

(Print) ISSN 1439–8222

(Internet) ISSN 1439–8303

Nummer/Number 6

Auflage/Edition 1

---

# Berichte zur Umweltphysik

## *Reports on Environmental Physics*

---

Auswaschen von SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> und Staub durch Regen:  
Modellparameter für Ausbreitungsmodelle nach  
VDI 3945 Blatt 3

*Washout of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, and dust by rain: model  
parameters for dispersion models of type  
VDI 3945 Part 3*

Ulf Janicke, Lutz Janicke

April 2008



Ingenieurbüro Janicke, Alter Postweg 21, 26427 Dunum, Germany

Autoren/*Authors* :

Dr. Ulf Janicke  
Ing.-Büro Janicke  
Hermann-Hoch-Weg 1  
D - 88662 Überlingen  
(email: [uj@janicke.de](mailto:uj@janicke.de))

Dr. Lutz Janicke  
Ing.-Büro Janicke  
Alter Postweg 21  
D - 26427 Dunum  
(email: [lj@janicke.de](mailto:lj@janicke.de))

Die Arbeiten zu diesem Bericht wurden gefördert von der E.ON Kraftwerke GmbH

**Berichte zur Umweltphysik (Print), ISSN 1439–8222**

**Berichte zur Umweltphysik (Internet), ISSN 1439–8303**

Herausgeber:  
Ingenieurbüro Janicke  
Alter Postweg 21, 26427 Dunum  
Deutschland  
Internet: [www.janicke.de](http://www.janicke.de)

Die Berichte dieser Schriftenreihe erscheinen in unregelmäßigen Zeitabständen. Sie werden im Selbstverlag gedruckt und außerdem auf der Internet-Seite [www.janicke.de](http://www.janicke.de) in Form von Pdf-Dateien kostenlos zur Verfügung gestellt. Alle Rechte sind dem Herausgeber vorbehalten.

Publisher:  
Janicke Consulting  
Alter Postweg 21, 26427 Dunum  
Germany  
Internet: [www.janicke.de](http://www.janicke.de)

The reports of this series are published at irregular time intervals and are printed by the publisher. In addition, the reports are made available free of charge in the Internet on page [www.janicke.de](http://www.janicke.de) in form of pdf files. All rights are reserved to the publisher.



# Auswaschen von $\text{SO}_2$ , $\text{NO}_x$ und Staub durch Regen: Modellparameter für Ausbreitungsmodelle nach VDI 3945 Blatt 3

Ulf Janicke, Lutz Janicke

April 2008

## Zusammenfassung

In einem Lagrangeschen Ausbreitungsmodell nach Richtlinie VDI 3945 Blatt 3 wird der Bodeneintrag durch trockene und nasse Deposition mit Hilfe der Parameter Depositionsgeschwindigkeit und Auswaschrates beschrieben. In diesem Vorhaben werden Parameterwerte für  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  und Staub hergeleitet. Die Werte für trockene Deposition basieren auf der Richtlinie VDI 3782 Blatt 5. Zur Beschreibung des Auswaschens durch Regen wird eine Kombination aus Depositionsgeschwindigkeit und Auswaschrates verwendet, mit der die komplexen Effekte aus Absorption, Desorption und chemischer Umsetzung im Regentropfen näherungsweise berücksichtigt werden.



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
1.1	Aufgabenstellung . . . . .	3
1.2	Vorgehensweise . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Einzelprozesse der nassen Deposition</b>	<b>5</b>
2.1	Größenspektrum und Fallgeschwindigkeit von Regentropfen . . . . .	5
2.2	Lösung von $\text{SO}_2$ in Wasser . . . . .	8
2.3	Oxidation von $\text{SO}_2$ in Wasser . . . . .	11
2.4	Lösung und chemische Reaktionen von $\text{NO}_x$ in Wasser . . . . .	12
2.5	Massentransport von löslichem Gas bei einem Regentropfen . . . . .	15
2.6	Fall eines Regentropfens durch eine gaußverteilte Schadstoffwolke . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Auswaschen durch ein Tropfenensemble</b>	<b>24</b>
3.1	Absorption aus einer homogenen Schicht . . . . .	24
3.2	Absorption und Desorption bei einer inhomogenen Schicht . . . . .	27
3.3	Ergebnisse für $\text{SO}_2$ . . . . .	30
3.4	Auswaschen von Staub . . . . .	36
3.5	Nasse Deposition – Empfehlungen . . . . .	39
3.6	Praktische Anwendung . . . . .	40
3.7	Beispielrechnung . . . . .	40
3.8	Vergleich mit Messungen . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Trockene Deposition – Empfehlungen</b>	<b>46</b>
<b>5</b>	<b>Literatur</b>	<b>47</b>
<b>6</b>	<b>Grafische Darstellung der Simulationsergebnisse</b>	<b>49</b>



# 1 Einleitung

## 1.1 Aufgabenstellung

In Ausbreitungsrechnungen mit dem Lagrangeschen Partikelmodell nach VDI 3945 Blatt 3 kann neben der Ausbreitung eines Spurenstoffes in der Luft auch sein Eintrag in den Boden berücksichtigt werden. Hierbei wird zwischen der trockenen Deposition und dem Auswaschen durch Regen (nasse Deposition) unterschieden.

Der Bodeneintrag wird mit Hilfe der Modellparameter *Depositionsgeschwindigkeit* und *Auswaschrate* bestimmt: Als Produkt aus Depositionsgeschwindigkeit und Konzentration am Erdboden bzw. als Produkt aus Auswaschrate und vertikal integrierter Konzentration. Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist die Festlegung von Depositionsgeschwindigkeiten und Auswaschraten für  $\text{SO}_2$ , Stickoxide und Staub zur Bestimmung der trockenen und nassen Deposition.

Die trockene Deposition wird über eine stoffspezifische Depositionsgeschwindigkeit nach TA Luft und Richtlinie VDI 3782 Blatt 5 (Depositionsparameter) parametrisiert. Wesentlich schwieriger ist die Parametrisierung der nassen Deposition, also des Auswaschens eines Spurenstoffes durch Regentropfen.

Wenn der Spurenstoff im Tropfen irreversibel gelöst wird, wie es bei Staubteilchen der Fall ist, nimmt der Tropfen beim Fall durch die Konzentrationsfahne immer mehr Masse des Spurenstoffes auf. Dann ist das Konzept einer niederschlagsabhängigen Auswaschrate für die Bestimmung des Bodeneintrages geeignet. Eine ganz andere Situation ergibt sich, wenn das Spurengas auch wieder vom Tropfen in die Luft desorbiert: Im Grenzfall, daß die Konzentration im Tropfen durch Absorption und Desorption immer im Lösungsgleichgewicht mit der momentanen (aus Sicht des fallenden Tropfens) Gaskonzentration in der Umgebungsluft steht, ist der Bodeneintrag proportional zur Gaskonzentration am Erdboden. Dann wird der Bodeneintrag sinnvollerweise über eine niederschlagsabhängige Depositionsgeschwindigkeit beschrieben.

In der Richtlinie VDI 3782 Blatt 5 wird diese Problematik einer Parametrisierung der nassen Deposition zwar diskutiert, es werden aber keine konkreten Lösungen gegeben. Die Hauptaufgabe besteht also darin, für  $\text{SO}_2$  und Stickoxide Modellparameter zu bestimmen, die eine realistische Abschätzung des Auswaschens durch Regen ermöglichen. Eine solche Untersuchung wurde von unserem Büro bereits im Jahr 1995 für den TÜV Rheinland durchgeführt. Die vorliegende Arbeit ist eine Überarbeitung und Aktualisierung und führt die Ergebnisse in die praktische Anwendung mit einem Lagrangeschen Partikelmodell nach VDI 3945 Blatt 3 über.

Die Beschreibung der nassen Deposition durch die im Rahmen von VDI 3945 Blatt 3 zur Verfügung stehenden Modellparameter zwingt dazu, Abschätzungen vorzunehmen, da sich eine Abhängigkeit der Modellparameter von der lokalen Spurenstoffkonzentration oder auch der Transportzeit nicht berücksichtigen läßt. Das hat zum Beispiel zur Folge, daß in dem gewählten Ansatz die Auswaschrate immer einen Überschuß im Vergleich zum chemischen Gleichgewicht beschreibt, obwohl dieser in einigen Fällen gar nicht vorliegt. Es wurde daher versucht, anhand einer großen Bandbreite von betrachteten Szenarien möglichst repräsentative und im Zweifelsfall eher konservative Parameterwerte zu bestimmen.



## 1.2 Vorgehensweise

Die wasserlöslichen Gase  $\text{SO}_2$  und Stickoxide können von einem Regentropfen sowohl absorbiert als auch wieder desorbiert werden, wobei die Möglichkeit der Desorption stark durch chemische Reaktionen im Regentropfen beeinflusst wird. Die Zeitskalen für diese Vorgänge sind unter anderem vom Absolutwert der Gaskonzentrationen, der Tröpfchengröße und dem pH-Wert des Regens abhängig. Sie können, je nach Situation, größer oder kleiner als die Zeit sein, die ein Regentropfen benötigt, um durch die Abgasfahne hindurchzufallen.

Zuverlässige Aussagen über die ausgewaschene Gasmenge sind also nur – wenn man von direkter Messung absieht – durch numerische Simulation von Absorption, Desorption und chemischen Prozessen im Einzeltropfen und Mittelung über das Tropfenspektrum zu erhalten. Hierzu werden zunächst folgende Einzelprozesse untersucht:

- Größenspektrum und Fallgeschwindigkeit von Regentropfen.
- Lösung und chemische Reaktionen von  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$  und  $\text{NO}_x$  in Wasser.
- Massentransport von Gasen bei einem fallenden Regentropfen.
- Fall eines Regentropfens durch eine gaußverteilte Gaswolke.

Anschließend wird das Auswaschen durch Regen unterschiedlicher Intensität untersucht:

- Auswaschen einer homogenen Konzentrationsverteilung.
- Auswaschen der aktuellen Abgasfahne.

Aus diesen Ergebnissen werden Depositionsgeschwindigkeiten und Auswaschraten hergeleitet, welche die in den aufwendigen Simulationen erhaltenen Ergebnisse näherungsweise reproduzieren oder zumindest realistische Abschätzungen ermöglichen. Eine Beispielrechnung illustriert das Verfahren.



## 2 Einzelprozesse der nassen Deposition

### 2.1 Größenspektrum und Fallgeschwindigkeit von Regentropfen

Regen besteht aus Regentropfen unterschiedlicher Größe mit unterschiedlicher Fallgeschwindigkeit. Die mittlere Niederschlagsintensität beträgt bei uns etwa 1 mm/h, d.h. wenn es regnet, dann regnet es im Mittel mit einer Intensität  $\bar{I}$  von 1 mm/h oder 1 liter/(m<sup>2</sup> h). Der arithmetische Mittelwert  $\bar{I}$  hängt stark davon ab, von welchem Schwellenwert an man Regen als solchen wertet. Eine robustere Größe zur Beschreibung der mittleren Niederschlagsintensität ist der Median  $I_M$  der Intensitätsverteilung. Er bedeutet, daß die Hälfte des Jahresniederschlages bei Intensitäten größer als  $I_M$  fällt, die andere Hälfte bei niedrigeren Intensitäten. Der DWD bietet Intensitätsstatistiken an, aus denen sich der Median für verschiedene Standorte bestimmen läßt. Typische Werte von  $I_M$  liegen zwischen 0.5 mm/h und 2 mm/h.

Die Größenverteilung der Regentropfen in einem Kubikmeter Luft kann in guter Näherung mit Hilfe der Marshall-Palmer-Verteilung (MARSHALL UND PALMER, 1948; PRUPPACHER UND KLETT, 1998) beschrieben werden:

$$n(D) = n_0 \exp(-\Lambda_D D) \quad (1)$$

$$\Lambda_D = \lambda_0 (I/I_0)^{-0.21} \quad (2)$$

$$n_0 = 8 \cdot 10^3 \text{ m}^{-3} \text{ mm}^{-1} \quad (3)$$

$$\lambda_0 = 4.1 \text{ mm}^{-1} \quad (4)$$

$$I_0 = 1 \text{ mm/h} \quad (5)$$

Hierbei ist  $D$  der Tröpfendurchmesser in mm und  $I$  die Niederschlagsintensität. Die Größe  $n(D)dD$  ist die Anzahl der Regentropfen mit einem Durchmesser zwischen  $D$  und  $D + dD$ . Größere Regentropfen ( $D > 0.3$  mm) sind nicht mehr kugelförmig, hier ist  $D$  der Radius einer Kugel mit gleichem Volumen wie der betrachtete Tropfen. Um das Spektrum  $m_w(D)$  in Bezug auf den Beitrag zur Gesamtmasse zu erhalten, muß  $n(D)$  mit der Masse des Tropfens multipliziert werden:

$$m_w(D) = \frac{\pi}{6} \rho_w D^3 n(D) \quad (6)$$

$$\rho_w = 1000 \text{ kg/m}^3 \quad (7)$$

Schließlich interessiert, welchen Beitrag die Tropfen unterschiedlicher Größe zum Niederschlag liefern. Hierzu ist  $m_w(D)$  mit der Fallgeschwindigkeit des Tropfens  $v_t$  (*terminal velocity*) zu multiplizieren,

$$w(D) = \frac{\pi}{6} D^3 n(D) v_t(D) . \quad (8)$$



Aus Konsistenzgründen muß das Integral über  $w(D)$  wieder den Gesamtniederschlag ergeben,

$$J(D) = \frac{\pi}{6} n_0 \int_0^D \exp(-\Lambda_D D') v_t(D') D'^3 dD', \quad (9)$$

$$J(D \rightarrow \infty) \stackrel{!}{=} I. \quad (10)$$

Tröpfchen mit einem Radius  $a$  von weniger als 0.1 mm brauchen beim Niederschlag wegen der geringen Fallgeschwindigkeit nicht berücksichtigt zu werden. Bei Tropfen mit  $a > 0.1$  mm zeigen sich schon deutliche Abweichungen vom Stoke'schen Gesetz (Reynolds-Zahl  $N_{Re} > 10$ ). PRUPPACHER UND KLETT (1998) geben folgende Näherungsformel an (Seite 417):

$$v_t = \frac{\eta_a N_{Re}}{2\rho_a a} \quad (11)$$

$$\eta_a = [1.718 + 0.0049(T - T_0)] \cdot 10^{-5} \text{ N s/m}^2 \quad (12)$$

$$\rho_a = \frac{p\mu_a}{RT} \quad (13)$$

$$\mu_a = 28.9644 \text{ g/mol} \quad (14)$$

$$R = 0.0821 \text{ atm liter/(mol K)} \quad (15)$$

$$T_0 = 273.15 \text{ K} \quad (16)$$

Hierbei ist  $\eta_a$  die dynamische Viskosität der Luft,  $\rho_a$  ihre Dichte,  $\mu_a$  ihr mittleres Molekulargewicht,  $T$  die Temperatur in Kelvin,  $R$  die universelle Gaskonstante und  $p$  der Luftdruck. Es werden zwei Bereiche unterschieden:

1.  $0.01 \text{ mm} \leq a \leq 0.535 \text{ mm}$  ( $0.01 \leq N_{Re} \leq 300$ ):

$$N_{Re} = \exp(Y) \quad (17)$$

$$Y = \sum_0^6 b_i X^i \quad (18)$$

$$X = \ln(C_D N_{Re}^2) \quad (19)$$

$$C_D N_{Re}^2 = \frac{32a^3(\rho_w - \rho_a)\rho_a g}{3\eta_a^2} \quad (20)$$

$$g = 9.8066 \text{ m/s}^2 \quad (21)$$

Die Entwicklungskoeffizienten sind:



$i$	$b_i$
0	-0.318657e+1
1	+0.992696e+0
2	-0.153193e-2
3	-0.987059e-3
4	-0.578878e-3
5	+0.855176e-4
6	-0.327815e-5

2.  $0.535 \text{ mm} \leq a \leq 3.5 \text{ mm}$  ( $300 \leq N_{\text{Re}} \leq 4000$ ):

In diesem Bereich wirken sich die Verformung des Tropfens und Oszillationen auf die Fallgeschwindigkeit aus, so daß auch die Oberflächenspannung  $\sigma$  über die sogenannte Bond-Zahl  $N_{\text{Bo}}$  und die *physical-property*-Zahl  $N_{\text{P}}$  eingeht:

$$N_{\text{Re}} = N_{\text{P}}^{1/6} \exp(\tilde{Y}) \quad (22)$$

$$\tilde{Y} = \sum_0^5 \tilde{b}_i \tilde{X}^i \quad (23)$$

$$\tilde{X} = \ln\left(\frac{16}{3} N_{\text{Bo}} N_{\text{P}}^{1/6}\right) \quad (24)$$

$$N_{\text{P}} = \frac{\sigma^3 \rho_a^2}{\eta_a^4 g (\rho_w - \rho_a)} \quad (25)$$

$$N_{\text{Bo}} = \frac{g (\rho_w - \rho_a) a^2}{\sigma} \quad (26)$$

$$\sigma = [7.61 - 0.0155(T - T_0)] \cdot 10^{-2} \text{ N/m} \quad (27)$$

Die Definition von  $\sigma$  wurde aus SEINFELD UND PANDIS (2006) entnommen (Gl. 17-5). Die Entwicklungskoeffizienten lauten:

$i$	$\tilde{b}_i$
0	-0.500015e+1
1	+0.523778e+1
2	-0.204914e+1
3	+0.475294e+0
4	-0.542819e-1
5	+0.238449e-2

Überprüft man mit den angegebenen Werten für die Fallgeschwindigkeit die Gl. (10), dann stellt sich heraus, daß das Integral im Bereich  $0.1 \text{ mm/h} \leq I \leq 100 \text{ mm/h}$  um bis zu 18% über dem vorgegebenen Wert liegt. Entsprechende Korrekturen sind bei den folgenden Rechnungen



berücksichtigt. Die folgende Tabelle listet für einige Tröpfchengrößen die zugehörige Fallgeschwindigkeit bei  $15^\circ\text{C}$ :

$D$ (mm)	$v_t$ (m/s)
0.1	0.25
0.2	0.70
0.3	1.15
0.5	2.02
0.7	2.85
1.0	4.00
1.5	5.40
2.0	6.49
3.0	8.02
4.0	8.78
5.0	9.04
6.0	9.08
7.0	9.08

Bild 1 zeigt den relativen Massenteil  $J(D)/J(\infty)$  für verschiedene Niederschlagsintensitäten. Bei einer Niederschlagsintensität von etwa  $0.7\text{ mm/h}$  beispielsweise besteht der Niederschlag zur Hälfte aus Tröpfchen mit einem Radius kleiner oder gleich  $0.5\text{ mm}$ .

## 2.2 Lösung von $\text{SO}_2$ in Wasser

$\text{SO}_2$  ist relativ gut in Wasser löslich. Zwischen dem Partialdruck  $p_{\text{SO}_2}$  in der Gasphase und der Konzentration  $[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  im Wasser besteht die Beziehung (MITRA UND HANNEMANN, 1993)

$$[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = H_{\text{SO}_2} p_{\text{SO}_2}, \quad (28)$$

$$\log_{10}(H_{\text{SO}_2}) = \frac{1376.1}{T} - 4.521, \quad (29)$$

mit  $T$  in Kelvin und  $H_{\text{SO}_2}$  in mol/(liter atm). Das physikalisch gelöste Gas dissoziiert sehr schnell zum Bisulfit mit einer Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  (in mol/liter)

$$[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-] = K_1[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}], \quad (30)$$

$$\log_{10}(K_1) = \frac{853}{T} - 4.74, \quad (31)$$

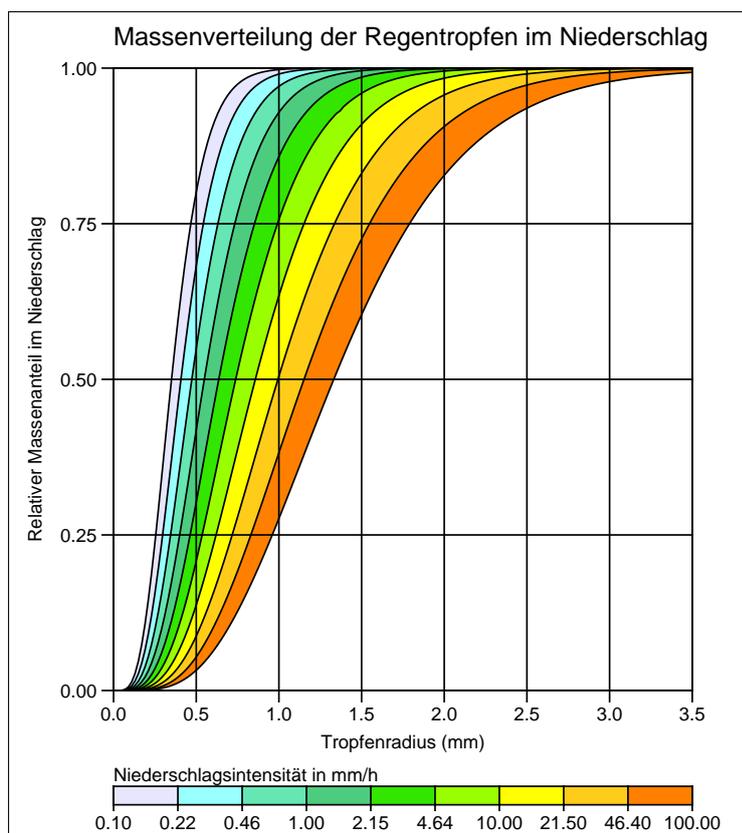


BILD 1: Verteilungsfunktion der Tropfenradien (Massenverteilung) bei einer Marshall-Palmer-Verteilung: Für verschiedene Niederschlagsintensitäten ist angegeben, welcher Anteil des Niederschlags aus Tropfen besteht, deren Radius kleiner ist als ein vorgegebener Wert.

Die weitere Dissoziation braucht im sauren Bereich ( $\text{pH} < 6$ ) nicht betrachtet zu werden. Der Zusammenhang zwischen der Gesamtkonzentration an 4-wertigem Schwefel

$$[\text{S(IV)}] = [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_3^-] \quad (32)$$

und dem damit im Gleichgewicht stehenden Partialdruck von  $\text{SO}_2$  ist gegeben durch

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{[\text{S(IV)}]}{H_{\text{SO}_2} \left( 1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \right)} \quad (33)$$

Ist der pH-Wert nur durch das gelöste  $\text{SO}_2$  bestimmt, dann ist  $[\text{H}^+] = [\text{HSO}_3^-]$  und man erhält

$$[\text{S(IV)}] = H_{\text{SO}_2} p_{\text{SO}_2} + \sqrt{K_1 H_{\text{SO}_2} p_{\text{SO}_2}} \quad (34)$$

Für  $\text{pH} > 3$  kann man den linearen Term vernachlässigen, so daß für  $\text{SO}_2$  bzw. die Gesamtmenge Schwefel die Konzentration in der wässrigen Phase proportional der Wurzel aus der Konzentration in der Gasphase ist. Dies ist ein wichtiger Zusammenhang, der die Modellierung des Auswaschens von  $\text{SO}_2$  wesentlich erschwert.

In der Regel wird ein Regentropfen, schon bevor er durch eine Abgasfahne fällt, eine Reihe von Stoffen enthalten, die er vorwiegend bei seiner Bildung in der Wolke aufnimmt. Dies hat



natürlich Einfluß darauf, in welchem Maße er weitere Stoffe aufnehmen kann. Hier soll nur der Einfluß des pH-Wertes betrachtet werden. Dabei wird angenommen, daß ein Regentropfen eine bestimmte Menge einer starken, nicht flüchtigen Säure enthält, die einen konstanten Anteil von Anionen [A<sup>-</sup>] bewirkt und so eine obere Grenze für den pH-Wert festlegt.

Mit [H<sup>+</sup>] = [HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>] + [A<sup>-</sup>] erhält man dann als Sättigungskonzentration von S(IV)

$$[\text{S(IV)}] = H_{\text{SO}_2} p_{\text{SO}_2} + \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{[\text{A}^-]^2 + 4K_1 H_{\text{SO}_2} p_{\text{SO}_2} - [\text{A}^-]} \right\} . \quad (35)$$

Bei niedrigem Partialdruck  $p_{\text{SO}_2}$  kann der Wurzelausdruck entwickelt werden und man erhält eine effektive Henry-Konstante  $H_{\text{SO}_2}^*$ , welche die Dissoziation in Abhängigkeit vom anfänglichen pH-Wert des Tropfens,  $\text{pH} = -\log_{10}([\text{A}^-])$ , berücksichtigt:

$$[\text{S(IV)}] \approx H_{\text{SO}_2}^* p_{\text{SO}_2} , \quad (36)$$

$$H_{\text{SO}_2}^* = H_{\text{SO}_2} (1 + K_1/[\text{A}^-]) \quad (37)$$

$$\approx 2987 \text{ mol}/(\text{liter atm}) \text{ bei } \text{pH}=5 \text{ und } 15^\circ \text{ C} \quad (38)$$

Die folgende Tabelle gibt den Wert der Gleichgewichtskonzentration nach Gl. (35) für 15° C und verschiedene pH-Werte an:

$p_{\text{SO}_2}$ (ppbv)	[SO <sub>2</sub> ] (µmol/liter)		
	pH=5.5	pH=5.0	pH=4.5
1	4.1	2.4	0.9
2	6.3	4.2	1.8
5	10.7	8.2	4.2
10	15.8	13.0	7.6
20	22.9	20.0	13.3
50	37.2	34.0	26.0
100	53.3	50.0	41.2
200	76.1	72.8	63.4
500	121.5	118.2	108.3
1000	173.0	169.6	159.5

Für die Bestimmung einer Depositionsgeschwindigkeit wird nicht Gl. (35), sondern die effektive Henry-Konstante Gl. (37) benötigt, denn es muß eine lineare Beziehung zwischen Gaskonzentration in der Luft und der Konzentration im Regenwasser angenommen werden. Die folgende Tabelle zeigt das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen, einmal bestimmt nach Gl. (35) und einmal mit der effektiven Henry-Konstanten Gl. (37) für verschiedene Gaskonzentrationen und pH-Werte bei 15° C. Bei hohem pH-Wert und hohen Gaskonzentrationen wird



die Gleichgewichtskonzentration mit der effektiven Henry-Konstanten deutlich überschätzt. Allerdings findet im hier entwickelten Modellkonzept die effektive Henry-Konstante nur Anwendung, wenn die Abgasfahne den Boden berührt hat, bei Kraftwerksfahnen also typischerweise im Konzentrationsbereich unter 20 ppbv.

$p_{\text{SO}_2}$ (ppbv)	$[\text{SO}_2]_{\text{Eq,exact}}/[\text{SO}_2]_{\text{Eq,H}^*}$		
	pH=5.5	pH=5.0	pH=4.5
1	0.44	0.81	0.97
2	0.33	0.70	0.95
5	0.23	0.55	0.88
10	0.17	0.44	0.81
20	0.12	0.33	0.70
50	0.08	0.23	0.55
100	0.06	0.17	0.44
200	0.04	0.12	0.34
500	0.03	0.08	0.23
1000	0.02	0.06	0.17

### 2.3 Oxidation von SO<sub>2</sub> in Wasser

Das in Wasser absorbierte SO<sub>2</sub> kann auch wieder desorbiert, also in die Gasphase zurückgegeben werden, wenn der Partialdruck dort niedriger ist, als es der Konzentration in der wässrigen Lösung entspricht. Die Desorption wird verhindert, wenn der 4-wertige Schwefel in der wässrigen Phase zum 6-wertigen oxidiert wird.

