

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V.,
Duisburg (IUTA)

Universität Duisburg-Essen, Campus Duis-
burg, Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Maschinenbau, Institut für Energie-
und Umweltverfahrenstechnik, Bereich
Umwelttechnik

Institut für Troposphärenforschung, Leipzig
(IfT)

13871

Name der Forschungsstellen

AiF-Vorhaben-Nr.

08 / 2003 bis 12 / 2005

Bewilligungszeitraum

Abschlussbericht für den Zeitraum: 01.08.2003 bis 31.12.2005

(Forschungsstellen 3 von 3)

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten Forschungsvorhaben

Forschungsthema :

Untersuchungen zur Größen- und Anzahländerung von Partikeln im Kamin und im
Nahbereich gefasster Quellen

Forschungsthema :

Untersuchungen zur Größen- und Anzahländerung von Partikeln im Kamin und im Nahbereich gefasster Quellen

Ort, Datum

Unterschrift des Projektleiters

Ort, Datum

Unterschrift des Projektleiters

Ort, Datum

Unterschrift des Projektleiters

Inhalt

1.1	Abbildungsverzeichnis	IV
1.2	Tabellenverzeichnis	VIII
1	Wissenschaftliche Problemstellung	1
2	Charakterisierung von Partikelemissionen	3
2.1	Allgemeines	3
2.2	Partikelemissionen aus thermischen Prozessen	3
3	Aerosoldynamische Effekte	6
3.1	Grundsätzliches zu aerosoldynamischen Prozessen	6
3.2	Beispiel: System Schwefel - Wasser	6
3.3	Partikelemissionen bei Heizölf Feuerungen	8
3.4	Abgasführung im Kamin	8
3.5	Durchmischung Abgas – Umgebungsluft	9
3.5.1	Abgasfahnencharakteristik.....	9
3.5.2	Mischungsdynamik.....	10
4	Messtechnische Untersuchungen zu Partikelanzahl- und Größenverteilungen	12
4.1	Messungen an ölbefeuerten Heizungsanlage (350 kW)	12
4.1.1	Messobjekt Heizungsanlage	12
4.1.2	Messaufgaben	14
4.1.3	Messdurchführung	16
4.1.4	Messergebnisse	28
4.2	Messungen an einem kohlebefeuereten Heizkraftwerk (200 MW).....	35
4.2.1	Messobjekt.....	35
4.2.2	Messgeräte	36
4.2.3	Ergebnisse	36
5	Literaturrecherchen	38
6	Aerosoldynamische Strömungssimulation der Abgasführung im Kamin....	49
6.1	Modellbildung	49
6.2	Abscheidung innerhalb der Abgasrohrleitungen.....	52
7	Simulation aerosoldynamischer und chemischer Prozesse im Nahbereich der Quelle	53
7.1	Partikelgrößenänderung durch Kondensation - Modellansatz.....	53

7.2	Ölbefeuerte Heizungsanlage des Instituts	56
7.3	Kohlebefeuetes Kraftwerk	59
8	Untersuchung des Einflusses von aerodynamischen und chemischen Prozessen im Nahbereich der Quelle auf die Modifikation der emittierten Partikel	65
8.1	Das Parcel-Modell SPACCIM	65
8.2	Beschreibung der durchgeführten Simulationen	68
8.3	Einmischung und mikrophysikalische Prozesse	75
8.4	Mehrphasenchemische Prozesse	80
9	Fazit und Umsetzung der Forschungsergebnisse	85
10	Literaturverzeichnis	88

1.1 **Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1	Transportprozesse zur Partikelausbreitung	2
Abbildung 2	Temperaturverlauf bei der Abgasverdünnung	11
Abbildung 3	Rauchgaskanal mit Übersicht über die Messstellen	13
Abbildung 4	Abgasrohre der Heizungsanlage, Abgasrohre der Kessel 1 und 2	14
Abbildung 5	Messort Heizungsanlage: Sondenposition im Abgaskanal, Versuchsaufbau	17
Abbildung 6	Aufbau Andersen Mark III-Impaktor	20
Abbildung 7	Messaufbau Impaktor-Probenahme	21
Abbildung 8	Messort Abgasrohr nach Kessel	21
Abbildung 9	Messort an der Kaminmündung	22
Abbildung 10	Versuchsaufbau Probenahme mit dem optischen Partikelmessgerät	26
Abbildung 11	Anstieg der CO-Konzentration während des Anfahrvorgangs der Anlage	29
Abbildung 12	Vergleich der Durchgangssummenkurven, Kesselanlage	30
Abbildung 13	Vergleich der Massenanteile (bezogen auf das jeweilige Partikelgrößenintervall)	30
Abbildung 14	Vergleich der Massenanteile (bezogen auf das jeweilige Partikelgrößenintervall), Messung 1	31

Abbildung 15	Vergleich der Massenanteile (bezogen auf das jeweilige Partikelgrößenintervall), Messung 2	31
Abbildung 16	Anzahlsummenkurven am Kessel- und Kaminaustritt (Mittelwerte)	33
Abbildung 17	Konzentrationen von kondensierbarem Partikelmaterial	34
Abbildung 18	Partikel-Größenverteilung im Abgaskamin, aus den Messergebnissen abgeleitete Mittelwerte als modale Approximation	38
Abbildung 19	Probenahmesystem mit Vorfilter	42
Abbildung 20	Partikelgrößenverteilung unterschiedlicher industrieller Quellen – Durchgangssummen	44
Abbildung 21	Vergleich durchgeführter Messungen mit Partikelgrößenverteilungsmessungen an einer ölgefeuerten Kleinverbrennungsanlage	45
Abbildung 22	Vergleich IUTA-Messungen mit Messungen von Partikelgrößenverteilungen an einem mit Braunkohle gefeuerten Heizeinsatz	47
Abbildung 23	Abgasleitung nach Heizkessel	49
Abbildung 24	Rechengitter der Abgasleitung	50
Abbildung 25	Geschwindigkeitsprofil (m/s) in der horizontalen Schnittebene für $x = 0$	51
Abbildung 26	Geschwindigkeit in der Probenahmeebene längst der senkrechten Achse	51
Abbildung 27	Abscheidegrad η im Heizungsrohr in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser d_p	52
Abbildung 28	Versuchsaufbau	54
Abbildung 29	Sättigung über der Rohrlänge entlang der Mittelachse für verschiedene Sättigungen am Rohreintritt (berechnet)	55
Abbildung 30	Partikeldurchmesser über der Rohrlänge entlang der Mittelachse für verschiedene Sättigungen am Rohreintritt (berechnet)	55
Abbildung 31	Berechnete und von Stratmann experimentell bestimmte Partikeldurchmesser d_p als Funktion der Temperatur des Sättigers	56

Abbildung 32	Partikelkonzentration, Temperatur und Sättigung im Nahbereich der Quelle	57
Abbildung 33	Maximaler Partikeldurchmesser für unterschiedliche relative Luftfeuchten	58
Abbildung 34	Maximaler Partikeldurchmesser für unterschiedliche Ausgangspartikeldurchmesser	58
Abbildung 35	Maximaler Partikeldurchmesser für unterschiedliche Kaminaustrittstemperaturen	59
Abbildung 36	Maximaler Partikeldurchmesser für unterschiedliche Hintergrundbelastungen	59
Abbildung 37	Relative Feuchte im Nahbereich des Kraftwerkkamins	61
Abbildung 38	Sättigung im Nahbereich des Kamins bei 65% rel. Feuchte	62
Abbildung 39	Partikeldurchmesser im Nahbereich des Kamins bei 65% rel. Feuchte	62
Abbildung 40	Sättigung im Nahbereich des Kamins bei 75% rel. Feuchte	63
Abbildung 41	Partikeldurchmesser im Nahbereich des Kamins bei 75% rel. Feuchte	63
Abbildung 42	Sättigung im Abstand von 100 m vom Kamin	64
Abbildung 43	Partikeldurchmesser im Abstand von 100 m vom Kamin	64
Abbildung 44	Darstellung der Trajektorien in der Abgasfahne (Übersättigung) (Achsskalierung: Meter)	71
Abbildung 45	Relative Feuchte entlang der drei Trajektorien bei 65% relativer Umgebungsfeuchte	72
Abbildung 46	Temperaturverlauf entlang der drei Trajektorien bei 65% relativer Umgebungsfeuchte	72
Abbildung 47	Entwicklung des Aerosolspektrums für das Standard-Szenario: Anzahlverteilung und Massenspektrum	78
Abbildung 48	Spektrale Darstellung der Partikelmassen (ohne Wasseranteil) am Ende der Simulation: Unterschiedliche Mischungsfaktoren und verschiedene Trajektorien sowie für das „burst“ Szenario	79
Abbildung 49	Zeitverläufe der über alle Größenklassen aufsummierten Partikelanzahl und der Gasphasenkonzentration von SO ₂	79

Abbildung 50	Darstellung der zeitlichen Entwicklung: Mittlere Tropfenradien für 4 ausgewählte Größenklassen für das Standardszenario sowie die ohne den Wasseranteil über alle Größenklassen aufsummierten Partikelmasse für unterschiedliche Mischungsfaktoren	79
Abbildung 51	Anzahlverteilungen für die drei verschiedenen Trajektorien nach 30 Sekunden Flugzeit und die Anzahl der aktivierten Partikel als Zeitreihe für unterschiedliche Szenarien	80
Abbildung 52	Zeitliche Entwicklungen für die drei verschiedenen Trajektorien: Mittlerer Tropfenradius für eine ausgewählte Größenklasse und die ohne den Wasseranteil über alle Größenklassen aufsummierte Partikelmasse	80
Abbildung 53	Zeitliche Entwicklungen für unterschiedliche Mischungsfaktoren: Mittlerer pH-Wert und die über alle Größenklassen aufsummierte Sulfatmenge	82
Abbildung 54	Zeitliche Entwicklungen für die drei verschiedenen Trajektorien: Mittlerer pH-Wert und die über alle Größenklassen aufsummierte Sulfatmenge	82
Abbildung 55	Zeitliche Entwicklungen für unterschiedliche Partikelzusammensetzungen: Mittlerer pH-Wert und die über alle Größenklassen aufsummierte Partikelmasse ohne Wasseranteil	83
Abbildung 56	Zeitliche Entwicklungen für eine ausgewählte Größenklasse und unterschiedliche Partikelverteilungen: pH-Wert und mittlerer Tropfenradius	83
Abbildung 57	Zeitliche Entwicklungen für unterschiedliche Partikelzusammensetzungen: Mittlerer pH-Wert und die über alle Größenklassen aufsummierte Sulfatmenge	83
Abbildung 58	Zeitliche Entwicklungen für eine ausgewählte Größenklasse und unterschiedliche Partikelzusammensetzungen: pH-Wert und mittlerer Tropfenradius	84

Abbildung 59	Zeitliche Entwicklungen für unterschiedliche Gasphasen- konzentrationen in der Umgebung: Mittlerer pH-Wert und die über alle Größenklassen aufsummierte Partikelmasse ohne Wasseranteil	84
Abbildung 60	Zeitliche Entwicklungen für eine ausgewählte Größenklasse und unterschiedliche Gasphasenkonzentrationen in der Umgebung: pH-Wert und Partikelmasse ohne Wasseranteil	84

1.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Ergebnisse, Gesamtstaub (TSP),	29
Tabelle 2	Partikel- und Schwefelkomponenten - Abgasmessungen (100 MW Kohlefeuerung)	37
Tabelle 3	Emissionskenngrößen bei unterschiedlicher Brennstoffzusammensetzung	40
Tabelle 4	Partikelmassenverteilung für ölbefeuerte Heizkessel	43
Tabelle 5	Verwendete Partikelzusammensetzungen	73
Tabelle 6	Verwendete Größenverteilungen des Partikelspektrums	74
Tabelle 7	Verwendete Gasphasenkonzentrationen	74

1 Wissenschaftliche Problemstellung

Durch in der Abgasleitung einer Emissionsquelle bzw. in Nahbereich von Emissionsquellen einsetzende Abkühlungs- und Verdünnungseffekte sowie dynamische Aerosolprozesse kann die Massen- und Anzahlgrößenverteilung partikelförmiger Emissionen wesentlich beeinflusst werden. In Folge sind, bei geändertem Durchmesser der Partikel und der damit einhergehenden Veränderung der Depositionsgeschwindigkeit, räumliche Verschiebungen der Immissionsmaxima möglich, die ggf. zu genehmigungsrechtlich relevanten Unterschieden in der Bewertung führen. Die Verwendung der tatsächlich vorliegenden Verteilung, anstelle der im Kanal gemessenen, kann das Rechenergebnis für die Immissionsprognose jedoch verändern.

Zu der im Nahbereich von Quellen einsetzenden Durchmischung und Verdünnung und den daraus resultierenden Veränderungen der Massen- und Anzahlgrößenverteilung liegen bislang keine gesicherten Erkenntnisse vor. Um die Transportprozesse beschreiben zu können, sind Kenntnisse der Massen- und/oder Anzahlgrößenverteilung von Partikeln für die einzelnen Abschnitte erforderlich. Die nachfolgende Abbildung 1 stellt die einzelnen Abschnitte des Partikeltransportes in einer Übersicht dar. In geführten Abgaskanälen sowie vor und nach Abgasreinigungseinrichtungen werden Messungen nach standardisierten Verfahren bzw. umfangreiche Messkampagnen durchgeführt. Der atmosphärische Transport lässt sich über weitgehend standardisierte Verfahren der Ausbreitungsrechnung beschreiben. Immissionen werden ebenfalls mittels standardisierter Verfahren gemessen. In Abbildung 1 sind diejenigen Abschnitte gekennzeichnet, zu denen bislang nur eingeschränkt Informationen vorliegen und die im Rahmen des beantragten Projektes bearbeitet werden sollen.

Das Forschungsprojekt verfolgt dabei insbesondere das Ziel, die Größenänderung des emittierten Feinstaubes im Kamin (d. h. zwischen Eintritt in die Abgasleitung und Kaminmündung) und im Nahbereich des Kamins durch aerosoldynamische Prozesse zu beschreiben. Diese „genauer bestimmten“ Werte für Partikelgrößenklassen bilden die Eingangswerte für die anschließenden Ausbreitungsrechnungen, deren Aussagekraft daraus resultierend geprüft werden soll. Die theoretischen Untersuchungen werden dabei durch begleitende Messungen an realen Quellen validiert.

Durch die Beschreibung der Veränderungen der Partikelgrößenverteilung im Kamin und im Nahbereich industrieller Quellen kann überprüft werden, ob zur Bestimmung der Eingabedaten für Ausbreitungsrechnungen die heute durchgeführten Messungen im Rauchgaskanal ausreichen oder ob im Kamin oder unmittelbar nach Austritt in die Atmosphäre erhebliche Umwandlungsprozesse ablaufen, die zu einer signifikanten Veränderung der Partikelgrößenverteilung führen.

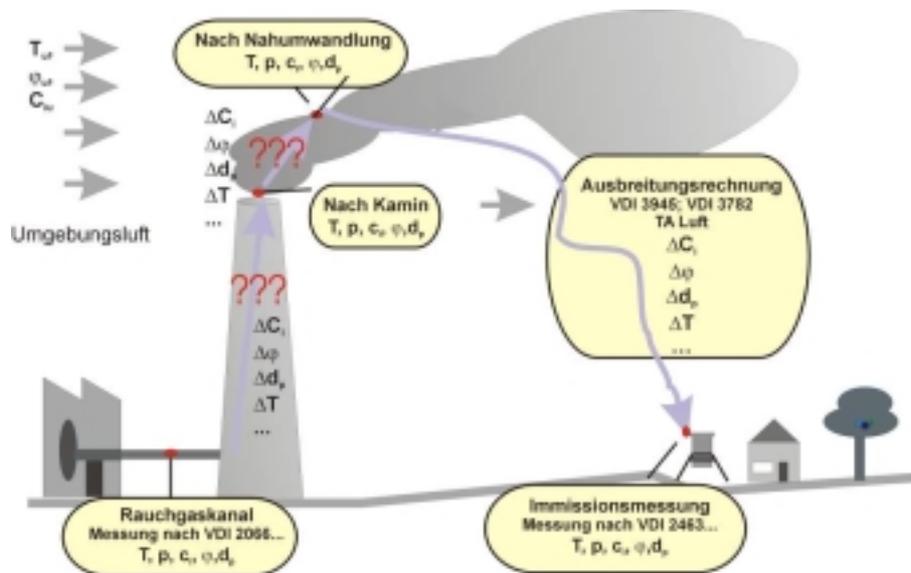


Abbildung 1 Transportprozesse zur Partikelausbreitung

Die Bearbeitung der Forschungsfragestellung erfolgt in folgenden Arbeitsschritten:

- messtechnische Untersuchungen zu Partikelgrößen- und Anzahlverteilungen an gefassten Quellen
- Modellierung der Abgasströmung zur Berechnung der dynamischen Aerosolprozesse im Kamin
- Modellierung der Abgasfahnenaufweitung/Mischungsprozessen mittels geeigneter Modellsysteme
- Vergleich der Ergebnisse aus Messung und Simulation, Charakterisierung / Typisierung der Umwandlungsprozesse; Maßstabsübertragung auf Großanlagen
- Vergleich der Ergebnisse mit Literaturangaben

2 Charakterisierung von Partikelemissionen

2.1 Allgemeines

Partikel sind kleine, dispers in Erscheinung tretende Objekte, die ein definiertes Volumen und eine Grenzfläche besitzen. Es kann sich um Feststoffpartikel, Flüssigkeitströpfchen oder Mischformen handeln (nach VDI RL 3491 Bl.1). Sind Partikel in einer Gasphase dispergiert, bezeichnet man dieses System als Aerosol [Hinds 1998].

Partikelverteilungen können hinsichtlich der Anzahl-, Massen- oder Oberflächenverteilung charakterisiert werden. Werden Größenverteilungen der partikulären Emissionen industrieller Quellen aufgenommen, so zeigen sich typischerweise Verteilungen mit einem bis drei Maxima über mehrere Größenbereiche zwischen 10 nm und 10 µm. Submikrone Partikel bestimmen die Anzahlkonzentration und in einigen Fällen auch die Oberflächenkonzentration. Partikelfraktionen mit Durchmessern oberhalb von 1 µm stellen die Hauptfraktion der Massenverteilung dar.

Charakteristische Unterschiede in der Größenverteilung zeigen sich zwischen den Emissionen „kalter Quellen“ aus zumeist mechanischer Behandlung von Gütern und den Emissionen aus „heißen Quellen“, zumeist thermischen (Verbrennungs-) Prozessen der Energieumwandlung oder metallurgischen Prozessen.

Nachfolgend sind die hinsichtlich der Partikelemissionen besonders relevanten Emissionen aus thermischen Prozessen beschrieben, welche von einer Vielzahl von Quellen und mit z. T. extrem hohen Volumenströmen emittiert werden. Heiße Quellen weisen typischerweise höhere Feinstaubanteile auf als die kalten Quellen (z. B. LfU 2000) und unterliegen aufgrund thermodynamischer Effekte verstärkt einer Veränderung der Partikelgrößenverteilung über den Transportweg durch z. B. Kondensation.

2.2 Partikelemissionen aus thermischen Prozessen

Zur Erzeugung nutzbarer thermischer oder elektrischer Energie durch Verbrennung fossiler Energieträger erfolgt eine oxidative Umsetzung von festen oder flüssigen Ausgangsprodukten mit Luftsauerstoff zu i. d. R. gasförmigen Verbrennungsprodukten. In Abhängigkeit von der Güte der Verbrennung werden in geringem Umfang unverbrannte Brennstoffteile mitgerissen beziehungsweise stammen Partikel im Abgas aus der angesaugten, nicht partikelfreien Verbrennungsluft.

Vier Gruppen von gasförmigen Verbrennungsprodukten können als Vorläufersubstanzen für die Partikelentstehung fungieren:

- anorganische Partikel, entstanden bei Hochtemperaturbedingungen
- Ruß, entstanden bei Hochtemperaturprozessen
- Schwefelsäure, entstanden unter den Bedingungen im Abgaskanal
- Kondensierbare Organische Partikel, entstanden unter den Bedingungen im Abgaskanal.

Die genannten Partikelklassen sind der Gruppe der *Primärpartikel* zuzuordnen, da sie als Partikel von der betrachteten Quelle bzw. vom Prozess freigesetzt werden. In der Literatur werden auch Partikel, die unmittelbar nach Freisetzung entstehen, als Primärpartikel bezeichnet [Corio 2000]. Primärpartikel können als Kondensationskeime fungieren und somit in der Größe stark anwachsen.

Sekundärpartikel entstehen nach dem eigentlichen Prozess durch chemische bzw. thermodynamische Prozesse (Kondensation, Reaktion etc.) im Verlaufe des Transportes in den Abgasleitungen und innerhalb der Atmosphäre. Beispiele sind die Oxidationskette Schwefel-Schwefeldioxid-Schwefeltrioxid und die Umwandlung in schweflige Säure und Schwefelsäuretröpfchen sowie Sulfate [Buckley 2004].

Bei Verbrennungsprozessen freigesetzte Partikel setzen sich nach gängiger Vorstellung aus einem festen Kern, bestehend aus unverbranntem Kohlenstoff oder Aschen, und einer Adsorbatschicht aus organischen und anorganischen Verbindungen zusammen [Schmatloch o.D.]. Die Temperatur und Zusammensetzung der Gasphase beeinflusst stark die Zusammensetzung der Adsorbatschicht [Struschka 2003a und VDI 3491 Bl. 1 (1980)] und ebenfalls die Größenverteilung der emittierten Partikel.

Nach Damle (1982) ist die Bildung von Partikeln abhängig von der Kohlezusammensetzung; diese ist wiederum variabel von der Lagerstätte abhängig. Verbrennungstemperaturen können bis zu 2000 °C betragen. Während der Partikel aufheizung erfolgen das Aufbrechen in Fragmente aufgrund thermischer Spannungen und der Gasaustritt als Produkte der Pyrolyse oder aufgrund Verdampfung. Aschebestandteile können verflüssigt werden, was zum Aufquellen des Kohlepartikels führen kann. Die kontinuierliche Wanderung der Reaktionsfront (Oxidation mit Luftsauerstoff) in das Kohlepartikel kann nach Modellvorstellungen zu einer hohlen kugelförmigen, zurückbleibenden Ascheschicht (Cenosphere) führen. In unmittelbarer Nähe der Partikeloberfläche herrschen reduzierende Bedingungen vor (Sauerstoffmangel

wegen Reaktionen), daher werden ggf. chemisch reduzierte Verbindungen/Elemente freigesetzt; weiter entfernt in der Bulkphase herrschen oxidierende Bedingungen, welche z. B. die Oxidbildung ermöglichen. Hier ist die homogene Nukleation oder die Kondensation gasförmiger Komponenten auf bereits vorhandenen Oberflächen möglich. In diesen Zonen wird daher eine Anreicherung von leichtflüchtigen Komponenten angenommen, insbesondere an feinen Partikeln aufgrund des großen Angebotes an Oberfläche zur Kondensation.

Exemplarisch sollen von Damle (1982) angeführte Ergebnisse wiedergegeben werden. Gemessen wurden für eine Kohlefeuerung Partikel mit Durchmessern größtenteils oberhalb 1 µm, als breite Verteilung zwischen 3 und 5 µm. 5% der Partikel besitzen Cenosphere-Charakter; ca. 2 % sind im Durchmesser kleiner 1 µm. Gemäß der Modellvorstellungen wird eine Anreicherung leichtflüchtiger Komponenten in der Klasse < 1 µm, hier unabhängig von der Partikelgröße, angenommen. Ergebnisse von Feldmessungen haben dies nicht bestätigt; daher wird angenommen, dass die leichtflüchtigen Bestandteile erst in der Oxidationszone kondensieren. Eine homogene Nukleation ist in der Theorie der Partikelbildung nicht als der primäre Mechanismus aufgefasst. Vielmehr setzen nahezu alle Modelle voraus, dass submikrone Partikel aus externer Quelle als Kondensationskeime vorliegen; Mineralbestandteile als nichtkoagulierte submikrone Partikel vorliegen, geschmolzene Aschefractionen als submikrone Partikel freigesetzt werden und aufgrund der reduzierenden Bedingungen an den Kohlepartikeln neue volatile Fraktionen entstehen.

Partikel lassen sich hinsichtlich ihrer thermodynamischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Probenahmetechnik in filterbare und kondensierbare Partikel unterscheiden. Filterbare Partikel scheiden sich als Feststoffpartikel oder Flüssigkeitströpfchen auf Planfiltern oder gestopften Filterhülsen ab. Als *kondensierbar* werden diejenigen Partikel bezeichnet, die unter den an der Partikelsammelstelle im Kamin vorherrschenden Bedingungen (Temperatur, Feuchte, Druck) gasförmig vorliegen (CPM, Condensable Particulate Matter; US-EPA Method 202), aber durch z. B. Abkühlung auskondensieren können. Diese können nicht mit Partikelfiltern abgetrennt werden. Kondensierbare Partikel setzen sich zu 95 % aus anorganischen Komponenten zusammen, 5 % sind der organischen Fraktion zuzuordnen. Die anorganische Fraktion besteht zum größten Teil aus Sulfaten [Corio 2000].

3 Aerosoldynamische Effekte

3.1 Grundsätzliches zu aerosoldynamischen Prozessen

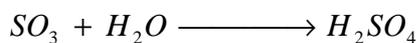
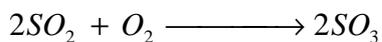
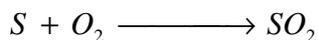
Bei Abkühlung der Gase aus Verbrennungsprozessen sowie ihrer Verdünnung ändern sich die thermodynamischen Bedingungen im Gas. Es kann zur Kondensation von Gasen auf Partikeloberflächen aufgrund der Taupunktsüberschreitung kommen, Partikel können durch Koagulation anwachsen oder aufgrund von Evaporation an Durchmesser verlieren.

Wesentliche Fraktionen, die einer thermodynamischen Transformation unterliegen, sind Wasserdampf, Schwefel und Schwefelverbindungen. Kleine Partikel können sehr heterogen zusammengesetzt sein.

3.2 Beispiel: System Schwefel - Wasser

Nachfolgend wird das wichtige System Schwefel-Wasser beschrieben.

Im Brennstoff enthaltener Schwefel reagiert im Verbrennungsraum mit Luftsauerstoff zu SO_2 und zum Teil weiter zu SO_3 . Folgende Oxidationsreaktionen finden dabei statt:



Durch Hydratation mit dem im Abgas vorhandenen Wasser können aus den erzeugten Gasen jeweils die korrespondierenden Säuren entstehen (für SO_2 schweflige Säure H_2SO_3 bzw. für SO_3 Schwefelsäure H_2SO_4). Bei ca. 600 °C bildet sich aus SO_2 und dem vorhandenen Wasserdampf Schwefelsäure [Struschka 2003a]. Entsprechend ihres Dampfdrucks liegt die Schwefelsäure nicht in kondensierter Form, sondern gasförmig vor [Corio 2000]. Durch Nukleation von Schwefelsäure gemeinsam mit Wasserdampf kann ein Molekülcluster von einigen nm Durchmesser entstehen, welches ab einer kritischen Größe durch weiteres Aufkondensieren im Durchmesser anwachsen kann.

Einflussfaktoren auf die SO_3 -Bildung sind der Schwefelgehalt des Brennstoffs, die Temperatur, die Sauerstoffverteilung im Brennraum/ in der Flamme und die Verweilzeit im jeweiligen Temperatur- und O_2 -Bereich. Die SO_3 -Bildung wird weiterhin durch den Alkaliengehalt der im Abgas enthaltenen Flugasche beeinflusst [Corio 2000]. Typische SO_3 -Bildungsraten (Anteil SO_3 aus dem gesamt gebildeten SO_2) betragen

etwa 1 % bis 5 %. Nach Lammel (1991) bestimmt der Partialdruck des SO_2 und des Oxidationspartners die Anzahl der durch gas-to-particle-Konversion erzeugten Partikel. Als Ursache eines weiteren Anstiegs der Partikeldurchmesser sind primär Kondensationseffekte angeführt. Koagulation hat in diesem Zusammenhang nur eine untergeordnete Bedeutung [Lammel 1991].

Partikuläres SO_4 kann auch durch Reaktion mit Ammoniak (NH_3) entstehen, welches in SCR-Anlagen zur Abgasreinigung eingesetzt wird [Corio 2000]. Die Partikel enthalten SO_4^{2-} , NH_4^+ und H^+ -Ionen. Bei Anwesenheit von Ammoniak NH_3 und Schwefeldioxid SO_2 tritt eine rasche Oxidation zu SO_4^{2-} -Verbindungen des Ammoniaks ($[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ oder NH_4HSO_4) auf. Diese Oxidation ist stark abhängig von der Anwesenheit von Katalysatoren und dem pH-Wert. Eine direkte Gasphasenreaktion ist aufgrund der ungünstigen Reaktionskinetik nicht wahrscheinlich, die nicht katalytische Gasphasenreaktion trägt erst ab ca. 900 °C wesentlich zur SO_3 -Bildung bei.

Sind katalytisch wirksame Bestandteile, z. B. Metalle, vorhanden, so tritt eine signifikante SO_3 -Bildungsrate bereits bei 400 °C auf. Bei einer Schwerölfeuerung ließ sich ca. 80 % des nachgewiesenen SO_3 auf die katalytische Bildung zurückführen [Struschka 2003a].

Die Bildung von H_2SO_4 aus SO_3 und Wasserdampf ist stark temperaturabhängig und setzt ab ca. 600 °C ein; bei ca. 200 °C ist dieser Vorgang nahezu abgeschlossen. In diesem Zustand liegen H_2O und Schwefelsäure als kondensierbare Substanzen vor. Aufgrund ihrer sehr niedrigen Partialdrücke sind weitere Abgaskomponenten nicht zu berücksichtigen (SO_2 , CO_2). Der Säuretaupunkt wird durch den Partialdruck der Schwefelsäure (und die korrespondierenden Sättigungstemperatur) bestimmt und liegt für das Zweistoffsystem wesentlich höher als der für reinen Wasserdampf. Damit kondensiert bei Abkühlung erst H_2SO_4 aus dem Gas aus und bildet säurereiches Kondensat, welches bei weiterer Abkühlung durch die einsetzende Wasserdampfkondensation verdünnt wird. Bis zu Säuregehalten von 40 % nimmt aufgrund der steigenden Dissoziation der Säure die Aggressivität der Säure zu. Bei der Verbrennung von Heizöl EL (S-Gehalt < 0,16 Massen-%) sind typische Werte für Taupunkte: $T_{\text{Säure}} = 110 \text{ °C}$; $T_{\text{Wasserdampf}} = 50 \text{ °C}$.

