power plant plumes based on filter pack data: the coal-fired Cumberland plume, Atmos. Environ. 15, 2273 - 2282
- Fuzzi, S. (1978): Study of iron (III) catalysed SO₂ oxidation in aqueous solution over a wide range of pH. Atmos. Environ., 12, 1439 - 1442
- Fuzzi, S. (1981): private Mitteilung
- Freiberg, S. (1976): The iron catalyzed oxidation of SO₂ to acid sulfate in dispersed plumes, Atmos. Environ. 10, 121-130

- Freiberg, J. (1978): Conversion limit and characteristic time of SO₂ oxidation in plumes. Atmos. Environ., 12, 339 - 347
- Freiberg, J.E., Schwartz, S.E. (1981): Oxidation of SO₂ in aqueous droplets mass-transport limitation in laboratory studies and the ambient atmosphere. Atmos. Environ. 15, 1145 - 1154
- Freier, R.K. (1976): Wäßrige Lösungen, Bd. I-II, Walter de Gryter, Berlin
- Fruchter, J.S. et al. (1980): Mount S. Helens ash from the 18th may 1980 eruption: chemical, physical, mineralogical and biological properties. Science 209, 1116 - 1124
- Garber, R., W., Forrest, J., Newman L. (1981): Conversion rates in power plant plumes based on filter pack data: the oil-fired Northport plume, Atmos. Environ. 15, 2283 - 2292
- Gelbard, F., Seinfeld, J.H. (1979): Exact solution of the general dynamic equation for aerosol growth by condensation. J. of Coll. and Interf. Sci., 173 - 183
- Georgakis, C., Chang, C.W., Szekely, J. (1979): A changing grain size model for gas solid reactions. Chem. Eng. Sci., 34, 1072 - 1078
- Georgakis, C., Trinh, T., Chang, C.W. (1977): Desulfurization component model. Report to the ERDA, USL/81/20801
- Georgii, H.W., Baltrusch, M., Bingemer, H. (1977): Interregionaler Transport von Luftverunreinigungen. Ber. d. Inst. f. Meteor. u. Geophys. d. Univ. Frankfurt, Nr. 34
- Georgii, H.W. (1978): Large scale spatial and temporal distribution of sulfur compounds. Atmos. Environ., 12, 681 - 690
- Georgii, H.W. (1981): private Mitteilung
- Gillani, N.V. et al. (1978): Project MIIST: Kinetics of particulate sulfur

fomation in a power plant plume out to 300 km. Atmos. Environ, 12,
589 - 598

Gillani, N.V., Kohli, S., Wilson, W.E. (1981): Gas to particle conversion
of sulfur in power plant plumes - I. Parametrization of the conversion
rate for dry, moderately polluted ambient conditions. Atmos. Environ.
15, 2293 - 2314

Gmelin (1963): Handbuch Schwefel, 8. Auflage, Teil B

Graedel, T.E., Farrow, L.A., Weber, T.A. (1975): The influence of aerosols
on the chemistry of the troposphere. Inst. J. Chem. Kin. Symp. No. 1:
Chemical kinetics data for the upper and lower atmosphere, Wiley &
Sons, New York

Graedel, T.E. (1978): Chemical compounds in the atmosphere. Academic
Press, New York

Graedel, T.E., Weschler, C.J. (1981): Chemistry within aqueous atmospheric
aerosols and raindrops. Rev. Geophys. Space Phys. 19, 505 - 539

Güsten, H. (1984): Photocatalytic degradation of atmospheric pollutants on
the surface of metal oxides. in: Chemistry of multiphase atmospheric
systems, Ed. W. Jaeschke, V. Mohnen, Springer Verlag

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 Geophys., 19, 73 - 188

Hänel, G., Lehmann, M. (1981): Equilibrium size of aerosol particles and
relative humidity: New experimental data from various aerosol types
and their treatment for cloud physics application, Beitr. Phys.
Atmos., 54, 57 - 71

Hänel, G. Zankl, B. (1980): Private Mitteilung

Harrison, R.M., Pio, C.A. (1983): Kinetics of SO₂ oxidation over
carbonaceous particles in the presence of H₂O, NO₂, NH₃ and O₃.
Atmos. Environ. 17, 1261 - 1275.