Nach SEINFELD UND PANDIS (2006) ist die wichtigste Reaktion im sauren Bereich die Oxidation durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, die wesentlich schneller verläuft als die Oxidation durch O<sub>3</sub> und auch schneller ist als die katalytische Oxidation bei Anwesenheit von Schwermetall-Ionen. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist sehr gut wasserlöslich (MITRA UND HANNEMANN, 1993):

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = H_{\text{H}_2\text{O}_2} p_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (39)$$

$$H_{\text{H}_2\text{O}_2} = 7 \cdot 10^4 \exp \left[ -7300.1 \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right] \text{ mol/(liter atm)} \quad (40)$$

Als Umwandlungsrate für die Oxidation von S(IV) zu S(VI) geben MITRA UND HANNEMANN (1993) für 25° C an:

$$\frac{d[\text{S(VI)}]}{dt} = -\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_2 \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}_2][\text{HSO}_3^-]}{(1 + K_2[\text{H}^+])(1 + [\text{H}^+]/K_1)} \quad (41)$$

$$k_2 = 7.45 \cdot 10^7 \text{ liter}^2/(\text{mol}^2 \text{ s}) \quad (42)$$

$$K_2 = 13 \text{ liter/mol} \quad (43)$$



Der 6-wertige Schwefel liegt als Mischung von Sulfat und Bisulfat vor:

$$[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}] = K_3[\text{HSO}_4^-] \quad (44)$$

$$K_3 = 0.012 \text{ mol/liter} \quad (45)$$

Die Ionenkonzentration [H<sup>+</sup>] ergibt sich aus der Neutralität der gesamten Lösung, hier also:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] \quad (46)$$

Durch Einsetzen erhält man folgende kubische Gleichung:

$$\begin{aligned} 0 = & [\text{H}^+]^3 + \\ & [\text{H}^+]^2 \{K_1 + K_3 - [\text{A}^-] - [\text{S(VI)}]\} + \\ & [\text{H}^+] \{K_1 K_3 - [\text{A}^-](K_1 + K_3) - [\text{S(IV)}]K_1 - [\text{S(VI)}](K_1 + 2K_3)\} - \\ & K_1 K_3 ([\text{A}^-] + [\text{S(IV)}] + 2[\text{S(VI)}]) \end{aligned} \quad (47)$$

Ein Beispiel einer katalytischen Oxidation mit einem Schwermetall-Ion ist die Oxidation über [Mn<sup>2+</sup>], für das HEUSEL-WALTROP ET AL. (2003) folgende Umsetzungsrate angeben ( $k_8$  und  $k_9$  in mol/liter):

$$\frac{d[\text{S(VI)}]}{dt} = -\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = k_7 \frac{[\text{S(IV)}][\text{Mn}^{2+}]}{1 + [\text{H}^+]/k_8 + k_9/[\text{H}^+]} \quad (48)$$

$$k_7 = 5000 \text{ liter}/(\text{mol s}) \text{ für } 25^\circ \text{ C} \quad (49)$$

$$\log_{10}(k_8) = \frac{853}{T} - 4.74 \quad (50)$$

$$\log_{10}(k_9) = \frac{621.9}{T} - 9.278 \quad (51)$$

## 2.4 Lösung und chemische Reaktionen von NO<sub>x</sub> in Wasser

Stickoxide werden in der Regel vorwiegend als NO emittiert, das dann mit der Zeit zu NO<sub>2</sub> oxidiert wird. Charakteristische Umwandlungszeiten können – je nach Wetterbedingungen – mehr oder weniger als eine halbe Stunde betragen. Bei der Wechselwirkung mit Wassertröpfchen entsteht auch salpetrige Säure HNO<sub>2</sub>, die aber nur in verdünnten, kalten, wässrigen Lösungen und in Form ihrer Salze beständig ist und sich daher allmählich zersetzt. Sie wird hier mitbehandelt, da ihre Betrachtung bei Kraftwerksabgasen, die durch Kühltürme abgeleitet werden, erforderlich sein kann.

Die im folgenden angegebenen Reaktionskonstanten sind SEINFELD UND PANDIS (2006) entnommen und gelten, soweit nicht anders angegeben, für 25° C. Sie unterscheiden sich zum Teil von



denen, die in älteren Ausgaben von SEINFELD UND PANDIS angegeben sind. Eine Umrechnung auf andere Temperaturen war für die Henry-Konstanten und Umsetzungskonstanten von NO und NO<sub>2</sub> nicht von entscheidender Bedeutung, wie sich später zeigen wird.

NO und NO<sub>2</sub> sind nicht gut wasserlöslich, HNO<sub>2</sub> dagegen löst sich besser als SO<sub>2</sub>:

$$[\text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}] = H_{\text{NO}} p_{\text{NO}} \quad \text{mit } H_{\text{NO}} = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{liter atm}) \quad (52)$$

$$[\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = H_{\text{NO}_2} p_{\text{NO}_2} \quad \text{mit } H_{\text{NO}_2} = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/(\text{liter atm}) \quad (53)$$

$$[\text{HNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = H_{\text{HNO}_2} p_{\text{HNO}_2} \quad (54)$$

$$\log_{10}(H_{\text{HNO}_2}) = \frac{2078}{T} - 5.282, \quad H_{\text{HNO}_2} \text{ in mol}/(\text{liter atm}) \quad (55)$$

Das physikalisch gelöste NO (Oxidationsstufe II) und NO<sub>2</sub> (Oxidationsstufe IV) bildet N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, welches dann zu salpetriger Säure (Oxidationsstufe III) und Salpetersäure (Oxidationsstufe V) disproportioniert:



$$[\text{HNO}_2]K_4 = [\text{H}^+][\text{NO}_2^-] \quad (59)$$

$$\log_{10}(K_4) = \frac{-547.2}{T} - 1.456, \quad K_4 \text{ in mol/liter} \quad (60)$$

Hieraus folgt, daß NO nur dann in Ionen-Form gelöst werden kann, wenn auch NO<sub>2</sub> vorhanden ist. Das über Reaktion (56) oder (57) gebildete Nitrit-Ion kann über Reaktion (58) wieder zurückgebildet werden. Während die Dissoziation von HNO<sub>2</sub> sehr schnell verläuft (schneller als bei SO<sub>2</sub>), verlaufen die Reaktionen (56) und (57) langsam, die Umsetzungsraten für die Vorwärtsreaktion sind:

$$k_{22f}[\text{NO}_2]^2 \quad \text{mit } k_{22f} = 1 \cdot 10^8 \text{ liter}/(\text{mol s}) \quad (61)$$

$$k_{12f}[\text{NO}][\text{NO}_2] \quad \text{mit } k_{12f} = 2 \cdot 10^8 \text{ liter}/(\text{mol s}) \quad (62)$$

Beispielsweise führt ein Partialdruck von 100 ppbv NO<sub>2</sub> im Gleichgewicht zu einer Konzentration von [NO<sub>2</sub>] = 10<sup>-9</sup> mol/liter und damit zu einer Umwandlungsrate von 2 · 10<sup>-10</sup> mol/s.

Betrachtet man beim HNO<sub>2</sub> nur physikalische Lösung und Dissoziation, dann kann man die effektive Löslichkeit mit der des SO<sub>2</sub> vergleichen. Hierzu werden die Anteile der Oxidationsstufe III zusammengefaßt,

$$[\text{N(III)}] = [\text{HNO}_2] + [\text{NO}_2^-], \quad (63)$$



und man erhält entsprechend Gl. (35):

$$[\text{N(III)}] = H_{\text{HNO}_2} p_{\text{HNO}_2} + \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{[\text{A}^-]^2 + 4K_4 H_{\text{HNO}_2} p_{\text{HNO}_2}} - [\text{A}^-] \right\}. \quad (64)$$

Im Bereich niedrigen Partialdruckes kann wieder eine effektive Henry-Konstante  $H_{\text{HNO}_2}^*$  gebildet werden:

$$[\text{N(III)}] \approx H_{\text{HNO}_2}^* p_{\text{HNO}_2} \quad (65)$$

$$H_{\text{HNO}_2}^* = H_{\text{HNO}_2} (1 + K_4/[\text{A}^-]) \quad (66)$$

$$\approx 3839 \text{ mol}/(\text{liter atm}) \text{ bei pH}=5 \text{ und } 15^\circ \text{ C} \quad (67)$$

Für  $\text{HNO}_2$  ist also im Prinzip ein ähnliches Lösungsverhalten zu erwarten wie für  $\text{SO}_2$ , in der Praxis ergeben sich allerdings Unterschiede, wenn der Partialdruck von  $\text{SO}_2$  erheblich höher ist und das gelöste S(IV) über den pH-Wert auch die Lösungseigenschaften des  $\text{HNO}_2$  beeinflusst.

Wichtig für die irreversible Bindung von  $\text{HNO}_2$  ist die Oxidation zur Salpetersäure  $\text{HNO}_3$ , die wegen der extrem guten Wasserlöslichkeit praktisch nicht in die Gasphase übertritt. Im Vergleich zu  $\text{HSO}_3^-$  reagiert  $\text{NO}_2^-$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  um mehrere Zehnerpotenzen langsamer, mit  $\text{O}_3$  aber schneller, so daß hier nur die Reaktion mit  $\text{O}_3$  betrachtet zu werden braucht:

$$[\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = H_{\text{O}_3} p_{\text{O}_3} \quad (68)$$

$$\log_{10}(H_{\text{O}_3}) = \frac{1102}{T} - 5.658, H_{\text{O}_3} \text{ in mol}/(\text{liter atm}) \quad (69)$$



$$\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = k_5 [\text{NO}_2^-] [\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \quad (71)$$

$$k_5 = 5 \cdot 10^5 \text{ liter}/(\text{mol s}) \quad (72)$$

Bei gleichzeitiger Lösung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{HNO}_2$  ergibt sich anstelle von Gl. (47) eine quartische



Bestimmungsgleichung für die Ionenkonzentration [H<sup>+</sup>]:

$$\begin{aligned}
 0 = & [\text{H}^+]^4 + & (73) \\
 & [\text{H}^+]^3 \{K_1 K_4 / k' + K_3 - a - [\text{S(VI)}]\} + \\
 & [\text{H}^+]^2 \{K_3 K_1 K_4 / k' + K_1 K_4 - a(K_1 K_4 / k' + K_3) - [\text{S(IV)}] K_1 \\
 & \quad - [\text{N(III)}] K_4 - [\text{S(VI)}](K_1 K_4 / k' + 2K_3)\} + \\
 & [\text{H}^+] \{K_3 K_1 K_4 - a(K_1 K_4 + K_3 K_1 K_4 / k') - [\text{S(IV)}](K_1 K_4 + K_3 K_1) \\
 & \quad - [\text{N(III)}](K_1 K_4 + K_3 K_4) - [\text{S(VI)}](K_1 K_4 + 2K_3 K_1 K_4 / k')\} \\
 & - K_3 K_1 K_4 \{a + [\text{S(IV)}] + [\text{N(III)}] + 2[\text{S(VI)}]\}
 \end{aligned}$$

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_4} \quad (74)$$

$$a = [\text{A}^-] + [\text{N(V)}] \quad (75)$$

## 2.5 Massentransport von löslichem Gas bei einem Regentropfen

Zwischen dem fallenden Regentropfen und der umgebenden Luft findet ein Gasaustausch statt, der durch folgende Prozesse beeinflusst wird:

- An- und Umströmung des Tropfens,
- Diffusion in der Luft,
- Durchtritt durch die Grenzfläche Luft/Wasser,
- Strömung im Tropfen,
- Diffusion im Tropfen.

Bei einem Nettotransport von oder zum Tropfen sieht die Konzentrationsverteilung in der Umgebung des Tropfens sehr kompliziert aus (WALCEK UND PRUPPACHER, 1984a). Man kann jedoch den Gesamttransport recht gut durch einen effektiven Diffusionskoeffizienten beschreiben, indem man einen empirischen Ventilationskoeffizienten  $\bar{f}_v$  einführt (siehe PRUPPACHER UND KLETT, 1998, Seite 537 ff.). Der Durchtritt durch die Grenzfläche Luft/Wasser wird in der Regel als ungehindert angesetzt. Im Tropfen übernimmt neben der Diffusion eine Zirkulationsströmung den Transport ins Innere des Tropfens. Bei größeren Tropfen ( $a > 0.5$  mm) wird der Transport noch durch turbulente Diffusion verstärkt (WALCEK UND PRUPPACHER, 1984b).

### 2.5.1 Transport von $\text{SO}_2$

MITRA UND HANNEMANN haben gezeigt, daß man im Falle von  $\text{SO}_2$  auf die Berechnung der Zirkulation innerhalb des Tropfens verzichten und immer eine vollständige Durchmischung annehmen kann, wenn man einen eventuell vorhandenen Transportwiderstand durch einen Korrekturfaktor  $F_a$  bei der Diffusion in der Gasphase berücksichtigt. Man erhält dann für die Konzentrationsänderung im Tropfen aufgrund von Diffusion:

$$\left(\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt}\right)_{\text{diff}} = \frac{3D_{\text{SO}_2}\bar{f}_{\text{SO}_2}F_a}{a^2RT} (p_{\text{SO}_2,\infty} - p_{\text{SO}_2,\text{drop}}) \quad (76)$$

$$D_{\text{SO}_2} = [0.136 + 5.64 \cdot 10^{-4}(T - T_0)] \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} \quad (77)$$

$$\bar{f}_{\text{SO}_2} \approx \bar{f}_v \quad (78)$$

$$\bar{f}_v = \begin{cases} 1.00 + 0.108 (N_{\text{Sc}}^{1/3} N_{\text{Re}}^{1/2})^2 & \text{für } N_{\text{Sc}}^{1/3} N_{\text{Re}}^{1/2} \leq 1.4 \\ 0.78 + 0.308 N_{\text{Sc}}^{1/3} N_{\text{Re}}^{1/2} & \text{für } N_{\text{Sc}}^{1/3} N_{\text{Re}}^{1/2} > 1.4 \end{cases} \quad (79)$$

$$N_{\text{Sc}} = 0.71 \quad (80)$$

Hierbei bezeichnet  $p_{\text{SO}_2,\infty}$  den Gasdruck von  $\text{SO}_2$  in größerer Entfernung vom Tropfen und  $p_{\text{SO}_2,\text{drop}}$  den Gasdruck an der Tropfenoberfläche, der bei Annahme vollständiger Durchmischung gleich dem durch Gl. (35) gegebenen Gleichgewichtsdruck gesetzt wird.

Der Korrekturfaktor  $F_a$ , der ungefähr dem Anteil des Widerstandes in der Gasphase am gesamten Transportwiderstand bei Absorption in einer homogenen Umgebung entspricht, wurde wie folgt festgelegt:

- Für einen Gasdruck von  $p_{\text{max}} = p_{500} = 500$  ppbv (konstanter Druck bzw. Scheitelwert bei einer Gaußverteilung) gelten in Abhängigkeit vom Tropfenradius folgende Werte:

$a$ (mm)	0.1	0.2	0.3	0.5	0.7	1.0	2.0
$F_{500}$	0.70	0.65	0.60	0.70	0.90	0.95	1.0

Zwischenwerte bezüglich des Tropfenradius werden linear interpoliert.

- Ausgehend von dem so erhaltenen Wert  $F_{500}$  wird  $F_a$  nach folgender Formel berechnet:

$$F_a = \begin{cases} 1 - (1 - F_{500})(p_{\text{max}}/p_{500})^{0.4} & \text{für } p_{\text{max}}/p_{500} \leq 1 \\ F_{500}/[1 + 0.15 \ln(p_{\text{max}}/p_{500})] & \text{für } p_{\text{max}}/p_{500} > 1 \end{cases} \quad (81)$$

Die so gewonnenen Werte von  $F_a$  sind grafisch in Bild 2 dargestellt. Für Gasdrücke unter  $10^6$  ppbv stimmen sie recht gut mit den Widerstandsanteilen in Bild 10 aus WALCEK UND PRUPPACHER (1984a) überein und es ergeben sich – wie weiter unten gezeigt – hiermit etwa die gleichen Konzentrationsverläufe im Tropfen beim Fall durch eine Abgaswolke wie in Bild 2 aus WALCEK UND PRUPPACHER (1984b).

Für  $\text{HNO}_2$  wird der Korrekturfaktor auf die gleiche Weise gebildet. Für den Fall, daß sowohl  $\text{SO}_2$  als auch  $\text{HNO}_2$  vorhanden sind, wird der Korrekturfaktor näherungsweise mit  $p_{\max} = p_{\text{SO}_2, \max} + p_{\text{HNO}_2, \max}$  bestimmt.

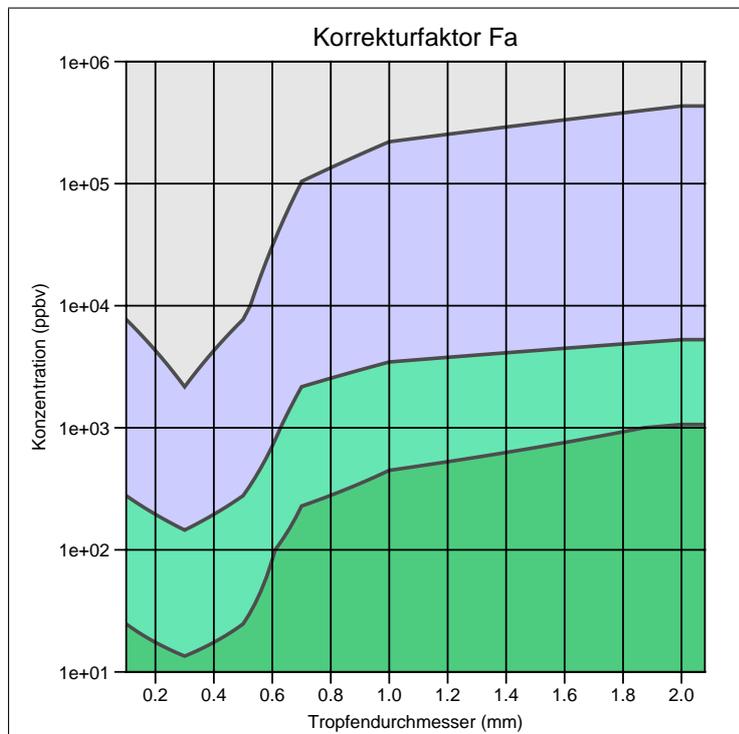


BILD 2: Korrekturfaktor  $F_a$ , mit dem ein eventuell vorhandener Transportwiderstand in der Flüssigphase über die Parametrisierung der Diffusion in der Gasphase berücksichtigt wird. Eingezeichnet sind die Isolinien für die Werte 0.90, 0.75 und 0.5 (von unten nach oben).

Für den Transport von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in den Tropfen gilt eine entsprechende Gleichung:

$$\left( \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \right)_{\text{diff}} = \frac{3D_{\text{H}_2\text{O}_2} \bar{f}_{\text{H}_2\text{O}_2} F_a}{a^2 RT} (p_{\text{H}_2\text{O}_2, \infty} - p_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{drop}}) \quad (82)$$

$$D_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx D_{\text{SO}_2} \quad (83)$$

$$\bar{f}_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx \bar{f}_v \quad (84)$$

Die Parameter zur Beschreibung der im Tropfen gelösten Stoffe sind also  $[\text{S(IV)}]$ ,  $[\text{S(VI)}]$  und  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , ihre zeitlichen Veränderungen sind durch die Gleichungen (41), (76) und (82) gegeben. Bei der Integration der Gleichungen ist zu beachten, daß  $p_{\text{SO}_2, \infty}$  und  $p_{\text{H}_2\text{O}_2, \infty}$  zeitabhängig sein können. Die Ionenkonzentration  $[\text{H}^+]$  ist dabei in jedem Zeitschritt aus Gl. (47) neu zu berechnen.

## 2.5.2 Testrechnungen

In diesem sowie in folgenden Abschnitten sind Testrechnungen aufgeführt, die verschiedene Aspekte der Aufnahme von  $\text{SO}_2$  in Wassertropfen beleuchten. Sie orientieren sich an in der Literatur beschriebenen Modellrechnungen und dienen gleichzeitig der Verifizierung der hier entwickelten Modellierungsverfahren.

Der Vorgang der Absorption und der Desorption ist in Bild 3 für ein Tröpfchen mit einem Radius von  $a = 0.1 \text{ mm}$  und pH-Wert 7 demonstriert (vgl. Bild 2 aus WALCEK UND PRUPPACHER, 1984b). Bei der Absorption ist die Anfangskonzentration von S(IV) im Tropfen gleich Null, außen herrscht ein Partialdruck von 50 ppbv  $\text{SO}_2$  (das entspricht  $135 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Bei der Desorption ist der Partialdruck außen gleich Null und im Tropfen anfangs  $[\text{S(IV)}] = 3.87 \cdot 10^{-5} \text{ mol/liter}$ , was der Gleichgewichtskonzentration zu einem äußeren Druck von 50 ppbv  $\text{SO}_2$  entspricht. Deutlich ist der unsymmetrische Verlauf der Kurven zu erkennen, die Desorption hat eine längere Zeitskala als die Absorption. Ursache ist das nichtlineare Lösungsverhalten von  $\text{SO}_2$ .

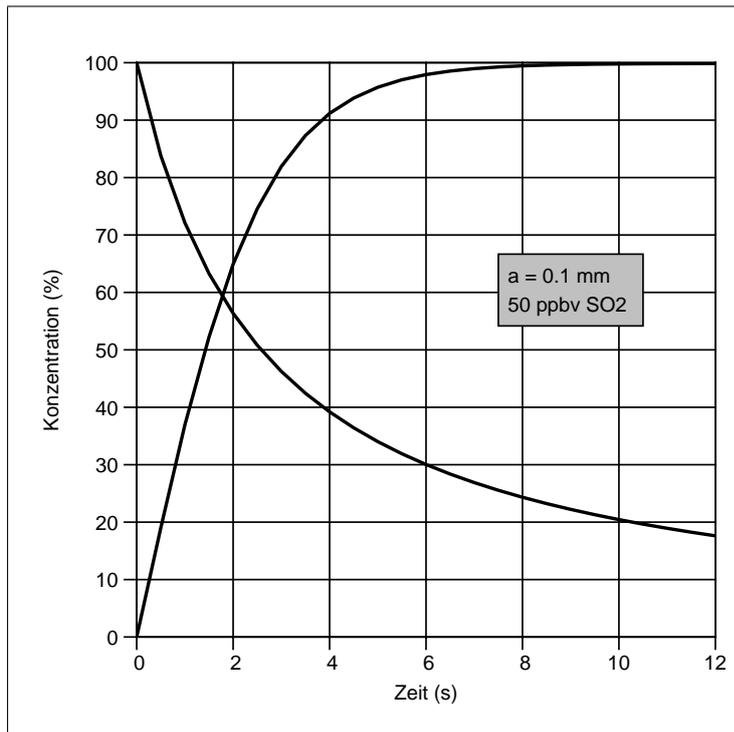


BILD 3: Zeitlicher Konzentrationsverlauf in einem Tropfen mit Radius 0.1 mm, bezogen auf die Gleichgewichtskonzentration zu einem äußeren Druck von 50 ppbv  $\text{SO}_2$ , für Absorption und Desorption (Temperatur  $15^\circ \text{C}$ ). Vgl. Bild 2 aus WALCEK UND PRUPPACHER (1984b).

Ein zweites Beispiel ist die Desorption aus einem Tropfen als Funktion des Tropfenradius und der Konzentration von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Umgebungsluft. In Tabelle 1 ist aufgelistet, welcher Prozentsatz des ursprünglich im Tropfen vorhandenen S(IV) innerhalb von 300 Sekunden abgegeben wird. Zum Vergleich sind auch die von MITRA UND HANNEMANN (1993) angegebenen Werte aufgeführt. Während im allgemeinen recht gute Übereinstimmung zu beobachten ist, konnten die Werte für eine Anfangskonzentration, die 100 ppbv  $\text{SO}_2$  entspricht, nicht reproduziert werden. MITRA UND HANNEMANN geben allerdings auch nicht an, für welche Temperatur sie die Rechnungen durchgeführt haben, und ob die angegebenen Konzentrationen oder die Drücke die primären Eingangsdaten für ihre Rechnungen waren.

In den beiden letzten Beispielen wird die Oxidation von  $\text{SO}_2$  im Tropfen durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  der durch  $[\text{Mn}^{2+}]$  gegenübergestellt. Zuerst wird die Aufnahme von  $\text{SO}_2$  von einem Tropfen mit 2.88 mm Radius, in dem  $8.84 \mu\text{mol/liter}$   $\text{Mn}^{2+}$  gelöst sind, bei einer Umgebungskonzentration von 104 ppbv  $\text{SO}_2$  betrachtet. Der zeitliche Verlauf, dargestellt in Bild 4 (schwarze Linie), stimmt gut mit dem experimentell beobachteten Verlauf in Bild 2 aus HEUSEL-WALTROP ET AL. (2003) überein.

In einem zweiten Schritt wird die Aufnahme von  $\text{SO}_2$  für einen Tropfen mit Radius  $a = 1 \text{ mm}$



TABELLE 1: Prozentsatz des von einem Tropfen innerhalb von 300 s in freiem Fall abgegebenen S(IV) als Funktion der Anfangskonzentration (ausgedrückt durch den entsprechenden Gasdruck in ppbv), der Konzentration von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Umgebungsluft und des Tropfenradius  $a$ . Die  $\text{SO}_2$ -Konzentration in der Umgebungsluft ist Null, die Temperatur  $20^\circ\text{C}$ . Zum Vergleich sind die von MITRA UND HANNEMANN (1993) angegebenen Werte aufgeführt.

[ $\text{SO}_2$ ]	[ $\text{H}_2\text{O}_2$ ]	Radius	Desorption	MITRA <i>et al.</i>
1.0 ppbv	0.0 ppbv	0.251 mm	85.9 %	85.5 %
1.0 ppbv	0.0 ppbv	1.166 mm	46.6 %	45.7 %
1.0 ppbv	0.0 ppbv	2.189 mm	26.9 %	26.0 %
1.0 ppbv	2.0 ppbv	0.251 mm	82.1 %	79.8 %
1.0 ppbv	2.0 ppbv	1.166 mm	46.0 %	44.8 %
1.0 ppbv	2.0 ppbv	2.189 mm	26.8 %	25.9 %
1.0 ppbv	5.0 ppbv	0.251 mm	73.7 %	69.9 %
1.0 ppbv	5.0 ppbv	1.166 mm	43.6 %	41.5 %
1.0 ppbv	5.0 ppbv	2.189 mm	26.3 %	25.3 %
10.0 ppbv	0.0 ppbv	0.251 mm	95.0 %	94.5 %
10.0 ppbv	0.0 ppbv	1.166 mm	73.2 %	71.4 %
10.0 ppbv	0.0 ppbv	2.189 mm	53.6 %	51.1 %
10.0 ppbv	2.0 ppbv	0.251 mm	91.5 %	89.6 %
10.0 ppbv	2.0 ppbv	1.166 mm	71.8 %	69.6 %
10.0 ppbv	2.0 ppbv	2.189 mm	53.2 %	50.7 %
10.0 ppbv	5.0 ppbv	0.251 mm	85.4 %	82.4 %
10.0 ppbv	5.0 ppbv	1.166 mm	66.2 %	63.2 %
10.0 ppbv	5.0 ppbv	2.189 mm	51.5 %	49.0 %
100.0 ppbv	0.0 ppbv	0.251 mm	98.4 %	99.6 %
100.0 ppbv	0.0 ppbv	1.166 mm	89.6 %	98.5 %
100.0 ppbv	0.0 ppbv	2.189 mm	78.5 %	96.5 %
100.0 ppbv	2.0 ppbv	0.251 mm	96.3 %	98.5 %
100.0 ppbv	2.0 ppbv	1.166 mm	88.5 %	98.4 %
100.0 ppbv	2.0 ppbv	2.189 mm	78.2 %	96.5 %
100.0 ppbv	5.0 ppbv	0.251 mm	93.1 %	97.4 %
100.0 ppbv	5.0 ppbv	1.166 mm	84.5 %	96.3 %
100.0 ppbv	5.0 ppbv	2.189 mm	77.1 %	96.3 %

und pH-Wert 5 bei einer Umgebungskonzentration von 100 ppbv  $\text{SO}_2$  für folgende Fälle bestimmt: keine Umgebungskonzentration von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und kein  $\text{Mn}^{2+}$  im Tropfen; 0.2 ppbv  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Umgebungsluft;  $0.5 \mu\text{mol/liter}$   $\text{Mn}^{2+}$  im Tropfen; 0.2 ppbv  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Umgebungsluft und  $0.5 \mu\text{mol/liter}$   $\text{Mn}^{2+}$  im Tropfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt. Selbst bei einer hohen  $\text{Mn}^{2+}$ -Konzentration von  $0.5 \mu\text{mol/liter}$  überwiegt die Oxidation durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit Bild 7.19 aus SEINFELD UND PANDIS (2006).