In den in der Literatur dokumentierten Untersuchungen an ölbefeuerten Anlagen wird SO_3 nicht bzw. nur in geringen Konzentrationen nachgewiesen. Diese niedrigen Gehalte sind auch typisch für kohlebefeuerte Anlagen mit hohem Alkalienanteil in der

Flugasche. Ohne die Vorläufersubstanz SO_3 kann kein H_2SO_4 bzw. SO_4^{2-} im Abgas gebildet werden.

3.3 Partikelemissionen bei Heizölf Feuerungen

Da der Ausbrand bei Heizölf Feuerungen als sehr gut zu bezeichnen ist, enthält das Abgas in erster Linie Ruß und nur geringe Mengen an flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen (VOC). Im Schornstein bzw. im Nahbereich des Schornsteins sind durch Kondensation erzeugte VOC-Partikel daher nicht zu erwarten. Durch Kondensation von H_2SO_4 entstehende Partikel sind möglich. Deren Menge lässt sich durch Messung der H_2SO_4 -Konzentration abschätzen. Hinsichtlich der Größenverteilung dieser Partikel liegen Literaturangaben zu Messungen im Umfeld von Emissionsquellen vor [Corio 2000]. In Messungen ermittelte Gehalte betragen für SO_2 360 – 740 mg/m^3 und für SO_3 0,6 – 25,1 mg/m^3 . Damit liegen SO_3 -Bildungsraten von ca. 0,1 – 5 % vor.

3.4 Abgasführung im Kamin

Bei der Führung des Abgases zwischen Verbrennung und Kaminaustritt erfolgt nur eingeschränkt eine Zustandsänderung des Abgases. Da meist mit Saugzuganlagen gearbeitet wird, wird die Ansaugung von Umgebungsluft in das System aus Kostengründen vermieden. Hohe Wärmeverluste sind von Seiten der Anlagentechnik ungünstig, soweit Taupunktunterschreitungen für Gaskomponenten möglich sind. Dies ist bei Verbrennungsprozessen nahezu immer der Fall, da Wasserdampf und Sulfatkomponenten enthalten sind.

Eine geringfügige Abkühlung des Abgases über den Abgasweg tritt aufgrund eingeschränkter Wärmeisolation der Abgaswege auf, in der Praxis der Anlagenführung jedoch nicht unterhalb des Wasser- und Schwefelsäuretaupunktes.

Bei den untersuchten Anlagen lagen die Temperaturen oberhalb 130 °C bei Wassertaupunkten von max. 50 °C und Schwefelsäuretaupunkten von ca. 100 °C.

Von Ehrlich et al. (2000) ist der Einfluss der Abgasabkühlung bei brikettgefeuerten Hausbrandanlagen (6 kW) beim Einsatz unterschiedlicher Brikettarten untersucht worden. Dabei konnte eine Veränderung der Partikelgrößenverteilung durch Gasabkühlung und –verdünnung nachgewiesen werden (Sachsen-Anhalt 2001). Nach

Durchlaufen einer 26,5 m langen Abkühlstrecke wurde das ursprünglich ca. 270 °C heiße Abgas auf ca. 60°C abgekühlt; dabei zeigte sich eine Abnahme der PM1-Fraktion bei Zunahme der PM10-Fraktion.

3.5 Durchmischung Abgas – Umgebungsluft

3.5.1 Abgasfahnencharakteristik

Nach der Freisetzung des Abgases erfolgt die Durchmischung mit der meist kühleren Umgebungsluft. Für jeden Punkt der Fahne lässt sich die vorherrschende Konzentration der Species i über einen Mischungsansatz (Durchmischungsfaktor (f)) definieren:

$$c_i = f c_{i,F} + (1 - f) c_{i,B}$$

mit

c_i Konzentration des inertten Stoffs

f Anteil an der ursprünglichen Konzentration in der Rauchfahne

$c_{i,F}$ ursprüngliche Konzentration des Abgases am Freisetzungspunkt

$c_{i,B}$ ursprüngliche Hintergrundkonzentration

Nach Kerminen (1995) lassen sich verschiedene Bereiche der (durchmischten) Fahne mit spezifischen Eigenschaften hinsichtlich der Konzentrationen einer emittierten Spezies unterscheiden. Die in diesem Zusammenhang verwendeten Definitionen der Autoren sind für „*hintergrundähnliche*“ Werte kleiner oder gleich der zweifachen Hintergrundkonzentration $c_i \leq 2 c_{i,B}$ und für „*quellähnliche*“ Werte zwischen der zweifachen Hintergrundbelastung und der Konzentration am Freisetzungspunkt $c_i > 2 c_{i,B}$.

Die Lage der Grenzen zwischen den Zonen ist über die Durchmischung (f) vorgegeben, welche wiederum durch die Fahnengröße und Geschwindigkeiten der Strömungen beeinflusst wird. Die Konzentration ändert sich mit der relativen Lage des Paketes zur Fahnenachse, sowohl in Strömungsrichtung als auch senkrecht dazu. Mit zunehmender Quellentfernung nimmt die vertikale Durchmischung zu, die Konzentration ist eher umgebungsähnlich. In Quellnähe weichen Konzentration der Spezies i und Abgastemperatur deutlich von den Umgebungsbedingungen ab.

Bei Kerminen (1995) ist ein kritischer Verdünnungsfaktor definiert, der dem Verhältnis von Umgebungs- zu Fahnenkonzentration entspricht und ein Maß für die erforderliche Verdünnung des Abgases auf Umgebungsbedingungen darstellt:

$$f_{crit} = c_{i,B} / c_{i,F}$$

Typische Werte für SO₂, NO_x und Partikel sind $f_{crit} = 10^{-3}$ bis $f_{crit} = 10^{-6}$ [Kerminen 1995].

3.5.2 Mischungsdynamik

Das Abgas ist im Nahbereich der Kaminmündung primär beeinflusst durch den thermischen Auftrieb. Mit zunehmendem Abstand von der Kaminmündung und kälterem Abgas nimmt der Einfluss des thermischen Auftriebs ab und damit die Beeinflussung durch die atmosphärische Turbulenz zu.

In Analogie zum Mischungsansatz für Konzentrationen kann in erster Näherung ein analoger Ansatz zur Bestimmung der Mischungstemperatur verwendet werden:

$$T_i = fT_{i,F} + (1-f)T_{i,B}$$

Bei einer Abgastemperatur von 160 °C und einer Umgebungstemperatur von 15 °C ergibt sich bei einem Verdünnungsverhältnis von 0,1 (10-fache Verdünnung) eine Mischungstemperatur von ca. 30 °C und damit ein Temperaturunterschied zwischen (aktueller) Fahrentemperatur und Umgebung von ca. 15 °C. Nachfolgende Abbildung 2 stellt die Verdünnung der Abgasfahne als Funktion der Verdünnungsrate dar.

Eine allgemeingültige Angabe einer Zeitskala an der Abszisse in Abbildung 2 ist nicht möglich, da verschiedene Einflussfaktoren die Ausbreitung der Fahne, die Mischungsanteile und die der Umgebungsluft zugewandten Oberflächenanteile bestimmen:

- Windgeschwindigkeit (Fahnerscherung in x-Richtung, Oberflächen / Volumenverhältnis)
- Lufttemperatur (Temperaturgefälle, Luftdichte, Wärmeübergang)
- atmosphärische Stabilität (Turbulenzmaß)
- Luftfeuchte
- Mischungsschichthöhe (Mischungsbereich der Abgasfahne)

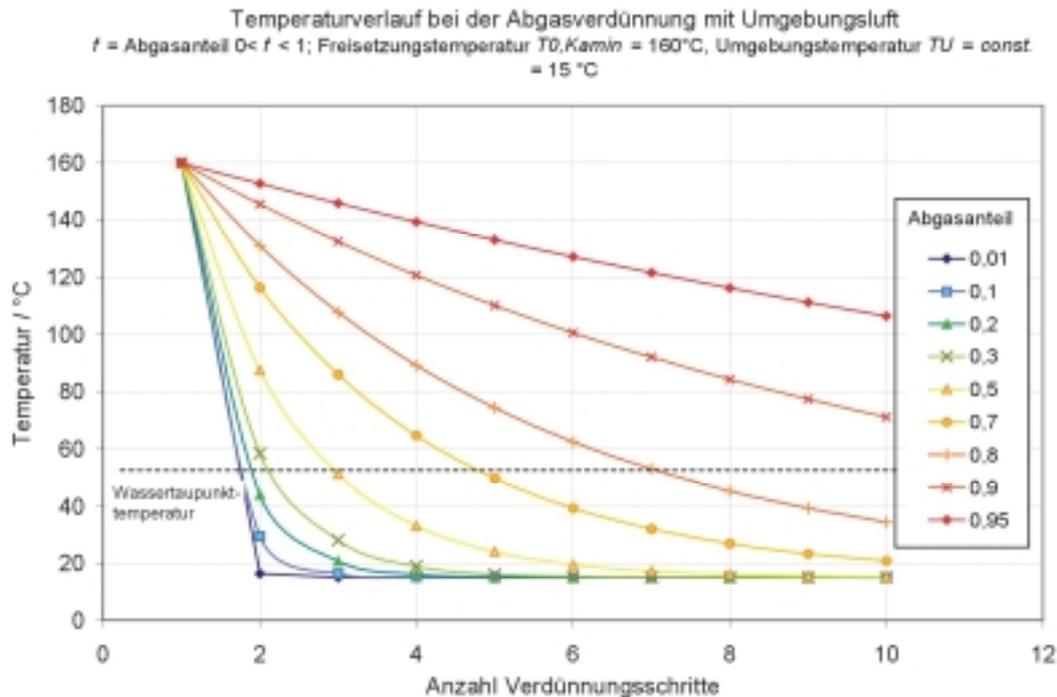


Abbildung 2 Temperaturverlauf bei der Abgasverdünnung

Bei der Vermischung von feuchtem Abgas und Umgebungsluft kühlt das Abgas rasch ab. Damit steigen die relative Feuchte und die Übersättigung stark an. Sind Primärpartikel vorhanden, und das ist fast ausschließlich der Fall, so tritt die Wasserdampfkondensation oberhalb 100 % relativer Feuchte auf den vorhandenen Primärpartikeln ein; die Abgasfahne wird dann sichtbar. Typische Partikelkonzentrationen der Atmosphäre betragen ca. 10^9 Partikel/Kubikmeter [Spurny 1985]. Dabei handelt es sich überwiegend um submikrone Partikel, die als Kondensationskeime dienen.

Nach Kerminen (1995) lassen sich in Abhängigkeit vom thermodynamischen Zustand folgende fünf Bereiche der Abgas-Fahne unterscheiden:

- initial stage
- gaussian stage
- droplet stage
- high relative humidity stage
- dry stage

Die *initial stage* ist ein relativ kleiner Bereich der Abgasfahne direkt an der Emissionsquelle, welche aufgrund des thermischen Auftriebs dispergiert wird. Die Konzentrationen der Spurenstoffe entsprechen in etwa dem Freisetzungszustand.

Im anschließenden, als *gaussian stage* bezeichneten Bereich liegt das Abgas bereits bei Temperaturen unterhalb des Taupunktes vor, so dass die betreffenden Komponenten als Tröpfchen auskondensiert vorliegen. Die Durchmischung erfolgt hier aufgrund der atmosphärischen Turbulenz. Liegt die relative Feuchte oberhalb 100 % wird der Zustand als *droplet stage* bezeichnet. Bei relativen Feuchten zwischen $100\% \geq rh > 80\%$ liegt der *high relative humidity stage* vor. Ein Zustand unterhalb 80 % rel. Luftfeuchte wird als *dry stage* bezeichnet. Unterhalb dieser Konzentrationen sind Gasphasenreaktionen sowie Spurengas-Kondensation nicht durch Wasserdampfgehalte beeinflusst.

4 Messtechnische Untersuchungen zu Partikelanzahl- und Größenverteilungen

Es wurden messtechnische Untersuchungen an zwei unterschiedlichen Anlagen durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war es, parallel an mehreren Stellen im Abgaskanal Messdaten der Partikelanzahl- und Größenverteilung zu erfassen und auszuwerten.

4.1 Messungen an ölbefeuerteter Heizungsanlage (350 kW)

4.1.1 Messobjekt Heizungsanlage

Aufgrund der guten Zugänglichkeit und der Möglichkeit, gezielt Anlagenlastzustände einzustellen, wurde die ölbefeuerte Heizungsanlage des IUTA als Messobjekt ausgewählt. Hierbei handelt es sich um eine mit einem Multibrenner ausgestattete zwei-strängige Heizkesselanlage des Typs Buderus Logano GE515, welche sich sowohl mit Erdgas als auch mit Öl befeuern lässt. Diese zweistufigen Kesselanlagen mit jeweils 350 kW Wärmeleistung dienen der Versorgung des Institutsgebäudes und der beiden Technikumshallen. Brennkammer und Wärmetauscher der Heizanlage sind aus Guss-eisen gefertigt. Die erforderliche Verbrennungsluft wird direkt am Brenner aus dem Heizungsraum angesaugt. Der Kesseleinsatz erfolgt in der Praxis häufig im Intervallbetrieb, d. h. ca. 10-minütigem Brennerbetrieb schließt sich eine ca. 15-minütige Stillstandszeit an, in der der Kessel auf die Brenner-Anspringtemperatur

abkühlt. Eine Beprobung des Abgasstroms während dieser Intervallbetriebsweise ist nicht ratsam, da die Strömungsbedingungen in den An- und Abfahrzeiten eine isokinetische Probennahme erschweren: Die Sonden kühlen in der Stillstandszeit ab und es besteht die Möglichkeit der Wasserdampfkondensation. Darüber hinaus treten unmittelbar nach den Startphasen erhöhte Partikelkonzentrationen auch bei noch nicht abgekühltem Brenner auf. Partikelmessungen wurden daher bei kontinuierlicher Betriebsweise durchgeführt. Der Rauchgaskanal mit einem Durchmesser von 250 mm ist aus verzinktem Blech gefertigt, im Außenbereich ist eine Wärmedämmung vorhanden. Die Gesamtlänge des Abgasrohres beträgt ca. 20 m. Als Messorte wurden der Kesselaustrittsbereich im Heizungskeller sowie der Kaminaustritt auf dem Hallendach gewählt. In der nachfolgenden Abbildung 3 ist der Rauchgaskanal der verwendeten Anlage mit den verwendeten Messstellen abgebildet. Abbildung 4 zeigt die Anordnung der Kessel und die Lage der Abgaskanäle im Heizungskeller des IUTA. Die Messpunkte für alle Messungen befanden sich jeweils in der Kanalmitte.

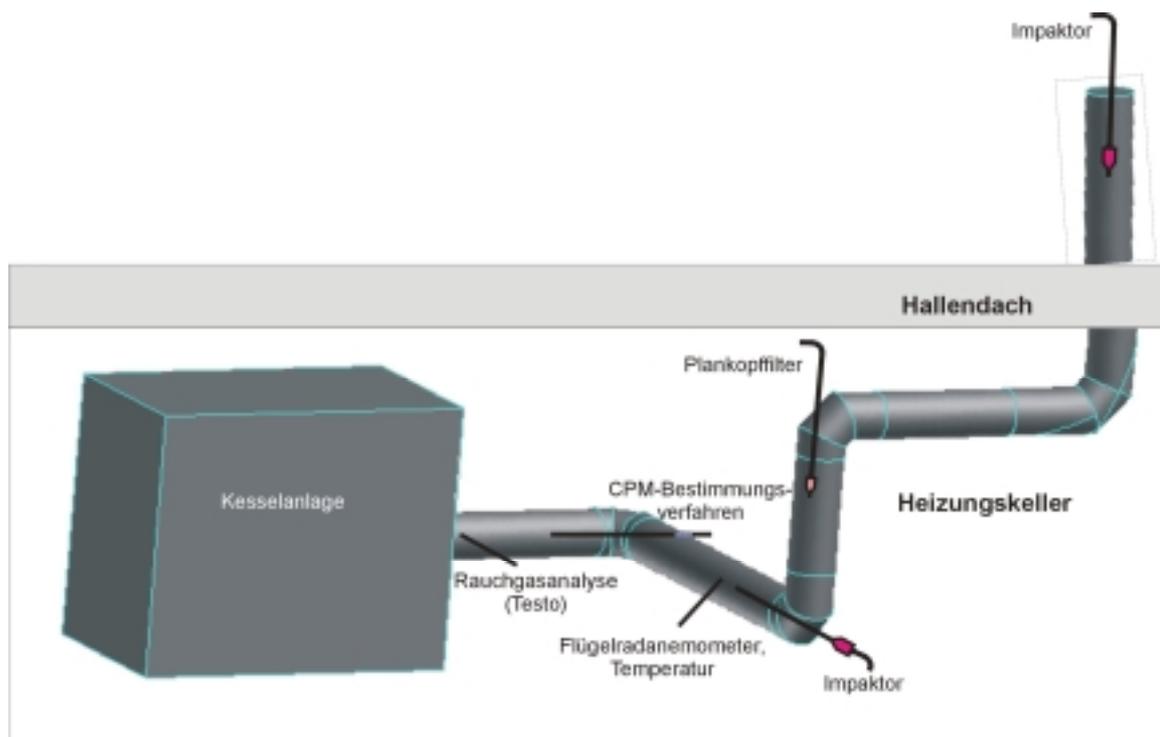


Abbildung 3 Rauchgaskanal mit Übersicht über die Messstellen



Abbildung 4 Abgasrohre der Heizungsanlage, Abgasrohre der Kessel 1 und 2

4.1.2 Messaufgaben

An der beschriebenen Heizungsanlage wurden Partikelgrößenverteilungen und Abgasparameter erfasst. Diese Untersuchungen erfolgten sowohl gas- als auch ölbeheizt und liefern Angaben zum Gesamtstaubgehalt (TSP) und zur Größenverteilung der Partikel unmittelbar nach der Kesseleinheit.

Aufgrund der relativ guten Zugänglichkeit und der günstigen Bedingungen zur Einrichtung einer Partikelmessstelle wurden Messungen überwiegend an dem bei konstanter Wärmelast betriebenen Kessel Nr. 2 durchgeführt.

Zur Erfassung der im Abgas enthaltenen Partikelkonzentrationen werden in einem isokinetisch abgesaugten Teilvolumenstrom des untersuchenden Gasstroms enthaltene Partikel auf einem Filtermedium abgeschieden und mittels Wägung die abgeschiedene Partikelmasse ermittelt. Die Partikelkonzentration berechnet sich aus dem Verhältnis von Partikelmasse zu abgesaugtem Volumenstrom.

Die Probenahme für Gesamtstaub erfolgt in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2066 Blatt 7, Manuelle Staubmessung in strömenden Gasen - Gravimetrische Bestimmung geringer Staubgehalte, Planfilterkopfgeräte [VDI 2066 B7].

Zur fraktionierten Staubprobenahme erfolgt die Abscheidung auf den Stufen eines Kaskadenimpaktors bzw. die Erfassung der Partikel mit einem optischen Partikelzähler. Das Messprogramm umfasst folgende Messungen:

- Bestimmung des Gesamtstaubgehaltes, Öl- und Gasfeuerung (Planfilterkopfgerät)
- Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mittels Stufenimpaktor (Andersen Mark III)
- Bestimmung der Partikelgrößenverteilung, Partikel < 1 µm mittels hochauflösender optischer Partikelzähler und –größenanalytoren (PCS 2000, Palas GmbH, Karlsruhe)
- Messung der chem. Zusammensetzung der Gasphase (Schwefelverbindungen, CO, O₂, CO₂, Stickoxide, Wassergehalt), naßchemisch oder mittels Gasanalysator (Fa. Testo)
- Druckverhältnisse im Abgas
- Abgastemperaturen

4.1.3 Messdurchführung

4.1.3.1 Allgemeine Ausführungen zur Probenahme

Der Umfang der zur Gasprobenahme erforderlichen Geräte ist je nach verwendetem Messgerät unterschiedlich. Grundsätzlich handelt es sich immer um eine isokinetische Probenahme, welche über den Einsatz einer Düse mit für den jeweiligen Absaugvolumenstrom geeignetem Durchmesser sichergestellt wird. Der Absaugvolumenstrom richtet sich nach dem jeweiligen Messgerät bzw. dem Messbereich.

Der Kanalquerschnitt, in dessen Mitte der Sondeneinlass im Abgasrohr entgegen der Strömung positioniert ist, sollte ausreichend weit von Krümmern oder Einbauten entfernt sein, um dort ungestörte Strömungsverhältnisse zu gewährleisten.

Abbildung 5 stellt exemplarisch den Versuchsaufbau der isokinetischen Staubprobenahme dar. Die jeweilig vorgeheizte Sonde wird durch ein mit einer Bohrung versehenes Abdeckblech im Bereich des zweiten Krümmers in den Gasstrom eingebracht und bis zur Messstelle (zur Lage vgl. Abbildung 3) geschoben. Mittels einer Pumpe wird der Probengasstrom durch das Probennahmesystem gesaugt.

Das Probenahmesystem umfasst in Strömungsrichtung folgende Apparaturen, vgl. Abbildung 5:

- Sonde, ggf. Lanze
- Planfilterkopfgerät mit Quarzfaserfiltersubstrat (bei Planfilterkopf- oder Impaktormessungen)
- Lanze
- Kühler (Kühlwasser, 4 °C) / Kondensatabscheider
- Trockenturm (Silika-Gel, eingewogen) zur Kondensatabscheidung
- Volumenstromzähler (Schwebekörperdurchflussmesser)
- Gasmengenzähler (Balgengaszähler mit T/p-Anzeige) mit Bypass-Volumenstromregelung
- Absauggerät (Pumpe)

Beim Betrieb des optischen Partikelzählers notwendige Änderungen im Aufbau des Probenahmezuges werden an entsprechender Stelle dargestellt.

Während der Messung werden die Betriebsparameter Druck und Temperatur aufgezeichnet sowie die Gaskomponenten O₂, SO₂, CO und Stickoxide gemessen. Vor und nach der eigentlichen Partikelmessung ist durch Strömungs- oder Druckmessungen

der Volumenstrom des Abgases zu bestimmen und für die Auswertung der Mittelwerte heranzuziehen. Die Abgasfeuchte berechnet sich aus den im Kühler und Trockenturm abgeschiedenen Wassermengen und dem Abgas-Volumenstrom.



Abbildung 5 Messort Heizungsanlage: Sondenposition im Abgaskanal, Versuchaufbau

4.1.3.2 Messungen mit dem Planfilterkopf

Die entsprechend den Messbedingungen ausgewählte, auf die Lanze aufgeschraubte Sonde ist bis zum Einbringen in das Abgasrohr mit Aluminiumfolie verschlossen, um das Eindringen von Partikeln zu verhindern. Der Leckagestrom der Probenahmeeinrichtung ist auf unter 2 % des entnommenen Volumenstroms zu begrenzen.

Beim Einbringen der Sonde in die Rohrmitte wird sichergestellt, dass kein Staub von den Wandungen des Abgasrohres in die Sonde gelangen kann. Die Sonde sollte direkt entgegen der Strömungsrichtung ausgerichtet sein.

Nach Beendigung der Messung wird die Pumpe ausgeschaltet und das aus der Sonde entnommenen Filtersubstrat bis zur Konditionierung in einer Petrischale aufbewahrt.

Die Messfilterkonditionierung erfolgt vor und nach der Messung, um eine Beeinflussung der Messwerte durch Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Dazu sind die Filter jeweils im Trockenschrank für 2 h bei 120 °C auszuheizen, anschließend 2 h im Exsikkator zu äquilibrieren und auf einer Analysewaage einzuwiegen bzw. rückzuwiegen. Zur Kontrolle der gesamten Wägeprozedur wird ein nicht beladener Filter mitgeführt (Nullprobe).

Die rückgewogene Staubmenge, bezogen auf die abgesaugte Gasmenge und den Gaszustand, gibt entsprechend die Staubkonzentration unter Norm- oder Betriebsbedingungen feucht oder trocken in mg/m^3 Abgas an.

4.1.3.3 Messungen mit dem Kaskadenimpaktor

Aufbau, Funktion

Die Partikelgrößenverteilung der im Abgasstrom enthaltenen Partikel kann mit einem Kaskadenimpaktor nach dem Strömungstrennverfahren ermittelt werden. Der isokinetisch abgesaugte Gasstrom wird in mehreren Stufen beschleunigt und unmittelbar nach der jeweiligen Beschleunigung definiert umgelenkt. Aufgrund von Trägheitseffekten scheiden sich durch Impaktion von Stufe zu Stufe kleinere Partikel auf Filtermaterialien ab. Ein Schlussfilter (Backup) hält die nach der letzten Impaktionsstufe im Abgas verbliebene Staubfraktion zurück. Mittels Wägung wird für jede Stufe die abgeschiedene Partikelmasse ermittelt. Das Verhältnis von Partikelmasse zu abgesaugtem Volumenstrom gibt die jeweilige Partikelkonzentration an. Die Anteile der jeweiligen Teilfraktion zur insgesamt auf den Impaktorstufen abgeschiedenen Partikelmasse

geben, bezogen auf einen aerodynamischen Durchmesser, die Partikelgrößenverteilung an.

Die kommerziell verfügbaren Impaktoren sind in unterschiedliche Bauformen mit 2 bis zu 13 Impaktionstufen erhältlich. Aufgrund der konstruktiven Auslegung der Geräte sind die Messergebnisse der einzelnen Geräte nicht direkt miteinander vergleichbar.

Neben zwei achtstufigen Andersen Mark III-Impaktoren standen ein zweistufiger PM10/PM2,5-Impaktor (GMU-Johnas, Fa. Paul Gothe GmbH; VDI-Richtlinie 2066 Blatt 10) zur Verfügung. Für die zeitgleichen Messungen im Abgasrohr nach Kessel und an der Kaminmündung werden daher zwei Impaktoren des Typs Andersen Mark III verwendet.

Der Andersen Mark III Impaktor besitzt kombinierte Düsen- und Prallplatten. Abbildung 6 zeigt den schematischen Aufbau des Impaktors. Das Probegas strömt durch die in eine Platte eingearbeiteten, kreisförmigen Lochdüsen. Unterhalb der Düsenplatte Nr. n befindet sich ein ringförmiger Abstandshalter (ca. 2 mm stark). Darunter befindet sich die nächste Düsenplatte $n+1$, auf der ein mit einem kreuzförmigen Blechhalter eingespanntes Filtersubstrat Nr. n abgelegt ist. Das Filtersubstrat weist mehrere sichelförmige Aussparungen auf, die sich bei ordnungsgemäßem Zusammenbau genau über den Lochdüsen der nächsten Stufe befinden. Es folgt wieder ein Abstandsring zur nachfolgenden Platte mit aufgelegtem Filtersubstrat und -halter. Die Düsen sind versetzt angeordnet, so dass die Gasströmung auf jeder Stufe umgelenkt wird und Partikel, die entsprechend den Strömungsbedingungen diesen Umlenkungen nicht folgen können, abgeschieden werden. Die Durchmesser der Düsenlöcher aufeinander folgender Platten werden immer kleiner. Die Platte, auf der das zuletzt durchströmte Filtersubstrat liegt, hat zwar Bohrungen zwecks Durchströmung, aber keine Düsenfunktion, da kein weiteres Filtersubstrat folgt. Diese Bohrungen besitzen wieder größere Durchmesser als die darüber liegenden. Die zuerst durchströmte Platte fungiert ausschließlich als Düsenplatte und nicht als Filtersubstrathalter.

Das Vorgehen bei der Probennahme erfolgt analog zu den Messungen mit dem Planfilterkopf. Der Kaskadenimpaktor weist allerdings mit einem Durchmesser von ca. 70 mm und einer Länge incl. Düse von ca. 200 mm etwas größere Abmessungen auf. Daher ist alternativ auch ein Versuchsaufbau realisiert worden, bei dem der Impaktor außerhalb der Gasströmung platziert und gemeinsam mit der Lanze elektrisch beheizt

wurde (Abbildung 8). Die Probenahme erfolgt dann über die Düse und ein gerades, beheiztes Lanzenrohr zwischen Düse und Impaktor.

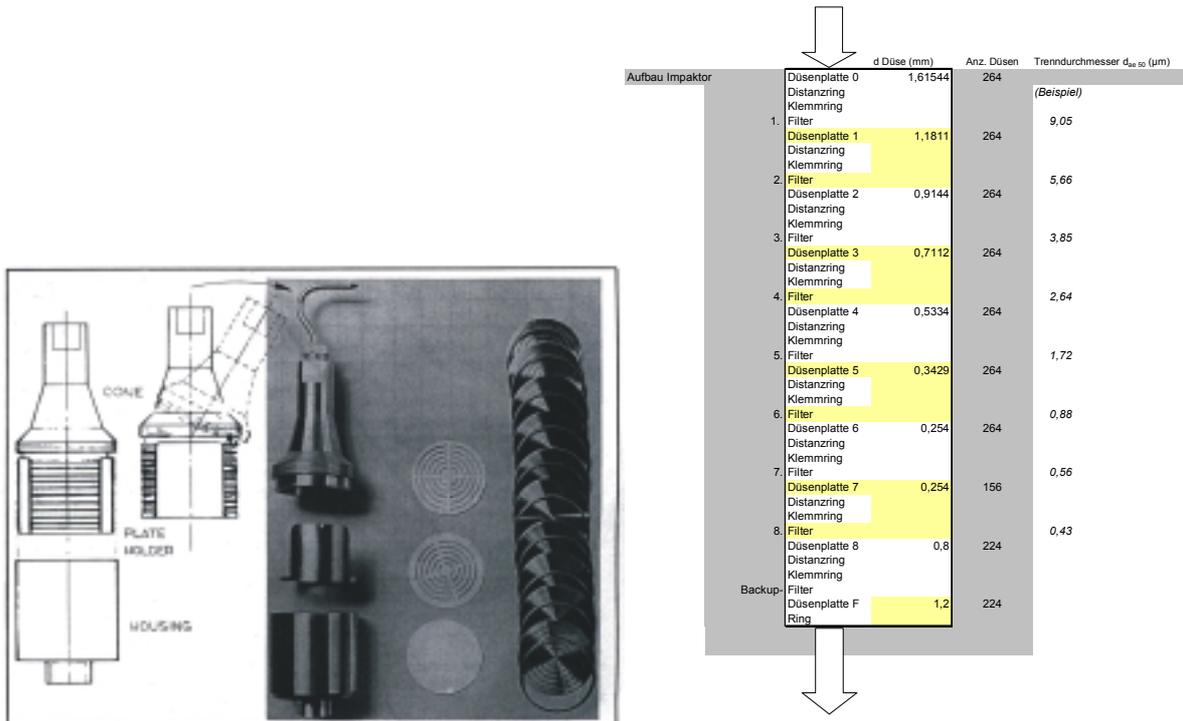


Abbildung 6 Aufbau Andersen Mark III-Impaktor [Andersen Inc. 1977]

Beim Zusammenbau des Impaktors ist zu beachten, dass die Prallplatten alternierend zwei verschiedene Lochmuster aufweisen, um auf jeder Stufe eine Impaktionsabscheidung zu ermöglichen. Entsprechend sind unterschiedlich gestanzte Filtersubstrate zu verwenden.