- Haury, G., Jordan, S., (1975): Über den Einfluß der Luftfeuchte und Temperatur auf die katalytische SO_2 -Oxidation an atmosphärischen Aerosolen. Aerosole in Naturwissenschaft, Medizin und Technik, Jahreskongreß der GAeF, 1975, Bad Soden/Ts., ed. V. Böhlau and H. Straubel, 46 - 48
- Haury, G. (1976): Untersuchungen zur katalytischen Oxidation von Schwefeldioxid an Aerosolen unter atmosphärischen Bedingungen, KfK 2318 UF
- Haury, G. Jordan, S., Hofmann, C. (1978): Experimental investigation of the aerosol-catalysed oxidation of SO_2 under atmospheric conditions. Atmos. Environ., 12, 281 - 287
- Hayon, E., Treinin, A., Wilf, J. (1972): Electronic spectra, photochemistry, and autooxidation mechanism of the sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems. The SO_2 , SO_4 and SO_5 radicals. J. Am. Chem. Soc., 94, 47 - 57
- Hegg, D.A., Hobbs, P.V. (1978): Oxidation of sulfur dioxide in aqueous systems with particular reference to the atmosphere. Atmos. Environ., 12, 241-253
- Hegg, D.A. Hobbs, P.V. (1981): Cloud water chemistry and the production of sulfates in clouds. Atmos. Environ. 15, 1597 - 1604
- Henry, W.M., Knapp, K.T. (1980): Compound forms of fossil fuel fly ash emissions. Environ. Sci. Technol., 14, 450 - 457
- Hering, S.V. et al. (1981): Characterization of the regional haze in the southwestern U.S. Atmos. Environ., 15, 1999 - 2010
- Hidy, G.M., Brock, J.R. (1970): The dynamic of aerocolloidal systems, Vol. I, Pergamon Press, Oxford
- Hidy, G.M., et al. (1975): Characterization of aerosols in California. Report SC 524.25 FR, California Air Resources Board, Rockwell Sci. Center, Thousands Oaks, Ca.

- Hoather, R.C., Goodeve, C.F. (1934): The oxidation of sulphurous acid: III, Catalysis by manganous sulphate. *Trans. Faraday Soc.*, 30, 1149 - 1156
- Hoffmann, M.R., Boyce, S.D. (1983): Catalytic autooxidation of aqueous sulfur dioxide in relationship to atmospheric systems. *Adv. Env. Sc. Techn.* 12, 147 - 189
- Hoffmann, M.R., Jacob, D.J. (1984): Kinetics and mechanisms of the catalytic oxidation of dissolved sulfur dioxide in aqueous solution: An application to night time fog water chemistry. *Acid Precipitation series 3*, Ed. J.G. Calvert Butterworth Publ., London
- Höfken, K.D. (1981): Untersuchungen über die Deposition atmosphärischer Spurenstoffe an Buchen- und Fichtenwald. Diplomarbeit, Universität Frankfurt
- Huie, R.E., Peterson, N.C. (1983): Reaction of sulfur (IV) with transition metal ions in aqueous solutions. *Adv. Env. Sci. Techn.* 12, 117 - 146
- Hulett, L.D. et al. (1978): Some studies of chemical species in fly ash. Beitrag in: *Adv. in particle sampling and measurement* EPA-600/7-79-065
- Huss jr., A., Liu, P.K., Eckert, C.A. (1982): Oxidation of aqueous sulfur dioxide. I und II. *J. Phys. Chem.* 86, 4224 - 4233
- Hov, O., Isaksen, I.S.A. (1981): Generation of secondary pollutants in a power plant plume: a model study. *Atmos. Environ.*, 15, 2367 - 2376
- Husar P. B., Lodge, J.P. More, D.J. (1978): Sulfur in the atmosphere. Pergamon Press
- Ibusuki, T., Barnes, H.M. (1984): Manganese (II) catalyzed sulfur dioxide oxidation in aqueous solution at environmental concentration over a wide range of pH. *Atmos. Environ.*, 18.