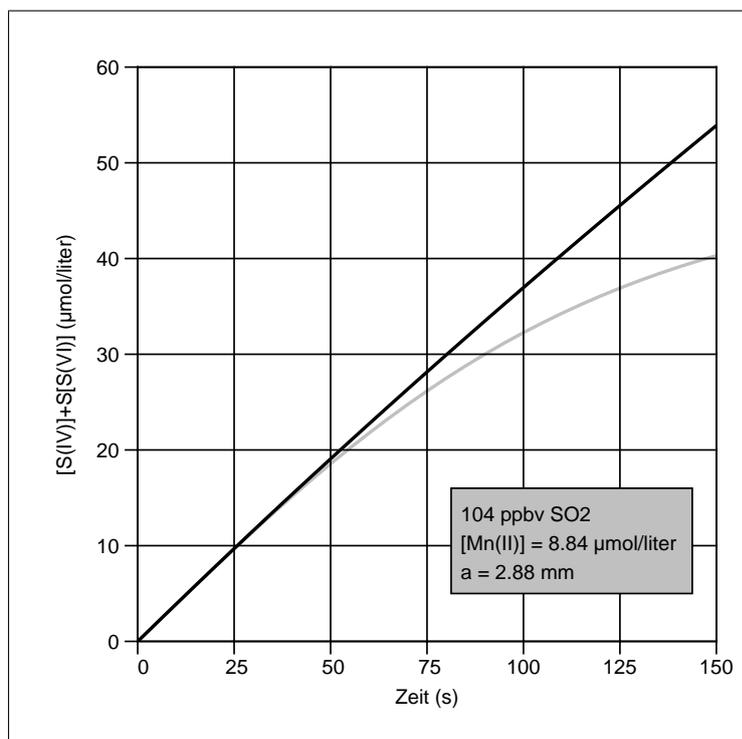


BILD 4: Schwefelkonzentration in einem Tropfen mit  $a = 2.88 \text{ mm}$  und pH-Wert 7 beim Fall durch eine homogene  $\text{SO}_2$ -Schicht der Konzentration 104 ppbv ohne Oxidation (graue Linie) und bei Anwesenheit von  $8.84 \mu\text{mol/liter}$   $\text{Mn}^{2+}$  im Tropfen (Temperatur  $20^\circ \text{C}$ ). Vgl. Bild 2 aus HEUSEL-WALTROP ET AL. (2003).

### 2.5.3 Transport von $\text{HNO}_2$ und $\text{NO}_x$

Für die Aufnahme von  $\text{HNO}_2$  durch einen Regentropfen mit Radius  $a$  werden die gleichen Beziehungen angesetzt wie für  $\text{SO}_2$ :

$$\left( \frac{d[\text{N(III)}]}{dt} \right)_{\text{diff}} = \frac{3D_{\text{HNO}_2} \bar{f}_{\text{HNO}_2} F_a}{a^2 RT} (p_{\text{HNO}_2, \infty} - p_{\text{HNO}_2, \text{drop}}) \quad (85)$$

$$D_{\text{HNO}_2} \approx D_{\text{SO}_2} \quad (86)$$

$$\bar{f}_{\text{HNO}_2} \approx \bar{f}_v \quad (87)$$

Wegen der ähnlichen Lösungseigenschaften und da keine anderen Informationen zur Verfügung stehen wird versuchsweise auch der gleiche Korrekturfaktor  $F_a$  zur Berücksichtigung des Diffusionswiderstandes im Tropfen verwendet. Man erhält entsprechend auch fast das gleiche Verhalten bei Absorption und Desorption wie bei  $\text{SO}_2$ . Lediglich die Oxidation durch  $\text{O}_3$  verläuft langsamer als die von  $\text{SO}_2$  durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.1 ppbv), da selbst bei Partialdrücken von 25 ppbv



TABELLE 2: Schwefelkonzentration (in  $\mu\text{mol/liter}$ ) in einem Tropfen mit Radius  $a = 1 \text{ mm}$  und pH-Wert 5 beim Fall durch eine SO<sub>2</sub>-Schicht der Konzentration 100 ppbv für unterschiedliche Oxidationswege (Umgebungstemperatur 15° C): ohne Oxidation; Umgebungskonzentration von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0.2 ppbv; Tropfenkonzentration [Mn<sup>2+</sup>] = 0.5  $\mu\text{mol/liter}$ ; Anwesenheit beider Oxidationspartner.

Zeit	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 0 ppbv		0.2 ppbv	
	[Mn <sup>2+</sup> ]: 0 $\mu\text{mol/liter}$	0 $\mu\text{mol/liter}$	0 $\mu\text{mol/liter}$	0.5 $\mu\text{mol/liter}$
0 s		0	0	0
20 s		27	28	27
40 s		42	48	42
60 s		47	57	48
80 s		49	60	50
100 s		50	61	52
120 s		50	61	52
140 s		50	61	53
160 s		50	61	54
180 s		50	61	55
200 s		50	61	56

O<sub>3</sub>, die auch bei Regen durchaus zu beobachten sind, wegen der geringen Löslichkeit nur wenig O<sub>3</sub> in den Tropfen gelangt.

Ganz anders ist die Situation bei NO und NO<sub>2</sub>. Wegen der geringen Löslichkeit und der langsamen Umwandlung reicht es vollkommen, Abschätzungen über die maximal mögliche Aufnahme in den Tropfen durchzuführen. Zunächst soll gezeigt werden, daß der Diffusionswiderstand in der Gasphase vernachlässigt werden kann. Berechnet man die charakteristische Zeit  $\tau_c$  für das Auffüllen eines Tropfens mit NO<sub>2</sub> durch Diffusion aus der Gasphase,

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{[\text{NO}_2]_{\text{max}}} \left( \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} \right)_{\text{diff}}, \quad (88)$$

$$\left( \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} \right)_{\text{diff}} = \frac{3D_{\text{NO}_2} \bar{f}_v F_a}{a^2 RT} p_{\text{NO}_2, \infty}, \quad (89)$$

$$[\text{NO}_2]_{\text{max}} = H_{\text{NO}_2} p_{\text{NO}_2, \infty}, \quad (90)$$

dann erhält man

$$\tau_c = \frac{a^2 R T H_{\text{NO}_2}}{3 D_{\text{NO}_2} \bar{f}_v F_a}, \quad (91)$$

$$\approx 6 \cdot 10^{-4} \text{ s für } a = 1 \text{ mm, } F_a = 1. \quad (92)$$

Das bedeutet, daß ein Tropfen mit einem Radius von 1 mm bei vollkommener interner Durchmischung in etwa einer tausendstel Sekunde das Lösungsgleichgewicht mit NO<sub>2</sub> erreicht hat.

Entsprechendes gilt für  $\text{NO}$ . Für die hier vorgesehenen Abschätzungen wird vollkommene interne Durchmischung angenommen, so daß die beiden Beziehungen  $[\text{NO}_2] = H_{\text{NO}_2} p_{\text{NO}_2}$  und  $[\text{NO}] = H_{\text{NO}} p_{\text{NO}}$  praktisch immer erfüllt sind.

## 2.6 Fall eines Regentropfens durch eine gaußverteilte Schadstoffwolke

Während im vorigen Abschnitt Absorption und Desorption separat betrachtet wurden, wobei der Tropfen durch eine homogene Umgebung fiel, spielen beim Fall durch eine Konzentrationswolke mit  $\text{SO}_2$  und/oder  $\text{HNO}_2$  sowohl Absorption (beim Eintritt in die Wolke) wie Desorption (beim Verlassen der Wolke) eine Rolle.

Bild 5 (vgl. Bild 2 aus WALCEK UND PRUPPACHER, 1984b) zeigt den Konzentrationsverlauf von  $\text{SO}_2$  für verschieden große Tropfen in Abhängigkeit von der Höhe über dem Erdboden. Man erkennt, daß es für das Auswaschen der Konzentrationswolke eine optimale Tropfengröße gibt, die hier etwa bei einem Radius von 1 mm liegt. Kleinere Tropfen nehmen zwar mehr  $\text{SO}_2$  auf, geben es aber auch schneller wieder ab, während für größere Tropfen die Verweilzeit in der Wolke nicht ausreicht, um weit genug in das Lösungsgleichgewicht zu gelangen.

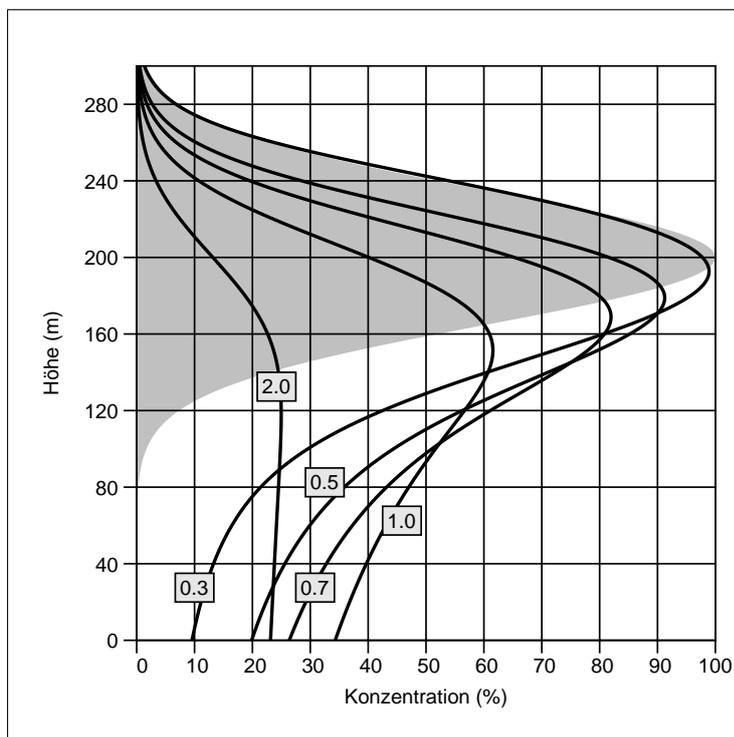


BILD 5: Absorption und Desorption von  $\text{SO}_2$  beim Fall von Tropfen unterschiedlicher Größe durch eine gaußförmige Konzentrationswolke der Form  $p = p_{\text{max}} \exp(-(z-h)^2/2\sigma^2)$  mit  $h = 200$  m,  $\sigma = 35$  m,  $p_{\text{max}} = 500$  ppbv bei  $15^\circ\text{C}$ , vgl. Bild 2 in WALCEK UND PRUPPACHER (1984b). Der grau schattierte Bereich gibt die Konzentration in der Wolke bezogen auf  $p_{\text{max}}$  an, die einzelnen Kurven die  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Tropfen bezogen auf die Gleichgewichtskonzentration bei  $p_{\text{max}}$ . An jeder Kurve ist der Tropfenradius  $a$  in mm angegeben.

Für  $\text{HNO}_2$  erhält man sehr ähnliche Ergebnisse. Bei  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  ist es interessant zu sehen, wieviel Nitrit und Nitrat zusammen,  $[\text{N}^*] = [\text{N(III)}] + [\text{N(V)}]$ , nach Reaktion (56) und (57) maximal gebildet werden können:

$$\frac{d[\text{N}^*]}{dt} = 2k_{22f}[\text{NO}_2]^2 + 2k_{12f}[\text{NO}][\text{NO}_2] \quad (93)$$



Fällt der Regentropfen durch eine gaußverteilte Wolke mit der vertikalen Ausdehnung  $\sigma_z$  und einem Mischungsverhältnis  $\gamma$ , also  $p_{NO_2} = \gamma p_{NO_x}$  und  $p_{NO} = (1-\gamma)p_{NO_x}$ , dann sieht er folgenden Zeitverlauf der Gaskonzentrationen:

$$[NO](t) = (1 - \gamma)H_{NO}p_{NO_x, \max} g(t) \quad (94)$$

$$[NO_2](t) = \gamma H_{NO_2} p_{NO_x, \max} g(t) \quad (95)$$

$$g(t) = \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma_t^2}\right) \quad (96)$$

$$\sigma_t = \frac{\sigma_z}{v_t} \quad (97)$$

Die Zeitintegration über den gesamten Durchlauf ergibt

$$[N^*] = 2\sqrt{\pi}\frac{\sigma_z}{v_t}\gamma H_{NO_2} p_{NO_x, \max}^2 \{k_{22f}\gamma H_{NO_2} + k_{12f}(1 - \gamma)H_{NO}\} . \quad (98)$$

### 3 Auswaschen durch ein Tropfenensemble

Die bisherigen Einzeluntersuchungen haben gezeigt, daß Tropfenradius und Absolutwert der Konzentration einen großen Einfluß darauf haben, wieviel und in welcher Zeit  $\text{SO}_2$  oder  $\text{HNO}_2$  vom Tropfen aufgenommen oder abgegeben wird. Dabei unterscheiden sich die charakteristischen Zeiten für Aufnahme und Abgabe deutlich voneinander. Durch Vergleich mit in der Literatur beschriebenen Modellrechnungen für  $\text{SO}_2$ , die wiederum durch experimentelle Ergebnisse abgesichert sind, ist das hier entwickelte Modellierungsverfahren verifiziert worden.

Entgegen häufig geäußerten Vorstellungen kann man nicht davon ausgehen, daß das  $\text{SO}_2$  in einem typischen Regentropfen praktisch immer im Lösungsgleichgewicht mit der Umgebungsluft ist. Durch eine systematische Parameterstudie muß daher der gesamte mögliche Anwendungsbereich abgedeckt werden. Dabei wird zunächst die Absorption aus einer homogenen Schicht untersucht und dann die Kombination von Absorption und Desorption beim Fall durch gaußförmige Wolken unterschiedlicher Dicke.

Die Darstellung der Methodik und der Zwischenergebnisse erfolgt nur für  $\text{SO}_2$ , da sich  $\text{HNO}_2$  sehr ähnlich verhält.

#### 3.1 Absorption aus einer homogenen Schicht

Zunächst wird dargestellt, wieviel Schwefel (Summe aus  $[\text{S(IV)}]$  und  $[\text{S(VI)}]$ ) von einem Regentropfen aufgenommen wird, der durch eine Schicht der Dicke  $h_w$  mit homogen verteiltem  $\text{SO}_2$  (Partialdruck  $p_{\text{SO}_2}$ ) und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Partialdruck  $p_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ) fällt. Die großen Unterschiede, die sich je nach Tropfenradius ergeben, sind für die Praxis nicht so relevant, da man es hier immer mit einem ganzen Spektrum von Tropfengrößen zu tun hat. Die Ergebnisse sind daher direkt entsprechend einer Marshall-Palmer-Verteilung (1) gemittelt worden und werden durch die Niederschlagsintensität  $I$  parametrisiert.

Folgende Parameterbereiche wurden untersucht:

Parameter	Einheit	Werte
$h_w$	m	300, 500
pH		4.5, 5.0, 5.5
$p_{\text{H}_2\text{O}_2}$	ppbv	0, 0.2, 0.5
$p_{\text{SO}_2}$	ppbv	1...1000
$I$	mm/h	0.1...100

In den Bildern 6 und 7 ist der Anreicherungsgrad  $\psi$  für die Schichtdicken 300 m und 500 m dargestellt. Der Anreicherungsgrad ist das Verhältnis von am Erdboden beobachteter Schwefelkonzentration im Regenwasser zu der Konzentration von  $\text{S(IV)}$ , die dem Lösungsgleichgewicht zum betreffenden Wert von  $p_{\text{SO}_2}$  entspricht (Gl. 35). Die Rechnungen wurden für eine Umgebungstemperatur von  $15^\circ\text{C}$  durchgeführt.

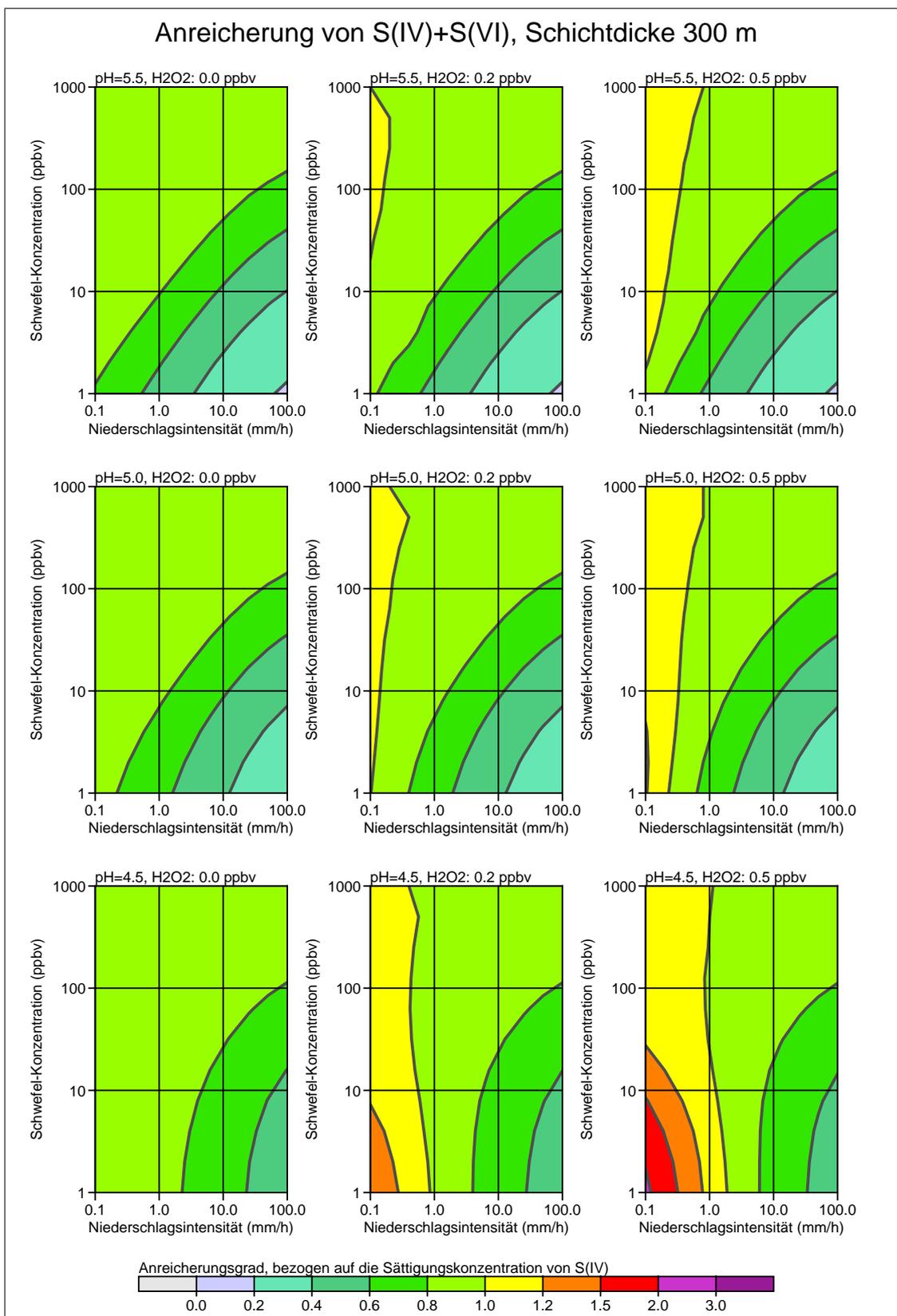


BILD 6: Anreicherungsgrad  $\psi$  für Schwefel beim Fall durch eine 300 m dicke, homogene Schicht von  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Funktion der Niederschlagsintensität und des Partialdruckes von  $\text{SO}_2$ . Von Bild zu Bild sind pH-Wert und Partialdruck von  $\text{H}_2\text{O}_2$  variiert.

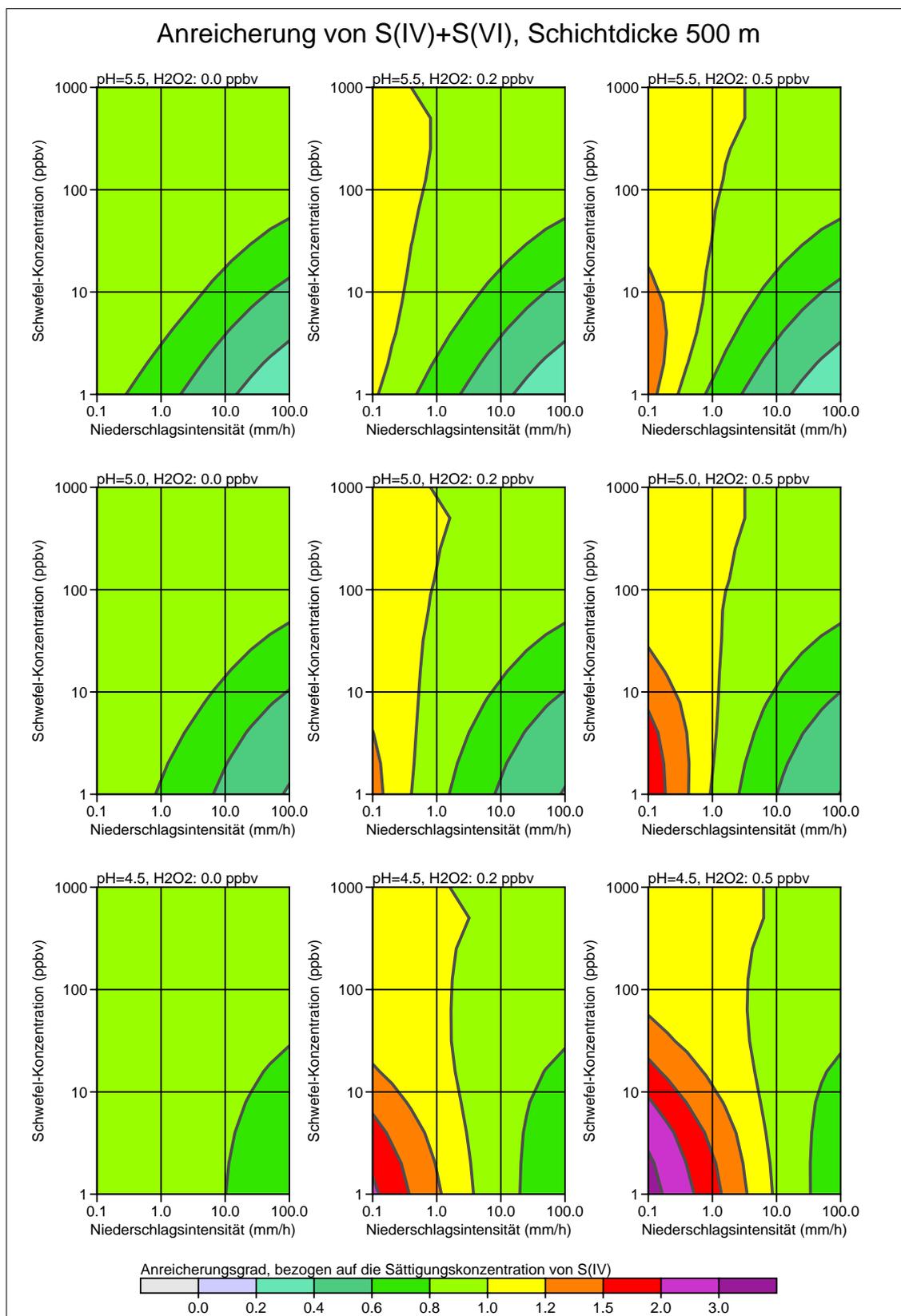


BILD 7: Anreicherungsgrad  $\psi$  für Schwefel beim Fall durch eine 500 m dicke, homogene Schicht von  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Funktion der Niederschlagsintensität und des Partialdruckes von  $\text{SO}_2$ . Von Bild zu Bild sind pH-Wert und Partialdruck von  $\text{H}_2\text{O}_2$  variiert.

Ohne Oxidation erreichen die Regentropfen in den meisten Fällen die Sättigungskonzentration. Lediglich bei niedriger Schichtdicke ( $h_w = 300$  m), hohem pH-Wert ( $\text{pH}=5.5$ ), hoher Niederschlagsintensität ( $I > 50$  mm/h) und niedrigem Partialdruck ( $p_{\text{SO}_2} < 2$  ppbv) wird im Regentropfen nur etwa 1/5 der maximal möglichen S(IV)-Konzentration erreicht.

Bei Oxidation durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  (einem Partialdruck von 0.2 ppbv bzw. 0.5 ppbv entspricht bei  $15^\circ\text{C}$  eine Sättigungskonzentration von etwa  $33 \mu\text{mol/liter}$  bzw.  $82 \mu\text{mol/liter}$ ) können deutlich höhere Anreicherungsgrade erreicht werden. Bei langer Fallzeit, also großer Schichtdicke und geringer Niederschlagsintensität, niedrigem pH-Wert und niedrigem Partialdruck von  $\text{SO}_2$  kann dreimal so viel abgelagert werden, wie es der Sättigungskonzentration entspricht. Bei „normalen“ Bedingungen (etwa  $I = 1$  mm/h,  $p_{\text{SO}_2} = 10$  ppbv,  $\text{pH}= 5.0$ ) liegt der Anreicherungsgrad aber selbst bei einer Fallhöhe von 500 m nicht über 1.1 (bei 0.5 ppbv  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), von Oxidationseffekten kann also – insbesondere bei einer Abgasfahne mit hoher  $\text{SO}_2$ -Konzentration – in der Regel abgesehen werden.

## 3.2 Absorption und Desorption bei einer inhomogenen Schicht

Die Abgasfahne entspricht, vor allem in Quellnähe, nur selten einer homogenen Schicht. Um ein realistischeres Bild zu erhalten, wird im folgenden die Abgasfahne näherungsweise durch eine Gaußfahne beschrieben.

In einer einfachen Annahme kann man wieder davon ausgehen, daß sich die Konzentration in den Regentropfen im Gleichgewicht mit der Konzentration in der Abgasfahne befindet, und es wird die Abweichung der detaillierten Modellrechnung von dem Ergebnis dieser Annahme betrachtet. Die nasse Deposition unter Annahme des Lösungsgleichgewichtes wird später über eine Depositionsgeschwindigkeit parametrisiert, die von der effektiven Henry-Konstanten und der Niederschlagsintensität abhängt. Die Abweichung hierzu wird über eine Auswaschrates parametrisiert. Mit Hilfe einer systematischen Parameterstudie wird im folgenden eine Abschätzung dieser Auswaschrates gewonnen.

### 3.2.1 Vorgehensweise

Eine Gaußfahne ist das Modell einer Abgasfahne, bei dem quer zur Fahnenachse das Konzentrationsprofil in Form einer Gaußschen Glockenkurve angesetzt wird. Der in den Erdboden hineinragende Teil der Fahne wird an der Erdoberfläche ( $z = 0$ ) gespiegelt, so daß man für das Profil des Partialdruckes folgende Beziehung erhält:

$$p_{\text{SO}_2}(y, z) = p_{\text{SO}_2, \text{max}} \left\{ \exp \left[ -\frac{(z-h)^2}{2\sigma_z^2} \right] + \exp \left[ -\frac{(z+h)^2}{2\sigma_z^2} \right] \right\} \exp \left( -\frac{y^2}{2\sigma_y^2} \right) \quad (99)$$

Hierbei ist  $h$  die Höhe der Fahnenachse über dem Erdboden,  $\sigma_z$  und  $\sigma_y$  die vertikale und horizontale Fahnenaufweitung.

Zunächst soll nur der Partialdruck unter der Fahnenachse ( $y = 0$ ) betrachtet werden. Für den Partialdruck in Bodennähe ( $z = 0$ ) erhält man

$$p_{\text{SO}_2, \text{srf}} = 2p_{\text{SO}_2, \text{max}} \exp\left(-\frac{h^2}{2\sigma_z^2}\right). \quad (100)$$

Der Partialdruck  $p$  kann aus der Konzentration  $c$  (Masse pro Volumen) berechnet werden,

$$p = \frac{RT}{\mu} c, \quad (101)$$

mit der Molmasse  $\mu$ . Die dem Wert  $p_{\text{max}}$  entsprechende Konzentration  $c_{\text{max}}$  ist durch die Quellstärke (Masse pro Zeit) gegeben,

$$c_{\text{max}} = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z}, \quad (102)$$

mit der über den Fahnenquerschnitt gemittelten Windgeschwindigkeit  $u$ .

In großer Quellentfernung hat die Gaußfahne die Gestalt einer auf dem Boden aufliegenden Schicht, siehe Bild 8. Es ist also zu erwarten, daß die Simulation des Auswaschens hier zu ähnlichen Ergebnissen führt wie bei der ebenen Schicht, insbesondere also, daß man in guter Näherung davon ausgehen kann, daß die vom Niederschlag ausgewaschene Stoffmenge durch das Sättigungsgleichgewicht mit dem Partialdruck in Bodennähe berechnet werden kann.