Die Probennahmendauer der Impaktormessungen betrug etwa sechs Stunden bei einem Volumenstrom von etwa $0,9 \text{ m}^3/\text{h}$, um eine ausreichende Filterbeladung auf den einzelnen Stufen zu erhalten. Während zwischenzeitlicher Stillstandszeiten der Heizungsanlage erfolgte die Abschaltung der Pumpen, während die Probenahmelanzen jedoch weiter temperiert wurden. Impaktormessungen erfolgten mittels vorgestanter Quarzfilter, welche vor dem Einwiegen im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz äquilibriert wurden. Abbildung 7 und Abbildung 8 zeigen den Aufbau der eingesetzten Messapparaturen zur Impaktormessung.

Die Filterkonditionierung und Durchführung der Messungen erfolgt analog zur Darstellung im Abschnitt „Planfilter“.

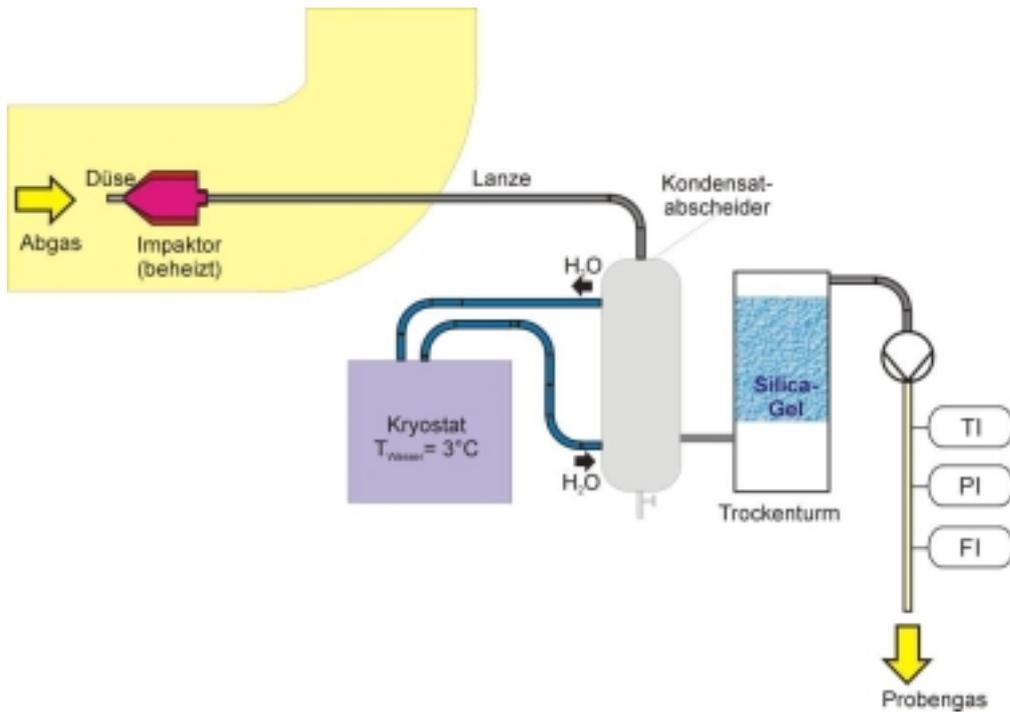


Abbildung 7 Messaufbau Impaktor-Probenahme



Abbildung 8 Messort Abgasrohr nach Kessel

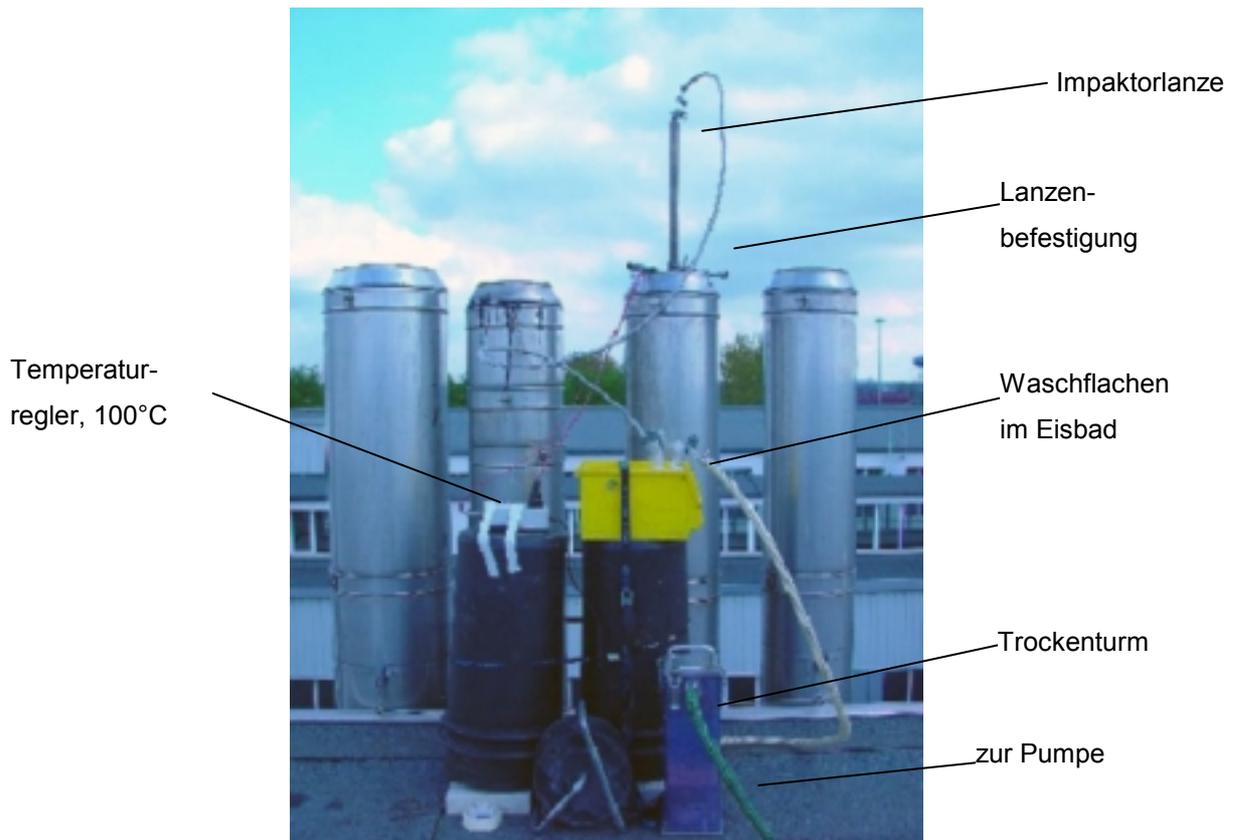


Abbildung 9 Messort an der Kaminmündung

Auswertung

Die Auswertung erfolgt analog zur Vorgehensweise bei Planfilterkopfmessungen. Die auf den einzelnen Filterstufen impaktierten Partikelmassen werden durch Differenzwägung ermittelt.

Der aerodynamische Durchmesser einer i -ten Impaktorstufe wird gemäß VDI 2066 Blatt 5 wie folgt berechnet:

$$d_{ae50}^{(i)} = \sqrt{\frac{9\pi St(50)\mu_g D_i^3 N_i}{4C\rho_0\dot{V}_m}}$$

mit

$St_{50}(i)$ Medianwert der einzelnen Stufe, laut VDI 2066 Blatt 5 bei Runddüsenimpaktoren 0,26;

μ_g dynamische Viskosität des Gases in kg/(m s)

D_i Düsendurchmesser der i -ten Stufe in m

N_i Düsenzahl der Stufe

- ρ_0 Einheitsdichte = 1 kg/m³
 \dot{V}_m Volumenstrom des Messgases in m³/s
 C Cunningham-Korrekturfaktor

In die Berechnung des Cunningham-Korrekturfaktors geht die mittlere freie Weglänge λ der Gasmoleküle ein:

$$\lambda = 2 \frac{\mu_g}{p} \left(\frac{\pi R_m T}{8M} \right)^{1/2}$$

mit

- p Gasdruck in Pa,
 T Gastemperatur in K,
 R_m Gaskonstante = 8,3144 J/(mol K) und
 M Molmasse Gas in kg/mol.

Damit berechnet sich der Cunningham-Korrekturfaktor zu

$$C(d_p) = 1 + \frac{2\lambda}{d_p} \left[A + B \exp\left(-b \frac{d_p}{2\lambda}\right) \right]$$

mit

- A, B, b Konstanten, abhängig von der Gas/Partikel-Kombination.

In der Praxis werden gemäß VDI 2066 Blatt 5 für die Konstanten folgende Werte verwendet: $A = 1,23$; $B = 0,41$; $b = 0,88$.

Die obigen Gleichungen müssen durch Iteration gelöst werden, um den Trennkorn-durchmesser der jeweiligen Stufe zu berechnen. Der Startwert für den Cunningham-Faktor C_0 wird auf 1 gesetzt.

Die abgeschiedene Partikelmasse wird auf ein Intervall aerodynamischer Durchmesser bezogen dargestellt. Als Intervall der jeweiligen Stufe wird der Bereich zwischen dem aerodynamischen Durchmesser d_{ae} der vorangegangenen Stufe (größere Partikel) bis zum aerodynamischen Durchmesser d_{ae} der betreffenden Stufe angegeben.

4.1.3.4 Streulichtmessung

Aufbau, Funktion des Messgeräts

Beim Streulicht-Partikelgrößen- und Partikelmengenanalysator (auch als OPZ, optischer Partikelzähler, bezeichnet) wird ein Probengasstrom durch ein mit Weißlicht

homogen beleuchtetes Messvolumen gesaugt. Befinden sich Partikel im Gasstrom, entsteht ein Streulichtimpuls mit einer bestimmten Intensität. Befindet sich jeweils nur ein Partikel in diesem Messvolumen, kann die Intensität des Streulichts, das die Partikel hierbei aussenden und das unter einem Winkel von 90° erfasst wird, als ein Maß für ihre Größe interpretiert werden. Die Anzahl der Streulichtimpulse, die pro Zeiteinheit gemessen wird, bestimmt die Menge der Partikel und damit die Konzentration [Palas 2004]. Der Messbereich von Streulichtmessverfahren liegt im Bereich von ca. 0,3 bis ca. 20 μm . Somit liefert die Messung Angaben zur Partikelanzahlverteilung (Größenverteilung und Anzahl), wohingegen Impaktormessungen massenbezogene Verteilungen liefern. Der Messaufbau ist in Abbildung 10 dargestellt.

Messunsicherheiten und ihre Korrektur im Verfahren

Die Höhe der Streulichtimpulse hängt außer von der Partikelgröße auch von den optischen Eigenschaften des Partikelmaterials, der Partikelform, sowie von der Orientierung der Partikel im Messvolumen ab. Der aus dem eintreffenden Streulichtimpuls bestimmte Streulichtdurchmesser ist daher nur in Ausnahmefällen (kugelförmige Partikeln, gleicher Brechungsindex wie die bei der Kalibrierung verwendeten Partikeln) mit dem geometrischen Partikeldurchmesser identisch. Beim Streulichtmessverfahren können systematische Messfehler aufgrund verschiedener Effekte auftreten. Da das Probenvolumen rein optisch abgegrenzt ist, können *Randeffekte* durch nur teilweise im Messvolumen befindliche Partikel auftreten (Fehler: 3 % bei $d_p=1 \mu\text{m}$, 30 % bei $d_p=10 \mu\text{m}$ [Becker 2003]).

Befinden sich mehrere Partikel gleichzeitig in der Messzelle, wird dies als Koinzidenz bezeichnet. Das erzeugte Streulichtsignal kann dann nicht mehr eindeutig einem Partikel zugeordnet werden. Die maximale Anzahlkonzentration ergibt sich durch das Messprinzip Lichtstreuung am Einzelpartikel, d. h. um die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer Partikeln im Messvolumen zu vermeiden (Koinzidenzfehler), darf eine bestimmte Anzahlkonzentration nicht überschritten werden. Der *Koinzidenzfehler* ist proportional zur Partikelkonzentration im Gas und bis zu Konzentrationen von 10^5 Partikel pro ccm zu vernachlässigen [Becker 2003].

Das verwendete Streulichtmessgerät PCS 2000 der Fa. Palas ist mit Latexpartikeln zur Bestimmung des Partikeldurchmessers kalibriert worden [Palas 1997]. Da der

Brechungsindex von Flugaschestaub mit ca. 1,55 ähnlich dem der Latexpartikel mit 1,58 ist [Becker 2003], sind diesbezüglich keine großen Abweichungen zu erwarten. Gleiches gilt für den Formfaktor, da beide Partikelarten nahezu kugelförmig sind.

Das Licht einer Xenon-Hochdrucklampe beleuchtet über eine Blende und eine entsprechende Abbildungsoptik das Messvolumen. Dabei ist das Messvolumen eines optischen Partikelzählers der Bereich des beleuchtenden Probengasvolumens, aus dem zwei Photomultiplier P1 und P2 das Streulicht detektieren. In diesen Photomultipliern werden die Streulichtsignale in elektrische Impulse umgewandelt. Diese werden in einem Verstärker elektronisch verstärkt und einem Mehrkanal-Impulshöhen-Analysator zugeführt. Dieser Analysator speichert die Zählimpulse entsprechend ihrer Höhe in den verschiedenen Kanälen ab.

Die in den Detektionsstrahleneingängen angeordneten Blenden sind unterschiedlich groß, so dass der Photomultiplier P2 ein etwas größeres Messvolumen beobachtet als P1. Der angezeigte Messwert wird aus dem Partikelsignal von P2 abgeleitet, während P1 als Referenzkanal für die Randzonenkorrektur dient. Durch einen Vergleich der beiden Messsignale kann eindeutig entschieden werden, ob ein Partikel vollständig im inneren der beiden Messvolumina war. Partikel, die nur im äußeren Messvolumen, bzw. nicht vollständig im inneren Messvolumen vorhanden waren, werden vom System verworfen.

Dabei kann der Randzonenfehler, d. h. der Unterschied der beiden Messsignale, vom Benutzer manuell eingestellt werden. Ist z. B. der Randzonenfehler auf 100 % eingestellt, so werden Partikel vom System verworfen, deren Signalstärken sich um mehr als das Doppelte voneinander unterscheiden. Ist der Randzonenfehler z. B. auf 30 % eingestellt, werden Partikel verworfen, deren Signale sich um mehr als 30 % unterscheiden.

Bei Einstellen eines geringen Randzonenfehlers können auch Partikel verworfen werden, obwohl sich diese vollständig im inneren Messvolumen befinden, deren Streulichtsignale sich jedoch, z. B. auf Grund der Form des Partikels, voneinander unterscheiden.

Da nur ein Messgerät zur Verfügung stand, konnten keine Parallelmessungen am Kessel- und Kaminaustritt durchgeführt werden, sondern es wurden jeweils nacheinander Reihenmessungen durchgeführt. Dabei kamen dieselben Probenahmesonden

zum Einsatz wie bei den Impaktormessungen, vgl. Abbildung 10. Der gewählte Detektionsbereich für Partikel lag zwischen $0,25\ \mu\text{m}$ und $17\ \mu\text{m}$. Für die Messungen wurde eine Probennahmezeit von 240 Sekunden gewählt.

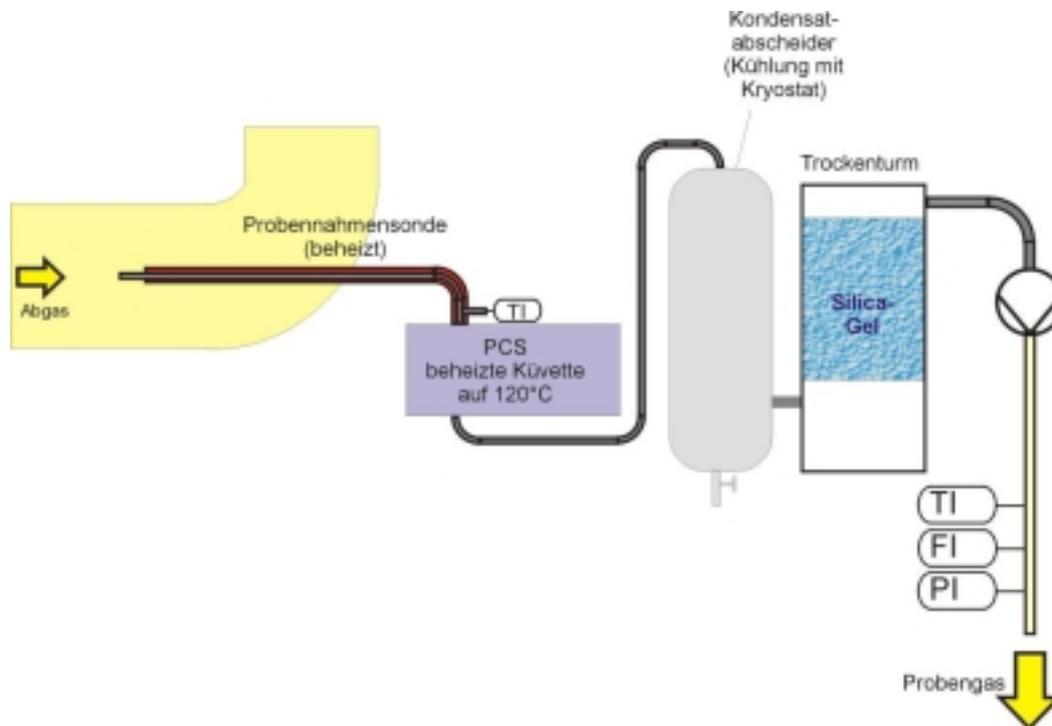


Abbildung 10 Versuchsaufbau Probenahme mit dem optischen Partikelmessgerät.

Im Tandem-PCS-Betrieb werden vor dem Kondensatabscheider zwei PCS mit einem zwischengeschalteten temperierten Rohrabschnitt geschaltet.

4.1.3.5 Verfahren zur Bestimmung kondensierbaren Partikelmaterials

Klassische Verfahren – Naßchemische Analytik

Grundsätzlich sind zur Bestimmung der Gehalte kondensierbarer Partikel folgende Verfahren zur Ermittlung kondensierbarer PM-Gehalte einsetzbar:

- US-EPA Method 202, "Determination of condensible particulate emissions from stationary sources",
- US-EPA Method 6 (Bestimmung von SO_2),
- US-EPA Method 8 (Getrennte Bestimmung von Schwefelsäure / SO_3 und SO_2),
- „Controlled Condensation Method“ [Oda 1998]
- VDI-RL 2462, Blatt 7, Messen gasförmiger Emissionen – Messen der Schwefeltrioxid-Konzentration (2-Propanol-Verfahren)

- VDI-RL 2462, Blatt 8, Messen gasförmiger Emissionen – Messen der Schwefeldioxid-Konzentration (H₂O₂-Thorin-Methode)

Bei der Bestimmung von Sulfatgehalten per Impingerflaschen ist zu beachten, dass ebenfalls nicht kondensierbare Gase ausgewaschen werden können, die unter Betriebszuständen gasförmig verbleiben. So dissoziiert SO₂ beispielsweise in Wasser und bildet H₂SO₃, welches weiter zu Schwefelsäure oxidiert werden kann, die dann einen Beitrag zum bestimmten kondensierbaren PM liefert. Daher erfolgt eine Strippung mit N₂ für 1 h, und es wird die Forderung gestellt, dass anschließend kein SO₂ mehr nachgewiesen werden darf. Bei niedrigen pH-Werten (pH 2) ist die Löslichkeit für SO₂ gering und SO₂ besser abzutrennen als z. B. bei pH 4. Dementsprechend ist bei derart hohen SO₂-gehalten ein entsprechend niedriger pH-Wert der Impingerlösungen einzustellen. In anderen Untersuchungen wurde festgestellt, dass ca. 16 % des im Abgas enthaltenen SO₂ in der Impingerlösung zu SO₄²⁻ dissoziiert [Corio 2000]. Hiervon können ca. 6 % nicht ausgewaschen werden, so dass ca. 1 % des im Abgas enthaltenen SO₂ in der Lösung verbleibt und zur detektierten Masse des anorganischen kondensierten PM beiträgt. In Untersuchungen ist ein Korrekturfaktor ermittelt worden [Corio 2000], mit dessen Hilfe dieser Effekt quantifiziert werden kann. Bei Verwendung dieses Faktors können die mit der US-EPA-Methode 202 bestimmten Konzentrationen an kondensierbarem PM um 83 % auf 17 % reduziert werden. Seitens US-Behörden ist für Anlagen in den USA die rechnerische Reduzierung der PM-Gesamt-Gehalte um die Sulfatgehalte grundsätzlich erlaubt, um tatsächliche Emissionsquellstärken an kondensierbaren Partikeln festzulegen.

Thermo-Denuder

Eine weitere Möglichkeit, kondensierbare Partikel und Feststoff-Partikel getrennt zu erfassen, stellt der Einsatz eines Thermo-Denuders dar. Im Thermo-Denuder werden Partikel durch einen auf Abgastemperatur gebrachten, mit Aktivkohle oder mit anderen Sorptionsmittel ausgekleideten, Tunnel geschickt. Enthalten die Partikel neben einer festen Phase auch leichtflüchtige Bestandteile (sog. „semivolatile compounds“, deren Zusammensetzung stark temperaturabhängig ist), so werden letztere auf der Aktivkohle adsorbiert und somit von der Feststoffphase getrennt. Mittels eines Vergleichs der Partikelgrößenverteilung bei verschiedenen Temperaturen vor und

nach Denuder kann dann der Anteil flüchtiger Adsorbate und flüchtiger Partikeln für die einzelnen Größenklassen bestimmt werden. Im Denuder werden sowohl Gaskomponenten als auch Wasserdampf abgeschieden. Die Abscheidung ist ein Gleichgewichtsprozess, der von den Gleichgewichtsparametern abhängig ist. Typischerweise wird ein Thermodenuder mit SMPS-Systemen (Scanning Mobility Particle Sizer) eingesetzt, denkbar ist auch der PCS-Einsatz. Bei der Verwendung von Impaktoren ist zu beachten, dass Filtersubstrate nicht oberhalb der Verdampfungstemperatur bzw. Siedetemperatur der abgeschiedenen Partikel konditioniert werden dürfen.

Erfassung kondensierbarer Partikelanteile – Tandem-PCS

Um mit einem Streulichtmessverfahren die Partikelgrößenverteilung filterbarer Partikel zu erfassen, wurde der Abgasstrom bei unterschiedlichen Sondentemperaturen mit einem Tandem-PCS vermessen. Dieses Prinzip des „Tandem-PCS“ ist in einem anderen AiF-Vorhaben (AiF-Fördernummer 13526, IUTA 2005) in Form eines Gerätes mit 2 PCS und einer zwischengeschalteten Heizstrecke entwickelt und erprobt worden.

Nachdem der Probenahmestrom im ersten durchlaufen PCS bei 130 °C vermessen wird, erfolgt anschließend eine Vermessung des Abgases im zweiten PCS bei einer Sondentemperatur von 170 °C. Die erste Messung erfolgt demnach unter den Bedingungen im Abgaskanal (isotherm), die zweite durch Aufheizen bei deutlich höheren Temperaturen. Bei dieser Temperatur ist davon auszugehen, dass weitgehend alle Abgasbestandteile in die Gasphase übergehen und nahezu ausschließlich Feststoffanteile als partikuläres Material erfasst werden.

Bei längeren Messreihen ist durch Kalibrierungsmessungen der Einfluss eines eventuell auftretenden, gerätespezifischen Drifts zu erfassen und ggf. zu korrigieren.

4.1.4 Messergebnisse

4.1.4.1 Gesamtstaubkonzentration

Es wurden Gesamtstaub-Gehalte von ca. 1 mg/m³ i. N. tr. bei Wassergehalten von 70 bis 90 g pro m³ (18 °C, tr.) gemessen, vgl. nachfolgender Tabelle 1. Die Messungen 1, 3 und 4 lieferten Werte im Bereich 0,9 - 1,1 mg/m³. Messung 2 ergab mit einem TSP-Wert von 3,1 mg/m³ deutlich abweichende Ergebnisse. Diese Messung bezieht einen Anfahrvorgang der Kesselanlage mit ein. Während dieses Anfahrvorgangs wurde

mittels Rauchgasanalysegerät eine CO-Spitze von über 2000 ppm aufgezeichnet (üblich sind 20-50 ppm, vgl. Abbildung 11). Zusätzlich zeigt sich ein Druckstoß nach Zünden des Brenners. Aufgrund der ungünstigen Temperaturbedingungen und Brennstoff-Luftverhältnisse beim Zünden kann temporär eine unvollständige Verbrennung vorliegen. Zusätzlich ist es möglich, dass im Abgaskanal abgelagerter Ruß durch den Druckstoß aufgewirbelt und vom Probenahmegerät erfasst wird. Damit entspricht die Messung nicht dem Anlagenbetrieb bei kontinuierlicher stationärer Anlagen-Fahrweise.

Tabelle 1 Ergebnisse, Gesamtstaub (TSP),

Nr.	c [mg/m ³]
1	1,0
3	1,1
4	0,9
2	3,1
Mittelwert	1,5
Mittelwert 1-3	1,0

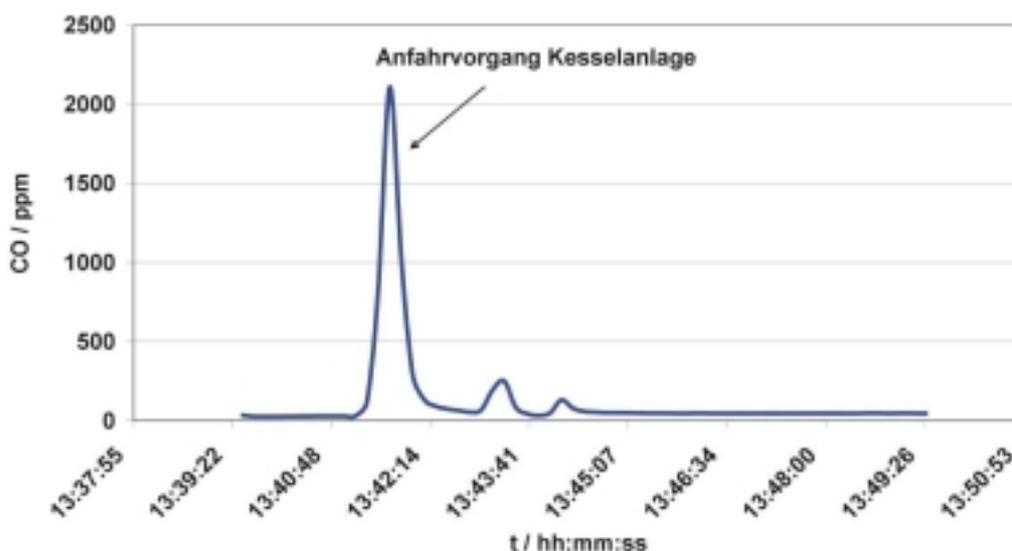


Abbildung 11 Anstieg der CO-Konzentration während des Anfahrvorgangs der Anlage

4.1.4.2 Partikelverteilungen

Masseverteilung nach Kessel und vor Kaminaustritt

Die folgende Abbildungen (Abbildung 12 und Abbildung 13) zeigen die Ergebnisse der Messungen mit Kaskadenimpaktor für zwei Messungen nach Kesselanlage als Durchgangssumme über dem aerodynamischen Durchmesser d_{ae50} . Die Kurven zeigen, dass ca. 70 % der Partikel der Klasse PM1 zuzuordnen sind.