- In Lee, Y., Hänel, G. Pruppacher, H.R. (1980): A numerical determination of the evolution of cloud drop spectra due to condensation on natural aerosol particles. *J. Atmos. Sci.*, 37, 1839 - 1853
- Jones, F.L. et al. (1981): A simple method for estimating the influence of cloud cover on the NO₂-photolysis rate constant. *JAPCA*, 31, 42-45
- Johnstone, H.F., Coughanowr, D.R. (1958): Absorption of sulfur dioxide from air. *Ind. Eng. Chem.*, 50, 1169 - 1172
- Johnstone, H.F., Moll, A.J. (1960): Formation of sulfuric acid in fogs. *Ind. Eng. Chem.*, 52, 861 - 863
- Jordan, S. (1973): Messungen der Permeabilität einiger Kunststoffe gegenüber Schwefeldioxid. *Staub*, 33, 36 - 38
- Judeikis, H.S., Stewart, T.B., Wren, A.G. (1978): Laboratory studies of heterogeneous reactions of SO₂. *Atmos. Environ.* 12, 1633 - 1641
- Junge, C.E., Ryan, T.G. (1958): Study of the SO₂-oxidation in solution and its role in atmospheric chemistry. *Quart. J.R.Met. Soc.*, 84, 46-55
- Kaplan, D.J., Himmelblau, D.M., Kanaoka, C. (1981): Oxidation of sulfur dioxide in aqueous ammonium sulfate aerosols containing manganese as a catalyst. *Atmos. Environ.*, 15, 763 - 773
- Kehlen, H., Kusche, F., Sackmann, H. (1974): Grundlagen der chemischen Kinetik, Vieweg, Braunschweig
- Klose, W. (1977): Zur Desaktivierung des katalytischen Einzelkorn- und Festbettreaktors. Verlag Chemie, Weinheim
- Koballa, T.E., Dudukovic, M.P. (1977): Sulfur dioxide adsorption on metal oxides supported on alumina. *AIChE symp. ser.:* No. 165, 199 - 228
- Kortüm G. (1972): Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim

- Laidler, K.J. (1950): Chemical kinetics. McGraw-Hill Comp. Inc., New York
- Larson, T.V., Horike, N.R., Harrison, H. (1978): Oxidation of sulfur dioxide by oxygen and ozone in aqueous solution: A kinetic study with significance to atmospheric rate processes. Atmos. Environ. 12, 1597 - 1611
- Lee, M.L. (1980): Dimethyl and monomethyl sulfate: presence in coal fly ash and airborne particulate matter; Science 207, 186 - 187
- Lehmann, M. (1978): Messungen des Flüssigwassergehaltes von Aerosolteilchenproben als Funktion der relativen Feuchte. Diplomarbeit, Universität Mainz
- Liberti, A., Brocco, D., Possanzini, M. (1978): Adsorption and oxidation of sulfur dioxide on particles. Atmos. Environ., 12, 255 - 261
- Lin, M. J., Lunsford, J.H. (1975): Photooxidation of SO₂ on the surface of magnesium oxide. J. Phys. Chem., 79, 892 - 897
- Lindberg, B.J. et al. (1970): Molecular spectroscopy by means of ESCA II sulfur compounds correlation of electron binding energy with structure. Physica Scripta, 1, 286 - 298
- Linton, R.W., Loh, A., Natusch, D.F.S. (1976): Surface predominance of trace elements in airborne particles, Science, 191, 852 - 854
- Logan, J.A. et al. (1981): Tropospheric chemistry: A global perspective, J. Geophys. Res. 86, 7210-7268
- Low, R.D.H. (1969): A theoretical study of nineteen condensation nuclei. J. Rech. Atmos., 4, 65 - 78
- Lürzer, C. (1979): Messung trimodaler Massen-Größen-Verteilungen urbanen Aerosols mit Kaskadenimpaktoren. GAeF: Aerosols in Science, Medicine, and Technology, I. conference 1979, ed. W. Stöber and R. Jaenike, Mainz, 253-258