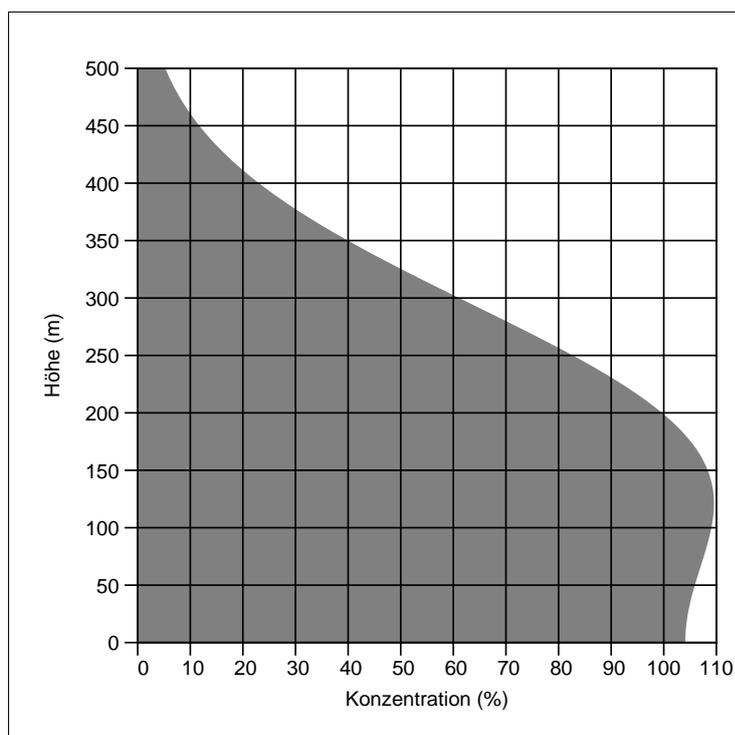


BILD 8: Konzentrationsprofil einer Gaußfahne nach Gl. (99) mit  $h = 160$  m und  $\sigma_z = 140$  m. Die Werte sind auf  $p_{\text{SO}_2, \text{max}}$  (100 %) bezogen.



Bezeichnet man mit  $m(p_{\max})$  die durch Simulation bestimmte molare Konzentration im Niederschlagswasser (bestimmt durch Mittelung über alle Tröpfchendurchmesser bei gegebener Niederschlagsintensität  $I$ ) und mit  $\hat{m}(p_{\text{srf}})$  die aus dem Sättigungsgleichgewicht bestimmte Konzentration, dann interessiert für die Berechnung der Auswaschrates die Größe

$$m^* = m(p_{\max}) - \hat{m}(p_{\text{srf}}). \quad (103)$$

Sie gibt an, um wieviel man die tatsächliche Deposition bei Annahme eines Sättigungsgleichgewichtes in Bodennähe unterschätzt. Die pro Zeit- und Flächeninhalt deponierte Masse  $w$  erhält man hieraus durch Multiplikation mit  $I\mu$ . Um die gesamte Fahne zu erfassen, ist es zweckmäßig, quer zur Windrichtung zu integrieren:

$$W^* = I\mu \int_{-\infty}^{\infty} m^* dy \quad (104)$$

$$= 2I\mu\sigma_y \int_0^{\infty} [m(p_{\max}e^{-\eta^2/2}) - \hat{m}(p_{\text{srf}}e^{-\eta^2/2})] d\eta \quad (105)$$

Die Größe  $W^*$  gibt an, welche Masse pro Sekunde und pro Meter Quellentfernung zusätzlich deponiert wird. Um sie mit der zu bestimmenden Auswaschrates in Beziehung zu setzen, ist es zweckmäßig, im Bild des Gaußmodells den gleichen Ausdruck zu bilden, wobei die pro Zeit- und Flächeneinheit deponierte Masse  $w$  über die Auswaschrates  $\Lambda_G$  parametrisiert wird, also

$$w(x, y) = \Lambda_G \int_0^{\infty} c(x, y, z) dz, \quad (106)$$

$$W_G = \int_{-\infty}^{\infty} w(x, y) dy, \quad (107)$$

$$= \Lambda_G \frac{Q}{u}. \quad (108)$$

Setzt man die Auswaschrates proportional zur Niederschlagsintensität  $I$  an,

$$\Lambda_G = \lambda_G \frac{I}{I_0} \quad (109)$$

mit  $I_0 = 1$  mm/h, dann ist der Modellparameter  $\lambda_G$  mit der durch Simulation zu bestimmenden Größe

$$\lambda^* = W^* \frac{u I_0}{Q I} \quad (110)$$

zu identifizieren.



### 3.3 Ergebnisse für $\text{SO}_2$

Im Falle von  $\text{SO}_2$  hängt  $W_{\text{SO}_2}^*$  von vielen Parametern ab:

$T$	:	Temperatur
$p_{\text{SO}_2, \text{max}}$	:	$\text{SO}_2$ -Partialdruck auf der Fahnenachse
$p_{\text{H}_2\text{O}_2}$	:	Hintergrund-Partialdruck von $\text{H}_2\text{O}_2$
$h$	:	Höhe der Fahnenachse
$\sigma_z$	:	Vertikale Ausdehnung der Fahne
$\sigma_y$	:	Horizontale Ausdehnung der Fahne
pH	:	pH-Wert des Regens vor Durchqueren der Fahne
$I$	:	Niederschlagsintensität

Für die Anwendung in einer Ausbreitungsrechnung ist es aber unzweckmäßig, die Auswaschraten von zu vielen Parametern abhängig zu haben. Insbesondere sollte sie nicht von der Quellentfernung abhängen, die über die Parameter  $p_{\text{SO}_2, \text{max}}$  und  $\sigma_{y,z}$  hineinspielt. Ziel muß es daher sein, Abschätzungen zu finden, die möglichst wenig Parameter enthalten, aber trotzdem die wichtigsten funktionalen Zusammenhänge richtig wiedergeben.

Um dies zu erreichen, wird zunächst  $p_{\text{SO}_2, \text{max}}$  entsprechend Gl. (101) und Gl. (102) ersetzt. Weiter tritt  $Q$  und  $u$  nur in der Kombination  $Q/u$  auf. Schließlich wird  $\sigma_y$  durch  $\sigma_z$  ausgedrückt:

Folgt man der Grenzschichtparametrisierung von Richtlinie VDI 3783 Blatt 8, dann gilt in größerer Quellentfernung und für indifferente Schichtung  $\sigma_y/\sigma_z = \sigma_v^2/\sigma_w^2 = 1.9$ . Allerdings gilt diese Parametrisierung für Stundenmittel. Auf der Zeitskala, die der Fallzeit der Regentropfen entspricht (einige Minuten), ist das Verhältnis kleiner, im folgenden wird

$$\sigma_y = 1.5 \sigma_z \quad (111)$$

verwendet. Eine Abhängigkeit von der Mittelungszeit entsprechend JANICKE UND JANICKE (2000) würde auf ein noch kleineres Verhältnis führen. Tests zeigen, daß mit kleinerem Verhältnis die Auswaschraten abnimmt, so daß Annahme (111) auf eine eher konservative Abschätzung der nassen Deposition führt.

Bei fester Temperatur ( $15^\circ \text{C}$ ) wurde  $\lambda_{\text{SO}_2}^*$  in folgenden Parameterbereichen bestimmt:

Parameter	Einheit	Name	Werte
$h$	m	He	100, 150, 200, 300, 500
pH		pH	4.5, 5.0, 5.5
$p_{\text{H}_2\text{O}_2}$	ppbv	H2O2	0.0, 0.1, 0.2
$Q/u$	g/m	Q/u	4.64, 10, 21.5, 46.4, 100, 215, 464, 1000
$\sigma_z$	m	SigmaZ	25... 400
$I$	mm/h	I	0.1... 100

Für die grafische Darstellung hat es sich als zweckmäßig erwiesen, nicht  $\lambda_{\text{SO}_2}^*$ , sondern

$$\tilde{\lambda}_{\text{SO}_2} = \lambda_{\text{SO}_2}^* \sqrt{q_{\text{SO}_2}/q_0}, \quad (112)$$

$$q_{\text{SO}_2} = \frac{Q_{\text{SO}_2}}{u\mu_{\text{SO}_2}}, \quad (113)$$

$$q_0 = 1 \text{ mol/m}, \quad (114)$$

darzustellen. Bild 9 zeigt ein solches Diagramm für  $\text{pH} = 5$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.1 \text{ ppbv}$ ,  $h = 200 \text{ m}$ ,  $Q/u = 100 \text{ g/m}$ . Man erkennt, daß in einer Entfernung, bei der  $\sigma_z$  auf 50 m angewachsen ist, bei hohen Niederschlagsintensitäten die höchsten Werte von  $\tilde{\lambda}_{\text{SO}_2}$  auftreten. Ist  $\sigma_z$  auf etwa 200 m angewachsen, dann liefert die Annahme, daß der Niederschlag entsprechend dem lokalen Partialdruck mit S(IV) gesättigt ist, für Niederschlagsintensitäten größer etwa 0.2 mm/h bereits eine Überschätzung der tatsächlich auftretenden Deposition (graues Gebiet).

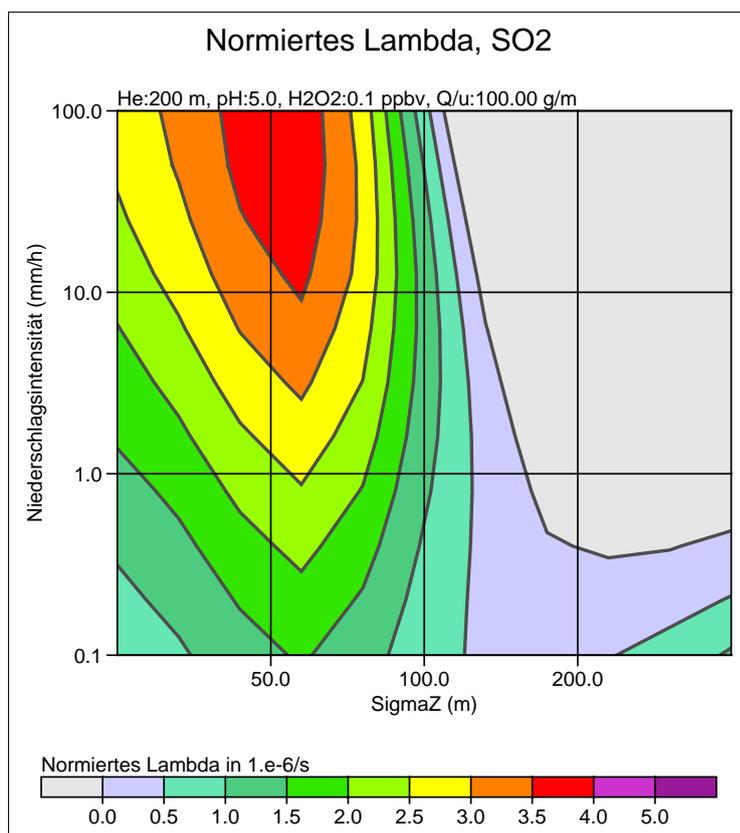


BILD 9: Durch Simulation ermittelter Wert von  $\tilde{\lambda}_{\text{SO}_2}$  in Abhängigkeit von  $\sigma_z$  und  $I$  für  $\text{pH} = 5$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.1 \text{ ppbv}$ ,  $h = 200 \text{ m}$ ,  $Q/u = 100 \text{ g/m}$ .

Ein ganzer Satz von Diagrammen für die Parameterwerte  $\text{pH} = 5$  und  $p_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.1 \text{ ppbv}$  ist in Bild 10 dargestellt. Aus Platzgründen wurden die Achsenbeschriftungen fortgelassen, sie sind mit denen von Bild 9 identisch. Die weiteren Sätze von Diagrammen sind im Anhang aufgeführt. Ihnen kann man entnehmen, daß bei hohem pH-Wert höhere Werte von  $\tilde{\lambda}_{\text{SO}_2}$  auftreten als bei niedrigem pH-Wert. Die Oxidation durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  bewirkt, daß bei niedriger Niederschlagsintensität und großer Quellhöhe besonders hohe Werte von  $\tilde{\lambda}_{\text{SO}_2}$  auftreten können, während sie ohne Oxidation dort sonst besonders niedrig sind.



Unter Berücksichtigung aller durchgeführten Simulationen wird als einheitliche Abschätzung für den gesamten Parameterbereich

$$\tilde{\lambda}_{\text{SO}_2} = 3.75 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \quad (115)$$

vorgeschlagen. Nur in wenigen Fällen ( $p_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.2$  ppbv,  $Q/u < 100$  g/m,  $I < 0.2$  mm/h) wird dieser Wert überschritten, so daß zu erwarten ist, daß auf der Basis dieses Wertes bei einer Ausbreitungsrechnung mit Mittelung über viele Wettersituationen die nasse Deposition höchstens überschätzt wird.

### 3.3.1 Ergebnisse für HNO<sub>2</sub>

HNO<sub>2</sub> wird ähnlich stark ausgewaschen wie SO<sub>2</sub>. Komplizierend kommt hier allerdings hinzu, daß HNO<sub>2</sub> in der Regel zusammen mit einer erheblich größeren Menge an SO<sub>2</sub> emittiert wird, welches dann den pH-Wert des Regentropfens bestimmt. Als zusätzlicher Parameter tritt jetzt

$$r_{\text{H}} = p_{\text{SO}_2, \text{max}} / p_{\text{HNO}_2, \text{max}} \quad (116)$$

in den Simulationen auf. Geht man davon aus, daß das gelöste SO<sub>2</sub> auf die Effektivität des Auswaschens die gleiche Wirkung hat wie das gelöste HNO<sub>2</sub>, dann ist es zweckmäßig, für HNO<sub>2</sub> die Normierung von  $\lambda^*$  entsprechend zu formulieren:

$$\tilde{\lambda}_{\text{HNO}_2} = \lambda_{\text{HNO}_2}^* \sqrt{q/q_0} \quad (117)$$

$$q = \frac{Q_{\text{SO}_2}}{u\mu_{\text{SO}_2}} + \frac{Q_{\text{HNO}_2}}{u\mu_{\text{HNO}_2}} \quad (118)$$

Da zu erwarten ist, daß sich bei HNO<sub>2</sub> keine grundsätzlich anderen Ergebnisse einstellen als bei SO<sub>2</sub>, wurden nur folgende Parameterbereiche untersucht:

Parameter	Einheit	Name	Werte
$h$	m	He	100, 150, 200, 300, 500
pH		pH	5.0
$p_{\text{H}_2\text{O}_2}$	ppbv	H2O2	0.2
$p_{\text{O}_3}$	ppbv	O3	0, 25
$Q/u$	g/m	Q/u	0.1, 0.215, 0.464, 1, 2.15, 4.64, 10, 21.5
$r_{\text{H}}$		rh	0.1, 1, 10, 100
$\sigma_z$	m	SigmaZ	25...400
$I$	mm/h	I	0.1...100

Bild 11 zeigt einen Satz von Diagrammen für die Parameter  $r_{\text{H}} = 10$  und  $p_{\text{O}_3} = 25$  ppbv. Die relative Werteverteilung von  $\tilde{\lambda}_{\text{HNO}_2}$  ist ähnlich wie bei  $\tilde{\lambda}_{\text{SO}_2}$ , aber die Oxidation durch O<sub>3</sub> ist

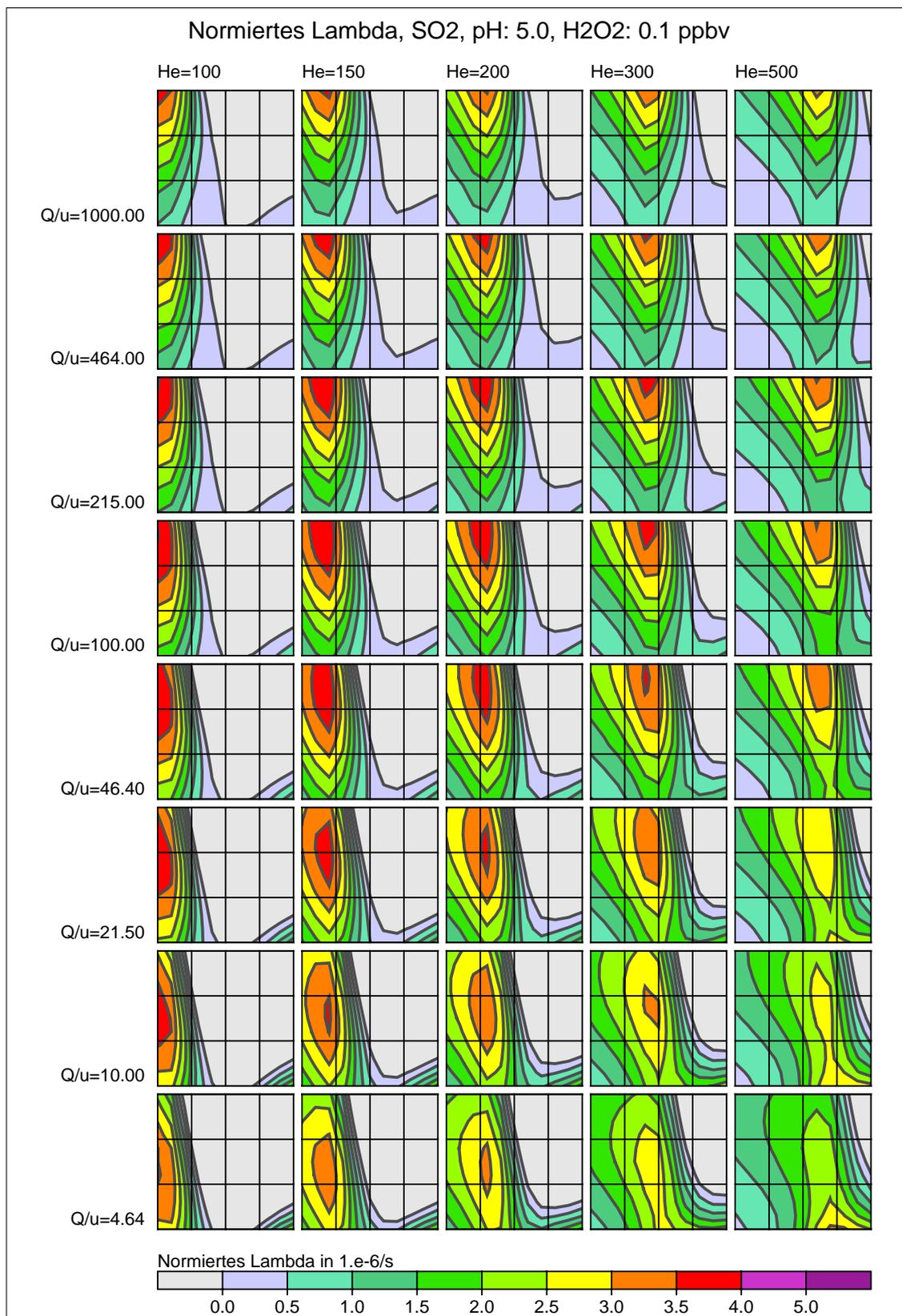


BILD 10: Durch Simulation ermittelter Wert von  $\tilde{\lambda}_{SO_2}$  in Abhängigkeit von  $\sigma_z$  und  $I$  für pH = 5,  $p_{H_2O_2} = 0.1$  ppbv. Die Bedeutung der Achsen ist die gleiche wie in Bild 9.



deutlich weniger wirksam als die von S(IV) durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Auffällig ist die scharfe Grenze zu dem Gebiet hin, wo die Fahne auf dem Boden aufliegt, die Deposition also schon ausreichend durch die Annahme der Sättigung des Regenwassers beschrieben wird. Da die Sättigungskonzentration hier ohne Berücksichtigung des zusätzlich vorhandenen  $\text{SO}_2$  und seiner Wirkung auf den pH-Wert berechnet wurde, wird bei größeren Werten von  $r_H$  die Deposition von  $\text{HNO}_2$  deutlich überschätzt, sobald die Fahne den Boden berührt.

Als einheitliche Abschätzung für den gesamten Parameterbereich wird der Wert

$$\tilde{\lambda}_{\text{HNO}_2} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \quad (119)$$

vorgeschlagen. Nur bei  $r_H = 100$  in Kombination mit großem Verhältnis  $Q/u$  ( $\geq 10 \text{ g/m}$ ) und hoher Niederschlagsintensität ( $> 10 \text{ mm/h}$ ) wird dieser Wert signifikant überschritten.

### 3.3.2 Ergebnisse für NO und $\text{NO}_2$

Die Gase NO und  $\text{NO}_2$  werden so wenig ausgewaschen, daß sich hier nur eine überschlägige Abschätzung lohnt. In Gl. (98) ist angegeben, welche Stickstoffkonzentration  $[\text{N}^*]$  in einem Regentropfen am Erdboden maximal zu erwarten ist, wenn beide Reaktionen (56) und (57) zu irreversibler Bindung von Stickstoff führen. Die pro Zeit- und Flächeneinheit deponierte Masse erhält man durch Integration über alle Regentropfen und Multiplikation mit dem Molekulargewicht,

$$w_{\text{NO}_2} = \mu_{\text{NO}_2} \int_0^\infty [\text{N}^*] v_t \frac{\pi}{6} D^3 n_0 \exp(-\Lambda_D D) dD . \quad (120)$$

Zur Berechnung des pro Meter Quellentfernung deponierten Massenstromes ist wieder quer zur Windrichtung zu integrieren,

$$W_{\text{NO}_2} = \int_{-\infty}^{\infty} w_{\text{NO}_2} dy , \quad (121)$$

wobei die  $y$ -Abhängigkeit des Partialdruckes gegeben ist durch

$$p_{\text{NO}_x, \text{max}} = \frac{Q_N}{\mu_N} \frac{RT}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(\frac{-y^2}{2\sigma_y^2}\right) . \quad (122)$$

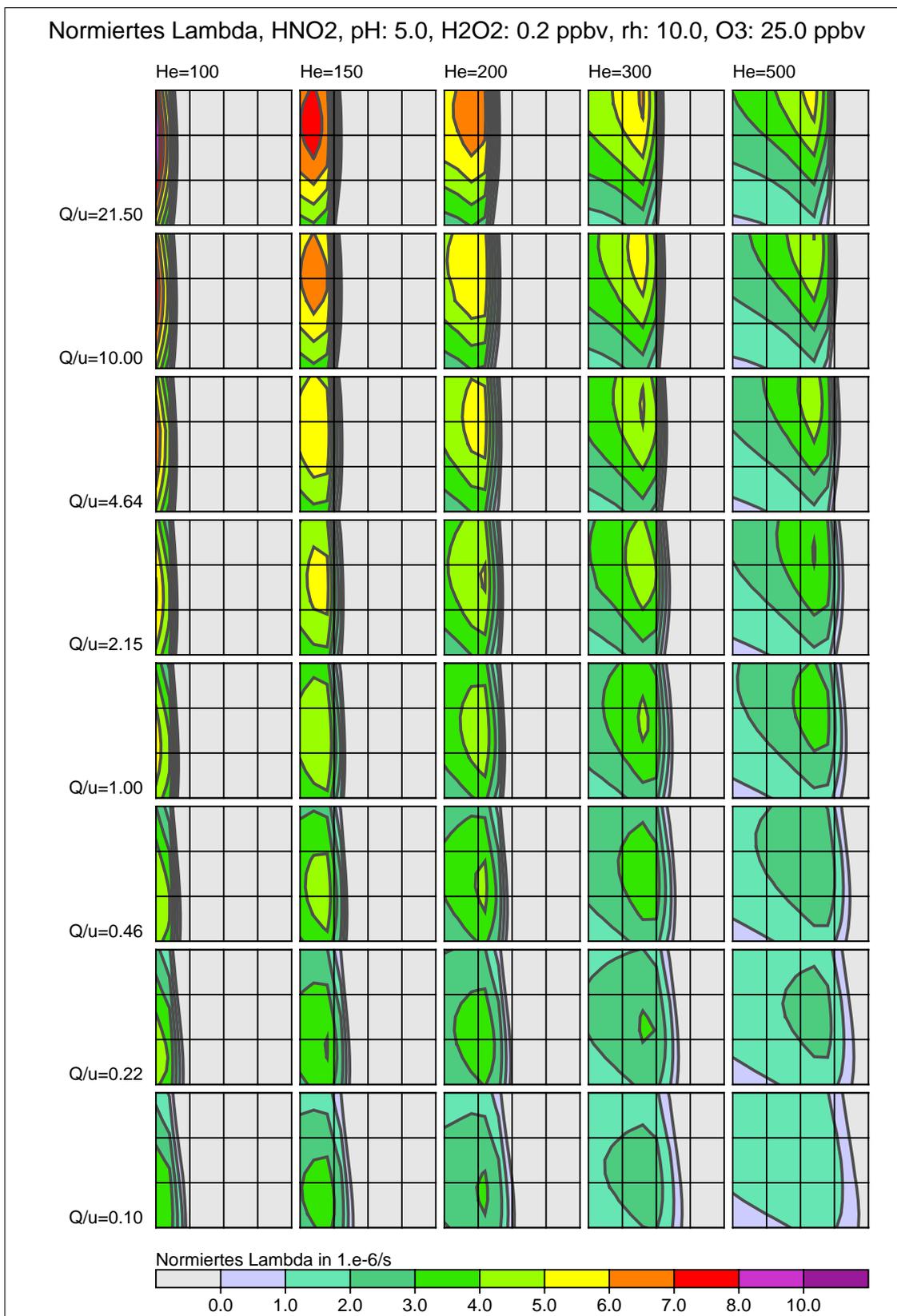


BILD 11: Durch Simulation ermittelter Wert von  $\tilde{\lambda}_{HNO_2}$  in Abhängigkeit von  $\sigma_z$  und  $I$  für pH = 5,  $p_{H_2O_2} = 0.2$  ppbv,  $p_{O_3} = 25$  ppbv,  $r_H = 10$ . Die Bedeutung der Achsen ist die gleiche wie in Bild 9.



Durch Einsetzen und Ausintegrieren erhält man:

$$W_{\text{NO}_2} = \frac{Q_{\text{NO}_2}}{u} \lambda_{\text{N}} \left( \frac{I}{I_0} \right)^{0.84} \quad (123)$$

$$Q_{\text{NO}_2} = \gamma Q_{\text{N}} \frac{\mu_{\text{NO}_2}}{\mu_{\text{N}}} \quad (124)$$

$$\lambda_{\text{N}} = \frac{Q_{\text{N}}}{\mu_{\text{N}}} \frac{1 + \kappa_0 \gamma}{2u\sigma_y\sigma_z} (RT)^2 H_{\text{NO}_2} H_{\text{NO}} k_{12f} n_0 \lambda_0^{-4} \quad (125)$$

$$\kappa_0 = \frac{k_{22f} H_{\text{NO}_2}}{k_{12f} H_{\text{NO}}} - 1 \approx 1.6 \quad (126)$$

Die Auswaschrates  $\lambda_{\text{N}}$  hängt noch von der Quellstärke ( $Q_{\text{N}}$ ), der mittleren Windgeschwindigkeit ( $u$ ), der Fahngeometrie ( $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$ ) und dem Mischungsverhältnis ( $\gamma$ ) ab. Sie ist in Quellnähe am größten, wo  $\sigma_y$  und  $\sigma_z$  am kleinsten sind. Hier ist aber in der Regel auch  $\gamma$  klein (typischerweise liegen 5% NO<sub>x</sub> als NO<sub>2</sub> vor). In größerer Entfernung wird die Zunahme von  $1 + \kappa_0 \gamma$  durch das Anwachsen von  $\sigma_y$  und  $\sigma_z$  mehr als kompensiert, so daß man den Term  $\kappa_0 \gamma$  vernachlässigen kann. Setzt man Zahlenwerte für eine starke Quelle ( $Q_{\text{N}} = 61$  g/s entsprechend  $Q_{\text{NO}_2} = 200$  g/s) und eine schmale Fahne ( $\sigma_y = 15$  m,  $\sigma_z = 10$  m) ein, dann erhält man mit  $u = 6$  m/s

$$\lambda_{\text{N}} = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}. \quad (127)$$

Diese Auswaschrates dient als Abschätzung, wieviel Stickstoff insgesamt (angegeben als NO<sub>2</sub>) maximal mit dem Niederschlag deponiert wird. Für die Berechnung wird nur die Quellstärke bezüglich NO<sub>2</sub> benötigt. Das Auswaschen von NO ist hiermit implizit miteinfaßt, da es nur zusammen mit NO<sub>2</sub> stattfindet. Für eine konkrete Fragestellung kann auch direkt Gl. (125) herangezogen werden.