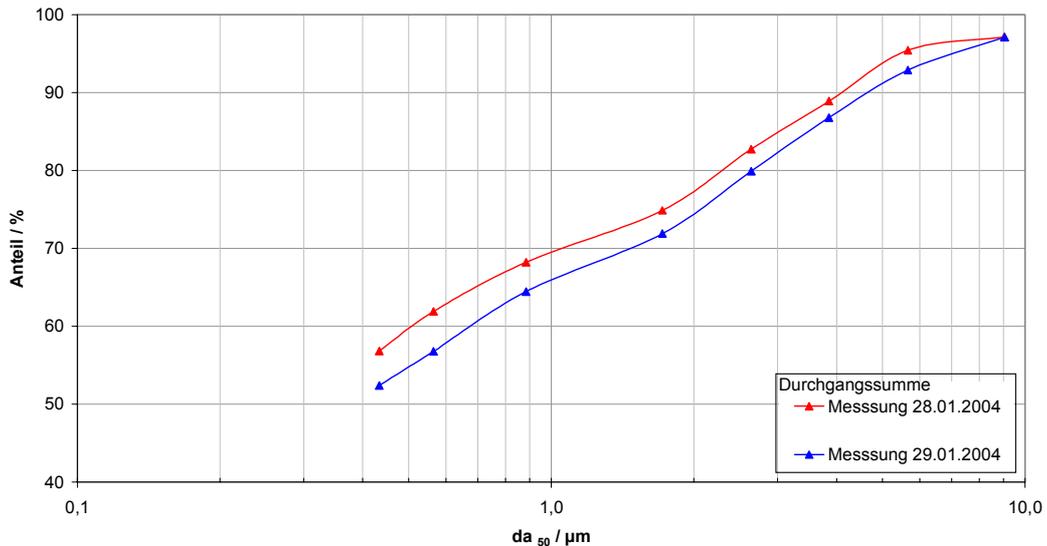


Abbildung 12 Vergleich der Durchgangssummenkurven, Kesselanlage

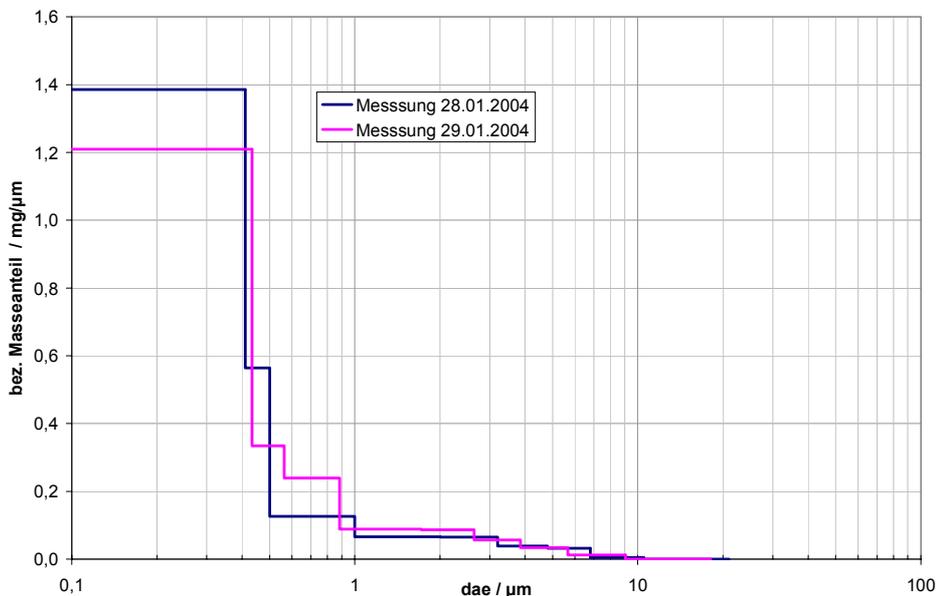


Abbildung 13 Vergleich der Massenanteile (bezogen auf das jeweilige Partikelgrößenintervall)

Nachfolgende Abbildungen (Abbildung 14 und Abbildung 15) zeigen die Messergebnisse für vergleichende Untersuchungen nach Kesselanlage und am Kaminaustritt. Nach Auswertung der Summenkurven beträgt der Anteil der Feinstaubfraktion $PM_{2,5}$ bei den Messungen ca. 82 % und der Anteil an PM_1 65 bis 70 %. Im Hinblick auf Unterschiede der Partikelgrößenverteilung zwischen Kessel- und Kaminaustritt ist anhand der Durchgangssummenkurven bei beiden Messungen eine Tendenz zu größeren Partikeln am Kaminaustritt zu erkennen.

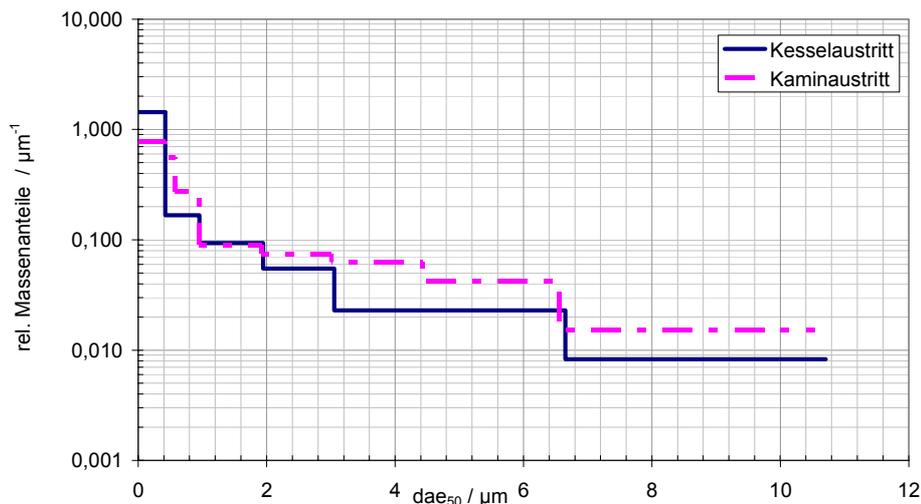


Abbildung 14 Vergleich der Massenanteile (bezogen auf das jeweilige Partikelgrößenintervall), Messung 1

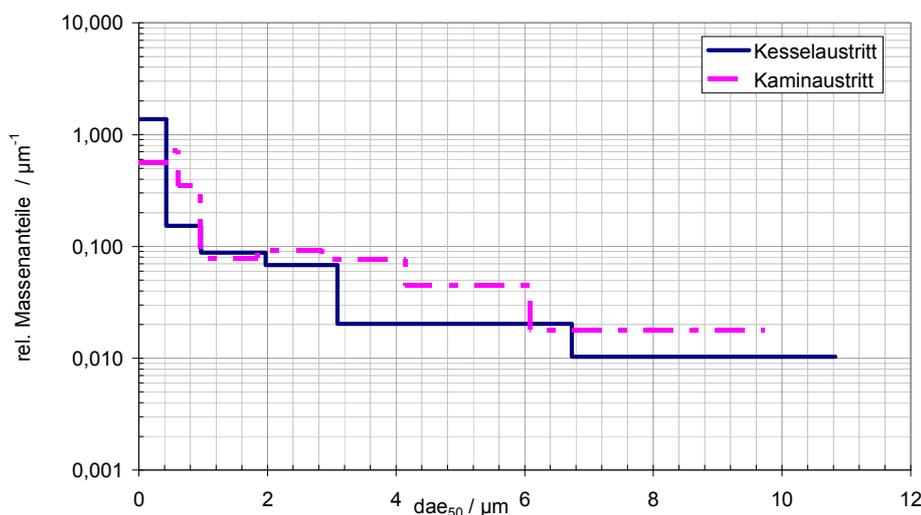


Abbildung 15 Vergleich der Massenanteile (bezogen auf das jeweilige Partikelgrößenintervall), Messung 2

Die Partikelgrößenänderungen zwischen Kessel- und Kaminaustritt geht mit einer Temperaturabsenkung einher. Hier ist ein Partikelwachstum auf Grund von Kondensationseffekten denkbar. Am Kesselaustritt lagen Temperaturen von 120 bis 150 °C (abhängig von der Kesselwassertemperatur) vor, während das Abgas am Kaminaustritt auf 95 bis 105 °C abgekühlt war. Es ist unter Berücksichtigung der gemessenen Rauchgastemperaturen möglich, dass auf der betrachteten Versuchsstrecke eine örtliche Kondensation der im Rauchgas vorhandenen Schwefelsäure stattgefunden hat.

Im Abgas wurde eine SO₂-Konzentration von etwa 60 ppm gemessen. Unter der Annahme, dass bei Verbrennungsanlagen ca. 3 bis 5 % des SO₂ zu SO₃ oxidiert, liegt laut Schwefelsäure-Taupunkttafel bei einem Wasserdampfgehalt von etwa 10 % der H₂SO₄-Taupunkt bei 120 bis 130 °C. Damit ist rechnerisch eine Kondensation möglich.

Bei weiterer Abkühlung des Rauchgases in der Abgasfahne hinter dem Kaminaustritt ist zu erwarten, dass mit sinkenden Temperaturen verstärkt Kondensationsprozesse stattfinden. Diese Prozesse werden insbesondere einsetzen, wenn die Taupunkttemperatur für Wasser (45 bis 50 °C) erreicht bzw. unterschritten ist.

Anzahlgrößenverteilung

Nachfolgend sind die Ergebnisse der PCS-Vergleichsmessungen zwischen Kessel- und Kaminaustritt dargestellt.

Nach jedem Messdurchgang wurde wiederholt eine Kalibrierung mit Latexpartikeln durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Kurven der Photomultiplier weiterhin übereinstimmen. Dabei war festzustellen, dass nur eine vernachlässigbar geringe Verschiebung der Kurve auftrat.

Da die Dichte von Latex mit 1050 kg/m³ ungefähr der Standarddichte entspricht, ist der aerodynamische Durchmesser der sphärischen Latexpartikel in erster Näherung gleich dem geometrischen Durchmesser.

Bei den PCS-Messungen wurde nur das Durchmesserintervall 0,25 bis 10 µm betrachtet, da im Durchmesserbereich > 10 µm keine Partikel gezählt wurden. Aus den abgebildeten Anzahlsummenkurven lässt sich im Bezug auf generelle Charakteristiken der Partikelgrößenverteilung bei einer ölgefeuerten Verbrennungsanlage schlie-

ßen, dass nur 10 % der Partikelanzahl im Messbereich einen aerodynamischen Durchmesser oberhalb 1 µm besitzen.

4.1.4.3 Messung kondensierbarer Partikel

Tandem-PCS-Messungen – Kondensierbare Anteile

Bei den in Abbildung 16 dargestellten Anzahlsummenkurven handelt es sich um die Mittelwerte der mit dem Tandem-PCS durchgeführten Messungen mit isothermen Sonden am Kessel- und Kaminaustritt sowie bei erhöhter Sondentemperatur durchgeführter Messungen. Es zeigt sich eine Verschiebung der Partikelgrößenverteilung am Kaminaustritt gegenüber dem Kesselaustritt zu Partikeln mit größeren Durchmessern.

Die Messungen an Kessel- und Kaminaustritt unterscheiden sich weiterhin in der gemessenen Partikelgesamtanzahl. Am Kaminaustritt wurden durchschnittlich mehr Partikel im Messbereich von 0,25 bis 17 µm gezählt als unter gleichen Bedingungen am Kesselaustritt (1318 Partikel gegenüber 911 Partikel in 240 s). Bei dem gewählten Durchmesserintervall von 0,25 bis 17 µm wird eine große Partikelanzahl kleiner als 0,25 µm vom PCS nicht gezählt und somit ist die reale Partikelanzahl weitaus größer als die vom PCS angegebene Partikelanzahl.

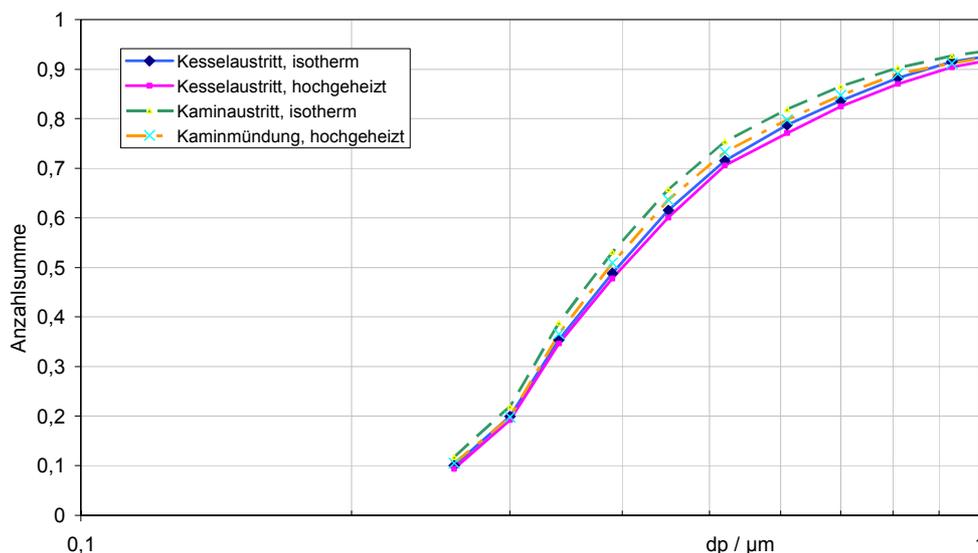


Abbildung 16 Anzahlsummenkurven am Kessel- und Kaminaustritt (Mittelwerte)

Naßchemische Analytik

Im nachfolgender Abbildung 17 sind die Ergebnisse der naßchemischen Analysen bezüglich kondensierbarem Partikelmaterial bezogen auf 3 % O₂ für zwei Messungen dargestellt.

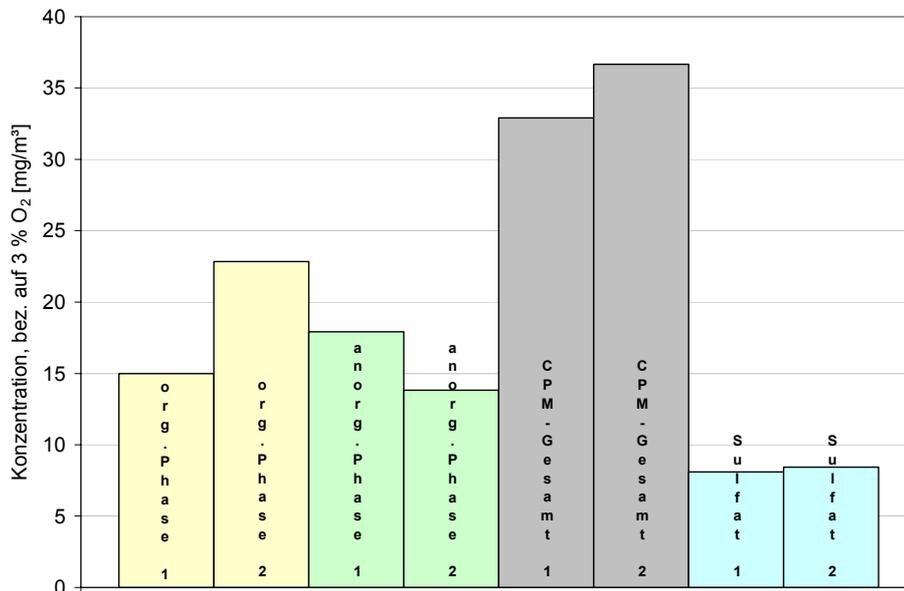


Abbildung 17 Konzentrationen von kondensierbarem Partikelmaterial

Demnach sind die Konzentrationen des kondensierbaren Partikelmaterials (CPM) mit ca. 35 mg/m³ (bezogen auf 3 % O₂) im Vergleich zu den mit dem Plankopffilter gemessenen Konzentrationen filterbarer Partikel (1 mg/m³) sehr hoch. Die getrennt bestimmten Konzentrationen der organischen Phase (15 bis 23 mg/m³) und der anorganischen Phase (14 bis 18 mg/m³) tragen beide etwa zur Hälfte zur CPM-Konzentration bei. Die mit dem Ionenchromatograph bestimmte Sulfat-Konzentration beträgt 8 bis 9 mg/m³. Sulfit konnte im Rahmen dieses Projektes nicht ionenchromatographisch bestimmt werden.

Kondensierbare Komponenten machen daher vermutlich im Nahbereich der Anlage den Großteil der Partikelgesamtkonzentrationen aus.

4.2 Messungen an einem kohlebefeuerter Heizkraftwerk (200 MW)

4.2.1 Messobjekt

Es wurden verschiedenste Kraftwerksanlagen hinsichtlich ihrer Eignung unter den Projektfragestellungen untersucht. Wesentliche Voraussetzungen für eine Durchführung der Messungen waren im Wesentlichen:

- annähernd stabiler Betriebszustand,
- Verfügbarkeit und Zugänglichkeit mindestens zweier Messorte, zwischen denen im Abgaskanal keine Einbauten mit Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung vorhanden sind sowie die
- Zugänglichkeit der Messorte.

Da die beiden Messorte im Abgaskanal nur nacheinander mit dem verfügbaren Partikelmessgeräten vermessen werden konnten und als Probenahmezeiten mit den Impaktoren jeweils mehrere Stunden veranschlagt werden mussten, schieden für diese Untersuchungen Anlagen mit eher inhomogenen Brennstoffen (Müllverbrennungsanlagen) aus.

Mehrere der angefragten, analysierten Anlagen wiesen Einbauten über weite Teile des Abgaskanals auf, es waren zwischen einem Messort in Nähe der Kaminmündung und einem Messort nach Kessel u. a. Elemente wie Mischkammern oder Apparate zur Abgasbehandlung vorhanden. An diesen Anlagen konnten die vorgesehenen Messungen nicht durchgeführt werden.

Eine weitere Anlage war grundsätzlich für die beabsichtigten Messungen geeignet, da über die Höhe des gesamten Kamins (> 100 m) keine störenden Einbauten vorhanden waren. Da aber keinerlei technische Transportmittel installiert waren und die umfangreiche Messausrüstung von Hand per Seilzug auf die nur per Steigleitern zu erreichende Messbühne hätte geschafft werden müssen, wurde von Messungen an dieser Anlage abgesehen.

Erfreulicherweise lag eine hohe Kooperationsbereitschaft seitens der Anlagenbetreiber hinsichtlich einer Unterstützung unserer Messaufgabe vor. Technische Gründe waren allein ausschlaggebend für die Auswahl des Messobjektes.

Ausgewählt wurde ein kohlebefeuetes Kraftwerk zur Strom- und Fernwärmeerzeugung mit einer Leistung von 200 MW. Hierbei handelte es sich um eine Mehrkesselanlage mit einer Wirbelschichtfeuerung, deren Abgase über einen gemeinsamen dreizügigen Kamin abgeleitet werden. Die Abgasreinigung erfolgt mittels Elektrofilter.

4.2.2 Messgeräte

Zur Charakterisierung der Partikelverteilung wurden u. a. ein Aerosol-Spektrometer der Fa. Palas (welas-System, Palas GmbH, Karlsruhe) sowie ein Planfiltergerät zur Bestimmung des Gesamtstaubgehaltes in Abgas eingesetzt. Die Probenahme erfolgte isokinetisch gemäß VDI 2066 Blatt 1, die Bestimmung der Schwefelkomponenten erfolgte nach VDI 2462 Blatt 7/8.

4.2.3 Ergebnisse

In Tabelle 2 sind die Messergebnisse zum Abgaszustand, Gesamtstaub sowie SO₂- und SO₃-Gehalte zusammengefasst. Demnach zeigt sich bei dieser Anlage kein messbarer Temperaturgradient zwischen der Messstelle in Nähe des Kessels (12,5 m-Ebene) und der Messstelle auf der 50 m-Ebene. Die Abweichungen im Volumenstrom liegen in den unterschiedlichen Messzeitpunkten begründet. Man kann der Tabelle entnehmen, dass keine signifikanten Änderungen des Abgaszustands innerhalb der Abgasführung im Kamin zwischen den beiden Messorten stattfinden.

In nachfolgende Abbildung 18 sind die Ergebnisse der Messungen mit dem optischen Partikelzähler dargestellt. Ausgewertet wurden jeweils ca. 20 Einzelmessungen, welche zu Mittelwerten zusammengefasst wurden. Die angezeichneten Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung. Im Bereich $0,7 < d_p < 40 \mu\text{m}$, werden Partikelkonzentrationen von ca. 2400 Partikeln / cm³ gemessen bei einer Standardabweichung von 340 Partikeln / cm³ entsprechend $2,4 \times 10^9$ Partikel / m³.

Die Angaben zur Partikelanzahlverteilung werden den nachfolgenden Untersuchungen zur Strömungssimulation zugrunde gelegt.

Tabelle 2 Partikel- und Schwefelkomponenten - Abgasmessungen (100 MW Kohlefeuerung)

Kraftwerk, 100 mW th Messort Messort
12,5 m 50 m

PARAMETER			
O ₂ , C i. N.	Vol-%	5,4	5,3
CO ₂ , i. N.	Vol-%	14,4	14,4
Feuchte, abs.	g/m ³	80,9	71,9
Temperatur Gas	°C	169	169
Umgebungsdruck	mbar	1002	991
Δ p pst	mbar	-0,8	-1,1
Kanalquerschnitt (kreisförmig)	M2	5,73	9,62
Druck im Kanal	mbar	1001,2	989,9
Gasdichte, i. N., trocken	kg/m ³	1,37	1,37
Gasdichte, i. N., feucht	kg/m ³	1,32	1,318
Gasdichte, Betrieb	kg/m ³	0,80	0,80
Gasgeschwindigkeit (Mittel)	m/s	27,6	17,6
Volumenstrom, Betrieb	m ³ /h	568.891	609.595
Volumenstrom, i. N., feucht	m ³ /h	347.354	368.006
Volumenstrom, i. N., trocken	m ³ /h	315.598	337.797
i.N.: 1013 mbar, 0 °C			
Partikel			
TSP, Mittelwert	Mg/m ³ i. N., trocken	8,5	6,9
	mg/m ³ , feucht.	4,72	3,84
SO ₂ SO ₃			
SO ₂ , Mittelwert	mg/m ³ i. N., feucht	274	365
	mg/m ³ , hum.	152	202
SO ₃ , Mittelwert	mg/m ³ i. N., trocken	1,80	2,50
	mg/m ³ , feucht	1,00	1,39

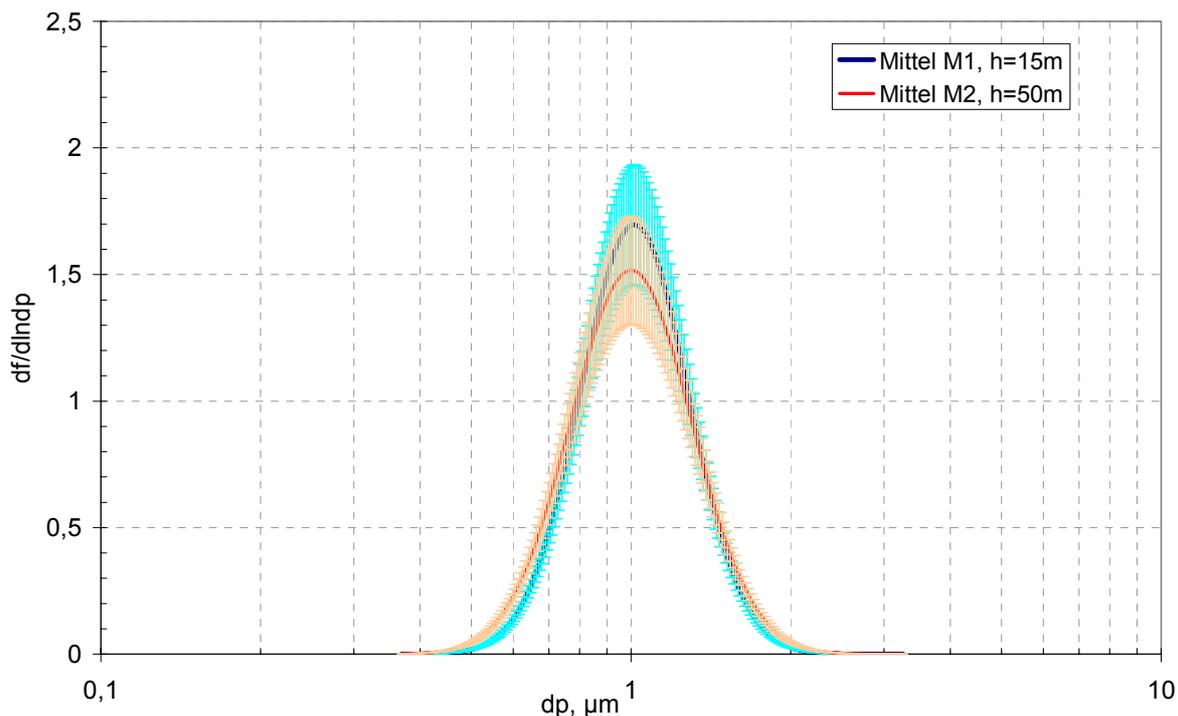


Abbildung 18 Partikel-Größenverteilung im Abgaskamin, aus den Messergebnissen abgeleitete Mittelwerte als modale Approximation (Mittel über jeweils ca. 20 Messungen)

5 Literaturrecherchen

Grundsätzliche Bemerkungen

Untersuchungen von industriellen Emissionsquellen auf deren freigesetzte Partikel- fracht durch Messung der Anzahlkonzentration und Größenverteilung sind in jüngerer Vergangenheit wiederholt durchgeführt worden. Ergebnisse umfangreicher Reihen- untersuchungen wurden hier u. a. vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz (LfU) veröffentlicht [LfU 2000]. In einem abgeschlossenen AiF-Vorhaben fand bereits eine zusammenfassende Darstellung in Bezug auf PM10- und PM2,5-Emissionen statt [IUTA 2003]. Diese Untersuchungen wurden i. d. R. massenbezogen durchge- führt, wobei allerdings die für Nukleations- und Kondensationsprozesse wichtigen sub- mikronen Partikel aufgrund ihrer insgesamt geringen Masse nicht berücksichtigt werden. Beim Großteil der Untersuchungen stand filterbares partikuläres Material im Fokus der Untersuchungen. Nur in wenigen Fällen schließen die Untersuchungen

Messungen zum Gehalt kondensierbaren Partikelmaterials bzw. zum Schwefel-Wassersystem ein.

In zwei Untersuchungsansätzen sind Einflüsse einer Abgasverdünnung in die Betrachtungen mit einbezogen (Struschka 2003b, Lee 2005 und 2006).

Von Lee (2005 und 2006) ist eine Methode entwickelt worden, mit welcher Daten zur PM_{2,5}-Emissioncharakteristik gefasster industrieller Quellen ermittelt werden können. Es handelt sich dabei um ein Probenahmesystem mit anschließender Mischkammer, in welcher das Abgas mit hinsichtlich Temperatur und Feuchte konditionierter Umgebungsluft verdünnt wird (20- bis 60-fache Verdünnung mit konditionierter Umgebungsluft). Damit lassen sich nach Aussage der Autoren die Bedingungen in der Abgasfahne simulieren. In der Mischkammer werden Temperaturen von 20 – 25 °C und als rel. Luftfeuchte 40 % gewährleistet. Die resultierenden Partikel werden mittels Inhaltsstoffanalytik charakterisiert. Dazu kommen Methoden der Umgebungsluftanalyse zur Anwendung, um mit Immissionsmessungen vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

Untersuchungen wurden an einer ölbefeuerten (7,3 MW) sowie einer kohlebefeuerten (300 MW) Kesselanlage durchgeführt. Die Autoren schließen aus den Ergebnissen, dass verwendete Prozesstechnik, Anlagenbetriebsweise und Brennstoffeigenschaften maßgeblich die Charakteristik emittierter Partikel prägen.

Sulfatanteile machen demnach ca. 30 bis 38 Massen-% aus; an das Sulfat gebundene Wasser 33 bis 43 %. In Tabelle 3 sind gemessene PM_{2,5}-Fracht und Zusammensetzung der emittierten Partikel für unterschiedliche Kohlenbrennstoffe dargestellt. Für Kohlenstaubfeuerungen konnte gezeigt werden, dass Asche- und Schwefelgehalte die Partikelemissionen beeinflussen.

Demnach zeigt sich keine direkte Korrelation aus Sulfatanteil der Kohle und Sulfatanteil im Partikelmaterial, weil zusätzlich der Ascheanteil einen Einfluss auf den Kohlenstoffanteil im Partikelmaterial besitzt. Bei einem Vergleich der PM_{2,5}-Emissionen ist zu berücksichtigen, dass die Ergebnisse von unterschiedlichen Anlagen entstammen. Bei Ölfeuerungen liegt der Sulfatanteil bei ca. 30 bis 44 Massen-%, der daran gebundene Wasseranteil in etwa derselben Höhe. Die Anteile des organischen Kohlenstoffs betragen ca. 2 bis 6 %.

Es fand keine chemische Inhaltsstoffanalytik der submikronen Partikel statt.

Tabelle 3 Emissionskenngrößen bei unterschiedlicher Brennstoffzusammensetzung

Mischung	Kohleanteile		Emission PM _{2,5} mg/m ³ nach EGR	PM-Anteile		
	S-Geh. Kohle %	Asche- anteil %		Asche %	SO ₄ %	Kohlenstoff %
Unterbituminös 1	0,23	17,8	91	86	5,5	8,3
Unterbituminös2	0,23	11,3	38	86	5,9	7,4
Bituminös 1	0,99	9,12	42	92	5,4	2,7
Bituminös 2	0,78	8,86	39	93	5,1	2,0
Unterbituminös 3	0,22	20,7	17	97	2,6	<1

In Untersuchungen an ölbefeuerten Anlagen wurden nach Turbinen Gehalte an anorganischen PM an der gesamt vorhandenen Partikelfracht von 27 % bis 57 % und ca. 75 % nach Motoren sowie 35 % bis 84 % hinter ölbefeuerten Heizkesselanlagen gemessen. Demnach lassen sich keine eindeutigen Aussagen zum Gehalt an organischen bzw. anorganischen Partikeln in Abhängigkeit von der Brennstoffart ableiten. Im Nahbereich industrieller Quellen gemessene kondensierte Schwefelsäurepartikel weisen überwiegend Durchmesser von $\leq 2,5 \mu\text{m}$ auf, ein großer Teil sogar von $< 0,5 \mu\text{m}$. Die Additivzugabe in der Rauchgasreinigung erhöht die Partikelzahl. Ein Einfluss des Lastzustandes auf die Partikelemission ist gering [Corio 2000]. Diese Untersuchungen wurden nach den US-EPA-Methoden Methode 202 (In-Stack-Messung kondensierbarer PM₁₀-Partikel) und Methode 201/201A (In-Stack-Messung filterbarer PM₁₀-Partikel) durchgeführt. Demnach beträgt der Anteil kondensierbarer Partikel bei Abgasen kohlebefuenerter Kessel 75 %. Der Mittelwert über alle Messungen an kohle-, öl- und gasbefeuerten Anlagen beträgt ca. 69 % [Corio 2000].

Mittels SMPS wurden Anzahlverteilungen hinter kleineren ölbefeuerten Anlagen (17-43 kW Feuerungswärmeleistung) erfasst [Mohr o.D.]. In diesen Untersuchungen konnten mit abnehmendem Sauerstoffangebot für die Verbrennung steigende Partikelzahlen von $2 \cdot 10^6$ bis $2 \cdot 10^7$ Partikel/cm³ bei nahezu gleich bleibendem Mode (0,01 μm bis 0,02 μm) gemessen werden. Eine Reduzierung des Schwefelgehaltes des Brennstoffs führte zu einer deutlichen Abnahme der Partikelzahl bei geringfügiger Abnahme des Modes. Bei der Untersuchung der Partikelemissionen in der Startphase

zeigte sich eine deutliche Zunahme der Emissionen bei Kaltstart ohne Beeinflussung des Modes. Nach ca. 5 Minuten Betriebszeit treten beim Kaltstart noch etwa um den Faktor 2 höhere Emissionen als beim Warmstart auf.