- Lunak, S., Veprek-Siska, J. (1976a): Photochemical autooxidation of sulfite catalyzed by iron (III) ions, Coll. Czech. Chem. Commun. 41: 3495-3503
- Lunak, S., Veprek-Siska J. (1976b): Catalytic effect of metal ions on photochemical reactions of molecular oxygen. III photochemical autooxidation of sulfite catalyzed by manganese (II) ions. Reac. Kin Catal. Lett. 5 : 157 - 161
- Mainka, E. (1981): private Mitteilung
- Mamane, Y., De Pena, R.G. (1978): A quantitative method for the detection of individual submicrometer size sulfate particles. Atmos. Environ., 12, 69 - 82
- Mamane, Y., Püschel, R.F. (1979): Oxidation of fly ash particles under low relative humidity conditions. Geophys. Res. Lett., 6, 109 - 112
- Matteson, M.J., Stöber, W., Luther, M. (1969): Kinetics of the oxidation of sulfur dioxide by aerosols of manganese sulfate, Ind. Eng. Chem. Fund. 8, 667 - 687
- Martin, L.R. (1984): Kinetic studies of sulfite oxidation in aqueous solution. in: Acid Precipitation Series 3, Ed. J.G. Calvert, Butterworth Publ. London
- Martin, L.R., Damschen, D.E., Judeikis, H.S. (1981): The reactions of nitrogen oxides with SO₂ in aqueous aerosols. Atmos. Environ. 15, 191 - 195

- McMurry, P.H. (1977): On the relationship between aerosols dynamics and the rate of gas-to particle conversion. Thesis, California Inst. Technol., Pasadena
- McMurry, P.H., Rader, J.J., Stith, J.L. (1981): Studies of aerosol formation in power plant plumes. - I. Growth laws for secondary aerosols in power plant plume implications for chemical conversion mechanism. Atmos. Environ., 15, 2315 - 2328
- Menotti, F. et al. (1978): Catalytic reactivity of airborne particulate material. Proceedings: Carbonaceous particles in the atmosphere, Berkeley, CONF-7803101, UC-11
- Middleton, P., Kiang, C.S. (1978): Experimental and theoretical examination of the formation of sulfuric acid particles. Atmos. Environ., 12, 179 - 185
- Middleton, P., Kiang, C.S., Mohnen, V.A. (1980): Theoretical estimates of the relative importance of various urban sulfate aerosol production mechanism. Atmos. Environ., 14, 463 - 472
- Miller, J.M., De Pena, R.G. (1972): Contribution of scavenged sulfur dioxide to the sulfate content of rain water, J. Geophys. Res. 77, 5905 - 5916
- Möller, D. (1980): Kinetic model of atmospheric SO₂ oxidation based on published data. Atmos. Environ. 15, 1067 - 1076
- Möller, D. (1981): Zur Verweilzeit von anthropogenem Schwefel in der Atmosphäre, Z. Chem. 21, 41-47
- Mohnen, V. (1981): Private Mitteilung
- Morgan, W. Stumm, W. (1970): Aquatic Chemistry; Wiley & Sons, New York