Gl. (123) besagt, daß die ausgewaschene Menge proportional  $I^{0.84}$  ist. Im Rahmen der hier möglichen Genauigkeit kann aber stattdessen auch eine lineare Abhängigkeit von  $I$  angesetzt werden,

$$\Lambda_{\text{N}} \approx \lambda_{\text{N}} I / I_0. \quad (128)$$

### 3.4 Auswaschen von Staub

Bei der Diskussion, wie Staub und Aerosole von Regen ausgewaschen werden, geht man davon aus, daß jedes Aerosolteilchen, das von einem Regentropfen getroffen wird, irreversibel an ihm haften bleibt und mit ihm am Boden deponiert. Für das Zusammenstoßen von Aerosolteilchen und Regentropfen werden drei Prozesse verantwortlich gemacht:

**Diffusion:** Wenn das Aerosol sehr klein ist (aerodynamischer Durchmesser  $D_{\text{A}} < 0.1 \mu\text{m}$ ), führt es eine thermische Bewegung aus und kann, genauso wie Gasmoleküle, durch Diffusion zum Regentropfen gelangen. Je größer das Teilchen ist, desto kleiner ist seine thermische Bewegung und umso ineffektiver ist die Diffusion.



**Interzeption:** Durch den Luftstrom werden Aerosolteilchen, die nicht zu groß sind (Durchmesser  $D_A < 3 \mu\text{m}$ ), am Regentropfen vorbeigeführt und können ihn, da sie größer sind als die Gasmoleküle, streifend berühren.

**Impaktion:** Größere Aerosolteilchen sind zu träge, um einem Regentropfen noch ausweichen zu können, und kollidieren frontal. Für Aerosolteilchen mit einem Durchmesser  $D_A > 3 \mu\text{m}$  ist dies der wichtigste Prozeß.

Zu diesen Prozessen gibt es ausführliche Beschreibungen (siehe zum Beispiel McMAHON UND DENISON, 1979; SLINN, 1983; CHATE UND KAMRA, 1997). Die folgende Herleitung einer Auswaschrates folgt der Argumentation und den Empfehlungen der Richtlinie VDI 3782 Blatt 5.

Das von einem Regentropfen mit Durchmesser  $D$  und der Fallgeschwindigkeit  $v_t$  pro Zeiteinheit durchquerte Volumen ist  $\pi(D/2)^2 v_t$ . Die Wahrscheinlichkeit, daß ein in diesem Volumen sich befindendes Aerosolteilchen mit Durchmesser  $D_A$  von dem Regentropfen eingefangen wird, sei  $E(D_A, D)$ . Dann ist zur Berechnung der Wahrscheinlichkeit, daß das Aerosolteilchen von irgendeinem Regentropfen eingefangen und damit ausgewaschen wird, das Integral über die gesamte Tropfenverteilung  $n(D)$  zu bilden,

$$\Lambda_A = \frac{\pi}{4} \int_0^{\infty} D^2 v_t(D) E(D_A, D) n(D) dD . \quad (129)$$

Nimmt man an, daß jedes Aerosolteilchen eingefangen wird, setzt also  $E \equiv 1$ , dann erhält man die maximal mögliche Auswaschrates<sup>1</sup>

$$\hat{\Lambda}_A = \frac{\pi}{4} \int_0^{\infty} D^2 v_t(D) n(D) dD . \quad (130)$$

Setzt man hier für  $n(D)$  die Marshall-Palmer-Verteilung Gl. (1) und die Fallgeschwindigkeit nach Gl. (11) ein, dann kann man das Integral numerisch berechnen. Bild 12 zeigt  $\hat{\Lambda}_A$  als Funktion der Niederschlagsintensität  $I$ . Die Werte werden sehr genau durch

$$\hat{\Lambda}_A \approx 4.4 \cdot 10^{-4} (I/I_0)^{0.8} \text{ s}^{-1} \quad (131)$$

wiedergegeben. Für kleine Aerosolteilchen mit Durchmessern etwa im Bereich  $0.1 \mu\text{m}$  bis  $1 \mu\text{m}$  ist die Einfangeffizienz und damit die Auswaschrates deutlich kleiner. Ergebnisse experimenteller Messungen (CHATE UND KAMRA, 1997; LAAKSO et al., 2003) werden näherungsweise durch folgenden empirischen Ansatz wiedergegeben:

$$\hat{\Lambda}_A \approx 4.4 \cdot 10^{-4} f(D_A) (I/I_0)^{0.8} \text{ s}^{-1} \quad (132)$$

$$f(D_A) = 1 - 0.95 \exp(-D_A^2/D_0^2) \text{ mit } D_0 = 10 \mu\text{m} \quad (133)$$

<sup>1</sup>Bei sehr kleinen Teilchen kann in dem durch Diffusion dominierten Bereich auch  $E > 1$  werden.

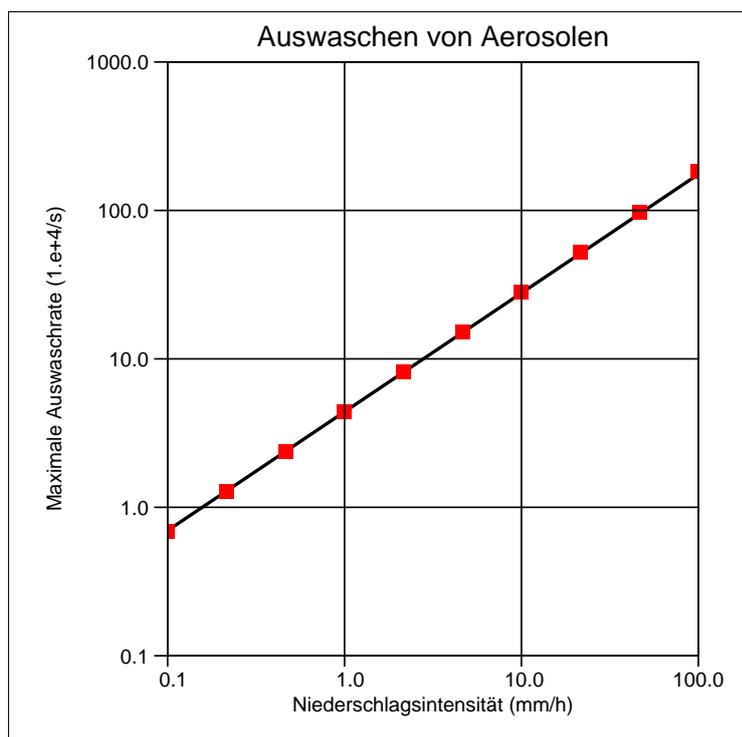


BILD 12: Maximale Auswaschrates  $\hat{\Lambda}_A$  nach Gl. (130) als Funktion der Niederschlagsintensität (Quadrate). Die Gerade entspricht der approximierten Form Gl. (131).

Für Durchmesser  $D \gg 10\mu m$  ergibt sich hieraus wieder das Ergebnis Gl. (131) und für  $D \ll 10\mu m$  eine um den Faktor 20 geringere Auswaschrates. Die Zunahme der Auswaschrates für Aerosoldurchmesser kleiner  $0.1\mu m$  wird hierbei nicht berücksichtigt.



### 3.5 Nasse Deposition – Empfehlungen

Das Auswaschen der reversibel gelösten Gase SO<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> und NO wird im Rahmen einer Ausbreitungsrechnung mit einem Partikelmodell nach VDI 3945 Blatt 3 durch eine Auswaschrate  $\Lambda$  und eine Depositionsgeschwindigkeit  $v_w$  für nasse Deposition beschrieben, die zur Depositionsgeschwindigkeit  $v_d$  für trockene Deposition zu addieren ist.

Die Auswaschrate  $\Lambda$  wird als Funktion der Niederschlagsintensität  $I$  berechnet,

$$\Lambda = \Lambda'(u, Q) \frac{I}{I_0}, \quad (134)$$

mit  $I_0 = 1$  mm/h und der stoffspezifischen Rate  $\Lambda'$ , die von der Windgeschwindigkeit in Quellhöhe  $u$  und der Quellstärke  $Q$  abhängen kann.

Die Depositionsgeschwindigkeit  $v_w$  für nasse Deposition ist proportional zur Niederschlagsintensität und zur effektiven Henry-Konstanten  $H^*$  des betreffenden Gases:

$$v_w = \alpha H^* \frac{I}{I_0} \quad (135)$$

$$\alpha = 6.6 \cdot 10^{-6} \text{ atm liter m}/(\text{mol s}) \quad (136)$$

Die folgende Tabelle gibt die Werte für  $\Lambda'$  und  $H^*$  als Funktion des pH-Wertes im Regentropfen vor Durchqueren der Abgasfahne an:

Gas	$\Lambda'$ (1/s)	$H^*$ (mol/(liter atm))
SO <sub>2</sub>	$3.0 \cdot 10^{-5} \sqrt{(u/u_0)/(Q/Q_0)}$	$1.8 \left(1 + 1.7 \cdot 10^{\text{pH}-2}\right)$
HNO <sub>2</sub>	$5.5 \cdot 10^{-5} \sqrt{(u/u_0)/(Q/Q_0)}$	$85 \left(1 + 4.4 \cdot 10^{\text{pH}-4}\right)$
NO <sub>2</sub>	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-2}$
NO	0	$2 \cdot 10^{-3}$

Hierbei ist  $u_0 = 1$  m/s und  $Q_0 = 1$  g/s. Falls SO<sub>2</sub> und HNO<sub>2</sub> gleichzeitig emittiert werden, ist zur Berechnung von  $\Lambda_{\text{HNO}_2}$  für  $Q$  der Wert  $Q_{\text{HNO}_2} + 0.73Q_{\text{SO}_2}$  einzusetzen.

Das Auswaschen von Aerosolen wird durch folgende Auswaschrate beschrieben:

$$\Lambda = f(D_A) \cdot 10^{-4} \left(\frac{I}{I_0}\right)^{0.8} \quad (137)$$

Die Rate  $f$  hängt vom aerodynamischen Durchmesser  $D_A$  des Aerosols ab und ist für die Korngrößenklassen der TA Luft:



Klasse	$D_A$ ( $\mu\text{m}$ )	$f$ (1/s)
1	kleiner 2.5	0.4
2	2.5 bis 10	2.0
3	10 bis 50	4.4
4	größer 50	4.4

### 3.6 Praktische Anwendung

In der praktischen Umsetzung des vorgeschlagenen Verfahrens im Rahmen des Ausbreitungsmodells LASAT wird die stoffspezifische Depositionsgeschwindigkeit über den Parameter  $V_{\text{dep}}$  ( $v_d + v_w$ , in m/s) und die Auswaschrates  $\Lambda = c_w(I/I_0)^{\alpha_w}$  über die Parameter  $R_{\text{fak}}$  ( $c_w$ , in 1/s) und  $R_{\text{exp}}$  ( $\alpha_w$ ) festgelegt.

Der Parameter  $V_{\text{dep}}$  beinhaltet die Beiträge von trockener und nasser Deposition, wobei der Beitrag der nassen Deposition vom pH-Wert und der Niederschlagsintensität abhängt. Der Parameter  $R_{\text{fak}}$  hängt von der Windgeschwindigkeit in Quellhöhe und der Quellstärke ab. Für die hier betrachteten Gase ist  $R_{\text{exp}} = 1$ . Im allgemeinen sind  $V_{\text{dep}}$  und  $R_{\text{fak}}$  zeitabhängig und müssen als Zeitreihe vorgegeben werden.<sup>2</sup>

Da LASAT die über  $V_{\text{dep}}$  und die über  $R_{\text{fak}}$  und  $R_{\text{exp}}$  bestimmte Deposition getrennt ausweist, müssen beide Ergebnisfelder (Vertikalindex  $k = 0$  bzw.  $k = -1$ ) addiert werden, um den Gesamtbetrag (einschließlich trockener Deposition) zu erhalten.

In der Ausbreitungsrechnung wird der Massenanteil, der am Boden deponiert wird, aus der Luft entfernt. Daher führt eine konservative Abschätzung des Bodeneintrags unter Umständen zu einer Unterschätzung der luftseitigen Konzentration. Im Zweifelsfall sind zwei Ausbreitungsrechnungen durchzuführen, eine mit und eine ohne Deposition, um sowohl für die luftseitige Konzentration als auch für den Bodeneintrag eine konservative Abschätzung zu ermitteln.

Bei hohen Niederschlagsintensitäten können sich für  $v_w$  Werte ergeben (größer als 10 cm/s), die zu einem merklichen Abbau der luftseitigen Konzentration in Bodennähe führen und damit den durch  $v_w$  zu berücksichtigenden Teil der nassen Deposition unterschätzen. Dieser Effekt macht sich aber erst für Niederschlagsintensitäten größer 5 mm/h bemerkbar, so daß er bei der Betrachtung von Jahresmitteln in der Regel vernachlässigt werden kann.

### 3.7 Beispielrechnung

Um die Ergebnisse einer Ausbreitungsrechnung besser interpretieren zu können, ist es sinnvoll, zunächst einmal eine grobe Abschätzung vornehmen, welche Menge  $SO_2$  in der Umgebung einer Quelle ausgewaschen wird.

Stülpt man einen Zylinder mit Radius  $r$  über die Quelle, dann fordert, solange die transportierte

<sup>2</sup>Zu diesem Zweck wurde ein kleines Hilfsprogramm (JAVA-Routine `ScvTimeSeries.jar`) erstellt.



Stoffmenge deutlich größer ist als die deponierte, der Erhalt der Masse

$$Q = 2\pi r \bar{u} \bar{C}(r), \quad (138)$$

wobei  $\bar{C}(r)$  ein über den Umfang gemittelter Wert von  $\int c \, dz$  und  $\bar{u}$  die mittlere Windgeschwindigkeit ist. Damit erhält man für die innerhalb eines Kreises mit Radius  $r$  durch  $\Lambda$  pro Zeiteinheit abgelagerte Menge:

$$M_\Lambda \approx 2\pi\Lambda \int_0^r \bar{C}(r') r' \, dr' \quad (139)$$

$$= \frac{\Lambda Q r}{\bar{u}} \quad (140)$$

In größerer Entfernung (etwa mehr als das 10-fache der Quellhöhe) ist  $\bar{C}(r) \approx ch_M$  (Mischungsschichthöhe  $h_M$ ), so daß die durch  $v_w$  abgelagerte Menge abgeschätzt werden kann als

$$M_v = \frac{v_w Q r}{\bar{u} h_M}. \quad (141)$$

Für kleinere Radien ist der tatsächliche Anteil deutlich kleiner. Die über die ganze Kreisfläche gemittelten Massenstromdichten  $\bar{s}$  sind:

$$\bar{s}_\Lambda = \frac{\Lambda Q}{\pi r \bar{u}} \quad (142)$$

$$\bar{s}_v = \frac{v_w Q}{\pi r \bar{u} h_M} \quad (143)$$

Bei Messungen wird häufig angegeben, welcher Bruchteil der emittierten Menge innerhalb einer Quellentfernung  $r$  abgelagert wird (*fractional removal*), also der Wert  $M/Q$ :

$$D_{f,\Lambda} = \frac{\Lambda r}{\bar{u}} \quad (144)$$

$$D_{f,v} = \frac{v_w r}{\bar{u} h_M} \quad (145)$$

Für größere Entfernungen von der Quelle verhalten sich die beiden Beiträge zur nassen Deposition wie  $\Lambda$  zu  $v_w/h_M$ .

Es wird nun folgendes Szenario betrachtet: SO<sub>2</sub> wird konstant mit 120 g/s ohne Überhöhung von einer Punktquelle in 200 m Höhe über Grund freigesetzt. Die meteorologische Jahreszeitreihe<sup>3</sup>

<sup>3</sup>Anonymisierte Jahreszeitreihe des DWD, die in der Testphase des Ausbreitungsmodells ARTM eingesetzt wurde.

beinhaltet stündliche Werte des Niederschlags in Einheiten von 0.1 mm/h. Der Gesamtniederschlag ist 594 mm, freigesetzt in einem Zeitraum von insgesamt 10% der Jahresstunden mit Median 0.4 mm/h und Mittelwert 0.6 mm/h. Die mittlere Windgeschwindigkeit in Quellhöhe ist 7 m/s. Das Rechengebiet mit der Quelle im Mittelpunkt ist ein Quadrat mit der Kantenlänge 4 km und der Maschenweite 200 m. Die mittlere Rauigkeitslänge ist 0.5 m, der anfängliche pH-Wert 4.8. Für die Ausbreitungsrechnung mit LASAT werden Meteorologie inklusive Niederschlag sowie  $V_{\text{dep}}$  und  $R_{\text{fak}}$  als Jahreszeitreihe von Stundenmitteln vorgegeben.

Aus den Werten  $\bar{u} = 7$  m/s,  $Q_{\text{SO}_2} = 120$  g/s,  $h_M = 800$  m,  $\text{pH} = 4.8$  und  $\bar{I} = 0.6$  mm/h folgt  $\Lambda_{\text{SO}_2} = 4.3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  und  $v_{w,\text{SO}_2} = 0.0076$  m/s und damit die Abschätzungen

$$\bar{s}_\Lambda(2 \text{ km}) = 1.2 \cdot 10^{-8} \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{ s}},$$

$$\bar{s}_v(2 \text{ km}) < 2.6 \cdot 10^{-8} \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{ s}},$$

$$D_{f,\Lambda}(20 \text{ km}) = 1.2\%,$$

$$D_{f,v}(20 \text{ km}) = 2.7\%.$$

Bei einer Regendauer von 36.5 Tagen (entsprechend 10% des Jahres) folgt  $\bar{s}_\Lambda = 0.37$  kg/(ha a) und  $\bar{s}_v < 0.82$  kg/(ha a).

Bild 13 zeigt die Ergebnisse der LASAT-Rechnung. Der Mittelwert der Zahlen ist 11.3 bzw. 4.6, man erhält also  $\bar{s}_\Lambda = 0.36$  kg/(ha a) und  $\bar{s}_v = 0.15$  kg/(ha a), in guter Übereinstimmung mit der Schätzung.

In Bild 14 ist der gesamte Depositionsfluß (Summe der Teilbeiträge aus Bild 13) dem Fluß gegenübergestellt, den man mit dem Anhaltswert nach VDI 3872 Blatt 5,  $\Lambda_{\text{SO}_2} = 2 \cdot 10^{-5} I/I_0 \text{ s}^{-1}$  erhält. In Quellnähe liefert er einen etwa dreimal so großen Depositionsfluß (Auswaschrates  $12 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  statt  $4.3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ), in größerer Quellentfernung sind die Werte ähnlich.

### 3.8 Vergleich mit Messungen

Direkte Messungen, in welchem Maße  $\text{SO}_2$  aus Abgasfahnen ausgewaschen wird, sind schwierig, da Hintergrund, trockene Deposition, Sulfatbeimischung und Oxidation während der Messung zu berücksichtigen sind. Außerdem haben Quellkonfiguration, Quellstärke, Beimischungen anderer Stoffe, Niederschlagstyp, Temperatur und Wolkenhöhe einen Einfluß. Es wundert daher nicht, wenn die ermittelten Depositionsraten sich um bis zu einem Faktor 100 unterscheiden (siehe DANA UND PATRINOS, 1983). Die im folgenden aufgeführten Daten dienen daher nur zur Orientierung.

- In Holland wurde die  $\text{SO}_2$ -Deposition bei einem ölgefeuerten Kraftwerk (Emission 6 000 kg  $\text{SO}_2$ /h) in Quellentfernungen von 5 km und 15 km untersucht (SLANIA *et al.*, 1983). Es wurden Werte von  $D_f(20 \text{ km}) = 0.4 \dots 0.8\%$  abgeleitet.

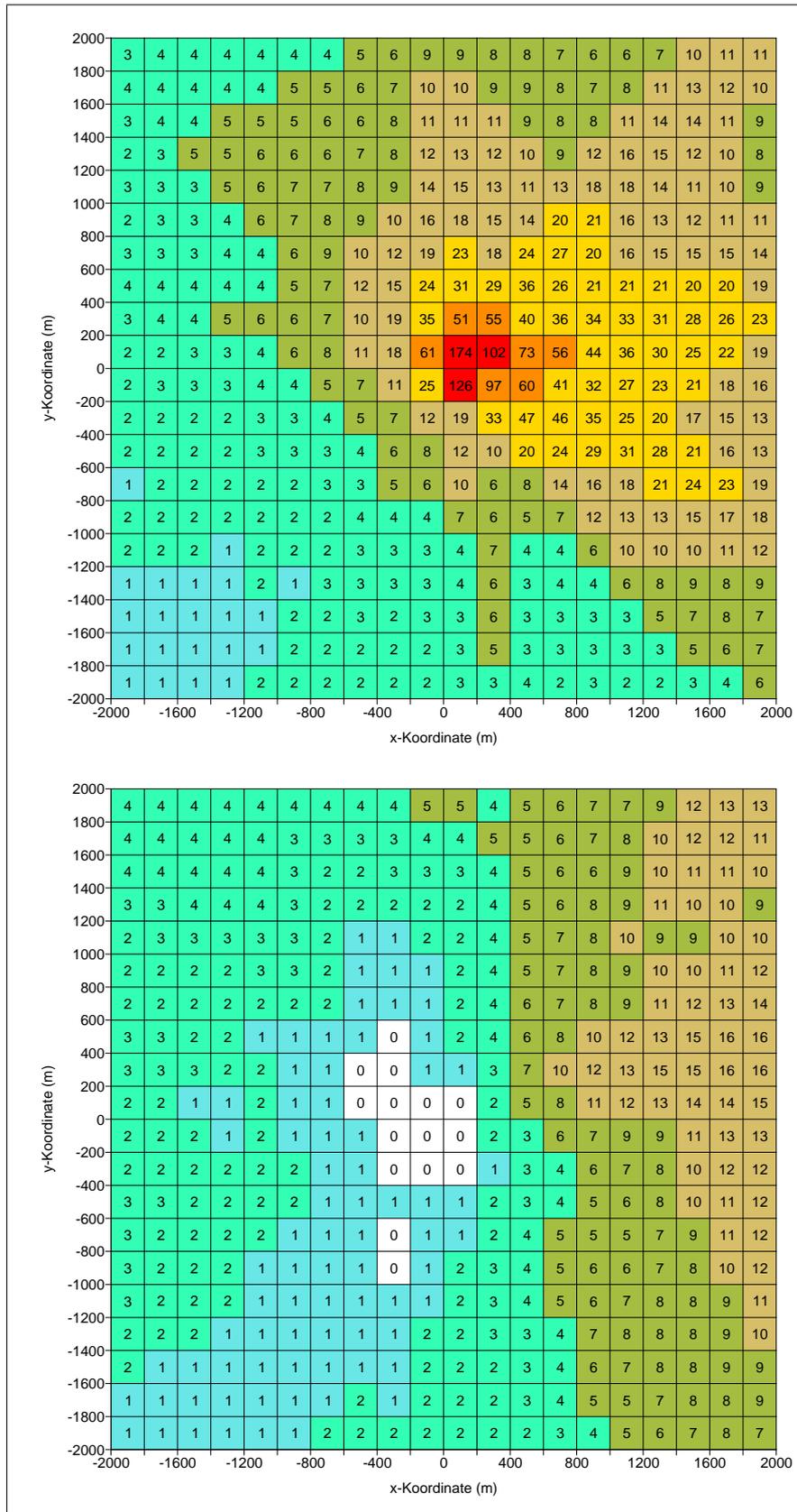


BILD 13: Nasse Deposition von SO<sub>2</sub> für das im Text beschriebene Beispiel-Szenario. Oben: Beitrag von  $\Lambda$ . Unten: Beitrag von  $v_w$ . Die Quelle liegt im Mittelpunkt, die Zahlenangaben sind in  $10^{-10} \text{ g}/(\text{m}^2 \text{ s})$ .

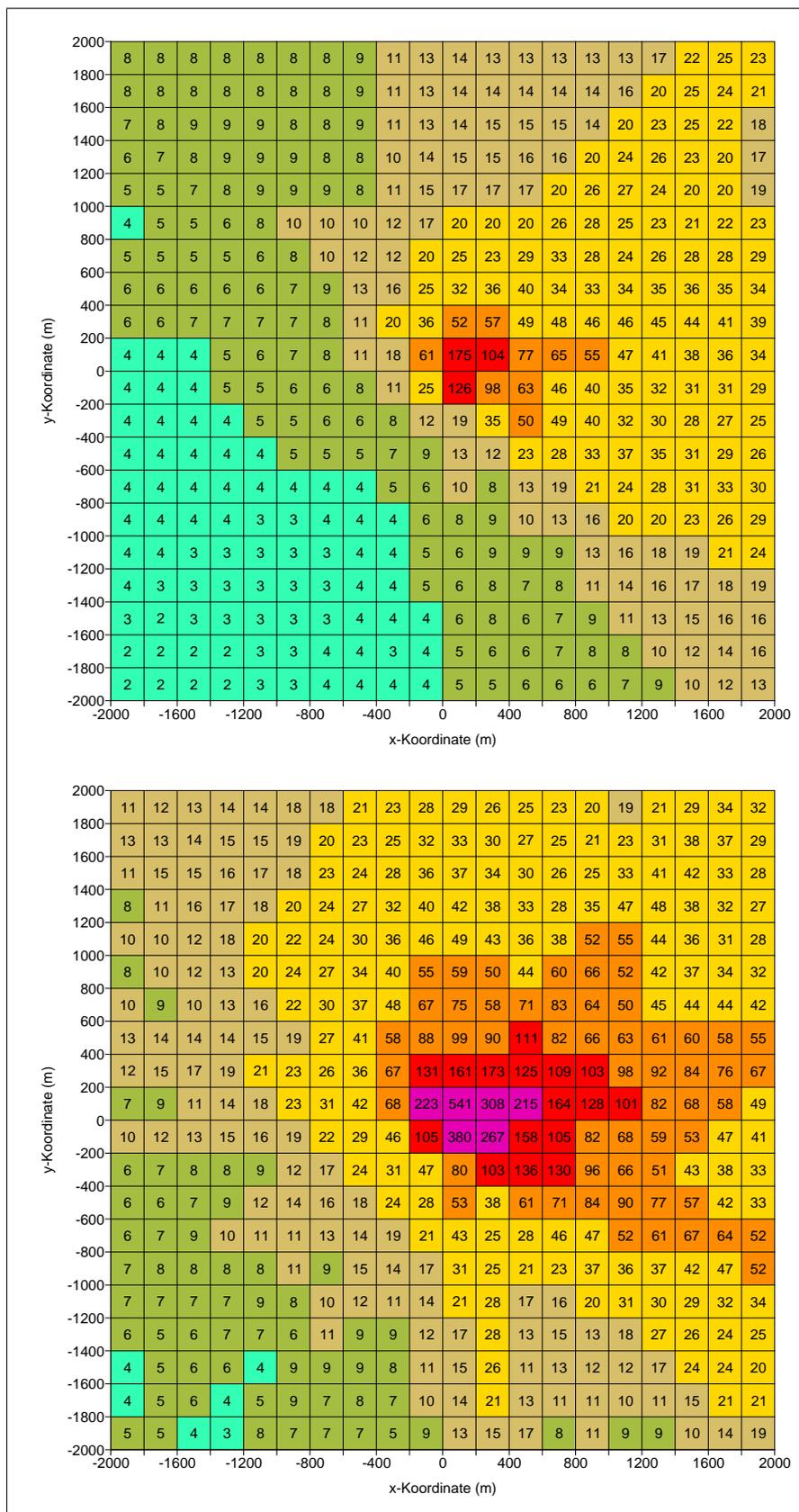


BILD 14: Nasse Deposition von SO<sub>2</sub> für das im Text beschriebene Beispiel-Szenario. Oben: Nach dem hier beschriebenen Verfahren (Summe der Teilbeiträge aus Bild 13). Unten: Nach dem Anhaltswert für Lambda der Richtlinie VDI 3782 Blatt 5. Die Quelle liegt im Mittelpunkt, die Zahlenangaben sind in 10<sup>-10</sup> g/(m<sup>2</sup> s).