An der Universität Stuttgart wurden mittels mehrstufigen Impaktoren Messungen an ölbefeuerten Heizkesseln durchgeführt [Struschka 2003a]. Verwendet wurde ein Dekati-Niederdruckimpaktor zur fraktionierten Größenklassenbestimmung mit für einige Messungen vorgeschaltetem Planfilterkopf. Der Gehalt an H_2SO_4 wurde mittels einer Kühlfalle bestimmt. Hierbei wurde das Gas in einem Schlangenkühler auf ca. $60\text{ }^\circ\text{C}$ unterhalb des Säuretaupunktes von ca. $110\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, wobei H_2SO_4 ausfällt. Die Temperatur wird so gewählt, dass das Wasser hier noch nicht auskondensiert (Wassertaupunkt unter den gegebenen Bedingungen: $50\text{ }^\circ\text{C}$). Das Kondensat wird ausgewaschen (Isopropanol, 5 % mit Bromphenolblau) und mittels Titration mit NaOH-Lösung der H_2SO_4 -Gehalt bestimmt. Die Umrechnung auf die Partikelgrößenklassen erfolgte gemäß Literaturangaben [Corio 2000]. Für rechnerische Abschätzungen wird angenommen, dass die kondensierte Schwefelsäure zu 100 % der Fraktion $\text{PM}_{2,5}\text{ }\mu\text{m}$ und zu 85 % der PM_1 -Fraktion zuzuordnen ist. Die ermittelte Kondensatmenge wird entsprechend dieser Verteilung auf die Partikelgrößenklassen aufgeteilt. Die Summe aus auskondensierter und per Impaktor durch Filtration abgeschiedener Masse stellt die Gesamtpartikelmasse dar:

$$m_{\text{PM}_x}(x = 1, 2,5, 10) = \sum_0^x m_{\text{Filter}} + f \cdot m_{\text{Konden}},$$
$$f = 1 \text{ für PM}_{10} \text{ und PM}_{2,5} \text{ und } 0,85 \text{ für PM}_1$$

In Voruntersuchungen wurde die Artefaktbildung auf den Filtermaterialien untersucht. Wird das Abgas über einen Planfilter als Vorabscheider geführt, kann angenommen werden, dass alle vorhandenen Partikel dort abgeschieden werden (filterbare Partikel). Abbildung 19 zeigt eine Prinzipskizze des Probennahmegerätes bestehend aus Vorfilter und Impaktor.

Eine Massenzunahme auf den Stufen des Impaktors ist dann nicht mehr auf abgeschiedene Partikel, sondern andere Effekte wie z. B. Gas-Feststoffreaktionen, zurückzuführen. Vergleichsmessungen mit einem mehrstufigen Impaktor (Andersen Mark III) mit und ohne einen dem Impaktor vorgeschaltetem Planfilter (Glasfaser) haben eine

mit dem Schwefelgehalt des Brennstoffs steigende Artefaktbildung (Mehrfunde) ergeben. So zeigte sich für Schwefelgehalte von 0,15 Massen-% Mehrfunde gegenüber dem unbeladenen Zustand von ca. 22 %. Daraus schließen die Autoren, dass diese Massenzunahme nicht auf Partikelbeladung, sondern auf eine Gewichtszunahme durch Gasphasenreaktion bzw. Kondensation zurückzuführen ist. Ionenchromatographische Untersuchungen an Filtern zeigten eine Zunahme an Sulfaten, auf die die artefaktbedingte Gewichtszunahme von 22 % zurückgeführt wird. Die Menge an filterbaren Partikeln auf dem Vorfilter war nahezu vom Schwefelgehalt unabhängig. Für PTFE-Filtermaterialien liegt die Rate der Artefaktbildung bei 16 %.

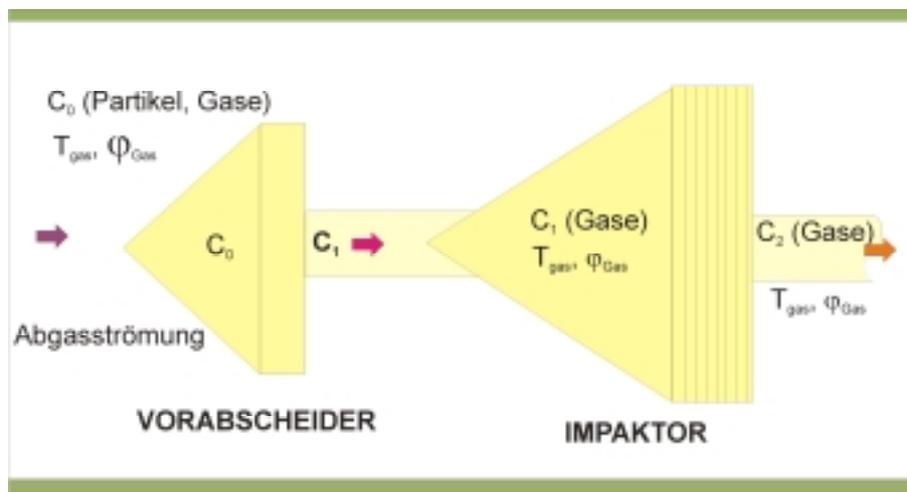


Abbildung 19 Probenahmesystem mit Vorfilter

Mittels PTFE-Substraten und eines Niederdruck-Kaskadenimpaktors LPI der Fa. Dekati wurden Emissionsmessungen an unterschiedlichen Kesselarten durchgeführt. Tabelle 4 zeigt die Anteile der filterbaren und kondensierbaren Partikel in den einzelnen Klassen. Konzentrationen an Gesamtstaub betragen bis zu ca. 3 mg/m^3 (bezogen auf 3% O_2), Konzentrationen an H_2SO_4 bis zu ca. 2 mg/m^3 (bezogen auf 3% O_2). Die Abgastemperatur betrug ca. $125 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle 4 Partikelmassenverteilung für ölbefeuerte Heizkessel
[Struschka 2003a])

Heizkessel mit Ölgebläse- brennern	Schwefel- gehalt Heizöl (Massen-%)	Anteil Partikelfraktion PMX ¹⁾						in % für		
		filterbar ²⁾			kondensierbar ³⁾			filter- und kondensierbare Partikel ⁴⁾		
		PM ₁	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM ₁	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM ₁	PM _{2,5}	PM ₁₀
Altgeräte (BJ vor 1990	0,14 (marktüblich)	86,8	94,3	99,2	85	100	100	85,1	99,7	100
	0,1	78,9	89	98,7				84,1	98,4	99,8
	0,05	60,4	73,1	96,5				81,2	95,8	99,4
	0,001	75,4	87,4	96,7				75,4	87,4	96,7
Neugeräte (BJ nach 1991	0,14 (marktüblich)	63,2	85,1	98				84,3	99,5	99,9
	0,001	62,7	82,6	96,2				76	93	98,5

- 1) Anteile für den stationären Dauerbetrieb der Feuerungen bei Nennwärmeleistung und Brennstoffeinstellungen nach Herstellerangaben
- 2) mit Impaktor ermittelt
- 3) abgeschätzte Anteile der Partikelfraktionen
- 4) mit Massenanteilen für filterbare und kondensierbare Partikel neu berechnete Partikelfraktion

Zusammenfassend zeigen die hier vorgestellten Ergebnisse, dass bei ölbefeuerten Heizungsanlagen die Partikel nahezu vollständig der PM10-Klasse und zu ca. 70 % der Klasse PM1 zuzuordnen sind. Brennstoff und Betriebsart beeinflussen den Gehalt kondensierbarer Partikel, jedoch nicht die filterbaren Partikelfraktionen.

In einer Literaturrecherche sowie Fachgesprächen wurden Informationsquellen hinsichtlich Partikelgrößenverteilungen industrieller Abgase ausgewertet und Daten aufbereitet. Nachfolgende Abbildung 20 stellt beispielhaft die Ergebnisse von Messungen mit Kaskadenimpaktoren dar [LfU 2000]. Die dargestellten Kurven zeigen eine breite Spanne an Partikelverteilungen auf. Die Darstellung zeigt, dass erwartungsgemäß bei thermischen Prozessen (Gießerei, Feuerungen) höhere Anteile an Partikeln < 1 µm detektiert werden.

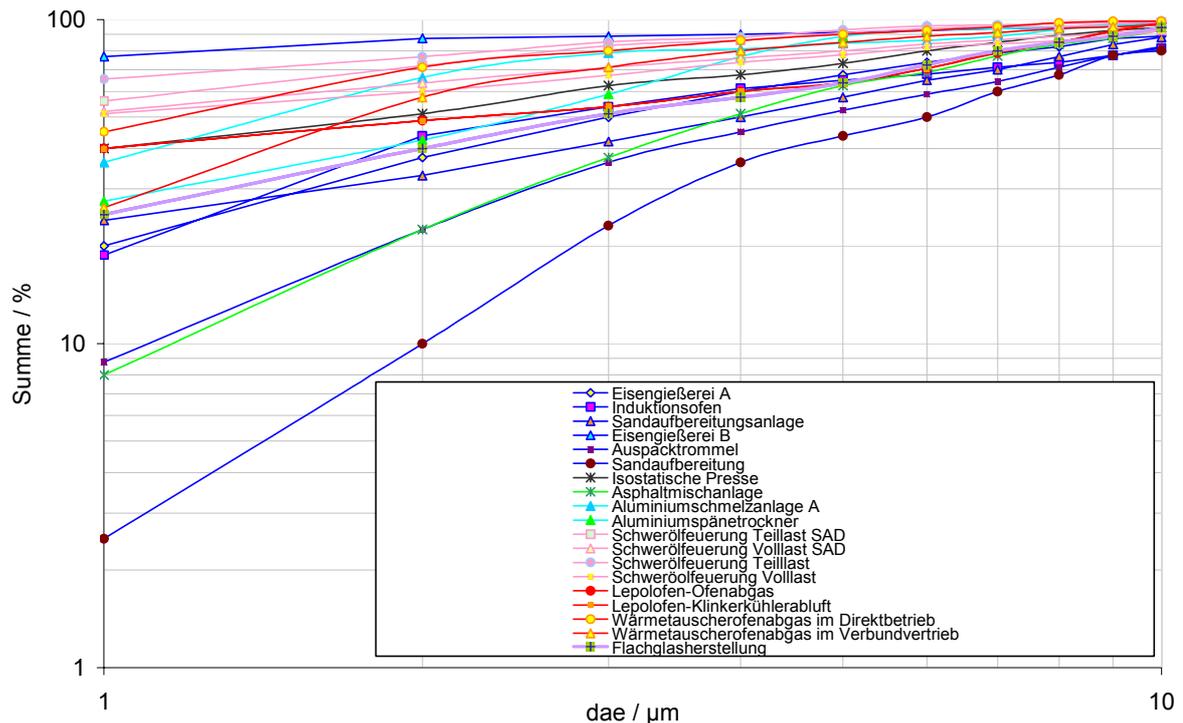


Abbildung 20 Partikelgrößenverteilung unterschiedlicher industrieller Quellen – Durchgangssummen (LfU 2000)

Messung von Partikelgrößenverteilungen an einer mit Heizöl gefeuerten Kleinanlage

Zum Vergleich der Messungen in dieser Arbeit mit anderen Versuchsreihen liegt eine Arbeit des Umweltbundesamtes (UBA) vor [Struschka 2003a], in der Untersuchungen zur Partikelgrößenverteilung an einer mit Öl gefeuerten Kleinverbrennungsanlage durchgeführt wurden.

In der UBA-Versuchsreihe kamen zwei unterschiedliche Impaktor-Typen zum Einsatz. Zum einen wurde wie in dieser Arbeit ein acht-stufiger Kaskadenimpaktor Anderson Mark III verwendet, zum anderen ein 13-stufiger Niederdruck-Kaskadenimpaktor LPI 20 ohne Endfilter. Dieser LPI-Niederdruckimpkator, bei dem auf den letzten Stufen zur Erhöhung von Strömungsgeschwindigkeiten der Druck abgesenkt wird, ermöglicht eine Trennung von Partikeln im d_{ae50} -Bereich von 0,03 bis 10 μm . In der UBA-Messreihe wurden Messungen an einem Guss- und einem Stahlkessel durchgeführt und ebenfalls das in dieser Arbeit verwendete marktübliche Heizöl EL 0,14 S eingesetzt. In Abbildung 21 sind die Partikelgrößenverteilungen der UBA-Messungen im Vergleich zu Messungen dieses Projektes dargestellt. Angaben zu den Partikelgesamtkonzentrationen (bezogen auf 3 % O_2) befinden sich in der Legende.

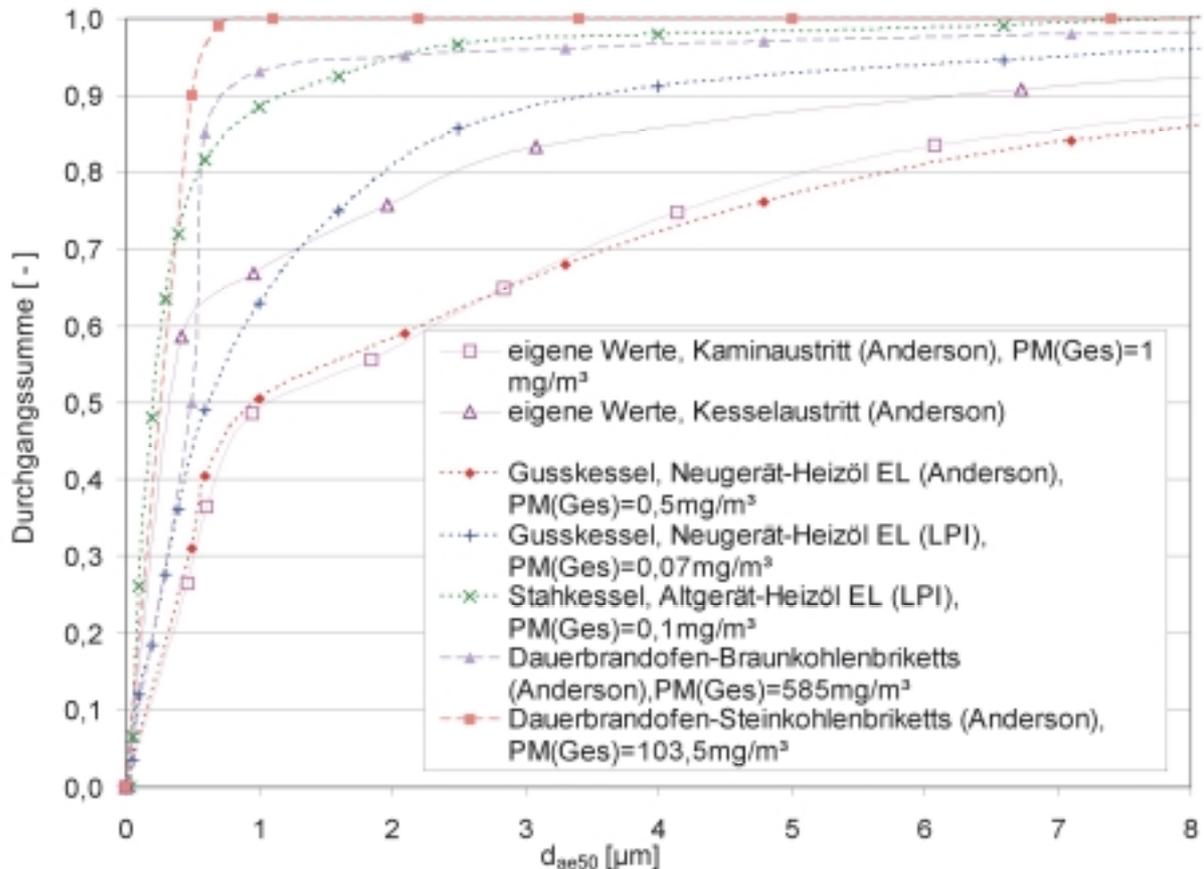


Abbildung 21 Vergleich durchgeführter Messungen mit Partikelgrößenverteilungsmessungen an einer ölgefeuerten Kleinverbrennungsanlage

Abbildung 21 zeigt, dass die qualitativen Tendenzen der Partikelgrößenverteilungen an einer ölgefeuerten Verbrennungsanlage grundsätzlich ähnliche Verteilungen aufweisen. Unterschiede fallen beim Vergleich der Messungen mit den zwei unterschiedlichen Impaktortypen Anderson und LPI an einem neuen Gussheizkessel (Brennstoff: Heizöl EL) auf. Die Partikelgrößenverteilung, die mit dem LPI-Impaktor bestimmt wurde, ist in den kleineren Größenbereich verschoben. Zudem liegt bei diesem Vergleich ein großer Unterschied der Partikelgesamtkonzentration vor ($0,5 \text{ mg/m}^3$ bei den Anderson-Messungen – $0,07 \text{ mg/m}^3$ bei den LPI-Messungen). Aus diesem Grund ist ein direkter Vergleich der Messungen mit den verschiedenen Impaktortypen nicht möglich, d. h. es können nur qualitative Tendenzen verglichen werden.

Weiterhin sind in Abbildung 21 die Partikelgrößenverteilungen und Gesamtkonzentrationen von zwei kohlegefeuerten (Klein-)Anlagen dargestellt. Grundsätzlich wird ersichtlich, dass kohlegefeuerte Anlagen im Vergleich zu ölgefeuerten Anlagen eine weitaus höhere Partikelgesamtkonzentration aufweisen (585 mg/m³ bei der Braunkohlefeuerung und 103,5 mg/m³ bei der Steinkohlefeuerung gegenüber 0,07-1 mg/m³ bei der Ölfeuerung). Es ist festzuhalten, dass die Partikelgrößenverteilung der kohlegefeuerten Anlagen in den kleineren Größenbereich verschoben ist.

Bestimmung der Partikelgrößenverteilungsänderungen an verschiedenen Messorten einer mit Kohle gefeuerten Anlage

Ferner lagen Literaturwerte des Institutes für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesens der Universität Stuttgart [Struschka 2001] mit dem Schwerpunkt Partikelgrößenverteilungsänderungen an verschiedenen Messorten einer Anlage vor. Dabei handelt es sich um eine mit Braunkohle betriebene Kleinfeuerungsanlage, bei der Partikelgrößenverteilungsmessungen an der Feuerstätte, an der Schornsteinmündung, in einem Verdünnungstunnel mit Außenluft und einem weiteren Verdünnungstunnel mit Kaltluft erfolgten. Die Aufnahme der Partikelgrößenverteilungen erfolgte ebenfalls mittels Anderson Kaskadenimpaktor Mark III.

In der folgenden Abbildung 22 sind diese Ergebnisse im Vergleich zu den im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Impaktormessungen dargestellt. Angaben zur Partikelgesamtkonzentration (bezogen auf 3 % O₂) sind in der Legende aufgeführt.

Zunächst sollte hinsichtlich der dargestellten Partikelgrößenverteilungen angemerkt werden, dass es sich bei der Braunkohlefeuerung mit einer gemessenen Partikelgesamtkonzentration von 288 mg/m³ und einer Ölfeuerung (1 mg/m³) um grundsätzlich verschiedene Anlagentypen handelt und auf Grund dessen die Emissionsmessungen nur qualitativ vergleichbar sind.

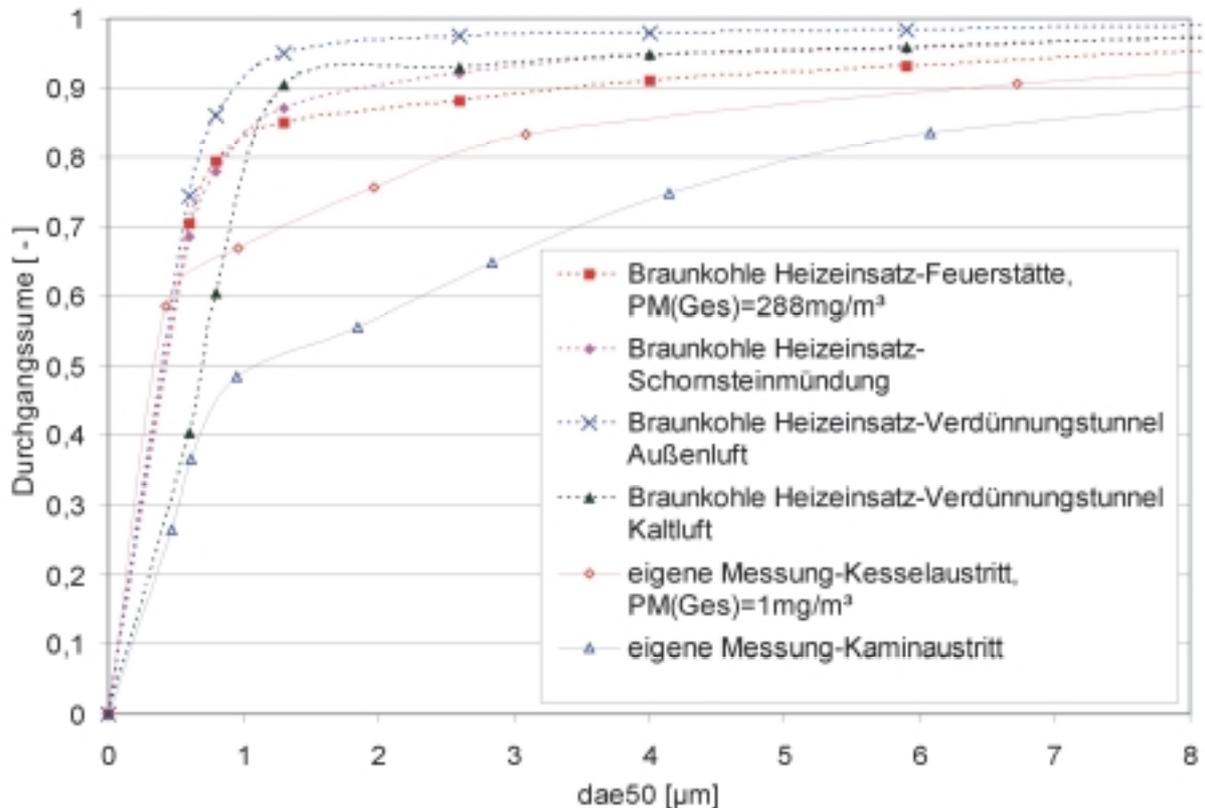


Abbildung 22 Vergleich IUTA-Messungen mit Messungen von Partikelgrößenverteilungen an einem mit Braunkohle gefeuerten Heizeinsatz

Bei Betrachtung der Durchgangssummenkurven der mit Braunkohle gefeuerten Anlage fällt auf, dass die Partikelgrößenverteilungen an den verschiedenen Messorten einen sehr ähnlichen Verlauf haben. Nur bei der Messung an der Verdünnungsstrecke mit Kaltluft ändert sich die Partikelgrößenverteilung im Größenbereich kleiner als $1\ \mu\text{m}$. In diesem Größenbereich trat mit einer Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zu größeren Partikeln die gleiche Tendenz auf wie bei den Messungen am Kessel- und Kaminaustritt in dieser Arbeit.

Für eine ölgefeuerte Anlage mit dem Schwerpunkt Partikelgrößenverteilungsänderungen an verschiedenen Messstellen einer Anlage lagen keine Literaturwerte vor.

Modellansatz

Mathematische Gleichungen zur Beschreibung der physikalischen Effekte in der Abgasfahne auf Grundlage der Gauß'schen Dispersionsgleichung werden von Kerminen (1995) diskutiert. In Bereichen nahe der Quelle, in denen sich die Abgas-

fahne deutlich von der Umgebung unterscheidet und vertikal nicht vollständig durchmischt ist, findet in der ersten Phase nach der Freisetzung primär Auskondensieren von Gasbestandteilen aufgrund der Abkühlung statt. Später erfolgt gleichermaßen die Reduzierung durch Kondensation und Einmischung der Umgebungsluft.

Verdünnungsgeschwindigkeiten können über die Gauß'schen Ausbreitungsparameter σ_x und σ_z abgeschätzt werden. Sie sind immer in Bezug zur Mischungsschichthöhe zu beurteilen. Die Verdünnungsrate wird nach Kerminen über die Ausbreitungs- oder Streuparameter σ_x und σ_z bestimmt

$$\tau_D^{-1} = \frac{1}{\sigma_y \sigma_z} \frac{d\sigma^2}{dt^2}.$$

Die Ausbreitungsparameter σ_x und σ_z können beispielsweise nach Seinfeld (1986, Seite 576) mittels eines logarithmischen Ansatzes bestimmt werden.

Grundsätzlich werden drei Bereiche der Abgasfahne unterschieden. Im ersten Bereich geschieht die Kondensation sehr schnell aufgrund der Wechselwirkungen von Verdünnung (Mischung) und thermodynamischen Effekten; in einem weiteren Bereich sind Verdünnung der Abgasfahne und Transport durch Kondensation von nahezu gleicher Größenordnung und dem dritten Bereich, in welchem die Umgebungsbedingungen auch im Bereich der Abgasfahne vorherrschen. Die Abmessungen der einzelnen Bereiche sind stark von den thermodynamischen Bedingungen (Temperatur, Zusammensetzung) der Abgasfahne sowie ihren Dimensionen (Austrittsfläche, Volumenstrom) abhängig und stark durch die Ausbreitungsbedingungen geprägt. Eine Verallgemeinerung ist nicht möglich.

Koagulation größerer Partikel mit kleineren Partikeln tritt auf, jedoch mit deutlich geringeren Umsetzungsgeschwindigkeiten als bei der Kondensation. Partikel mit Durchmessern oberhalb 10 nm sind nahezu nicht durch die Koagulation beeinflusst, da bereits eine ausreichende Verdünnung eingesetzt hat, welche eine Koagulation dieser Fraktionen verhindert.

Fehlende OH-Radikale in der Abgasfahne verhindern eine chemische Umsetzung von Schwefelsäure und Wasser.

Zusammenfassend wird abgeleitet, dass bei der Beschreibung der ersten Phase der Abgasfahne primär die der thermodynamischen Bedingungen ausreichen; der

Umwandlung von Gaskomponenten zu Partikelmaterial kommt erst in späteren Stadien der Abgasfahnenentwicklung eine Bedeutung zu.

6 Aerosoldynamische Strömungssimulation der Abgasführung im Kamin

6.1 Modellbildung

Eine wesentliche Grundlage der Simulation der partikeldynamischen Prozesse in der Abgasströmung stellt die genaue Nachbildung der Fluidströmung dar. Zu diesem Zweck wurde die Geometrie der Abgasleitung der Heizungsanlage am Institut eingehend vermessen und in ein Gittermodell umgesetzt. Unter Verwendung der für die verschiedenen Brennstoffe bei Eintritt in das Abgasrohr gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen und Zustandsgrößen der Abgasströmung wurde das Geschwindigkeitsprofil mit dem CFD-(Computational Fluid Dynamics)-Programm FLUENT modelliert.

Für die numerische Berechnung der Abgasströmung innerhalb der Rohrleitung direkt nach dem Heizkessel (Abbildung 23) wird mit Hilfe des Präprozessors GAMBIT zunächst die Geometrie mit einem unstrukturierten dreidimensionalen Gitter (Abbildung 24) abgebildet.



Abbildung 23 Abgasleitung nach Heizkessel

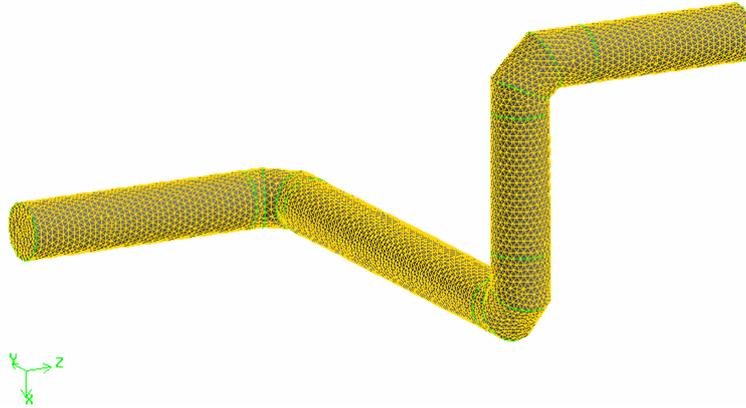


Abbildung 24 Rechengitter der Abgasleitung

Zur Verifizierung der mit diesem Gitter berechenbaren Ergebnisse erfolgte in einem ersten Schritt ein Vergleich berechneter Strömungsgeschwindigkeiten mit gemessenen Werten. Als Medium wurde zunächst Luft als ideales Gas mit den im Vorfeld berechneten Fluideigenschaften (u. a. Viskosität, Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit) entsprechend der Zusammensetzung des realen Rauchgases verwendet. Zur numerischen Lösung der Strömung wurde Fluent Version 6.1.22 eingesetzt. Für das vorliegende Strömungsproblem wurde der Segregated Solver genutzt.

Als Eingangsgrößen werden für die Strömungsgeschwindigkeit die am Rohranfang des 0,25 m durchmessenden, zylindrischen Kanals in zwei Achsen gemessenen Geschwindigkeiten und für die Temperatur die in der Kanalmitte gemessene Temperatur verwendet. Das gemessene Geschwindigkeitsprofil ist nicht symmetrisch, im unteren rechten Bereich treten geringfügig höhere Strömungsgeschwindigkeiten auf.

Die Reynoldszahl der Strömung beträgt $Re = 13800$, es liegt also eine turbulente Strömung vor. Die Turbulenzmodellierung erfolgt mit dem $k-\epsilon$ -Modell, im wandnahen Bereich wird die verbesserte Wandfunktion verwendet. Zur besseren Erfassung der laminaren Grenzschicht wurde das Gitter in Wandnähe adaptiv verfeinert.