- Mulcahy, M.F.R., Young, B.C. (1975): Heterogeneous reactions of OH-radicals. Int. Journal of Chemical Kinetics Symp. No. 1: Chemical kinetics data for the upper and lower atmosphere, Wiley & Sons, New York
- Nair, P.V.N., Vohra, K.G. (1975): Growth of aqueous sulphuric acid droplets as a function of relative humidity, J. Aerosol Sci. 6, 256
- Nester, K., Verenkotte, H., (1984): KFK-Bericht, in Vorbereitung
- Newman, L. (1981): Atmospheric oxidation of sulfur dioxide: a review as reviewed from power plant and smelter plume studies, Atmos. Environ, 15. 2231 - 2240
- Nießner, R. (1981): Ein neuer Weg zur Bestimmung starker Säuren und ihrer Salze in der Atmosphäre, Promotionsschrift, Universität Dortmund
- Novakov, T., Chang, S.G., Harker, A.B. (1974): Catalytic formation on carbon (soot) particles. Science, 186, 259 - 261
- Okita, T. (1967): Adsorption and oxidation of sulfur dioxide at ordinary temperature. Inst. Publ. Health Res. Rep., 16, No. 2
- Ondov, J.M., Ragiani, R.C., Biermann, A.M. (1979): Emissions and particle size distribution of minor and trace elements at two western coal-fired power plant equipped with cold-size electrostatic precipitators. Environ. Sci. Technol., 13, 946 - 953
- Ondov, J.B., Biermann, A.M. (1980): Physical and chemical characterization of aerosol emissions from coal-fired power plants. in "Environmental and climatic impact of coal utilization" ed. J.J. Singh and A. Deepak, Academic Press, New York, 1-20
- Ono, A., Ohtani, T. (1981): The extent of inactivation of atmospheric aerosol particles as condensation nuclei in a urban area. J. Meteorol. Soc. of Japan, 59, 452 - 461
- Panther R., Penzhorn, R.-D. (1979): On the determination of sulfurcontaining acids in the atmospheric aerosol. in: Proceedings 1st European Symp.: Physico-chemical behavior of atmospheric pollutants, Ispra, ed. B. Versino and H. Ott, EG Brüssel, 80-87

- Parungo, F. et al. (1978): Nucleation properties of fly ash in a coal-fired power plant plume. *Atmos. Environ.*, 12, 929-935
- Pasiuk-Bronikowska, W., Bronikowski, T. (1981): The rate equation for SO_2 autooxidation in aqueous MnSO_4 solutions containing H_2SO_4 . *Chem. Eng. Sci.* 36, 215 - 219
- Pearce, J.R., Lunsford, J.H. (1978): The oxidation of SO_2 with O_2 on MnY zeolite. *J. Coll. Inter. Sci.* 66, 33 - 42
- Penkett, S.A., Jones, M.B.R., Eggleton, A.E.J. (1979): A study of SO_2 oxidation in stored rain water samples. *Atmos. Environ* 13, 139 - 147
- Penkett, S.A. (1979): Oxidation of SO_2 in the liquid phase. *VDI-Bericht* 314, 41-52
- Penzhorn, R.-D., Filby, W.G., Güsten, H. (1974): Die photochemische Abbaurrate des Schwefeldioxids in der unteren Atmosphäre Mitteleuropas. *Z. Naturforsch.* 29 a, 14449 - 1453
- Perner, D., Huebler, G. (1982): Experimental detection of OH in the troposphere in: *Chemistry of the unpolluted and polluted troposphere*, 267 - 294; Ed. H.W. Georgii, W. Jaeschke, Reidel, Dordrecht
- Perrin, M.-L. (1980): Etude de la dynamique d'aérosols fins produits artificiellement. Application à l'atmosphère. Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. P. et M. Curie, Paris
- Peterson, T.W., Seinfeld, J.H. (1980): Heterogeneous Condensation and chemical reaction in droplets-application to the heterogeneous atmospheric oxidation of SO_2 . *Adv. Environ. Sci. and Technol.* 10, 125 - 180
- Peterson, T.W., Seinfeld, J.H. (1979): Calculations of sulfate and nitrate levels in a growing reacting aerosol. *AIChE J.*, 25, 831 - 838