- In Ontario wurde die Deposition in der Umgebung (11 km bis 70 km Entfernung) des INCO-Hüttenwerkes (Schornsteinhöhe 381 m, Emission 104 000 kg  $\text{SO}_2/\text{h}$ ) über viele Jahre untersucht (LUSIS *et al.*, 1983). Für  $\text{SO}_2$  wird eine mittlere Auswaschrates von  $2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  angegeben. In einer anderen Untersuchung an der gleichen Quelle wird für  $\text{SO}_2$  eine Ablagerung  $D_f(40 \text{ km}) = 0.7 \%$  angegeben (CHAN *et al.*, 1983).
- In Frankfurt wurde im Regenwasser eine Konzentration  $[\text{S(IV)}] = 7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/liter}$  gemessen (GRAVENHORST *et al.*, 1980). Der pH-Wert lag bei 4, die mittlere  $\text{SO}_2$ -Konzentration in der Luft bei 40 ppbv. Unter diesen Bedingungen liefert Gl. (35) den Wert  $[\text{S(IV)}] = 12 \cdot 10^{-6} \text{ mol/liter}$ . Der gemessene Wert liegt also deutlich unter der mittleren Sättigungskonzentration.
- In Essen wurde im August 1981 im Regen ein Sulfat-Anteil von 1.96 mg Schwefel pro Liter bei einem mittleren pH-Wert von 4.3 gemessen (GEORGI *et al.*, 1982). Dies bedeutet eine Konzentration von  $[\text{S(VI)}] = 61 \cdot 10^{-6} \text{ mol/liter}$ . Im gleichen Monat betrug die mittlere  $\text{SO}_2$ -Konzentration  $49 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (18 ppbv). Im Lösungsgleichgewicht erhält man aus Gl. (35) eine Konzentration  $[\text{S(IV)}] = 11 \cdot 10^{-6} \text{ mol/liter}$ . Es ist allerdings nicht klar, wie hoch der Anteil von Sulfat-Aerosolen am im Regenwasser gelösten Schwefel war.
- In einer aktuelleren Studie (AAS *et al.*, 2007) werden für nicht-städtische Standorte in China die Luftkonzentrationen von  $\text{SO}_2$  und Sulfat-Aerosolen sowie die Sulfat-Konzentration im Regenwasser aufgeführt. Die mittlere Luftkonzentration beträgt etwa 12 ppbv  $\text{SO}_2$  sowie  $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Schwefel in Form von Sulfat-Aerosolen (Mittel der Standorte Tie Shan Ping und Cai Jia Tang für das Jahr 2003). Die Sulfat-Konzentration im Regenwasser ist  $85 \cdot 10^{-6} \text{ mol/liter}$  bei einem pH-Wert von 4.1 und einer Durchschnittstemperatur von  $18^\circ \text{C}$ . Im Lösungsgleichgewicht erhält man aus Gl. (35)  $[\text{S(IV)}] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/liter}$ , das während der Probenahme vermutlich vollständig zu  $[\text{S(VI)}]$  oxidiert. Der Beitrag der Sulfat-Aerosole an der Konzentration im Regentropfen kann mit einer Auswaschrates von  $1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  und einer Schichtdicke von 800 m auf  $60 \cdot 10^{-6} \text{ mol/liter}$  abgeschätzt werden. Zieht man diese Menge von der gemessenen Sulfat-Menge im Regenwasser ab, so ergibt sich im Vergleich zu der Schwefelkonzentration, die man bei Lösungsgleichgewicht erwarten würde, ein Verstärkungsfaktor von 5. Dieser Wert ist konsistent mit den Werten in Bild 7, wenn man den geringeren pH-Wert und die größere Schichtdicke berücksichtigt.

Die Beispiele zeigen, daß das vorgeschlagene Modellierungsverfahren im Nahbereich von  $\text{SO}_2$ -Quellen zu Ablagerungswerten durch nasse Deposition führt, die etwas über den in der Literatur publizierten Meßwerten liegen. Dies ist zum Teil auf die um Größenordnungen unterschiedlichen Quellstärken zurückzuführen, zum Teil aber auch beabsichtigt und durch einige konservative Schätzungen bedingt. Für große Quellentfernungen ergibt sich ein konsistenter Übergang zu den Auswaschrates, wie sie bei der Hintergrundbelastung durch  $\text{SO}_2$  beobachtet werden.

## 4 Trockene Deposition – Empfehlungen

Die Depositionsgeschwindigkeit  $v_d$  zur Berechnung der trockenen Deposition von  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  wird gemäß Richtlinie VDI 3782 Blatt 5 (2007) bestimmt. Die Depositionsgeschwindigkeit für  $\text{HNO}_2$  basiert auf Literaturangaben (EMEIS *et al.*, 1997; SCHIMANG *et al.*, 2006; ZIMMERMANN *et al.*, 2006):

Gas	Oberfläche	$v_d$ (m/s)
$\text{SO}_2$	Wasser	0.01
	Gras	0.01
	Landw. Nutzfläche	0.01
	Wald	0.015
	Mesoskala/unbestimmt	0.01
$\text{NO}_2$	Mesoskala/unbestimmt	0.003
$\text{NO}$	Mesoskala/unbestimmt	0.0005
$\text{HNO}_2$	Mesoskala/unbestimmt	0.01

Für Aerosole wird die Depositionsgeschwindigkeit  $v_d$  und die Sedimentationsgeschwindigkeit  $v_s$  gemäß Anhang 3 der TA Luft in Abhängigkeit von ihrem aerodynamischen Durchmesser  $D_A$  festgelegt:

Klasse	$D_A$ ( $\mu\text{m}$ )	Oberfläche	$v_d$ (m/s)	$v_s$ (m/s)
1	kleiner 2.5	Mesoskala/unbestimmt	0.001	0.00
2	2.5 bis 10	Mesoskala/unbestimmt	0.01	0.00
3	10 bis 50	Mesoskala/unbestimmt	0.05	0.04
4	größer 50	Mesoskala/unbestimmt	0.20	0.15



## 5 Literatur

AAS, W., SHAO, M., JIN, L., LARSEN, TH., ZHAO, D., XIANG, R., ZHANG, J., XIAO, J., DUAN, L. (2007): *Air concentrations and wet deposition of major inorganic ions at five non-urban sites in China, 2001-2003. Atmospheric Environment* **41**, 1706-1716.

CHATE, D.M., KAMRA, A.K. (1997): *Collection efficiencies of large water drops collecting aerosol particles of various densities. Atmospheric Environment* **31**, 1631-1635.

CHAN, W.H., RO, C.U., VET, R.J., TANG, A.J.S., LUSIS, M.A. (1983): *Precipitation scavenging and dry deposition of pollutants from the INCO Nickel smelter in Sudbury. In: Precipitation Scavenging, Dry Deposition, and Resuspension* (ed. Pruppacher et al.), Elsevier, Amsterdam, 383.

DANA, M.T., PATRINOS, A.A.N. (1983): *Scavenging measurements near large point sources: A review and evaluation. In: Precipitation Scavenging, Dry Deposition, and Resuspension* (ed. Pruppacher et al.), Elsevier, Amsterdam, 335.

GEORGII, H.-W., PERSEKE, C., ROHBOCK, E. (1982): *Feststellung der Deposition von sauren und langzeitwirksamen Luftverunreinigungen aus Belastungsgebieten. Im Auftrag des Umweltbundesamtes.*

GRAVENHORST, G., BEILKE, S., BETZ, M., GEORGII, H.-W. (1980): *Sulfur dioxide absorbed in rain water. In: Effects of Acid Precipitation on Terrestrial Ecosystems* (ed. Hutchinson and Havas), Plenum, 41.

HANNEMANN, A. (1997): *Eine experimentelle und theoretische Untersuchung zur gekoppelten Aufnahme von SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> in Wassertropfen. Dissertation D77 an der Universität Mainz, Shaker Verlag, Aachen, 1997.*

HEUSEL-WALTROP, A., DIEHL, K., MITRA, S.K., PRUPPACHER, H.R. (2003): *A laboratory and theoretical study on the uptake of SO<sub>2</sub> by large and small water drops containing heavy metal ions. J. Atmos. Chem.* **44**, 211-223.

JANICKE, L., JANICKE, U. (2000): *Vorschlag eines meteorologischen Grenzschichtmodells für Lagrangesche Ausbreitungsmodelle. Berichte zur Umweltphysik Nummer 2, Auflage 1, Ingenieurbüro Janicke, ISSN 1439-8222.*

LUSIS, M.A., CHAN, W.H., TANG, A.J.S., JOHNSON, N.D. (1983): *Scavenging rates of sulfur and trace metals from a smelter plume. In: Precipitation Scavenging, Dry Deposition, and Resuspension* (ed. Pruppacher et al.), Elsevier, Amsterdam, 369.

MARSHALL, J.S., PALMER, W.M. (1948): *The distribution of raindrops with size. J. Met.* **5**, 165-166.

MITRA, S.K., HANNEMANN, A.U. (1993): *On the scavenging of SO<sub>2</sub> by large and small raindrops: V. A wind tunnel and theoretical study of the desorption of SO<sub>2</sub> from water drops containing S(IV). J. Atmos. Chem.* **16**, 201-218.



- PRUPPACHER, H.R., KLETT, J.D.: *Microphysics of clouds and precipitation*. Kluwer, Dordrecht, 1998.
- SCHIMANG, R., FOLKERS, A., KLEFFMANN, J., KLEIST, E., MIEBACH, M., WILDT, J. (2006): *Uptake of gaseous nitrous acid (HONO) by several plant species*. *Atmospheric Environment* **40**, 1324-1335.
- SEINFELD, J.H., PANDIS, S.N.: *Atmospheric Chemistry and Physics*. Wiley & Sons, New York, 2006.
- SLANINA, J., RÖMER, F.G., ASMAN, W.A.H. (1983): *Estimation of wet deposition from a plume of a power plant and the corresponding background concentration*. In: *Precipitation Scavenging, Dry Deposition, and Resuspension* (ed. Pruppacher et al.), Elsevier, Amsterdam, 349.
- SLINN, W.G.N. (1983): *The effect of atmospheric conditions on plume rise*, in *Atmospheric Sciences and Power Production—1979, Chap. 11*. Division of Biomedical Environmental Research, U.S. Department of Energy, Washington, DC.
- TA LUFT (2002): *Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24.06.2002*. GMBI. 2002, Heft 25-29, S. 511-605.  
[http://www.umweltbundesamt.de/luft/messeinrichtungen/TALuft\\_020724.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/luft/messeinrichtungen/TALuft_020724.pdf).
- VDI 3782 BLATT 5 (2007): *Umweltmeteorologie; Atmosphärische Ausbreitungsmodelle; Depositionsparameter*. Beuth Verlag, Berlin.
- VDI 3783 BLATT 8 (2002): *Umweltmeteorologie; Messwertgestützte Turbulenzparametrisierung für Ausbreitungsmodelle*. Beuth Verlag, Berlin.
- VDI 3945 BLATT 3 (2000): *Umweltmeteorologie; Atmosphärische Ausbreitungsmodelle; Partikelmodell*. Beuth Verlag, Berlin.
- WALCEK, C.J., PRUPPACHER, H.R. (1984a): *On the scavenging of SO<sub>2</sub> by cloud and raindrops: I. A theoretical study of SO<sub>2</sub> absorption and desorption for water drops in air*. *J. Atmos. Chem.* **1**, 269-289.
- WALCEK, C.J., PRUPPACHER, H.R., TOPALIAN, J.H., MITRA, S.K. (1984): *On the scavenging of SO<sub>2</sub> by cloud and raindrops: II. An experimental study of SO<sub>2</sub> absorption and desorption for water drops in air*. *J. Atmos. Chem.* **1**, 291-306.
- WALCEK, C.J., PRUPPACHER, H.R. (1984b): *On the scavenging of SO<sub>2</sub> by cloud and raindrops: III. A theoretical study of SO<sub>2</sub> washout by rain falling through a pollution plume*. *J. Atmos. Chem.* **1**, 307-324.
- ZIMMERMANN, F., PLESSOW, K., QUECK, R., BERNHOFER, CH., MATSCHULLAT, J. (2006): *Atmospheric N- and S-fluxes to a spruce forest - Comparison of inferential modelling and the throughfall method*. *Atmospheric Environment* **40**, 4782-4796.

## 6 Grafische Darstellung der Simulationsergebnisse

Die durch Simulation ermittelten Werte von  $\tilde{\lambda}_{\text{SO}_2}$  und  $\tilde{\lambda}_{\text{HNO}_2}$  sind in Diagrammfeldern zusammengestellt. Aus Platzgründen sind dort die Achsenbeschriftungen fortgelassen worden. Bild 15 ist ein Beispiel mit vollständiger Achsenbeschriftung.

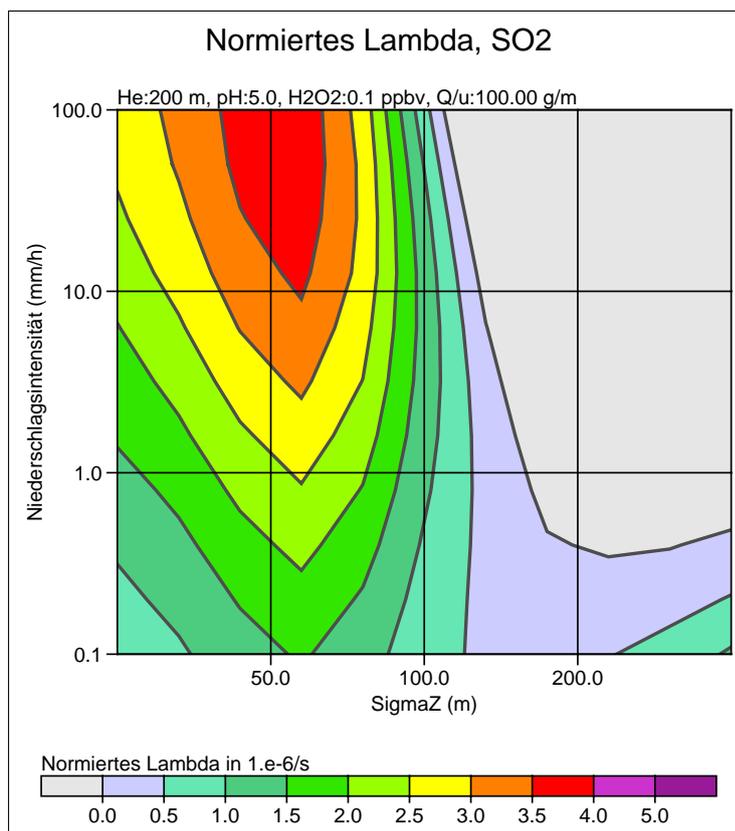


BILD 15: Durch Simulation ermittelter Wert von  $\tilde{\lambda}_{\text{SO}_2}$  in Abhängigkeit von  $\sigma_z$  und  $I$  für die Parameterwerte  $\text{pH} = 5$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.1 \text{ ppbv}$ ,  $h = 200 \text{ m}$ ,  $Q/u = 100 \text{ g/m}$ .

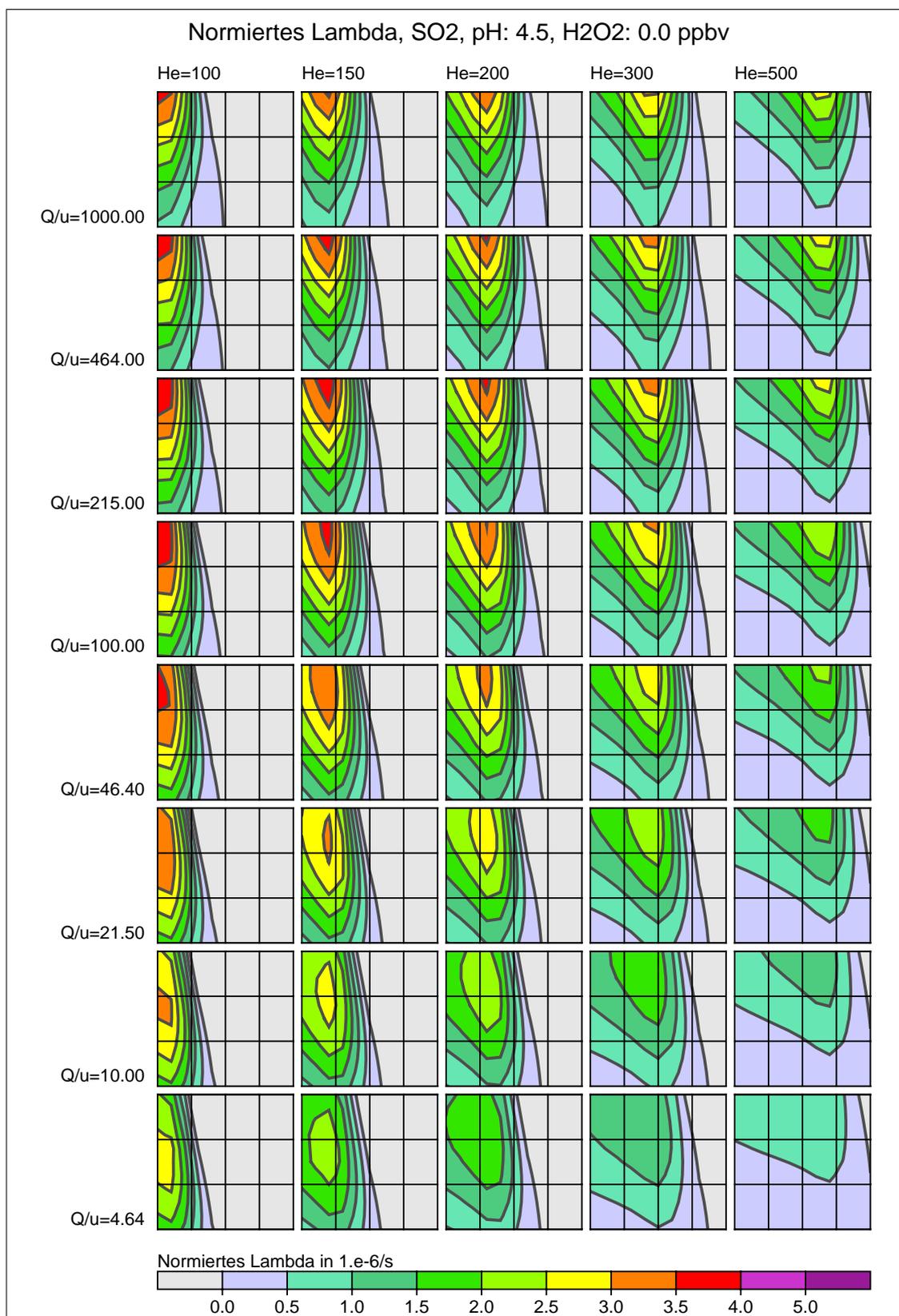


BILD 16: Durch Simulation ermittelter Wert von  $\tilde{\lambda}_{SO_2}$  in Abhängigkeit von  $\sigma_z$  und  $I$  für die Parameterwerte pH= 4.5,  $p_{H_2O_2} = 0$  ppbv. Die Bedeutung der Achsen ist die gleiche wie in Bild 15.

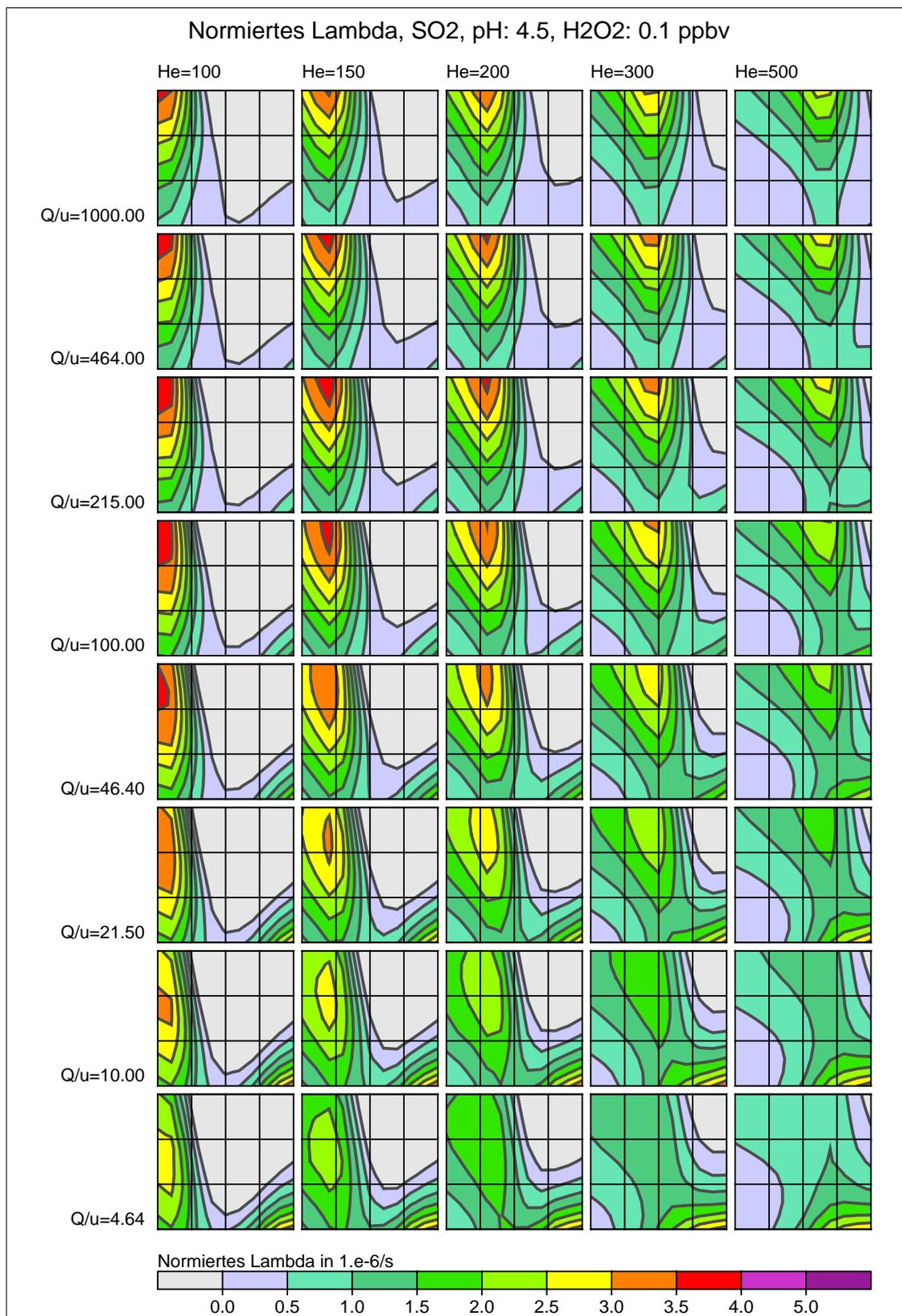


BILD 17: Durch Simulation ermittelter Wert von  $\tilde{\lambda}_{SO_2}$  in Abhängigkeit von  $\sigma_z$  und  $I$  für die Parameterwerte  $pH = 4.5$ ,  $p_{H_2O_2} = 0.1$  ppbv. Die Bedeutung der Achsen ist die gleiche wie in Bild 15.

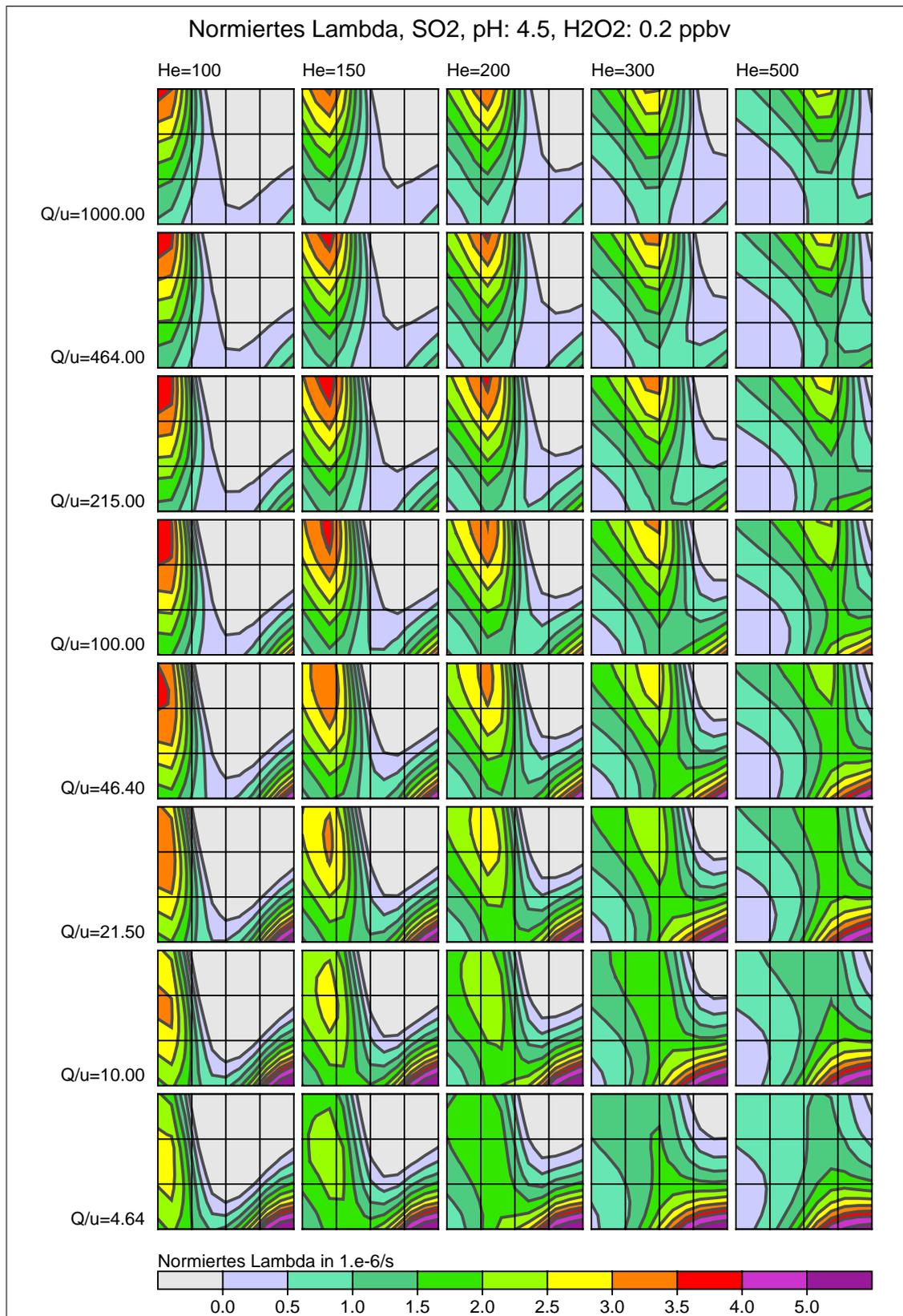


BILD 18: Durch Simulation ermittelter Wert von  $\tilde{\lambda}_{\text{SO}_2}$  in Abhängigkeit von  $\sigma_z$  und  $I$  für die Parameterwerte  $\text{pH} = 4.5$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.2 \text{ ppbv}$ . Die Bedeutung der Achsen ist die gleiche wie in Bild 15.