In Abbildung 25 ist das Geschwindigkeitsprofil in der waagerechten Schnittebene für $x = 0$ dargestellt. Der Eintritt der Gasströmung vom Kessel in das Abgasrohr befindet sich im Bild am unteren Rand, der Übergang zum vertikalen Rohrabschnitt (zweiter 90°-Krümmer in Abbildung 24) ist rechts im Bild zu sehen. Im Bereich der dargestellten 90°-Umlenkung treten wie erwartet die höchsten Geschwindigkeiten von bis zu 4,33 m/s auf. Direkt nach der Umlenkung findet sich ein Bereich, in dem eine Rück-

strömung vorhanden ist. Im Bild ist dieser Bereich an der unteren Rohrwand zu erkennen. Im weiteren Verlauf des Abgaskanals gleichmäßig sich die Strömung wieder. Zum Vergleich der berechneten Werte wurden in diesem Rohrquerschnitt die Geschwindigkeiten längs der senkrechten Achse mit einem Flügelradanemometer gemessen. Die berechneten und gemessenen Geschwindigkeiten sind in Abbildung 26 aufgetragen worden. Die negativen x-Werte bezeichnen hierbei die obere Rohrhälfte. Die Messwerte zeigen im Gegensatz zu den numerisch berechneten Werten eine erhöhte Geschwindigkeit im Bereich der unteren Rohrhälfte auf. In der Kanalmitte, an der Stelle der durchgeführten Probenahme, stimmen die berechneten und gemessenen Werte jedoch sehr gut überein.

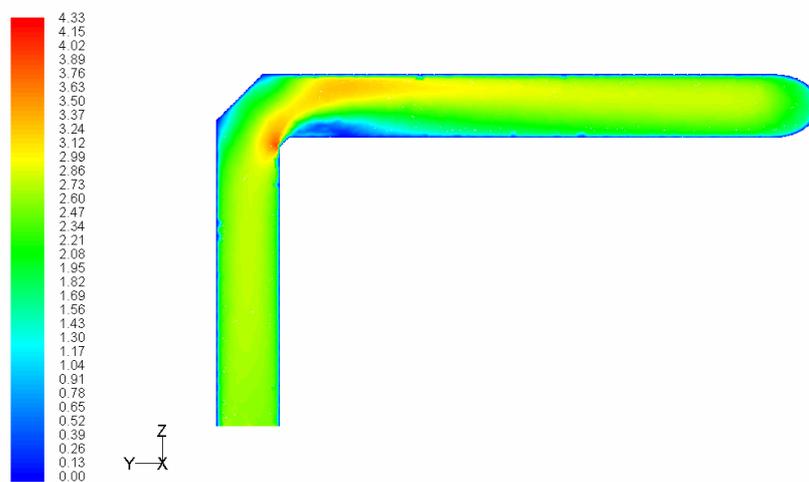


Abbildung 25 Geschwindigkeitsprofil (m/s) in der horizontalen Schnittebene für $x = 0$

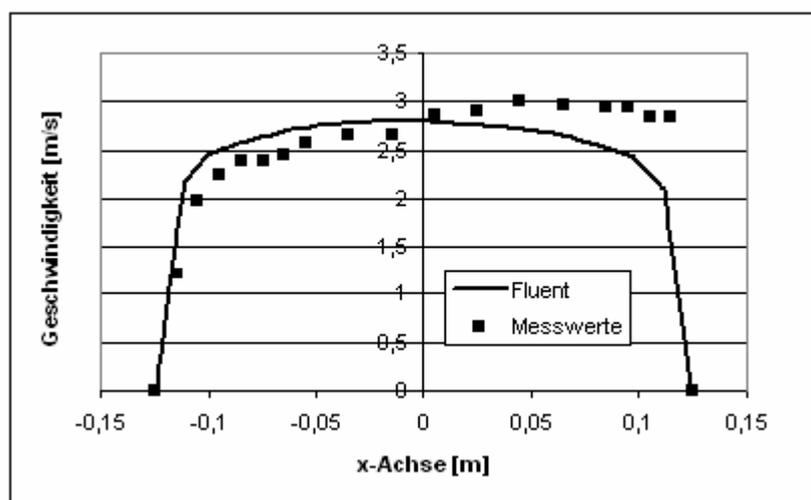


Abbildung 26 Geschwindigkeit in der Probenahmeebene längst der senkrechten Achse

6.2 Abscheidung innerhalb der Abgasrohrleitungen

Die Partikelabscheidung in der Abgasleitung nach dem Heizkessel wurde mit dem Lagrangeschen Partikelmodell von FLUENT berechnet, hierzu wurde das in Abbildung 24 dargestellte Gitter verwendet. Durch die drei 90°-Umlenkungen kommt es zu lokal erhöhten Geschwindigkeiten in den Bereichen der Krümmungen, welche die Trägheitsabscheidung maßgeblich beeinflussen. Die Partikel können aufgrund ihrer Massenträgheit den Strömungslinien nicht folgen und erhalten dadurch eine Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Wand, wo sie anhaften können und somit abgeschieden werden.

Zur Bestimmung des Abscheidegrades wurden jeweils für einzelne Partikeldurchmesser Partikeltrajektorien berechnet und ausgewertet. Der Abscheidegrad, den man auf diese Weise erhält, ist in Abbildung 27 dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Partikel unterhalb ca. 10 μm Durchmesser im Rohrleitungssystem nicht trägheitsbedingt abgeschieden werden. Nach ersten experimentellen Ergebnissen weisen bei den untersuchten Prozessen nahezu alle Partikel Durchmesser kleiner 10 μm auf. Demnach sind Partikelverteilungsänderungen über die Abgasrohrlänge nicht auf Trägheitsabscheidungseffekte zurückzuführen.

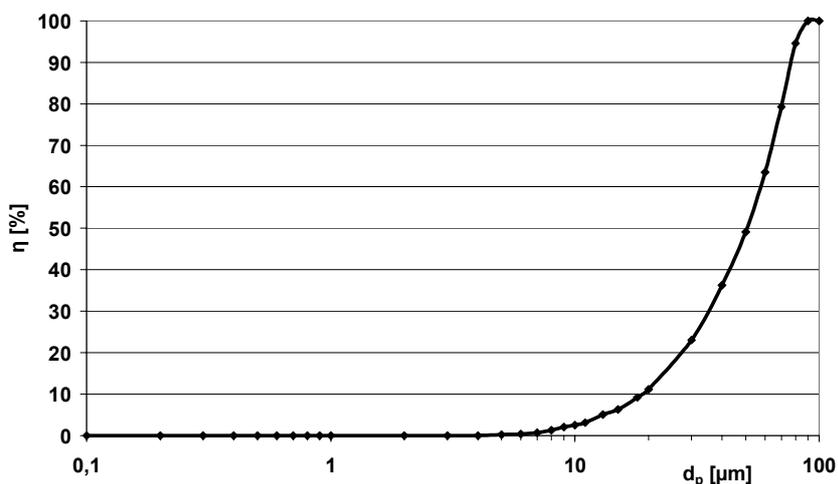


Abbildung 27 Abscheidegrad η im Heizungsrohr in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser d_p

Wie die Temperaturmessungen gezeigt haben, kann es im Kanal nicht zu Kondensationseffekten kommen, es wurde daher auf eine Modellierung im Kanal verzichtet.

7 Simulation aerosoldynamischer und chemischer Prozesse im Nahbereich der Quelle

7.1 Partikelgrößenänderung durch Kondensation - Modellansatz

Zur Berechnung der Partikelgrößenänderung durch Kondensation im Nahbereich der Quelle wird das Fine Partikel Model (FPM) für FLUENT verwendet.

Die Partikeldynamik wird hierbei nach der Modal Aerosol Dynamics (MAD)-Technik [Wilck 1999] betrachtet. Die gesamte Größenverteilung der Partikel $n(m_p)$ wird durch eine Anzahl von einzelnen Moden angenähert:

$$n(m_p) = n_1(m_p) + n_2(m_p) + \dots = \sum_j^{\text{Mode}} n_j(m_p)$$

mit der Partikelmasse m_p .

Im FPM werden die integralen Momente, die sich aus der Integration der Verteilungsfunktionen ergeben, als abhängige Variablen gelöst:

$$M_{j,k} = \int_0^{\infty} m_p^k n_j(m_p) dm_p$$

Für die Verteilungsfunktion wird eine Approximation durch eine logarithmische Normalverteilung im Mode j angenommen [Whitby 1990]:

$$n_j(m_p) = \frac{N_j}{\sqrt{2\pi} m_p \ln \sigma_{gmj}} \exp\left(-\frac{\ln^2(m_p/m_{gmj})}{2 \ln^2 \sigma_{gmj}}\right)$$

mit der Gesamtanzahldichte N_j im Mode j , der medianen Partikelmasse m_{gmj} und der geometrischen Standardabweichung σ_{gmj} der Massenverteilung.

Um die Einstellungen und Randbedingungen im FPM zu überprüfen, wurde zunächst ein in der Literatur [Stratmann 2004] beschriebenes Experiment nachgerechnet. In diesem Experiment ist das Aufkondensieren von Wasser auf inerten NaCl-Partikel untersucht worden. In ein Rohr von 15 mm Durchmesser und 1,5 m Länge mit auf 3,3 °C gekühlten Wänden wurde achsnah ein Aerosol, umgeben von partikelfreier gesättigter Schleierluft mit unterschiedlichen Temperaturen zwischen ca. 21 °C und 22 °C geleitet, vgl. Abbildung 28. Die monodisperse Größenverteilung der NaCl-Partikel von 100 nm wurde mittels eines DMA erzeugt. Durch das sich ausbildende Temperaturprofil kommt es zu lokalen Wasserdampfübersättigungen im Rohr und

einem Aufwachsen der Partikel. Der Durchmesser der Partikel wird am Rohrende mit einem so genannten fast-FSSP (fast forward scattering spectrometer probe), welches die Intensität des von einzelnen Aerosolpartikeln in Vorwärtsrichtung gestreuten Lichts misst, bestimmt. Dieser Versuchsaufbau ist in den Grundsätzen geeignet, die Verhältnisse bei der Durchmischung von partikelhaltigem Abgas mit kalter Umgebungsluft zu beschreiben.

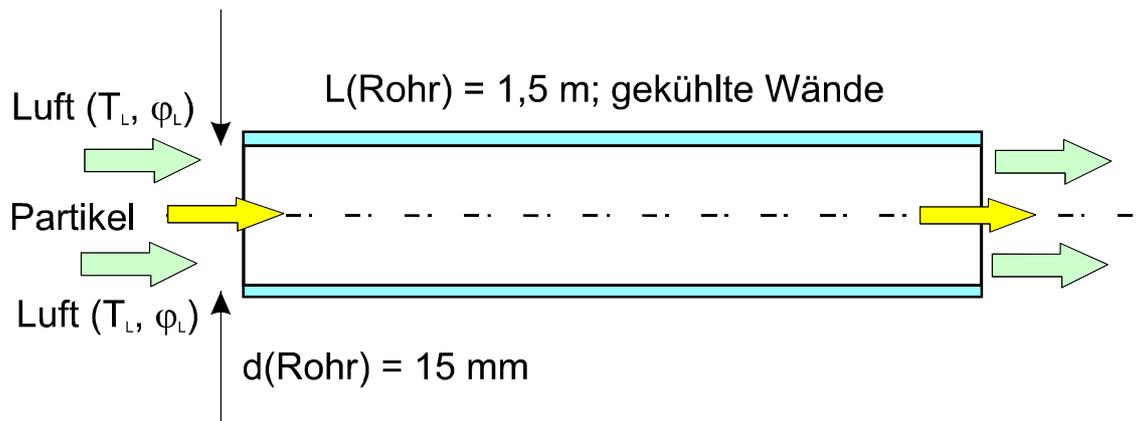


Abbildung 28 Versuchsaufbau (Stratmann 2004)

In Abbildung 29 ist die für die Modellbedingungen berechnete Sättigung entlang der Mittelachse des Rohres für unterschiedliche Sättigungen am Rohreintritt aufgetragen. Die berechnete Sättigung erreicht ihr Maximum zwischen $z = 0,2 \text{ m}$ und $0,4 \text{ m}$ nach Rohreintritt und fällt dann zum Wert von $S = 1$ am Rohrende ab.

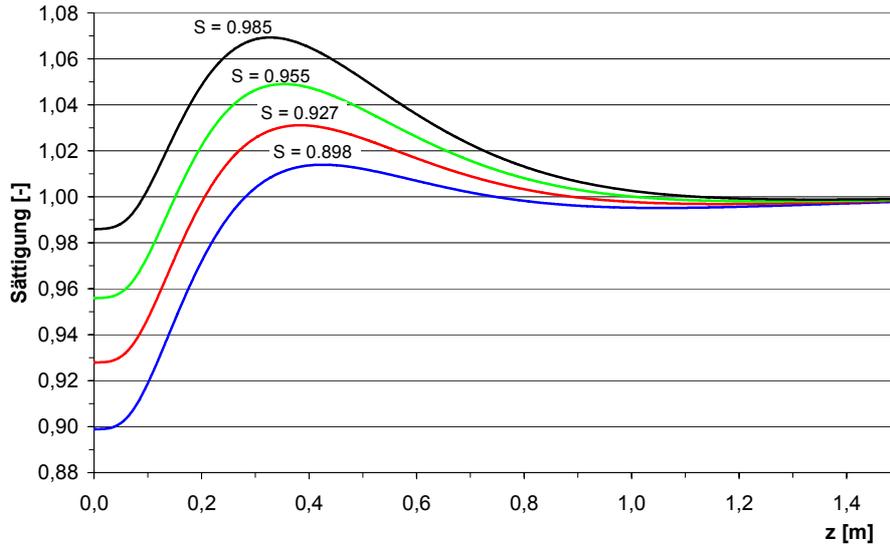


Abbildung 29 Sättigung über der Rohrlänge entlang der Mittelachse für verschiedene Sättigungen am Rohreintritt (berechnet)

Die entsprechenden Partikeldurchmesser entlang der Mittelachse sind in Abbildung 30 über der Rohrlänge aufgetragen. Die NaCl-Partikel mit einem Anfangsdurchmesser von 100 nm ändern ihre Größe entsprechend dem Sättigungsverlauf (Abbildung 29).

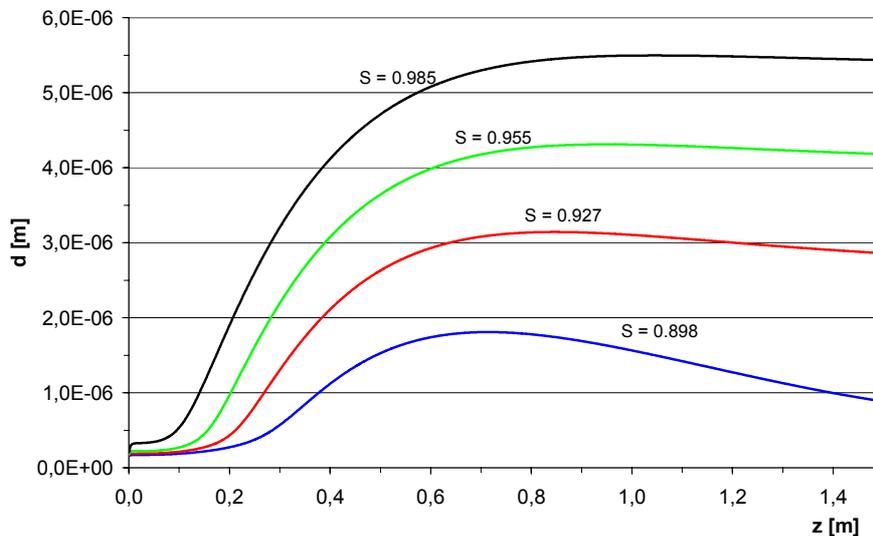


Abbildung 30 Partikeldurchmesser über der Rohrlänge entlang der Mittelachse für verschiedene Sättigungen am Rohreintritt (berechnet)

Ein Vergleich von berechneten und experimentell bestimmten Partikeldurchmessern findet für die Werte am Rohraustritt statt (Abbildung 31). Es wird der Partikeldurchmesser am Rohrende als Funktion der Temperatur des Sättigers für den eintretenden

Luftstrom gezeigt. Es ist eine gute Übereinstimmung vorhanden, wobei die Werte für die Partikeldurchmesser für die höheren Temperaturen zu hoch berechnet werden.

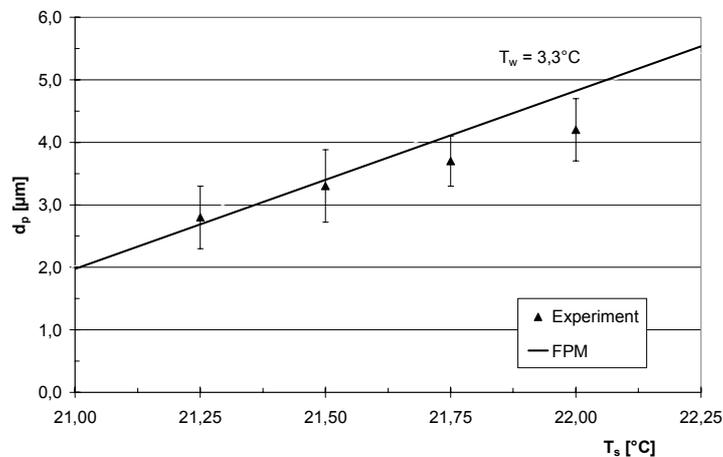


Abbildung 31 Berechnete und von Stratmann experimentell bestimmte Partikeldurchmesser d_p als Funktion der Temperatur des Sättigers

7.2 Ölbefeuerte Heizungsanlage des Instituts

Auf Grundlage der vorherigen Betrachtungen wurden Berechnungen für die real untersuchten Geometrien des Kamins durchgeführt. Für die Berechnung der Kondensation im Nahbereich der Quelle mit einem Durchmesser von 250 mm wird für das Abgas eine monodisperse Verteilung mit einer Partikelkonzentration am Kaminaustritt von $1 \cdot 10^8$ Partikel/ m^3 und einem Partikeldurchmesser von 1 μm angenommen. Das Abgas tritt mit einer Geschwindigkeit von 3 m/s in die ruhende Umgebungsluft ein. Die Umgebungsluft wird zunächst als partikelfrei angenommen. Für eine Kaminaustrittstemperatur von 105 °C mit einer Wasserdampfsättigung von 9 % und einer Umgebungstemperatur von 5 °C mit 65 % relativer Luftfeuchtigkeit ergeben sich die in Abbildung dargestellten Verläufe von Partikelkonzentration, Temperatur und Sättigung im Nahbereich der Quelle.

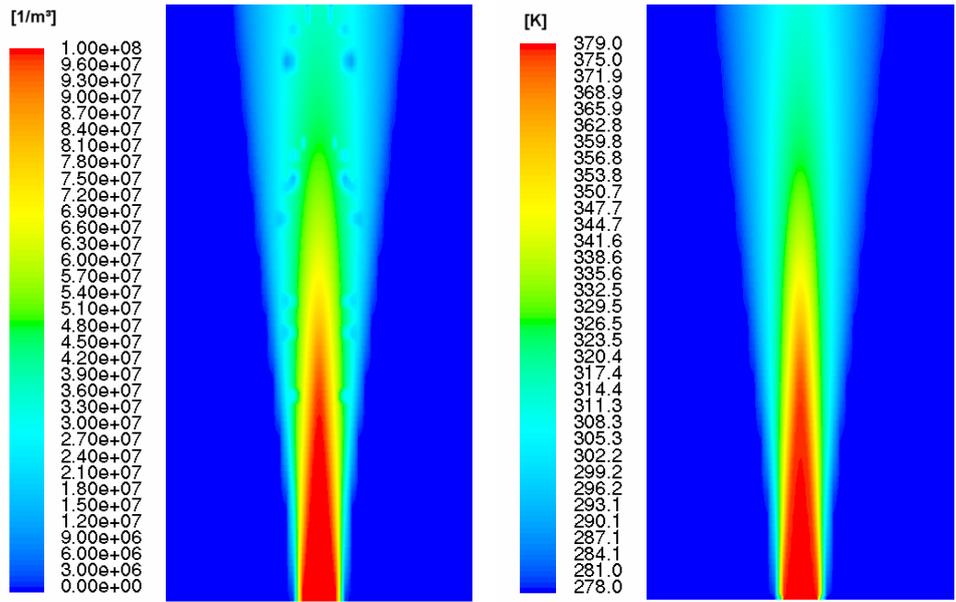


Abbildung 32 Partikelkonzentration, Temperatur und Sättigung im Nahbereich der Quelle

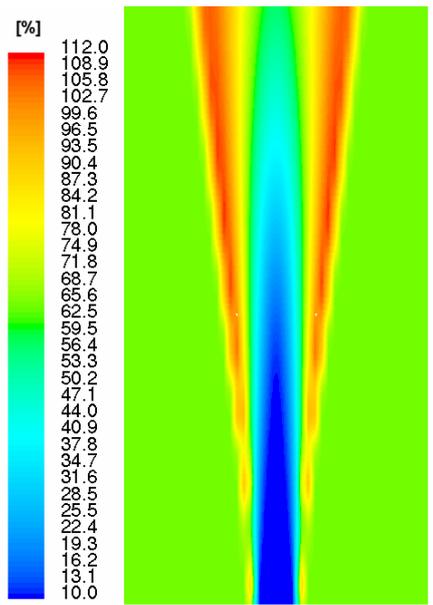


Abbildung 32 (Fortsetzung)

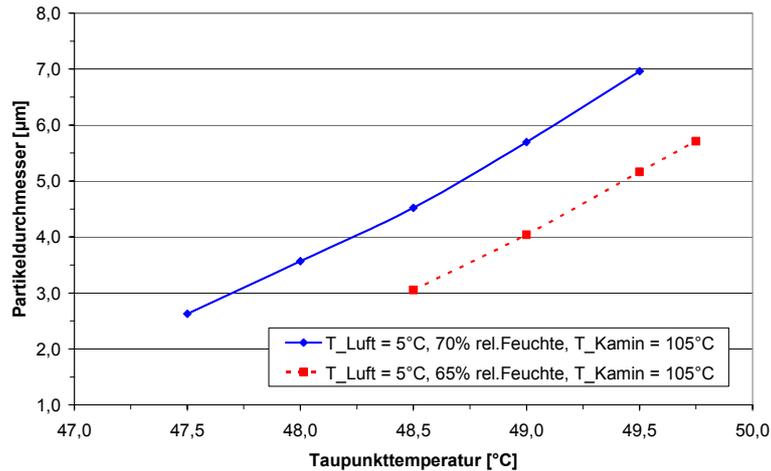


Abbildung 33 Maximaler Partikeldurchmesser für unterschiedliche relative Luftfeuchten

Eine weitere Parametervariation betrifft die Änderung des Anfangsdurchmessers der Partikel. Wie Abbildung 34 zu entnehmen ist, hat eine Änderung des Durchmessers von 0,5 µm auf 1 µm keinen großen Einfluss auf den maximalen Partikeldurchmesser.

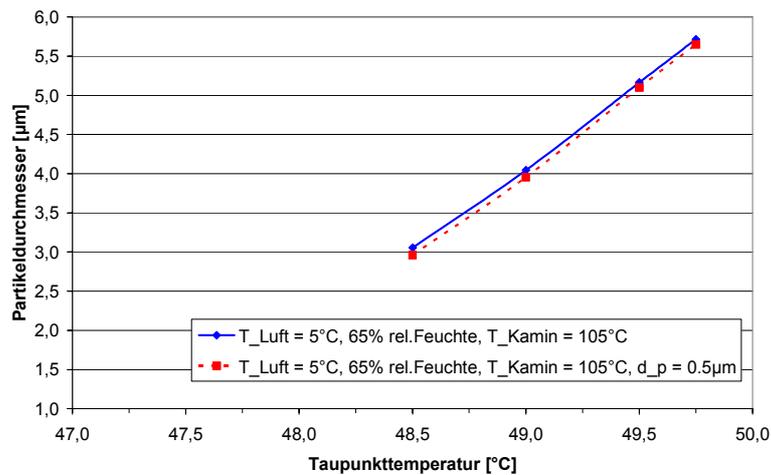


Abbildung 34 Maximaler Partikeldurchmesser für unterschiedliche Ausgangspartikeldurchmesser

Bei der Veränderung der Kaminaustrittstemperatur ändert sich der maximale Partikeldurchmesser in Abhängigkeit von der Taupunkttemperatur des austretenden Gases entsprechend der Abbildung 35.

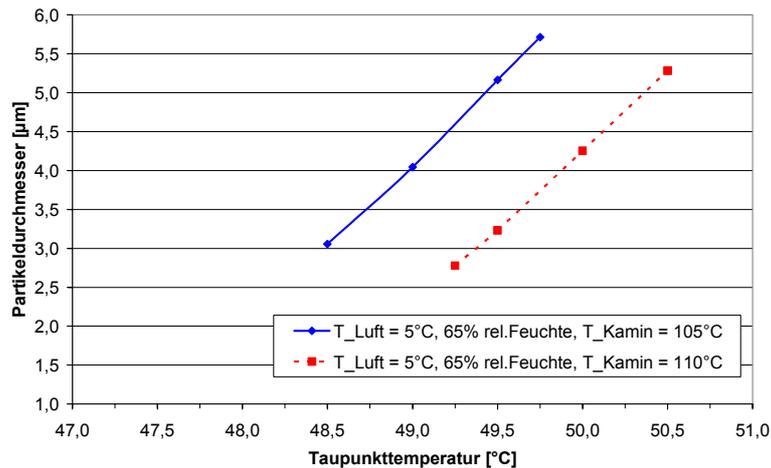


Abbildung 35 Maximaler Partikeldurchmesser für unterschiedliche Kaminaustrittstemperaturen

Berücksichtigt man die Hintergrundbelastung an Partikeln mit $3 \cdot 10^9$ Partikel/m³ und einem Partikeldurchmesser von 34 nm [Spurny 1985] so erhält man auf Grund von Kondensation niedrigere maximale Partikeldurchmesser (Abbildung 36).

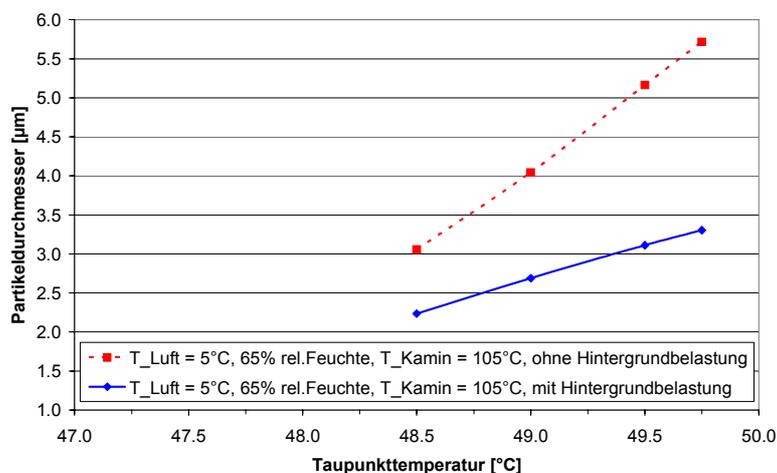


Abbildung 36 Maximaler Partikeldurchmesser für unterschiedliche Hintergrundbelastungen

7.3 Kohlebefeuerter Kraftwerk

Die Eingangsdaten für die numerischen Berechnungen wurden aus den am Kamin des kohlebefeuerter Kraftwerks gemessenen Werten generiert. Die gemessene Partikelverteilung wird durch eine logarithmische Normalverteilung mit einer Partikelan-

zahlkonzentration von $1,1193e+9$ Partikel/m³, einem mittleren geometrischen Durchmesser von $1,001 \mu\text{m}$ und einer Standardabweichung von $1,83$ angenähert. Der hier betrachtete Aerosolprozess ist der Gas-zu-Partikel-Massentransport durch Kondensation, die Neubildung von Partikeln durch Nukleation wird vernachlässigt. Ferner wurde eine konstante Umgebungstemperatur von $T_u = 11 \text{ °C}$ und eine höhenunabhängige Temperaturverteilung angenommen. Der 200 m hohe Kamin mit einem Durchmesser von $3,5 \text{ m}$ wird mit einem vorgegebenen Windgeschwindigkeitsprofil angeströmt. Ausgewählt wurde eine mittlere Windgeschwindigkeit von 3 m/s in einer Anemometerhöhe von $z_a = 10 \text{ m}$. Gemäß TA Luft wird ein höhenabhängiges exponentielles Windgeschwindigkeitsprofil zur Berechnung der Anströmgeschwindigkeit verwendet:

$$u(h) = u_a \left(\frac{h}{z_a} \right)^m$$

mit dem Exponenten $m = 0,22$ für neutrale Luftschichtung.

Für die Umgebungsluft werden unterschiedliche relative Feuchten angenommen, bei den Berechnungen werden keine Hintergrundaerosolverteilungen vorgegeben. Das Abgas tritt mit einer Geschwindigkeit von 17 m/s in die Umgebung ein. Es kommt zu einer turbulenten Durchmischung der Abgasfahne, die eine Temperatur von 160 °C und einen Wassergehalt von $9,76 \text{ Gew-\%}$ hat, mit der Umgebungsluft. Durch die turbulente Mischung kommt es zu lokalen Übersättigungen im Nahbereich des Kamins. Durch Kondensation auf die emittierten Aerosolpartikel verarmt die Gasphase an Wasser. Dieser Vorgang ist auch in Abbildung 37 zu erkennen, hier ist für den Fall der Umgebungsfeuchte von 65 % die relative Feuchte als Konturplot in der Symmetrieebene dargestellt.