- Poven, W.T. (1974): Potential Dilemma: The methods of meeting automotive exhaust emission standards of the clean air act of 1970. Environ. Health Perspect 8, 165 - 173
- Pruppacher, G.R., Klett, J.D. (1978): Microphysics of clouds and precipitation. D. Reidel Publ. Comp.
- Pruppacher, G.R. (1984): private Mitteilung
- Puxbaum, H. (1979): Thermo-Gasanalysator zur Charakterisierung von Kohlenstoff- und Schwefelverbindungen in luftgetragenen Stäuben, Fresenius Z. Anal. Chem., 298, 250 - 259
- Pytkowicz, R.M. (1979): Activity coefficients in electrolyte solutions, Vol. I-II, CRC Press
- Roberts, D.L. (1979): Sulfur dioxide transport through aqueous solutions. Thesis, California Inst. Technol., Pasadena
- Robinson, R.A., Stokes, R.H. (1959): Electrolyte solutions, Butterworth Inc., London
- Roedel, W. (1979): Measurement of sulfuric acid saturation vapor pressure; implications for aerosol formation by heteromolecular nucleation. J. Aerosol Sci., 10, 375 - 386
- Roedel, W. (1981): Dry deposition of aerosols, NATO Advanced study institute, on 'Chemistry of the unpolluted and polluted troposphere', Korfu, Greece (Sept. 28th - Oct. 10th 1981)
- Röth, E.P. (1984): private Mitteilung
- Rohbock, E., Georgii, H.-W., Perseke, C. (1981): Untersuchungen über den löslich/unlöslichen Anteil von Schwermetallen im atmosphärischen Aerosol. 9. Conference on Aerosols in Science, Medicine and Technology, 23.-25. Sept. 1981, Ed. W. Stöber, D. Hochrainer, 80 -85

- Runca-Köberich, D.-R. (1979): Reaktionen von Schwefeldioxid an Aerosolpartikeln unter atmosphärischen Bedingungen. Ber. Inst. f. Meteor. u. Geophys., Universität Frankfurt, Nr. 37
- Ruppert, W. (1975): SO₂-Konzentrationsmessungen atmosphärischer Luftproben nach der West-Gaeke Methode, Staatsexamensarbeit, Univ. Heidelberg
- Russel, P.A. (1978): Carbonaceous particulates in the atmosphere: Illumination by electron microscopy. Proceedings: Carbonaceous particles in the atmosphere, Berkeley, CONF-7803101, UC-11
- Schmitt-Ott, A., Federer, B. (1981): Characterization of aerosols by photoelectron emission from particles. 10th Int. Conf. on Condensation and Ice Nuclei, IAMAP, Hamburg, unveröffentlichtes Manuskript
- Schreiber, B. (1977): Überprüfung einer semiempirischen Regel für die Wasseraufnahme von Salzmischungen, Diplomarbeit, Universität Mainz
- Schwartz, S.E. Freiberg, J.E. (1981): Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets: Application to oxidation of SO₂ in aqueous solutions. Atmos. Environ., 15, 1129 - 1144
- Schwartz, S.E. (1984): Mass transport considerations pertinent to aqueous-phase reactions of gases in liquid water clouds. in: Chemistry of multiphase atmospheric systems, Springer, Berlin
- Seinfeld, J.H. (1975): Air pollution. McGraw-Hill, New York
- Seinfeld, J.H. (1976): Review and analysis. Int. Conf. on oxidants analysis of evidence and viewpoints. EPA-600/3-77-120
- Seinfeld, J.H. (1983): unveröffentlichtes Manuskript

- Smith R.D., Campbell, J.A., Nielson, K.K. (1979): Characterization and formation of submicron particles in coal-fired plants. *Atmos. Env.*, 13, 607 - 617
- Stauffer, D., Mohnen, V.A., Kiang, C.S. (1973): Heteromolecular condensation theory applied to gas-to-particle conversion, *J. Aerosol Sci*, 4, 461 - 471
- Stevens, R.K. et al. (1978): Sampling and analysis of atmospheric sulfates and related species. *Atmos. Environ.*, 12, 55 - 68
- Stewart, D.A., Lin, M.-K. (1981): Development and application of a reactive plume model. *Atmos. Environ.* 15, 2377 - 2394
- Stelson, A.W., Seinfeld, J.H. (1981): Chemical mass accounting of urban aerosol, *Environ, Sci. & Technol*, 15, 671-679
- Tanabe, K. (1970): *Solid acids and bases*, Academic Press., New York
- Szekely, J. Evans, J.W., Sohn, H.Y. (1976): *Gas-solid reactions*, Academic Press, New York
- Takahashi, K., Kasahara, J., Itoh, M.I. (1975): A kinetic model of sulfuric acid aerosol formation from photochemical oxidation of sulfur dioxide vapour. *J. Aerosol Sci.* 6, 45 - 51
- Tartarelli, R. et al. (1978): Interactions between SO₂ and carbonaceous particulates. *Atmos. Environ.*, 12, 289 - 293
- Thudium, J. (1978): Water uptake and equilibrium sizes of aerosol particles at high relative humidities: Their dependence on the composition of the water-soluble material. *Pageoph*, 116, 130 - 148
- Wadden, P.A., Quon, J.E., Hurlburt, H.M. (1974): Model of growing coagulation aerosol. *Atmos. Environ.*, 8, 1009 - 1028