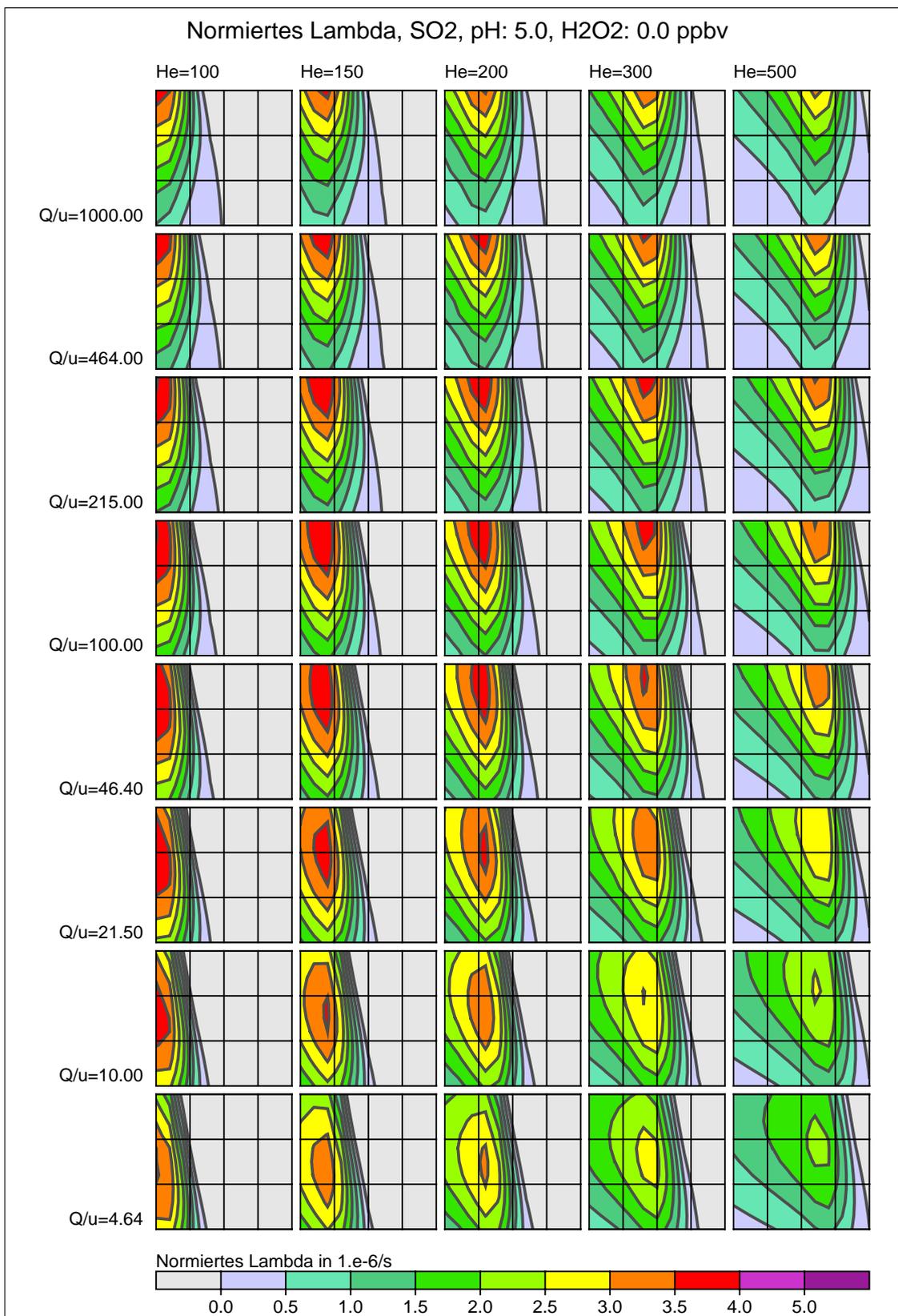


BILD 19: Durch Simulation ermittelter Wert von  $\tilde{\lambda}_{SO_2}$  in Abhängigkeit von  $\sigma_z$  und  $I$  für die Parameterwerte pH= 5,  $p_{H_2O_2} = 0$  ppbv. Die Bedeutung der Achsen ist die gleiche wie in Bild 15.

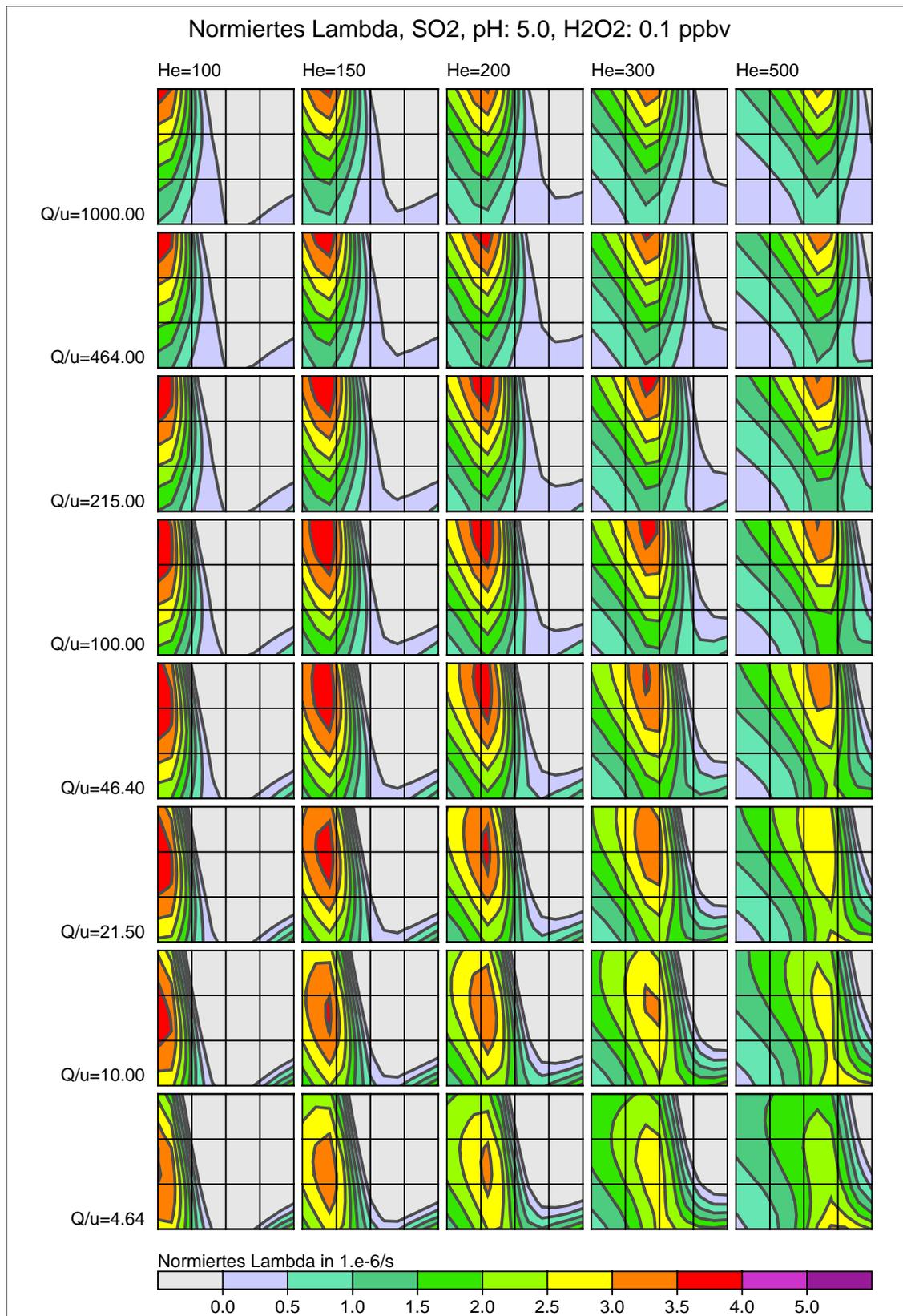


BILD 20: Durch Simulation ermittelter Wert von  $\tilde{\lambda}_{SO_2}$  in Abhängigkeit von  $\sigma_z$  und  $I$  für die Parameterwerte  $pH= 5$ ,  $p_{H_2O_2} = 0.1$  ppbv. Die Bedeutung der Achsen ist die gleiche wie in Bild 15.

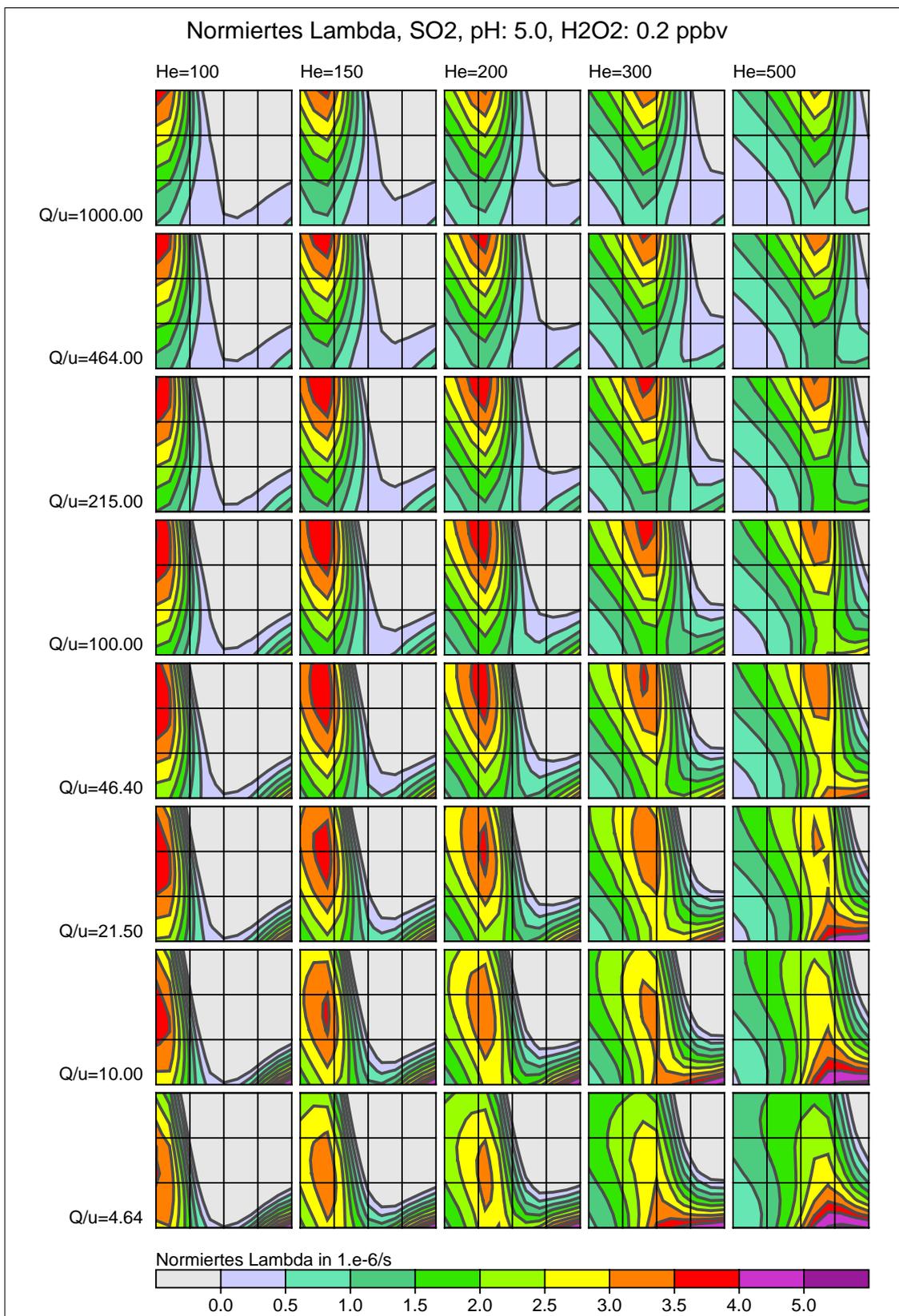


BILD 21: Durch Simulation ermittelter Wert von  $\tilde{\lambda}_{SO_2}$  in Abhängigkeit von  $\sigma_z$  und  $I$  für die Parameterwerte  $pH= 5$ ,  $p_{H_2O_2} = 0.2$  ppbv. Die Bedeutung der Achsen ist die gleiche wie in Bild 15.

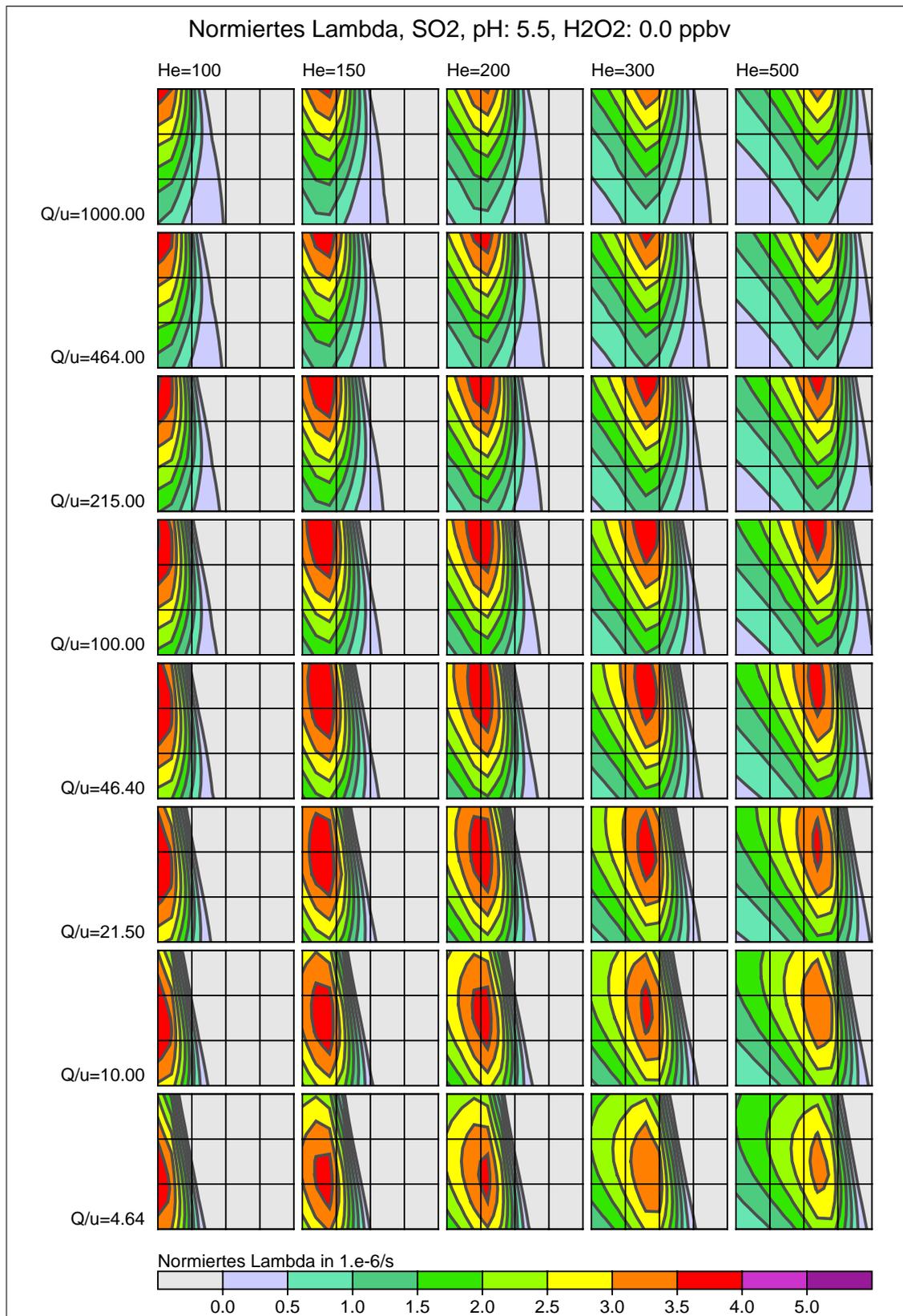


BILD 22: Durch Simulation ermittelter Wert von  $\tilde{\lambda}_{SO_2}$  in Abhängigkeit von  $\sigma_z$  und  $I$  für die Parameterwerte pH= 5.5,  $p_{H_2O_2} = 0$  ppbv. Die Bedeutung der Achsen ist die gleiche wie in Bild 15.

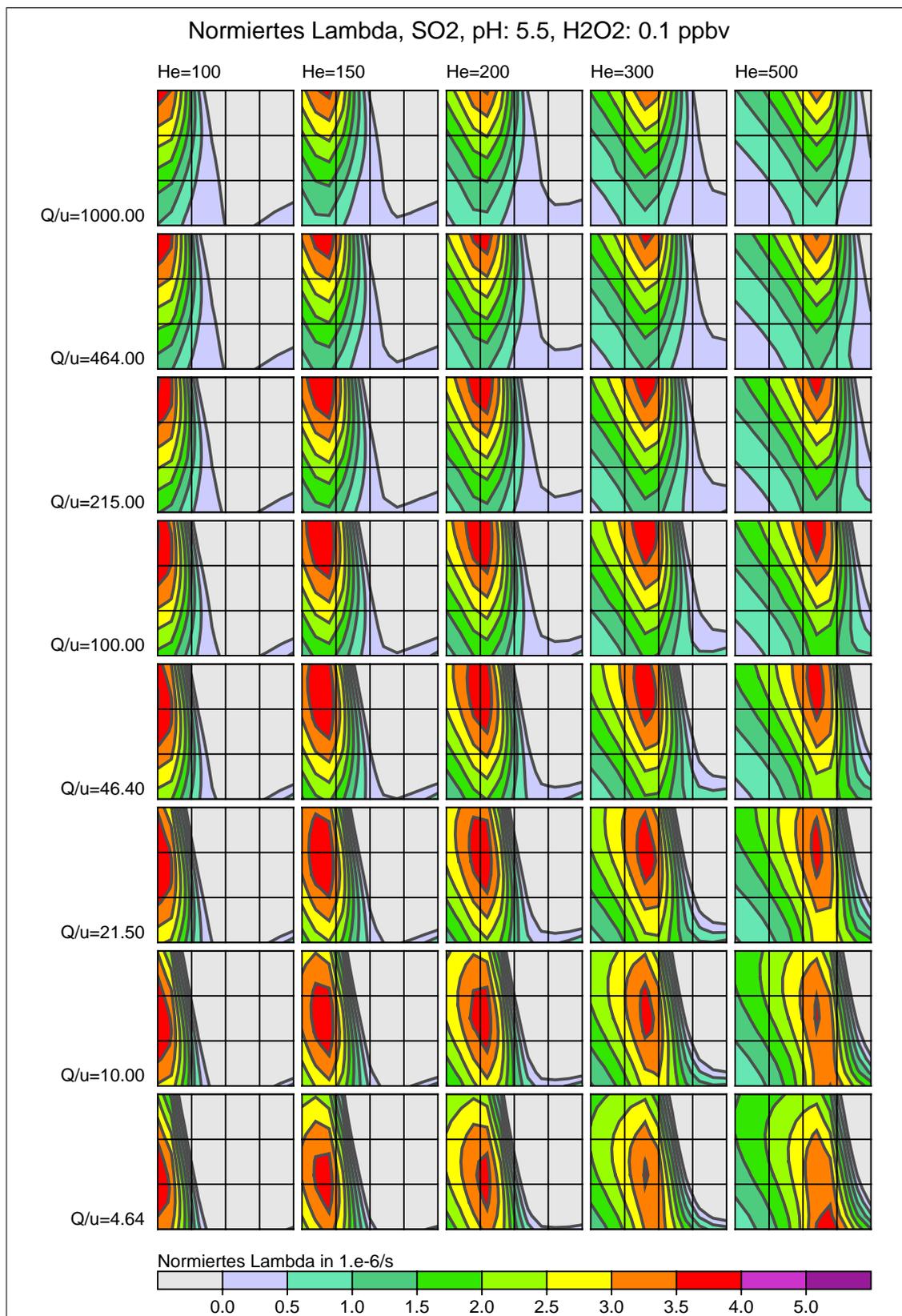


BILD 23: Durch Simulation ermittelter Wert von  $\tilde{\lambda}_{SO_2}$  in Abhängigkeit von  $\sigma_z$  und  $I$  für die Parameterwerte  $pH= 5.5$ ,  $p_{H_2O_2} = 0.1$  ppbv. Die Bedeutung der Achsen ist die gleiche wie in Bild 15.

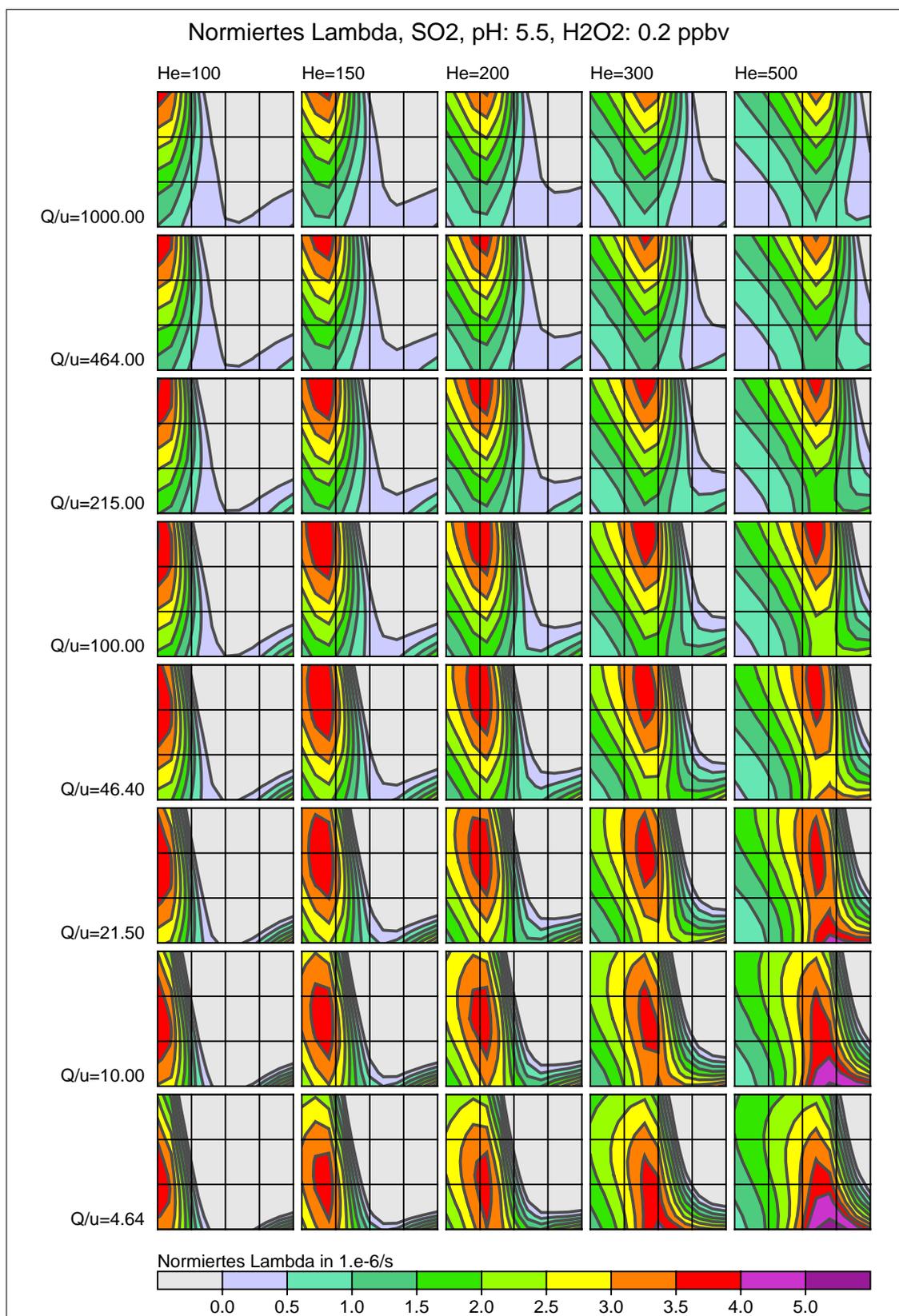


BILD 24: Durch Simulation ermittelter Wert von  $\tilde{\lambda}_{SO_2}$  in Abhängigkeit von  $\sigma_z$  und  $I$  für die Parameterwerte  $pH= 5.5$ ,  $p_{H_2O_2} = 0.2$  ppbv. Die Bedeutung der Achsen ist die gleiche wie in Bild 15.

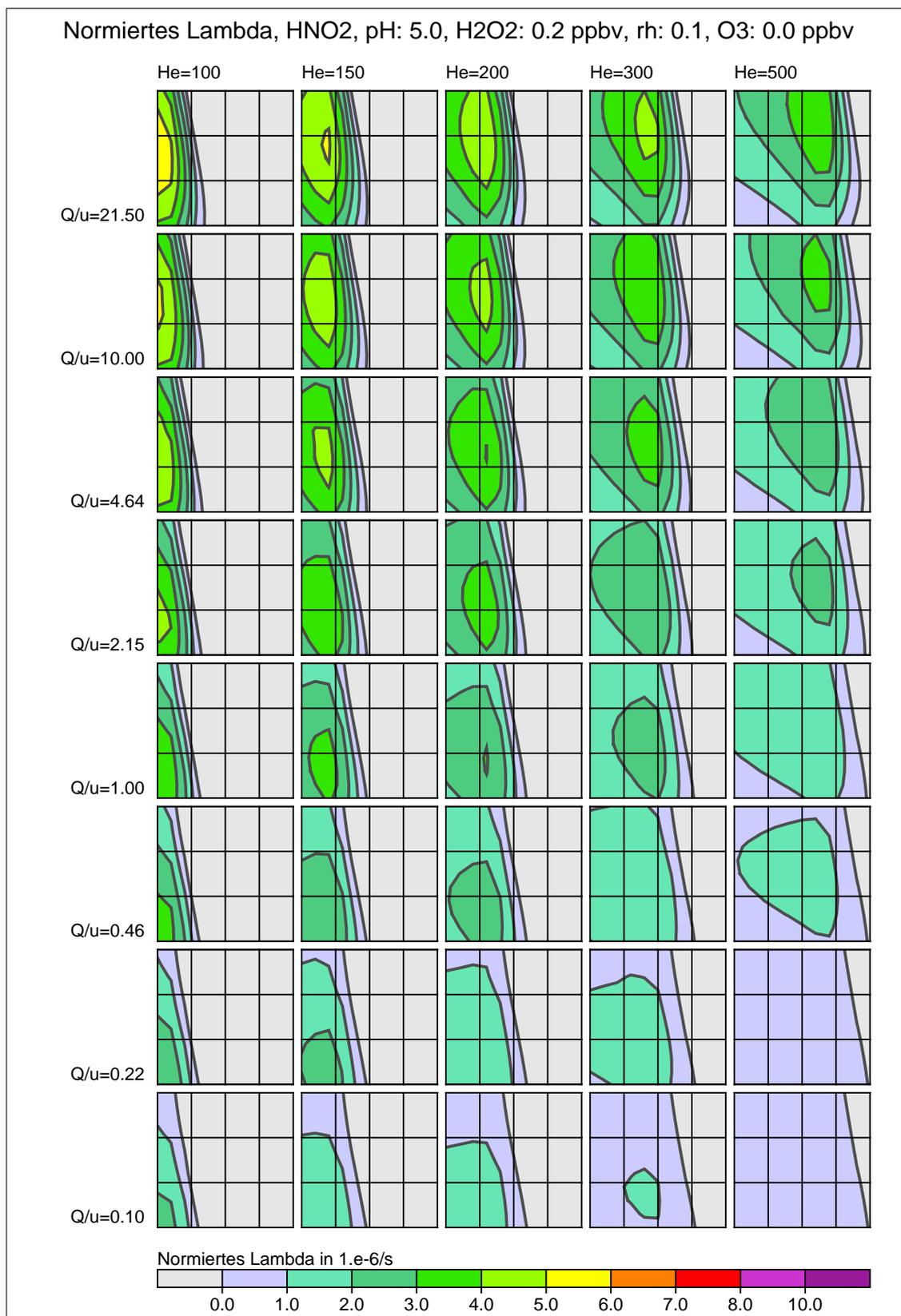


BILD 25: Durch Simulation ermittelter Wert von  $\tilde{\lambda}_{HNO_2}$  in Abhängigkeit von  $\sigma_z$  und  $I$  für die Parameterwerte pH= 5,  $p_{H_2O_2} = 0.2$  ppbv,  $p_{O_3} = 0$  ppbv,  $r_H = 0.1$ . Die Bedeutung der Achsen ist die gleiche wie in Bild 15.