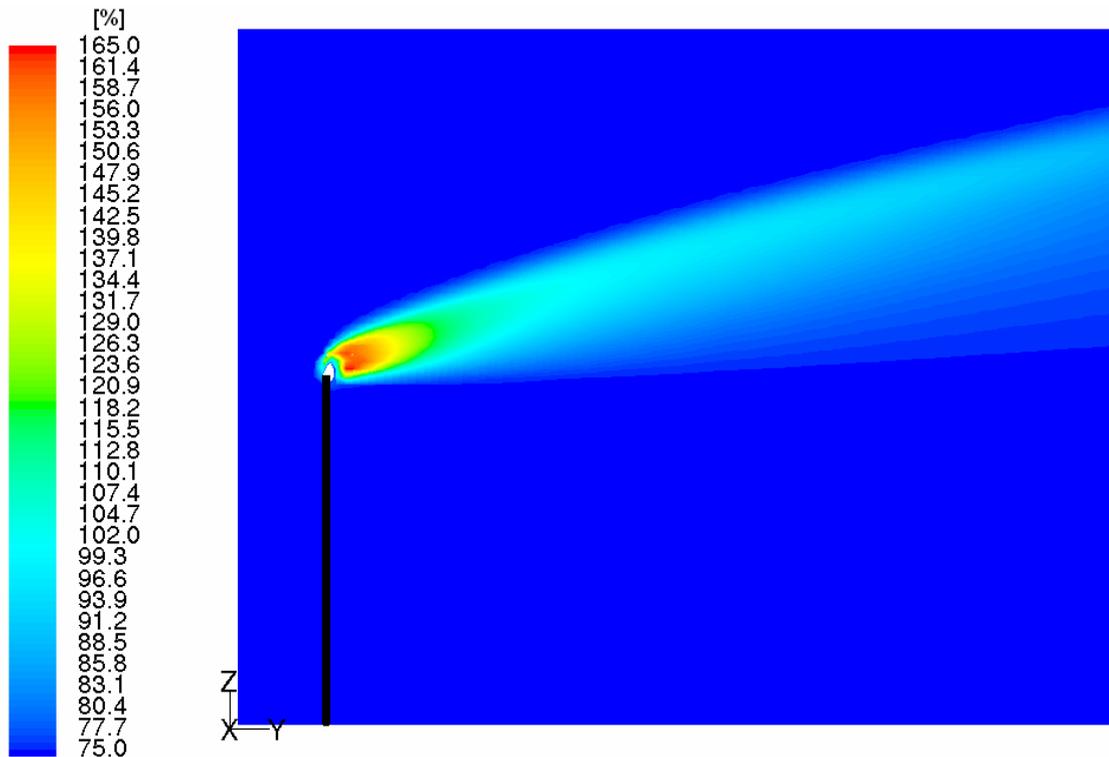


Abbildung 37 Relative Feuchte im Nahbereich des Kraftwerkkamins
(Abstand Kamin – rechter Bildrand: ca. 200 m)

In den nachfolgenden Abbildungen sind für unterschiedliche Abstände (y) vom Kamin die Sättigung und der mittlere geometrische Partikeldurchmesser (CMD) als Zahlenwerte über der Höhe z in der Symmetrieebene aufgetragen.

In Abbildung 38 und Abbildung 39 ist der Verlauf der Sättigung und des Partikeldurchmessers im Nahbereich des Kamins bei einer Umgebungsfeuchte von 65% dargestellt. Ein Vergleich mit den Abbildung 40 und Abbildung 41 zeigt, dass es bei einer relativen Feuchte der Umgebungsluft von 75% zu einem stärkeren Aufkondensieren auf die Partikel und somit zu größeren Partikeldurchmessern kommt. Dieses Verhalten ist für den Abstand von 100 m vom Kamin für drei verschiedene relative Feuchten der Umgebungsluft in Abbildung 42 und Abbildung 43 nochmals zusammengefasst.

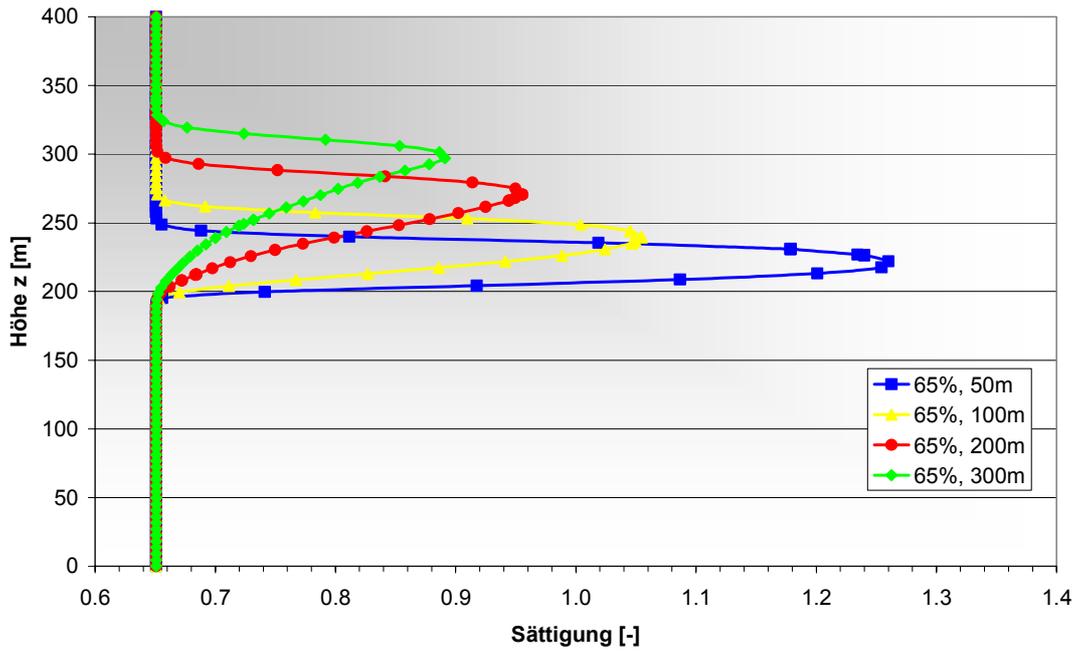


Abbildung 38 Sättigung im Nahbereich des Kamins bei 65% rel. Feuchte

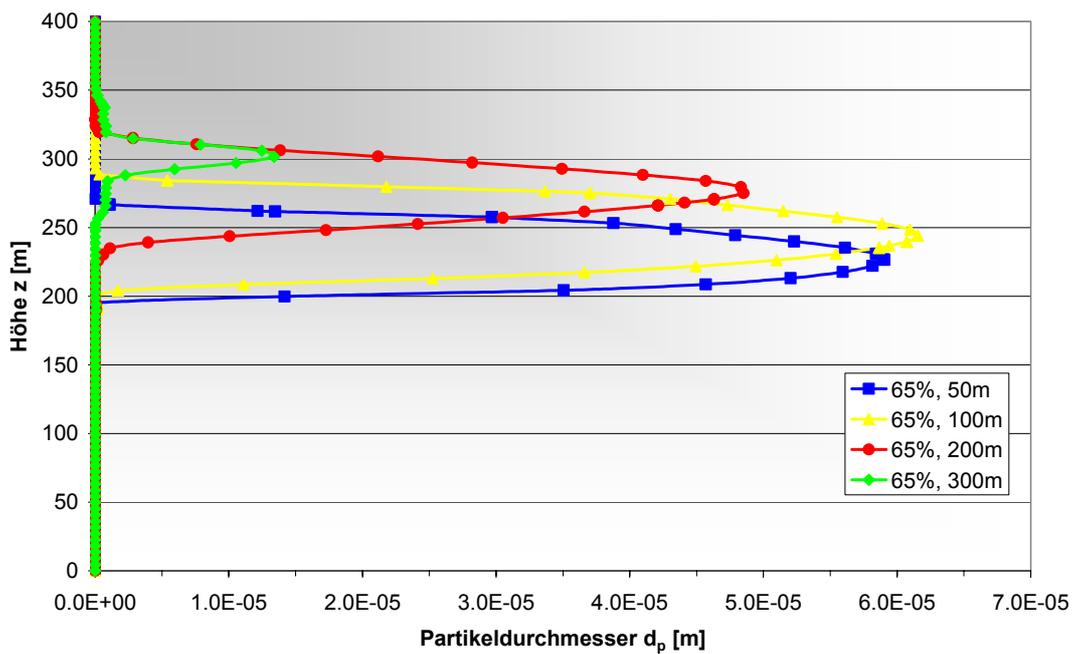


Abbildung 39 Partikeldurchmesser im Nahbereich des Kamins bei 65% rel. Feuchte

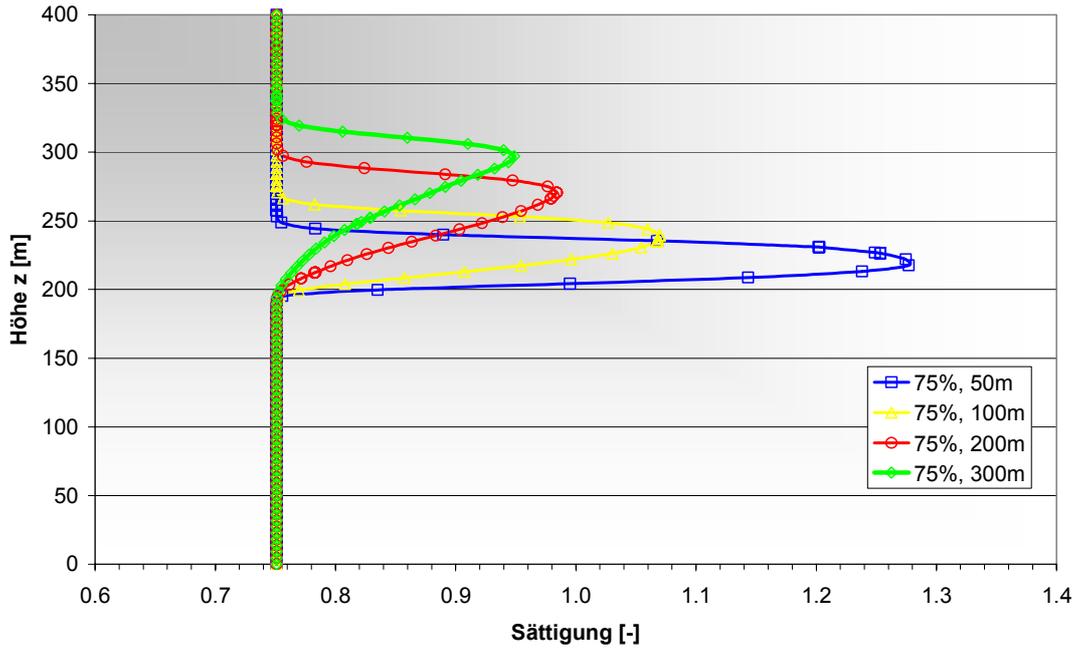


Abbildung 40 Sättigung im Nahbereich des Kamins bei 75% rel. Feuchte

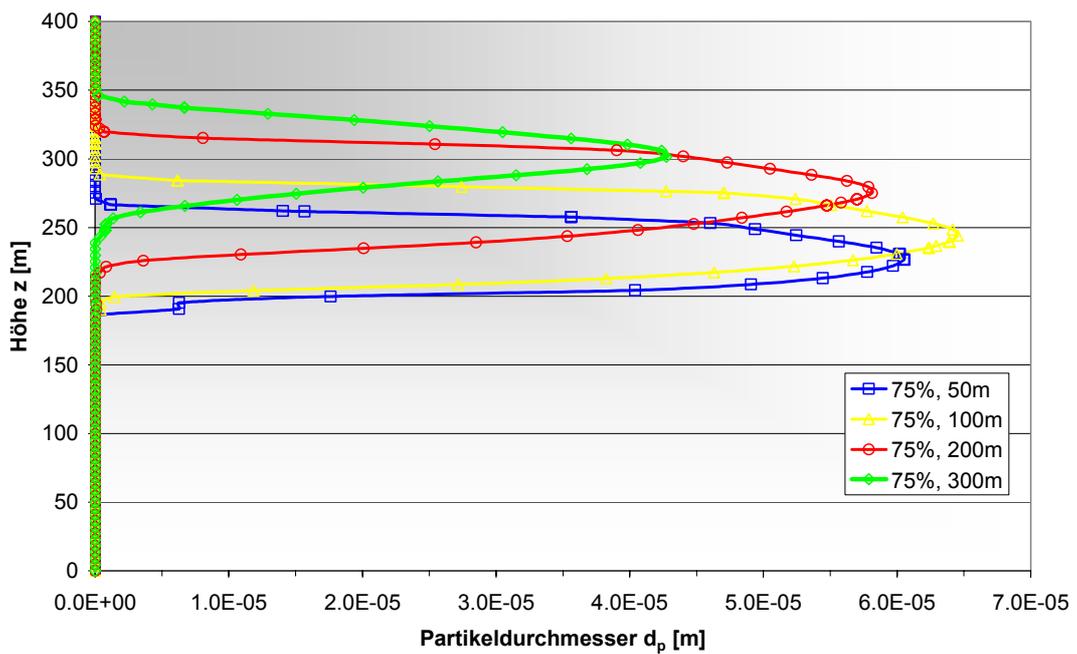


Abbildung 41 Partikeldurchmesser im Nahbereich des Kamins bei 75% rel. Feuchte

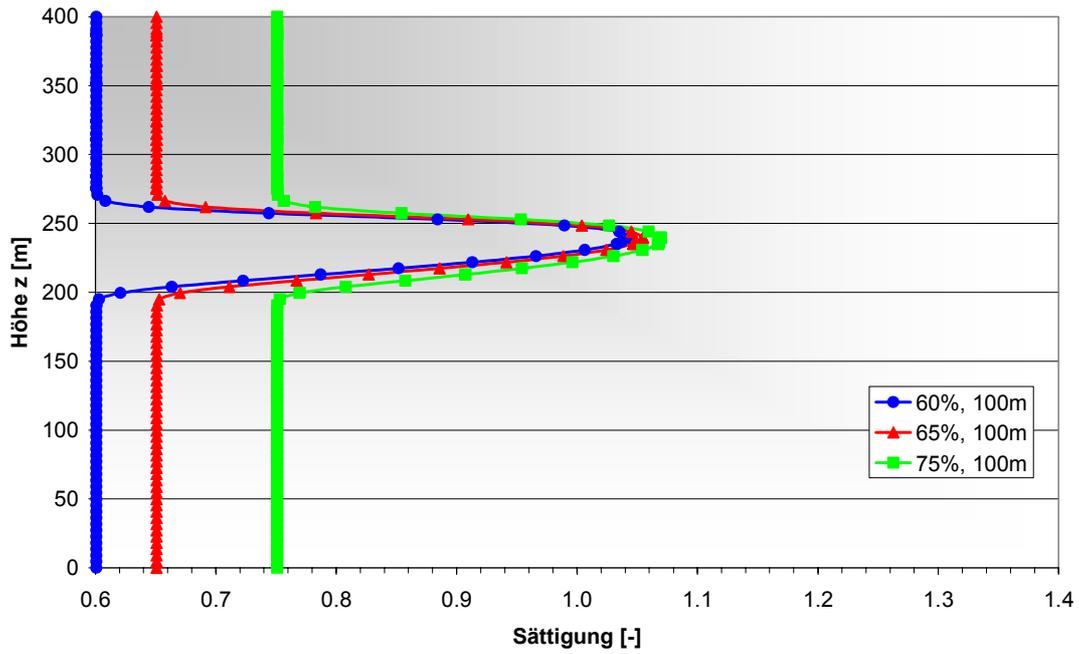


Abbildung 42 Sättigung im Abstand von 100 m vom Kamin

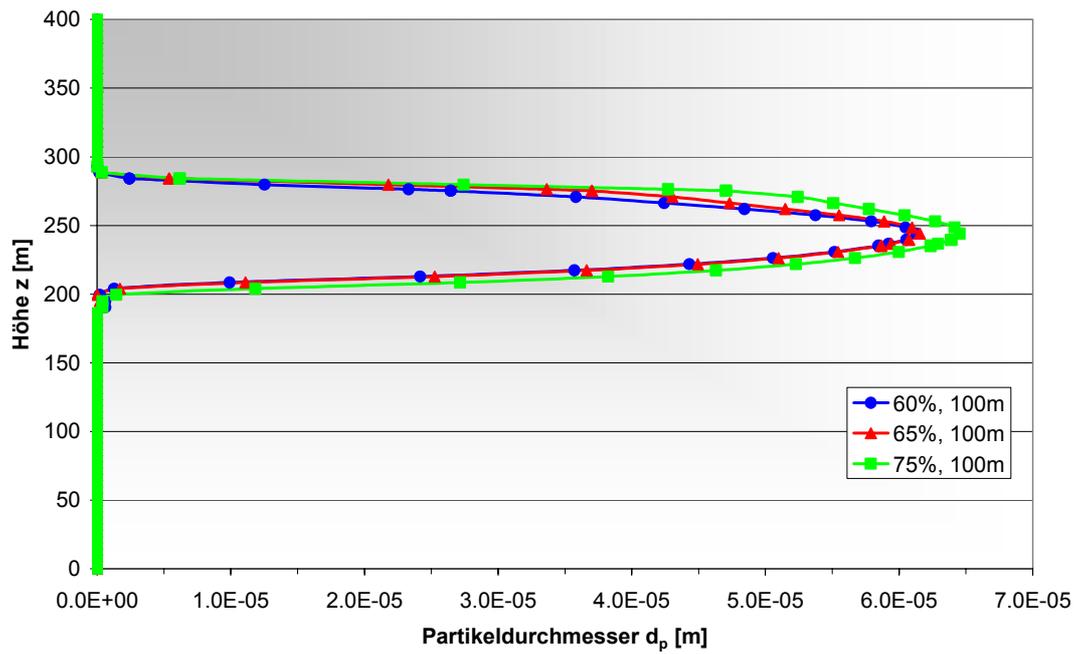


Abbildung 43 Partikeldurchmesser im Abstand von 100 m vom Kamin

8 Untersuchung des Einflusses von aerodynamischen und chemischen Prozessen im Nahbereich der Quelle auf die Modifikation der emittierten Partikel

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt das Strömungsverhalten und das Aufwachsen der Partikel durch Kondensation von Wasserdampf im Nahbereich der Quelle simuliert wurde, wird nachfolgend der Einfluss unterschiedlicher mikrophysikalischer und mehrphasen-chemischer Prozesse auf die Änderung der Partikelgröße und -zusammensetzung analysiert. Für die Sensitivitätsstudie wird das Luftpaket-Modell SPACCIM (Spectral Aerosol Cloud Chemistry Interaction Model), in dem eine gekoppelte Beschreibung einer detaillierten Mikrophysik und einer komplexen Mehrphasenchemie in einem größen aufgelösten Tropfenspektrum realisiert ist, verwendet [Wolke et al., 2005]. Die mikrophysikalischen Parameter, die zur Beschreibung der Mehrphasenchemie benötigt werden, werden von einem mikrophysikalischen Modell übernommen. Im Rahmen dieses Projektes wurde ein detailliertes Mikrophysik-Modell [Simmel et al., 2002, 2005] mit einer eindimensionalen, größen aufgelösten Diskretisierung des Partikelspektrums in 66 Klassen genutzt. In SPACCIM kann die Bewegung des Luftpaketes entweder dynamisch in Abhängigkeit von der Umgebung berechnet werden oder sie folgt einer vordefinierten Trajektorie. Der Austausch zwischen Luftpaket und Umgebung wird in parametrisierter Form berücksichtigt. Für die Festlegung der Trajektorien innerhalb der Abgasphase sowie die thermodynamischen Umgebungsbedingungen (Übersättigung, Temperatur) werden die Strömungssimulationen mit FLUENT aus Abschnitt 7 verwendet. Neben mikrophysikalischen Prozessen (Koagulation, Einmischung) wird insbesondere der Einfluss der Gasaufnahme und von mehrphasen-chemischen Prozessen auf die Partikelgröße und die chemische Zusammensetzung der Partikel (z.B. pH-Wert) untersucht. Die Rückwirkung der chemischen Prozesse auf die Mikrophysik wird quantifiziert.

8.1 Das Parcel-Modell SPACCIM

Am IfT Leipzig wurde das Luftpaket-Modell SPACCIM entwickelt und für unterschiedliche Anwendungen getestet [Sehili et al., 2005; Tilgner et al., 2005]. Die für die Mehrphasenchemie benötigten mikrophysikalischen Parameter werden durch ein mikro-

physikalisches Modell bereitgestellt. Hierzu wurde ein neues Kopplungsschema entwickelt, das eine Kopplung zwischen komplexer Mehrphasenchemie und unterschiedlichen mikrophysikalischen Modellen gestattet. Das im Rahmen dieses Projektes genutzte detaillierte Mikrophysik-Modell gestattet die Beschreibung der Kondensation bzw. Verdampfung, basierend auf der Köhler-Theorie (vgl. z. B. Pruppacher & Klett, 1997). Die Rückwirkung (insbesondere über den Raoult-Term) der durch die chemischen Prozesse geänderten Zusammensetzung und Masse der Partikel/Tropfen auf die mikrophysikalischen Prozesse wird berücksichtigt.

Die Mehrphasenprozesse in den einzelnen Größenklassen werden mathematisch durch die Massenbilanzgleichungen der einzelnen Stoffe beschrieben:

$$\frac{dc_{l^*}^G}{dt} = R_{l^*}^G(t, c_1^G, \dots, c_{N_G}^G) - \kappa_l \sum_k L_k \cdot k_t^{kl} \cdot \left[c_{l^*}^G - \frac{m_l^k}{H_l} \right] + \mu(t) \cdot [c_{l^*}^G - c^{G_{ent}}]$$

$$\frac{d(c_l^k)}{dt} = L^k \cdot R_l^A(t, m_1^k, \dots, m_{N_A}^k) + \kappa_l \cdot L_k \cdot k_t^{kl} \cdot \left[c_{l^*}^G - \frac{m_l^k}{H_l} \right]$$

$$+ T(c_l^1, \dots, c_l^M) + \mu(t) \cdot [c_l^k - c_l^{k_{ent}}]$$

$$l^* = 1, \dots, N_G; \quad l = 1, \dots, N_A; \quad k = 1, \dots, M,$$

Dabei bezeichnet L_k den Volumenanteil $[V_k/V_{\text{box}}]$, der Vektor c^k die Massenkonzentrationen aller Partikelspezies bezogen auf das Luftvolumen und der Vektor $m^k = c^k/L_k$ die zugehörigen Molalitäten der k-ten Größenklasse. Der Vektor c^G steht für die Gasphasenkonzentrationen. Die erste Gleichung beschreibt die ablaufenden Prozesse in der Gasphase. Die zweite Gleichung bezieht sich auf die Spezies in den Partikeln bzw. Tropfen. Der erste Term beschreibt jeweils die ablaufenden chemischen Reaktionen in der Gas- bzw. Flüssigphase. Der zweite Term quantifiziert den jeweiligen Massentransfer zwischen der Gasphase und den im Partikel bzw. Tropfen korrespondierenden gelösten Stoffen. Für unlösliche Spezies ist der Term gleich Null, d.h., $\kappa_l = 0$. Der Massentransfer wird nicht als Gleichgewicht sondern dynamisch nach Schwartz (1986) beschrieben. Der Massentransfer-Koeffizient k_t definiert als

$$k_t^{kl} = \left(\frac{r_k^2}{3D_g} + \frac{4r_k}{3\nu\alpha_l} \right)^{-1}$$

ist dabei umgekehrt proportional zur charakteristischen Zeit, in der das Gleichgewicht erreicht wird. Er ist abhängig vom Partikel- bzw. Tropfenradius r_k , dem Gasphasen-Diffusionskoeffizienten D_g , der Molekulargeschwindigkeit v und dem "accommodation"-Koeffizienten α_i der jeweiligen Spezies, der die Wahrscheinlichkeit beschreibt, mit der ein auf die Oberfläche auftreffendes Gasmolekül aufgenommen wird. Der dritte Term T in der zweiten Gleichung steht für den durch mikrophysikalische Prozesse (z. B., Koagulation, Zerplatzen, Kondensation) verursachten Massenaustausch zwischen den unterschiedlichen Größenklassen. Der jeweils letzte Term der Gleichungen beschreibt die De- und Entrainmentprozesse des Luftpaketes mit der Umgebung. Die Intensität des Austausches wird dabei über die zeitabhängige Funktion $\mu(t)$ parametrisiert.

In SPACCIM wird das chemische Reaktionssystem aus einem Eingabefile eingelesen. Hieraus werden dann alle Informationen zur Berechnung der Reaktionsterme R_i und der zugehörigen Jacobi-Matrizen generiert. Durch diese Vorgehensweise sind Änderungen innerhalb der Mehrphasenchemie oder der Austausch des gesamten chemischen Mechanismus leicht möglich. Im Rahmen dieses Projekts ist der Gasphasen-Mechanismus RACM [Stockwell et al., 1997] mit dem Flüssigphasenmechanismus INORG [Sehili et al., 2005] gekoppelt worden, der ausschließlich Reaktionen anorganischer Spezies berücksichtigt und aus dem komplexen Mehrphasenmechanismus CAPRAM2.4 [Ervens et al., 2003] abgeleitet wurde. Die chemischen Reaktionen in der Partikelphase laufen i. Allg. in hochkonzentrierten Lösungen ab. Das nicht-ideale Verhalten der Lösungen wird mit Hilfe von Aktivitätskoeffizienten parametrisiert. Bei anorganischen Elektrolyten werden hierfür Pitzer-Ansätze verwendet [Zaveri et al., 2005; Zoboki et al., 2006]. Neben den "aktiven" chemischen Substanzen im Partikel, die chemisch reagieren, werden noch Metall-Ionen und organische Stoffe berücksichtigt. Diese beeinflussen die Aktivitätskoeffizienten der Spezies, die für das Partikelwachstum wichtige Wasseraktivität sowie den pH-Wert, der dynamisch aus dem Ladungsgleichgewicht bestimmt wird.

Aqueous Phase Reactions

Number	Reaction	k_{298}	$-\frac{E_A}{R}$
A(1)	$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	6.9×10^7	-4000.
A(2)	$\text{SO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}^+ + \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$	2.4×10^4	0.
A(3)	$\text{HSO}_3^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	3.7×10^5	0.
A(4)	$\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{O}_2$	1.5×10^9	-5280.

Reaction rates are of the form $k = k_{298} \exp\left[-\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right]$.

Henry's law equilibria

Number	Reaction	k_{298}	$-\frac{\Delta H}{R}$
E(1)	$\text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_3(\text{aq})$	1.1×10^{-2}	2300.
E(2)	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	1.0×10^5	2300.
E(3)	$\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq})$	60.7	3920.
E(4)	$\text{HCL}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCL}(\text{aq})$	1.1	2020.
E(5)	$\text{HNO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HNO}_3(\text{aq})$	2.1×10^5	8700.
E(6)	$\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{aq})$	3.1×10^{-2}	2423.
E(7)	$\text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{aq})$	1.24	3300.
E(8)	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	1.1×10^{-2}	2300.

Reaction rates are of the form $k = k_{298} \exp\left[-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right]$.

Dissociation equilibria

Number	Reaction	A	B	C
E(9)	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$	1000.	0.	$5. \times 10^{10}$.
E(10)	$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	3.17×10^{-7}	-560.	3.47×10^{10}
E(11)	$\text{HCL}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}^+$	1.72×10^6	6890.	2.9×10^5
E(12)	$\text{HNO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{H}^+$	22.	1800.	5.0×10^{10}
E(13)	$\text{CO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	4.3×10^{-7}	-913.	5.6×10^4
E(14)	$\text{HCO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	4.7×10^{-11}	-1820.	$5. \times 10^{10}$
E(15)	$\text{SO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	3.15×10^{-4}	1940.	$2. \times 10^8$
E(16)	$\text{HSO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	6.22×10^{-8}	1960.	$5. \times 10^{10}$
E(16)	$\text{HSO}_4^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	1.02×10^{-2}	-2700.	$1. \times 10^{11}$

Equilibrium reaction rates are of the form $k_e = \frac{k_+}{k_-} = A \exp\left[-\frac{B}{T}\right]$ and the backward reaction rate $k_- = C$.

8.2 Beschreibung der durchgeführten Simulationen

Nachfolgend sollen die für die Sensitivitätsstudie verwendeten Szenarien kurz beschrieben werden. Die thermodynamischen Umgebungsbedingungen sind aus den im Abschnitt 7 dargestellten FLUENT-Simulationen abgeleitet worden. Hierzu wurden

drei verschiedene Trajektorien für die Flugbahn des Pakets definiert (vgl. Abbildung 44). Dabei wird angenommen, dass sich das Luftpaket mit einer horizontalen Geschwindigkeit von ca. 5 m/s entlang der Trajektorie bewegt (ausgehend von dem zugrunde gelegten vertikalen Windprofil). In den Abbildungen 45 und 46 sind die zugehörigen Temperaturen und relativen Feuchten¹ entlang der Trajektorien dargestellt. Für die Einmischungsfunktion $\mu(t)$ sind verschiedene Mischungsraten getestet worden. In Abhängigkeit von der mit FLUENT simulierten thermodynamischen Durchmischung wird im Standardfall $\mu=0.06$ für die mittlere, $\mu=0.12$ für die obere und $\mu=0.08$ für die untere Trajektorie gewählt. In allen Fällen ist dann die Abluffahne nach 500 m vollständig durchmischt. Die Einmischung wird sowohl für die Partikel als auch für die Gasphase berücksichtigt. Damit sich die Gleichgewichtszustände im Modell einstellen können, wird ein Vorlauf von 10 s mit konstanten Bedingungen und ohne Einmischung gerechnet. Neben den Szenarien mit 65% Umgebungsfeuchte wurde aus den FLUENT-Daten auch ein Datensatz für 75% Umgebungsfeuchte generiert.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen in diesem Abschnitt lag auf dem Einfluss mehrphasen-chemischer Prozesse auf die Modifikation der emittierten Partikel. Aus diesem Grund wurde sowohl die Größenverteilung als auch die stoffliche Zusammensetzung der Partikel variiert. Die stoffliche Zusammensetzung der emittierten Aschepartikel wird hierbei maßgeblich durch die Art der verbrannten Kohle und die genutzte Filtertechnik bestimmt [Rose et al., 1999]. Leider konnte im Rahmen dieses Projektes die Partikelzusammensetzung nur unzureichend chemisch quantifiziert werden (vgl. Abschnitt 4). Deshalb wurde die in Tabelle 5 angegebene chemische Zusammensetzung der Partikelemissionen für ein Kohlekraftwerk aus Angaben in der Literatur abgeleitet (vgl. auch Abschnitt 5.1). In diese Überlegungen sind Datensätze [z. B. Wehner et al., 1999; Bond et al., 2006], die auf am IfT durchgeführten Messungen beruhen, einbezogen worden. Mohr et al. (1996) analysieren Kohle- und Ascheproben für unterschiedliche Kohlekraftwerke. Dabei werden betriebsbedingte Schwankungen des Kraftwerksbetriebes sowie in der Zusammensetzung der Kohle untersucht. Umfangreiche Analysen insbesondere bezüglich der enthaltenen Metalle

¹ Dabei entspricht z.B. eine relative Feuchte von 1,5 einer Übersättigung von 0,5.

findet man in Querol et al. (1995). Hier sind Proben der verbrannten Kohle und der emittierten Partikel (unterteilt in 6 verschiedene Größenklassen) untersucht worden.