- Waldman, J.M. et al. (1982): Chemical composition of acid fog. Science 218, 677 - 680
- Weiss, R.E. et al. (1978): Studies of the optical, physical and chemical properties of light absorbing aerosols. Proceedings: Carbonaceous particles in the atmosphere, Berkeley, CONF-7803101, UC-11
- Whitby, K.T. (1978): The physical characteristics of sulfur aerosols. Atmos. Environ., 12, 135 - 160
- Whitby, K.T. Cantrell, B.K., Kittelson, D.B. (1978): Nuclei formation rate in a coal-fired power plant plume. Atmos. Environ. 12, 313 - 322
- Whitby, K.T. (1979a): Lumped mode aerosol growth model, Particle Technol. Lab. Publ. No. 395, University of Minnesota, Minneapolis, MN
- Whitby, K.T. (1979b): Size distribution and physical properties of combustion aerosol. Proceedings: Carbonaceous particles in atmosphere, Berkeley, CA (ed. Novakov, T.)
- Wilson, W.E. Gillani, N.V. (1980): Transformation during transport: A state of the art survey of the conversion of SO₂ to sulfate. Proc. Symp. on 'Plumes and Visibility', Grand Canyon, USA
- Winkler, P. (1970): Zusammensetzung und Feuchtwachstum von atmosphärischen Aerosolteilchen, Dissertation, Universität Mainz
- 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., 617 - 638
- Work Group 2 (1981): Atmospheric science review by the atmospheric science sub-group of work group 2: Atmospheric sciences and analysis, Report No. 2-14. Submitted to: Coordinating Committee in Fullfillment of the Requirements of the Momorandum of Intent'Signed by US and Canada

Yue, G.K., Hamill, P. (1980): The formation of sulfate aerosols through heteromolecular nucleation process. in: Environmental and climatic impact of coal utilisation, ed. J.S. Singh and A. Deepak, Academic Press, New York, 49 - 82

Zuckmantel, M., Kurth, R. Boehm, H.P. (1979): Kohlenstoffe als Katalysatoren für die Oxidation von schwefeliger Säure, Z. Naturforschung, 34b, 188 - 196

Anhang A

Liste der in der Gleichung /57/ verwendeten Symbole (Bunz et al., 1981; Bunz, 1980; Bunz und Dlugi, 1983)

$n(r_k, t)$	Konzentration von Partikeln der Klasse k zur Zeit t in P/cm^3
$S(r_k, t)$	Quelle von Partikeln der Klasse k zur Zeit t in $P/cm^3 \cdot sec$
$\alpha_x(r_k)$	Abscheidekoeffizient der Partikeln der Klasse k bzw. des Prozesses x in 1 sec $x = T, D, S, L$ T = Thermophorese D = Diffusion S = Sedimentation L = Austauschrate (des Volumens V)
$K(r_i, r_k)$	Koagulationswahrscheinlichkeit zwischen Partikeln der Größen r_i und r_k in $cm^{-3} sec^{-1}$
β_{ik}^k	Interpolationskoeffizient bei Koagulationsrechnungen $\beta_{ij}^k = \frac{\dot{V}_{k\pm 1} - (\dot{V}_i + \dot{V}_j)}{\dot{V}_{k\pm 1} - V_k} \quad \begin{array}{l} + \text{ für } (V_i + V_j) (V_k, V_{k+1}) \\ - \text{ für } (V_i + V_j) (V_{k-1}, V_k) \end{array}$ 0 sonst
$\dot{V}_k(t)$	Volumenwachstumsgeschwindigkeit der Partikeln der Klasse k aufgrund von Dampfkondensation in $cm^3/sec.$