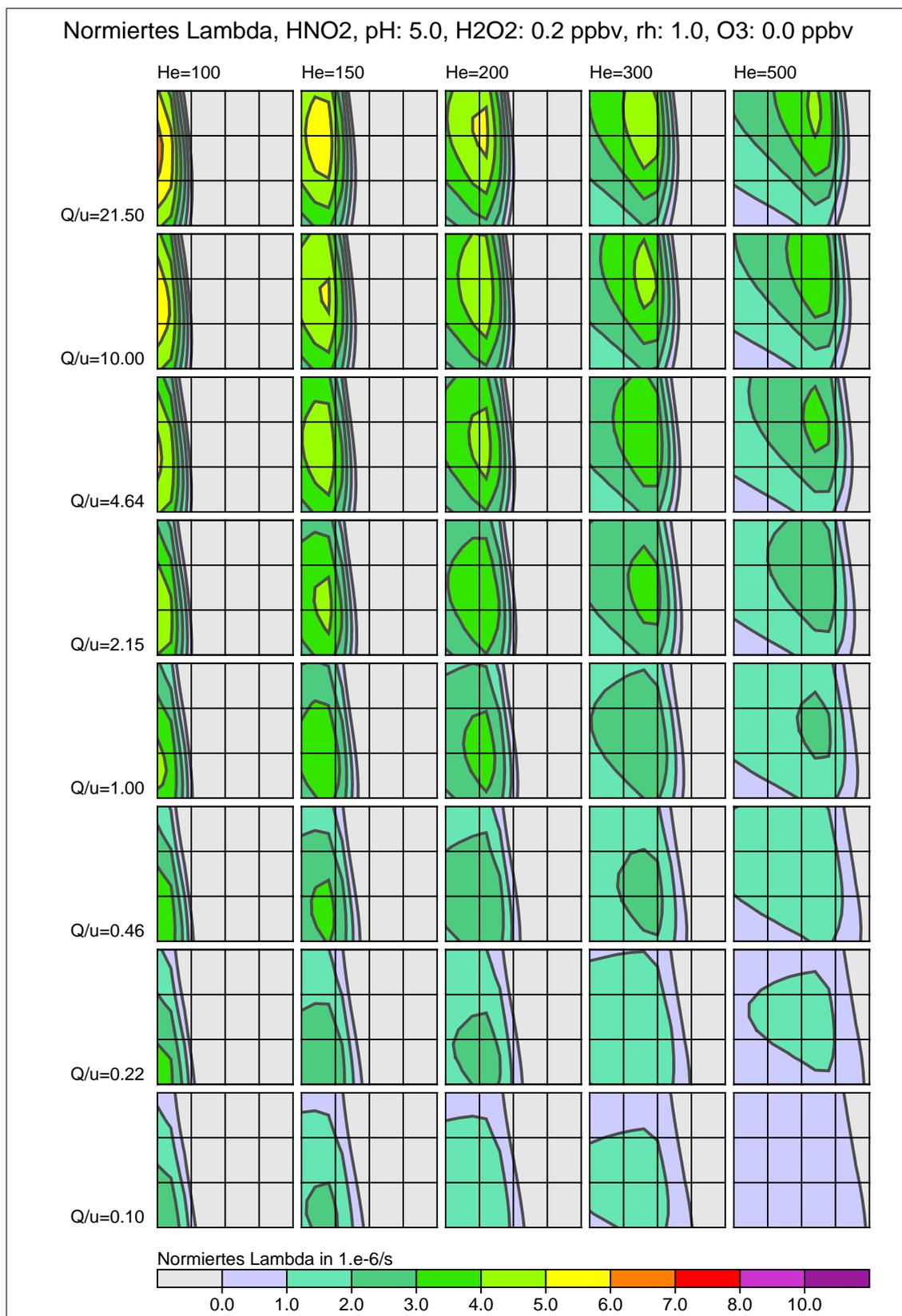


BILD 26: Durch Simulation ermittelter Wert von  $\tilde{\lambda}_{HNO_2}$  in Abhängigkeit von  $\sigma_z$  und  $I$  für die Parameterwerte pH= 5,  $p_{H_2O_2} = 0.2$  ppbv,  $p_{O_3} = 0$  ppbv,  $r_H = 1$ . Die Bedeutung der Achsen ist die gleiche wie in Bild 15.

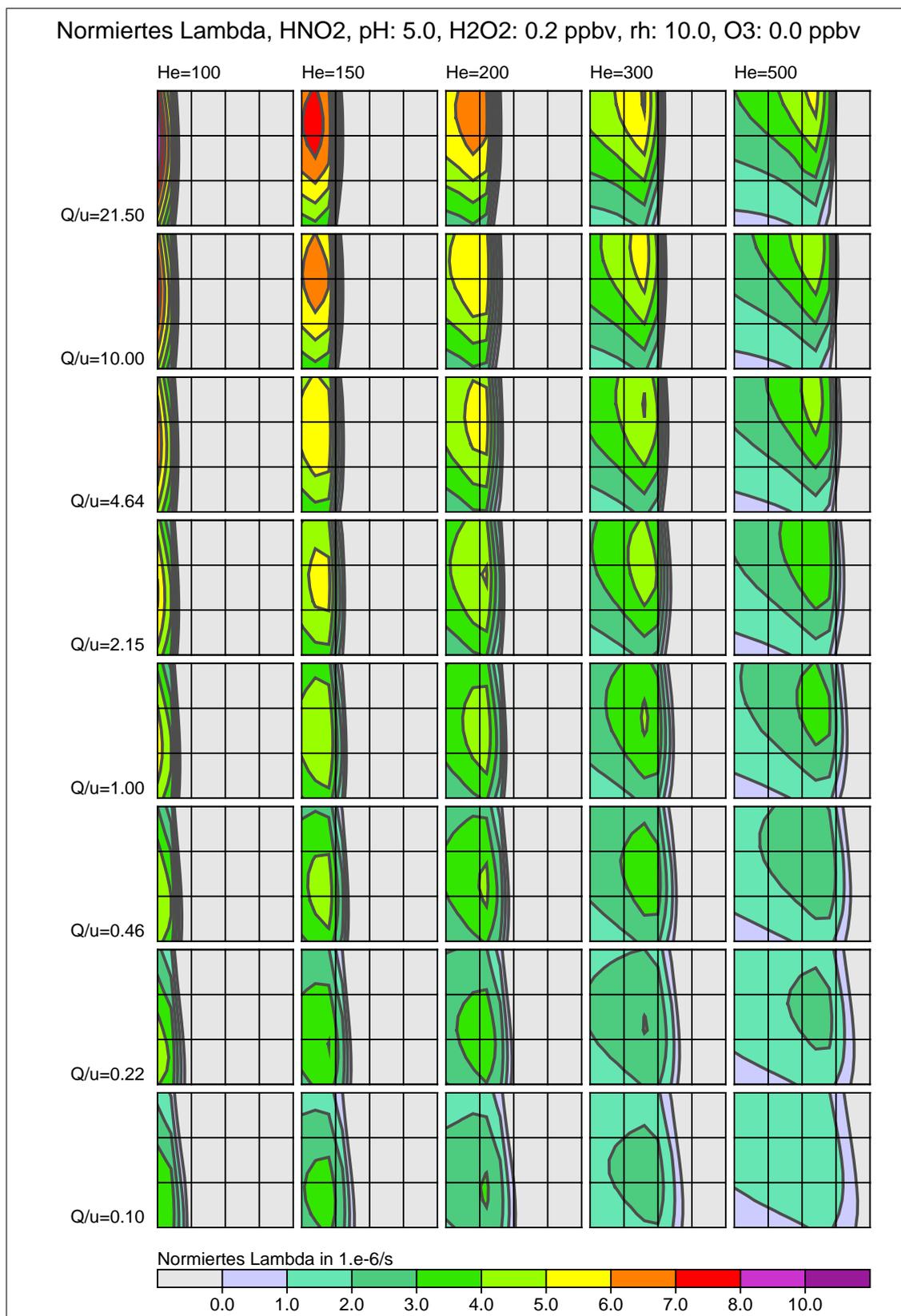


BILD 27: Durch Simulation ermittelter Wert von  $\tilde{\lambda}_{HNO_2}$  in Abhängigkeit von  $\sigma_z$  und  $I$  für die Parameterwerte pH= 5,  $p_{H_2O_2} = 0.2$  ppbv,  $p_{O_3} = 0$  ppbv,  $r_H = 10$ . Die Bedeutung der Achsen ist die gleiche wie in Bild 15.

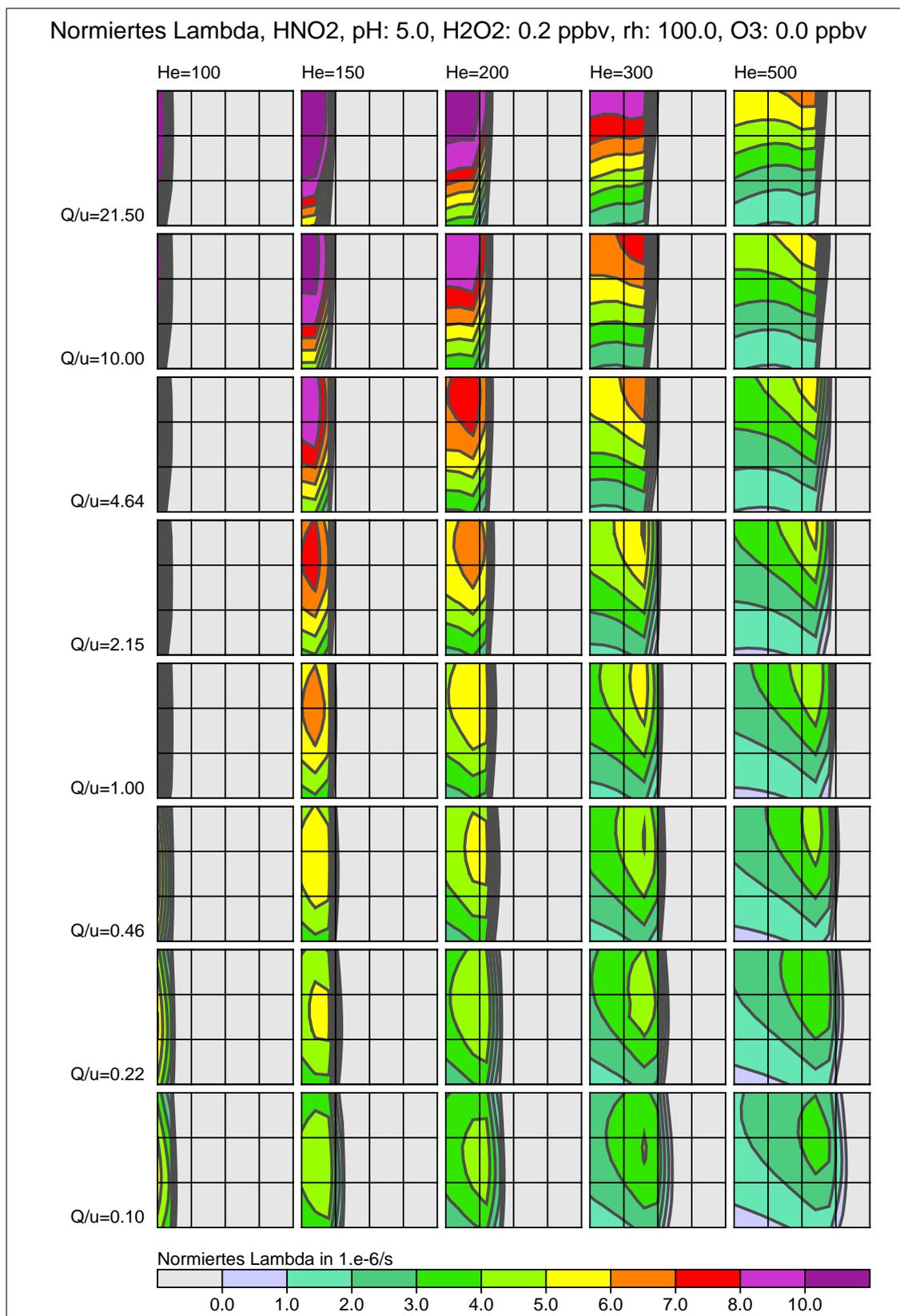


BILD 28: Durch Simulation ermittelter Wert von  $\tilde{\lambda}_{HNO_2}$  in Abhängigkeit von  $\sigma_z$  und  $I$  für die Parameterwerte pH= 5,  $p_{H_2O_2} = 0.2$  ppbv,  $p_{O_3} = 0$  ppbv,  $r_H = 100$ . Die Bedeutung der Achsen ist die gleiche wie in Bild 15.

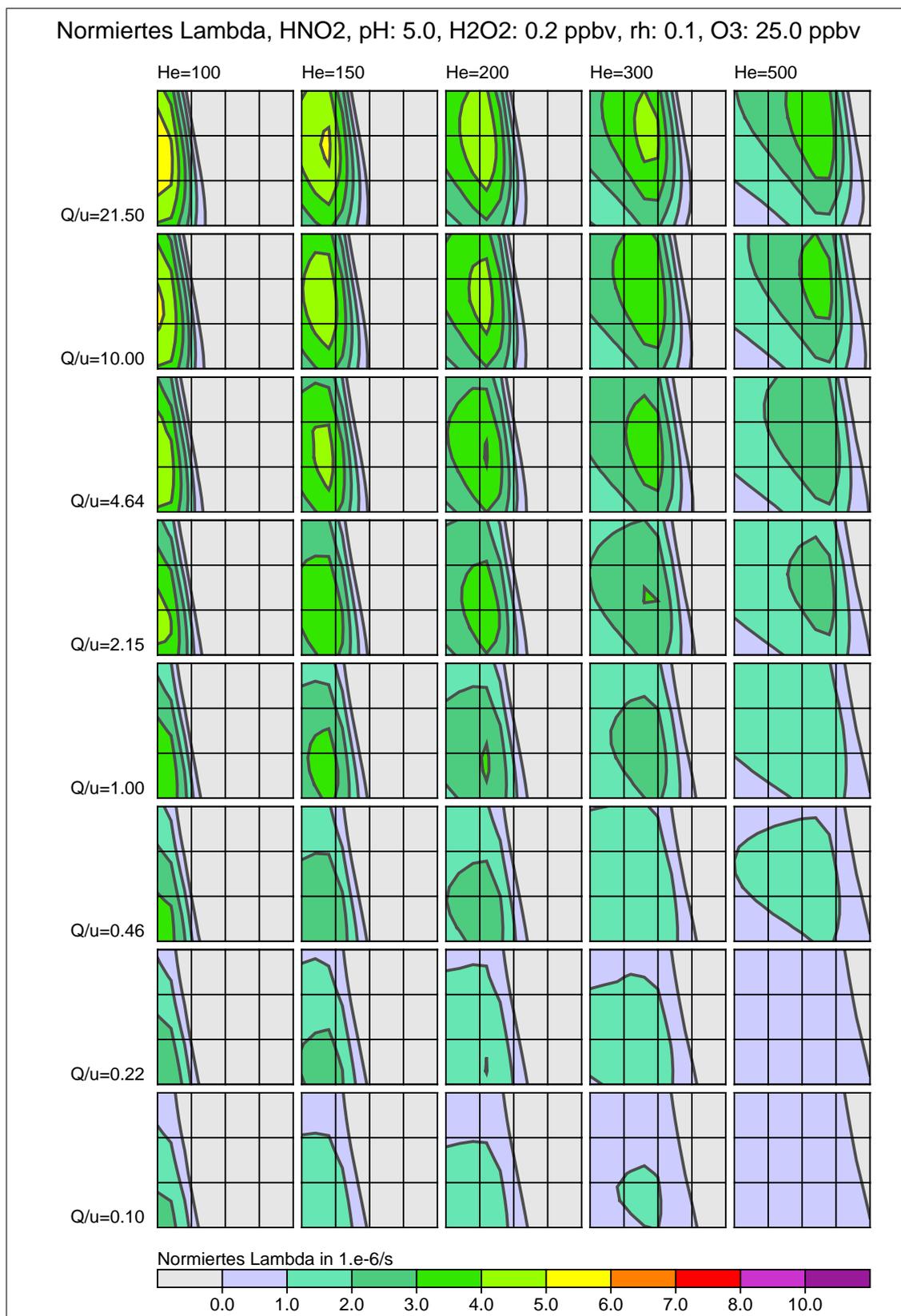


BILD 29: Durch Simulation ermittelter Wert von  $\tilde{\lambda}_{HNO_2}$  in Abhängigkeit von  $\sigma_z$  und  $I$  für die Parameterwerte pH= 5,  $p_{H_2O_2} = 0.2$  ppbv,  $p_{O_3} = 25$  ppbv,  $r_H = 0.1$ . Die Bedeutung der Achsen ist die gleiche wie in Bild 15.

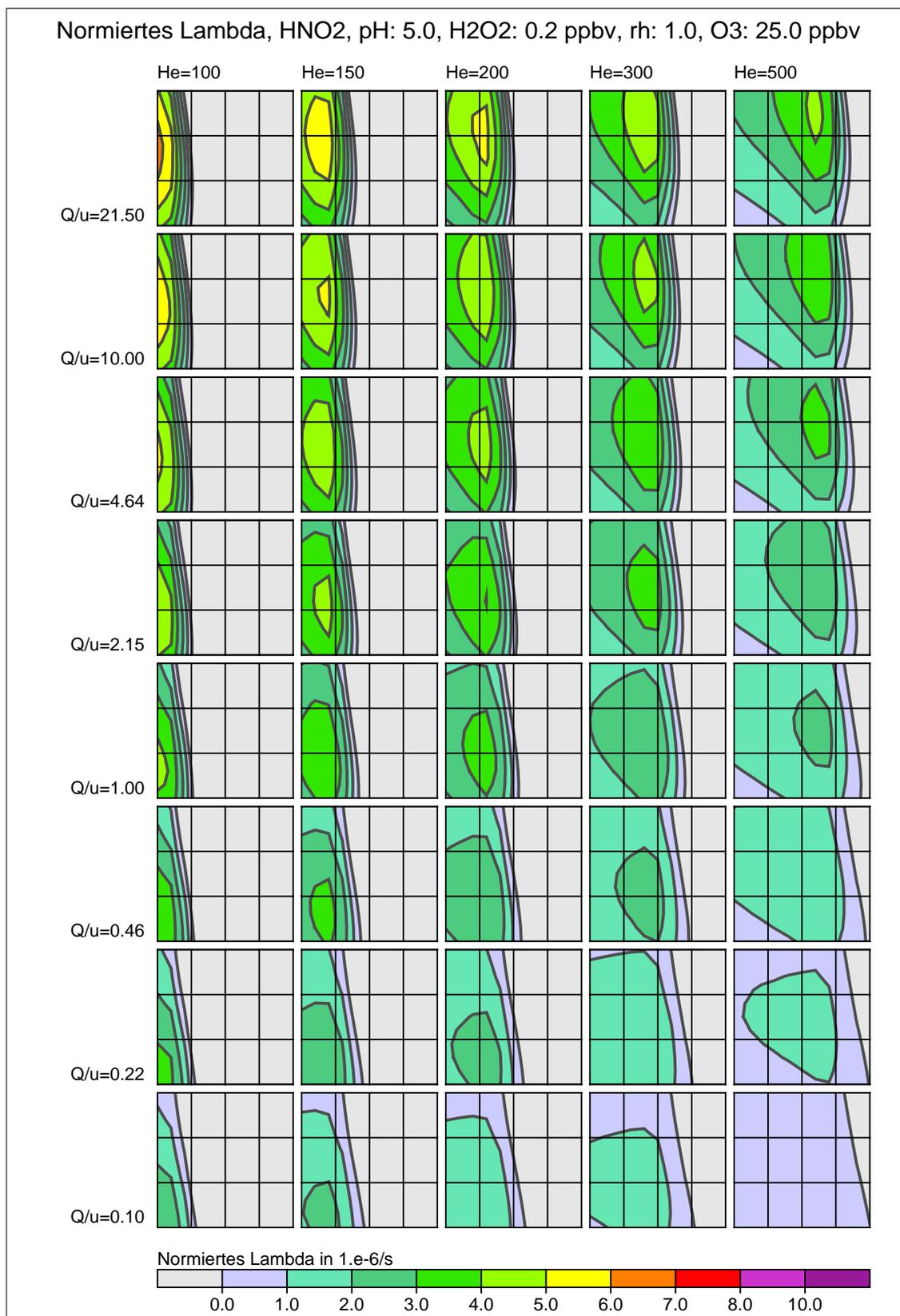


BILD 30: Durch Simulation ermittelter Wert von  $\tilde{\lambda}_{HNO_2}$  in Abhängigkeit von  $\sigma_z$  und  $I$  für die Parameterwerte pH= 5,  $p_{H_2O_2} = 0.2$  ppbv,  $p_{O_3} = 25$  ppbv,  $r_H = 1$ . Die Bedeutung der Achsen ist die gleiche wie in Bild 15.

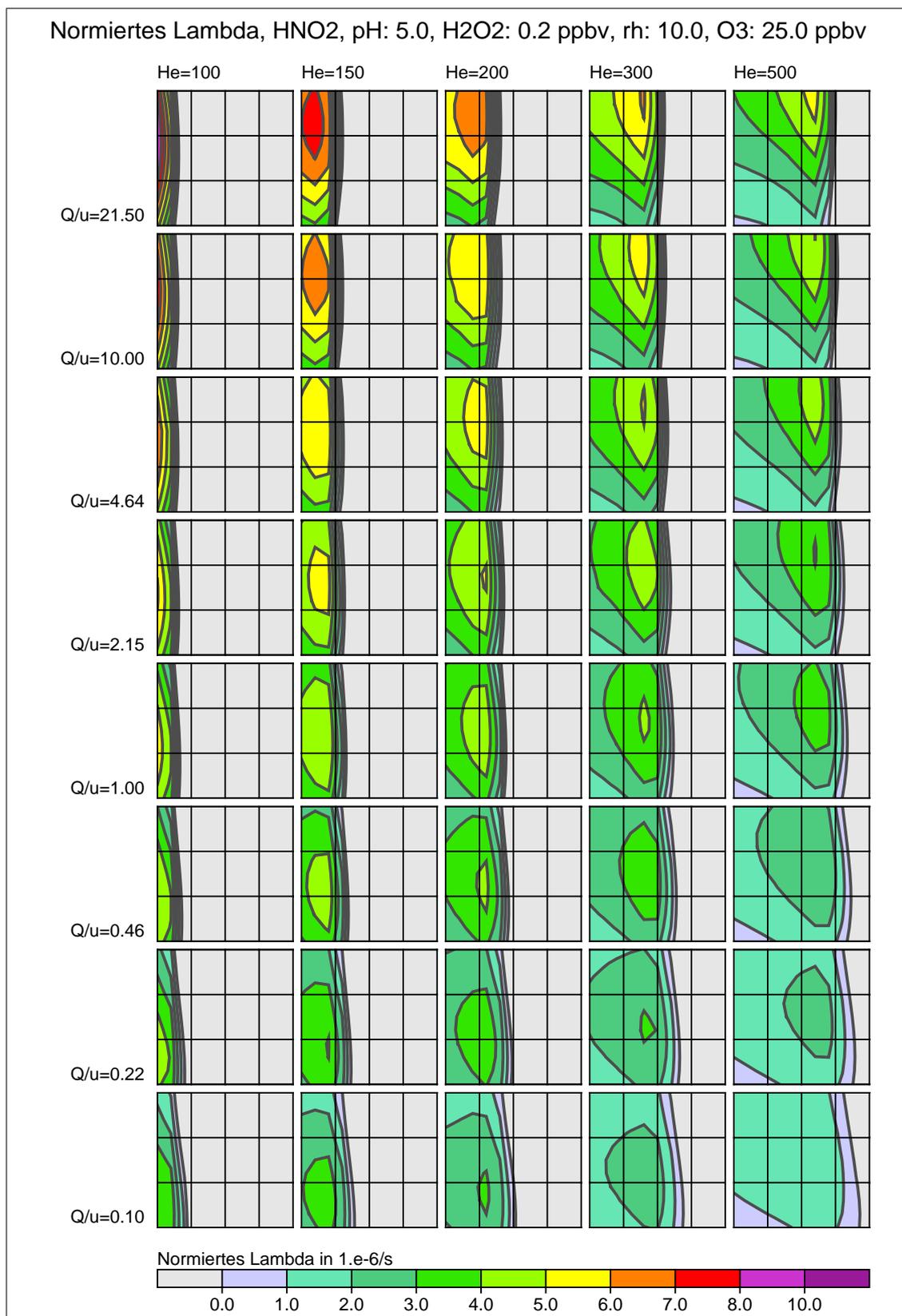


BILD 31: Durch Simulation ermittelter Wert von  $\tilde{\lambda}_{HNO_2}$  in Abhängigkeit von  $\sigma_z$  und  $I$  für die Parameterwerte pH= 5,  $p_{H_2O_2} = 0.2$  ppbv,  $p_{O_3} = 25$  ppbv,  $r_H = 10$ . Die Bedeutung der Achsen ist die gleiche wie in Bild 15.

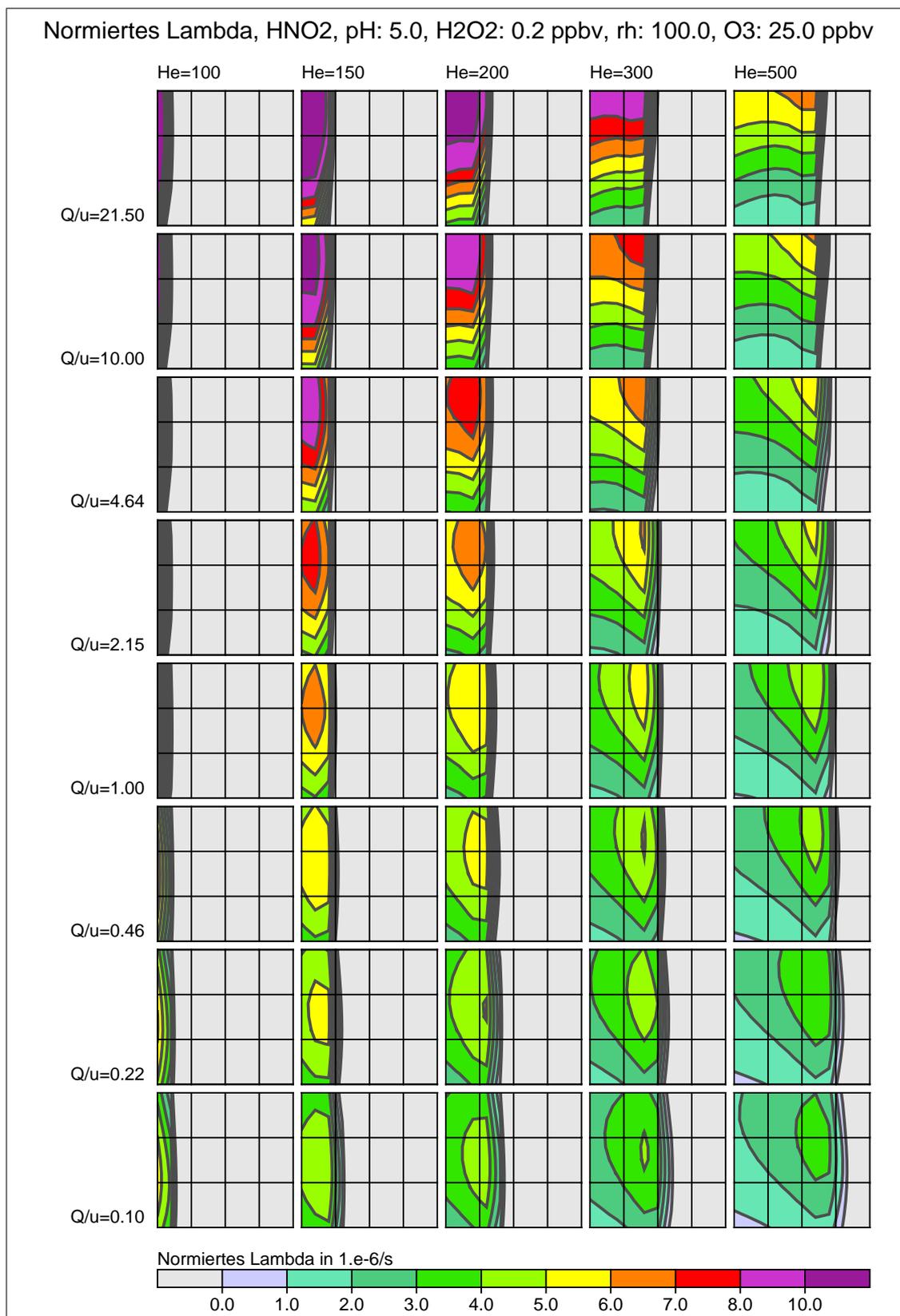


BILD 32: Durch Simulation ermittelter Wert von  $\tilde{\lambda}_{HNO_2}$  in Abhängigkeit von  $\sigma_z$  und  $I$  für die Parameterwerte pH= 5,  $p_{H_2O_2} = 0.2$  ppbv,  $p_{O_3} = 25$  ppbv,  $r_H = 100$ . Die Bedeutung der Achsen ist die gleiche wie in Bild 15.