Bei den Simulationen sind zwei unterschiedliche Aerosolverteilungen verwendet worden (Tabelle 6). Die Erste entspricht der mittleren gemessenen Verteilung in einer Höhe von 50 m (vgl. Abbildung 18). Die Zweite ("burst") ist als "Ausreißer" bei der Mittelwertbildung aus der Messreihe aussortiert worden. Sie könnte aber z. B. auch durch betriebsbedingte Störungen im Kessel verursacht worden sein (vgl. z. B. Mohr et al., 1996). Die in Tabelle 7 angegebenen Gasphasenphasenkonzentrationen für das Kohlekraftwerk sind aus den SO₂-Messungen (vgl. Abschnitt 5) und einem am IfT verfügbarem Kataster für Punktquellen abgeleitet worden. Dabei wurden zunächst die Mittelwerte vergleichbarer Anlagen gebildet. Diese wurden anschließend mit dem SO₂-Messwert skaliert.

Die in Tabelle 5 bis Tabelle 7 angeführten Werte für das "urbane" Szenario sind im Wesentlichen dem in Poppe et al. (2001) erstellten Datensatz entnommen. Aber auch hier sind bei der Anpassung an den verwendeten Mehrphasen-Reaktionsmechanismus IfT-Messungen berücksichtigt worden.

Abschließend sollen noch einige bei der Darstellung der Simulationsergebnisse verwendete Bezeichnungen zusammengefasst werden:

Sulfat = $\text{SO}_4^{2-} + \text{HSO}_4^-$

Masse = Partikelmasse (einschließlich des Wassers)

DryMass = Partikelmasse (abzüglich des Wasseranteils)

WSOC = "water soluble organic compounds"

WISOC = "water insoluble organic compounds"

EC = elementarer Kohlenstoff

Die angegebenen Werte sind i. Allg. Konzentrationen bezogen auf ein entsprechendes Gasvolumen.

Zusammenfassung der variierten Parameter innerhalb der Szenarien:

Unterschiedliche Trajektorien:	obere – mittlere – untere	(Abb. 44)
Faktoren für die Einmischung:	0.06 -- 0.08 – 0.10 -- 0.12	
Relative Feuchten in der Umgebung:	65% -- 75%	
Partikel-Zusammensetzungen:	Kohlekraftwerk -- Urban	(Tab. 5)
Partikelverteilungen:	Mittelwert -- "burst"	(Tab. 6)
Gasphasen-Konzentrationen:	reduziert -- Kohle-KW -- erhöht	(Tab. 7)

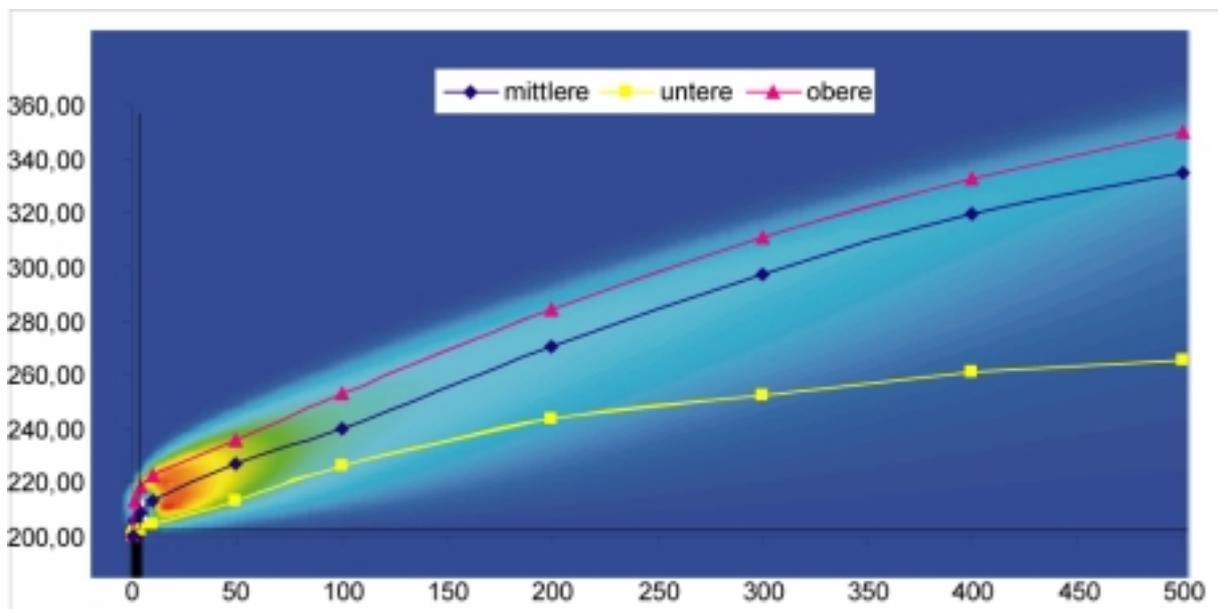


Abbildung 44 Darstellung der Trajektorien in der Abgasfahne (Übersättigung)
(Abszisse: Meter horizontal, Ordinate: Meter vertikal)

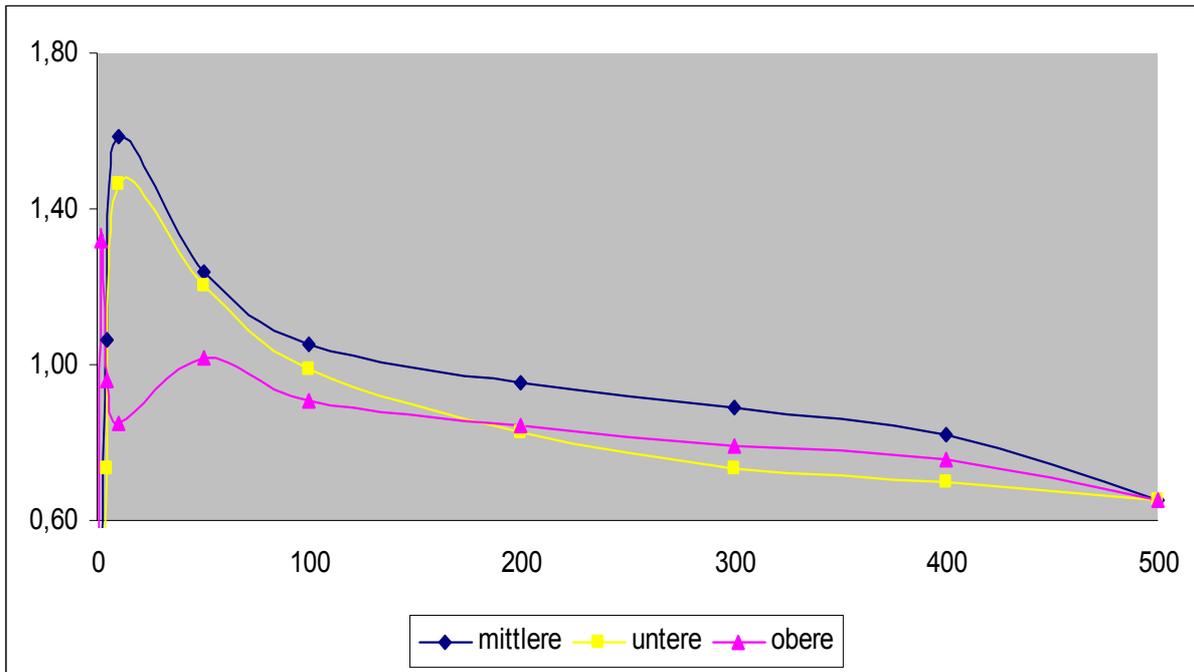


Abbildung 45 Relative Feuchte entlang der drei Trajektorien bei 65% relativer Umgebungsfeuchte (Ordinate: Relative Feuchte, Abszisse: Quellentfernung in m)

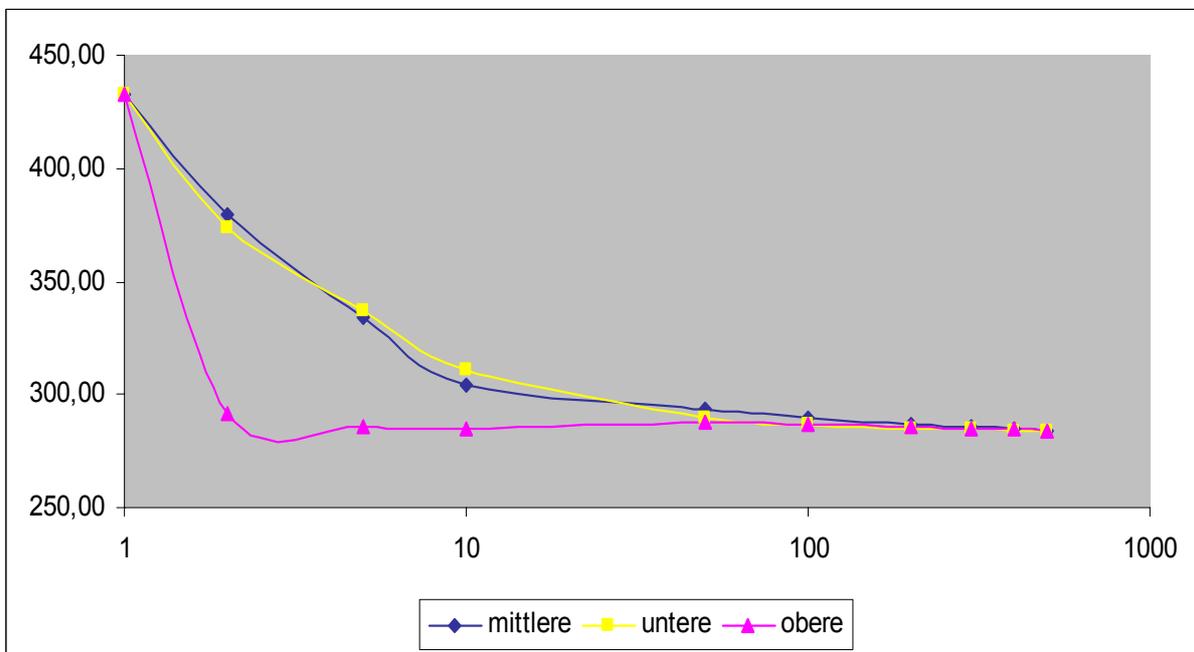


Abbildung 46 Temperaturverlauf [K] entlang der drei Trajektorien bei 65% relativer Umgebungsfeuchte (Ordinate: Temperatur, Abszisse: Quellentfernung in m)

Tabelle 5 Verwendete Partikelzusammensetzungen

Komponente	Molekül- masse	Ladung	Löslichkeit	Anteil an der Partikelmasse [kg/kg]	
				Heizkraftwerk	Urban
SO ₄ ²⁻	96,00	-2	1,0	0,14655	0,26079
SO ₃ ²⁻	80,00	-2	1,0	0,00221	
NO ₃ ⁻	62,00	-1	1,0	0,09508	0,02485
NO ₂ ⁻	46,00	-1	1,0	0,00560	0,00563
CL ⁻	35,50	-1	1,0	0,01750	0,01932
NH ₄ ⁺	18,00	+1	1,0	0,08910	0,10029
Al ³⁺	27,00	+3	1,0	0,02862	0,03077
Fe ³⁺	56,00	+3	1,0	0,01603	0,00146
Mg ²⁺	24,00	+2	1,0	0,00438	
Na ⁺	23,00	+1	1,0	0,00123	0,00833
K ⁺	39,00	+1	1,0	0,00458	0,02406
Ca ²⁺	40,00	+2	1,0	0,01005	0,01469
Ti ²⁺	48,00	+2	1,0	0,00149	
C ₂ O ₄ ²⁻	88,00	-2	1,0	0,01500	0,00438
WSOC ⁻	121,50	-1	1,0	0,02000	0,00438
WSOC	100,00	0	1,0	0,17417	0,15067
WISOC	250,00	0	0,0	0,06841	0,23915
EC	12,00	0	0,0	0,05000	0,01561
SiO ₂	1,00	0	0,0	0,13159	0,09532
MN ³⁺	55,00	+3	1,0		0,00015
CU ²⁺	63,50	+2	1,0		0,00015

Tabelle 6 Verwendete Größenverteilungen des Partikelspektrums

	Mode	Anzahl [#/ m^3]	dgn [μm]	sigma
Kohle-Kraftwerk (Mittelwert)	1	1,1193E+09	1,001	1,83
Kohle-Kraftwerk ("burst")	1	6,0130E+09	2,39	1,73
Hintergrund („urban“)	1	2,3144E+11	0,014	1,80
	2	4,9506E+10	0,054	2,16
	3	3,6972E+06	0,86	2,16

Tabelle 7 Verwendete Gasphasenkonzentrationen [Moleküle/ cm^3]²

Gasphasen-Spezies	Kohlekraftwerk (Emissionskataster)	Kohlekraftwerk (reduziert)	Kohlekraftwerk (erhöht)	Urbaner Hintergrund
CO	2,92E+14	2,92E+13	2,92E+15	7,65E+12
SO ₂	2,52E+15	2,52E+14	2,52E+16	2,52E+15
NO	8,41E+14	8,41E+13	8,41E+15	8,41E+14
NO ₂	9,34E+13	9,34E+12	9,34E+14	1,15E+11
CH ₄	2,75E+11	2,75E+11	2,75E+11	4,33E+13
HC3	1,24E+11	1,24E+11	1,24E+11	6,12E+10
HC5	4,82E+10	4,82E+10	4,82E+10	2,55E+10
HC8	1,09E+11	1,09E+11	1,09E+11	2,55E+09
ETE	3,18E+10	3,18E+10	3,18E+10	
OLT	4,53E+10	4,53E+10	4,53E+10	2,55E+09
OLI	5,96E+09	5,96E+09	5,96E+09	
IEN	1,69E+09	1,69E+09	1,69E+09	
API	6,37E+07	6,37E+07	6,37E+07	
TOL	9,34E+09	9,34E+09	9,34E+09	2,55E+09

² Bezeichnungen nach Stockwell et al. (1997), Tabelle 1, S. 25.848-25.849.

Tabelle 7 (Fortsetzung)

Gasphasen-Spezies	Kohlekraftwerk (Emissionskataster)	Kohlekraftwerk (reduziert)	Kohlekraftwerk (erhöht)	Urbaner Hintergrund
XYL	8,09E+08	8,09E+08	8,09E+08	2,55E+09
HCHO	1,04E+11	1,04E+11	1,04E+11	2,55E+10
ALD	3,33E+10	3,33E+10	3,33E+10	2,55E+09
KET	3,97E+08	3,97E+08	3,97E+08	2,55E+10
O ₃				2,29E+12
HNO ₃				2,55E+10
H ₂ O ₂				2,55E+10
H ₂				1,28E+13
CSL				2,55E+07
GLY				2,55E+09
MGLY				2,55E+09
PAN				1,28E+10
OP1				2,55E+10
OP2				2,55E+09
PAA				2,55E+07
NH ₃				1,28E+11
HCL				5,10E+09

8.3 Einmischung und mikrophysikalische Prozesse

Hier werden zunächst Fragen der Einmischung und mikrophysikalischen Aspekte diskutiert. Zur Untersuchung der mikrophysikalischen Prozesse wurden SPACCIM-Simulationen mit zwei unterschiedlichen Diskretisierungen des Partikelspektrums durchgeführt. Beim ersten Ansatz ("fixed grid") wird eine feste Diskretisierung bezüglich der Tropfengröße auf einer logarithmischen Skala verwendet. Hierbei müssen Wachstums- bzw. Verdampfungsprozesse mit Hilfe von Advektionsverfahren diskretisiert werden. Durch die dabei auftretende numerische Diffusion kommt es zu einer Verschmierung der Eigenschaften. Dies kann insbesondere bei der Verdampfung relativ großer Tropfen und bei der Einmischung von Umgebungsaerosol zu Problemen führen [Sehili et al., 2005]. Bei der zweiten Vorgehensweise ("moving bin") wird das

Anfangsspektrum bezüglich der "trockenen" Partikelmasse (Masse ohne Wasseranteil) diskretisiert. Dann werden alle Prozesse auf dieser "vorgegebenen" Klasseneinteilung beschrieben. Dadurch kommt es zu keiner numerisch bedingten Vermischung der Partikelzusammensetzung. Die Einmischung von Umgebungspartikeln erfolgt entsprechend ihrer Trockenmasse. Der wesentliche Nachteil dieser Vorgehensweise ist aber, dass sich die Koagulation auf diesem Gitter nicht (oder nur sehr schwer) beschreiben lässt. Eine ausführliche Diskussion beider Ansätze und Testrechnungen für ausgewählte Szenarien findet man in Sehili et al. (2005). Bei der Untersuchung der ablaufenden Prozesse empfiehlt es sich, Simulationen mit beiden Ansätzen zu analysieren.

Die Partikeldichte in der Abgasfahne liegt unter der für die Umgebung angenommenen Dichte (vgl. Tab. 6). Aus früheren Studien ist bekannt [Simmel et al., 2005; Wolke et al., 2005], dass die Koagulation für solche niedrigen Partikeldichten über den betrachteten Zeitraum von ca. 140 Sekunden kein wesentlicher Prozess ist. Diese Aussagen werden auch in der Literatur bestätigt (vgl. z. B. Lammel, 1991). Bei den hier durchgeführten Simulationen auf der mittleren Trajektorie für 75% Umgebungsfeuchte führte die Koagulation zu einer Autokonversion, die zu einem unrealistisch großen Anwachsen der Tropfen und schließlich zum Programmabbruch führte. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich darin, dass die Dynamik innerhalb der Abgasfahne nur unzureichend erfasst wird (vgl. Kerminen et al., 1995). Sehr große Tropfen sedimentieren stärker und kommen dadurch relativ schnell in Bereiche mit kleineren Übersättigungen und werden durch Verdampfung verkleinert (Abbildung 52). Dies lässt sich in einem Luftpaket nur sehr schwer adäquat beschreiben, da die Partikel innerhalb der Ablufffahne, getrieben durch die turbulente Durchmischung, eher einer "zufälligen" Auf- und Abwärtsbewegung (im Sinne eines stochastischen Prozesses) unterliegen. Die obere Trajektorie widerspiegelt in etwa so ein Verhalten hinsichtlich der Übersättigung (vgl. Abbildung 46). Hier wurde kein merklicher Einfluss der Koagulation auf die Partikelverteilung festgestellt. Ein weiteres Defizit des Modellansatzes besteht darin, dass die eingemischten Partikel einer Größenklasse sofort mit den korrespondierenden Partikeln innerhalb der Abgasfahne vermischt werden, obwohl sie andere Zusammensetzungen (insbesondere auch einen unterschiedlichen Wasseranteil) besitzen. Um diesen Prozess adäquat zu beschreiben, müssten unterschiedliche Partikelpopulationen nebeneinander koexistieren können. Dabei wird nicht

nur bezüglich der Größe diskretisiert sondern auch die Herkunft bzw. stoffliche Zusammensetzung berücksichtigt. An der Entwicklung solcher Modelle wird gegenwärtig gearbeitet.

Nachfolgend sollen die wesentlichen Erkenntnisse der durchgeführten Sensitivitätsstudie zusammengefasst werden. Dabei wird auf exemplarisch ausgewählte Simulationsergebnisse in den Abbildungen 47 bis 52 verwiesen.

- Aufgrund der großen Übersättigung wird fast das gesamte Partikelspektrum aktiviert (Abbildung 47.). Die aktivierten Tropfen wachsen auf bis zu 100 µm Durchmesser an. Dabei wird das Partikelspektrum deutlich schmaler. Das Wachstumsverhalten ist für alle Tropfen nahezu identisch (Abbildung 50). Beim Vergleich beider Abbildungen ist auch der Einfluss der Koagulation zu sehen. Nach dem Absinken der relativen Feuchte auf unter 100% beginnt die Verdampfung der Partikel.
- Die in Abbildung 47 dargestellten Spektren nach 5 m bzw. 500 m entsprechen jeweils einer relativen Feuchte von 65%, d. h., der Wasseranteil in beiden Spektren ist vergleichbar. Der beobachtete Zuwachs in Anzahl und Masse wird durch das Einmischen der Umgebungspartikelverteilung verursacht (Abbildung 49), die eine größere Anzahldichte besitzt. Die eingemischten Partikel werden ebenfalls aktiviert (Abbildung 51) und wachsen zu großen Tropfen an (Abbildung 47).
- Der Einfluss des Einmischungsfaktors auf die Anzahl- und Masseverteilung ist deutlich zu beobachten (Abbildung 51). Aus den oben diskutierten Gründen wird das Wachstumsverhalten nur durch die Thermodynamik entlang der Trajektorie bestimmt (Abbildung 52), insbesondere durch die Höhe und Dauer der Übersättigung. Die mittleren Tropfenradien entlang der mittleren Trajektorie erreichen fast doppelt so große Maximalwerte wie bei der oberen und fast viermal so große Werte wie bei der unteren Trajektorie (Abbildung 52).
- Eine wesentliche Frage ist: Welche Masse kondensiert im Nahbereich der Quelle aus der Gasphase auf die Partikel und werden dadurch die dynamischen, mikrophysikalischen und chemischen Eigenschaften der Partikelpopulation geändert? Man erkennt eine deutliche Aufnahme von Partikelmasse aus der Gasphase während der Tropfenphase. Beim Verdampfen wird der überwiegende Teil dieser Masse wieder gasförmig (Abbildung 50 und Abbildung 52). In Abbildung

48 ist deutlich zu sehen, dass am Ende der DryMass-Verteilung ein erhöhter Eintrag von Masse aus der Gasphase stattgefunden hat. Es hat sich quasi ein "neuer" Mode herausgebildet. Dieser Effekt ist bei der mittleren Trajektorie (auch im "burst"-Szenario) am deutlichsten zu erkennen, hängt also von der maximalen Tropfengröße ab. Im Szenario mit 75% relativer Feuchte führt die höhere Umgebungsfeuchte zu einer größeren Übersättigung, damit auch zu größeren Tropfenradien und ebenfalls zum erhöhten Masseneintrag am Ende des Partikel-spektrums.

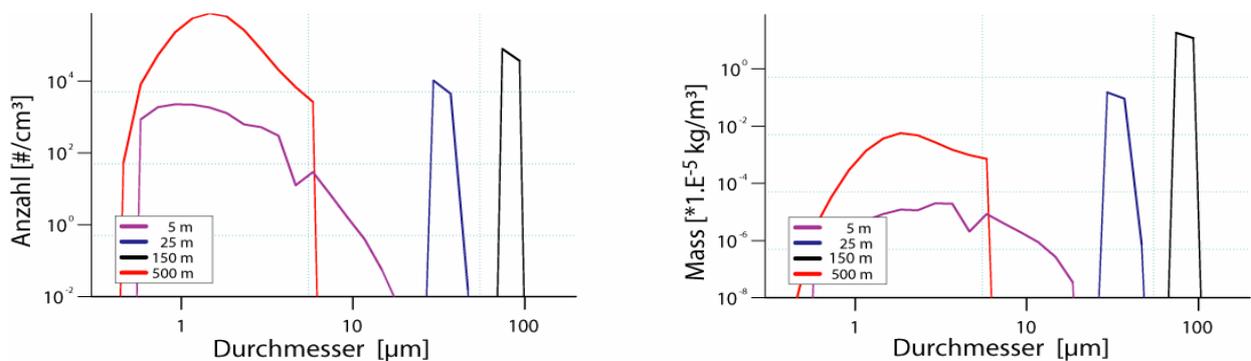


Abbildung 47 Entwicklung des Aerosolspektrums für das Standard-Szenario: Anzahlverteilung (links) und Massenspektrum (rechts). Die Meter bezeichnen jeweils den horizontalen Abstand vom Schornstein

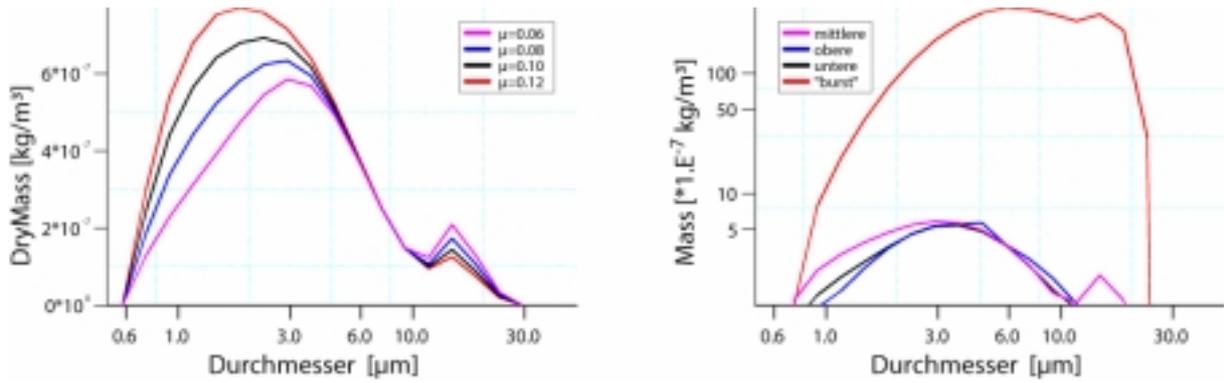


Abbildung 48 Spektrale Darstellung der Partikelmassen (ohne Wasseranteil) am Ende der Simulation: Unterschiedliche Mischungsfaktoren (links) und verschiedene Trajektorien sowie für das „burst“ Szenario (rechts)

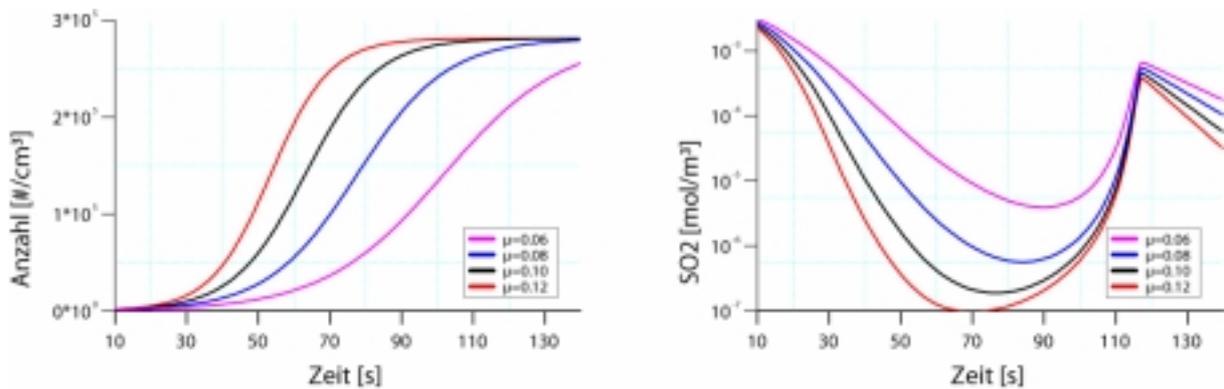


Abbildung 49 Zeitverläufe der über alle Größenklassen aufsummierten Partikelanzahl (links) und der Gasphasenkonzentration von SO_2 (rechts)

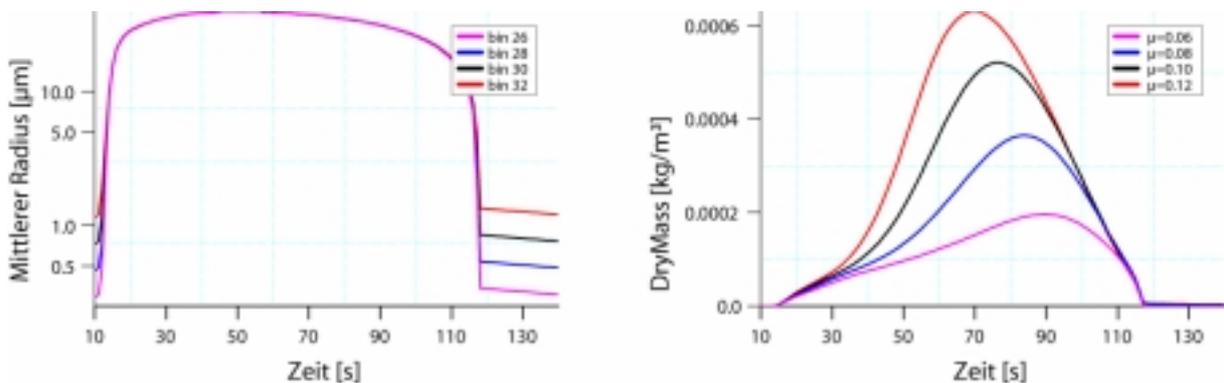


Abbildung 50 Darstellung der zeitlichen Entwicklung: Mittlere Tropfenradien für 4 ausgewählte Größenklassen für das Standardszenario (links) sowie die ohne den Wasseranteil über alle Größenklassen aufsummierten Partikelmasse für unterschiedliche Mischungsfaktoren (rechts)

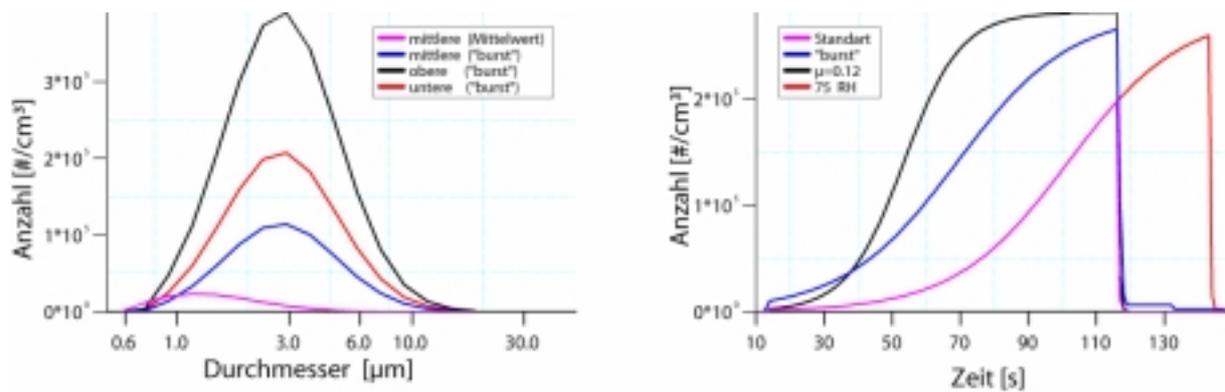


Abbildung 51 Anzahlverteilungen für die drei verschiedenen Trajektorien nach 30 Sekunden Flugzeit (links) und die Anzahl der aktivierten Partikel als Zeitreihe für unterschiedliche Szenarien

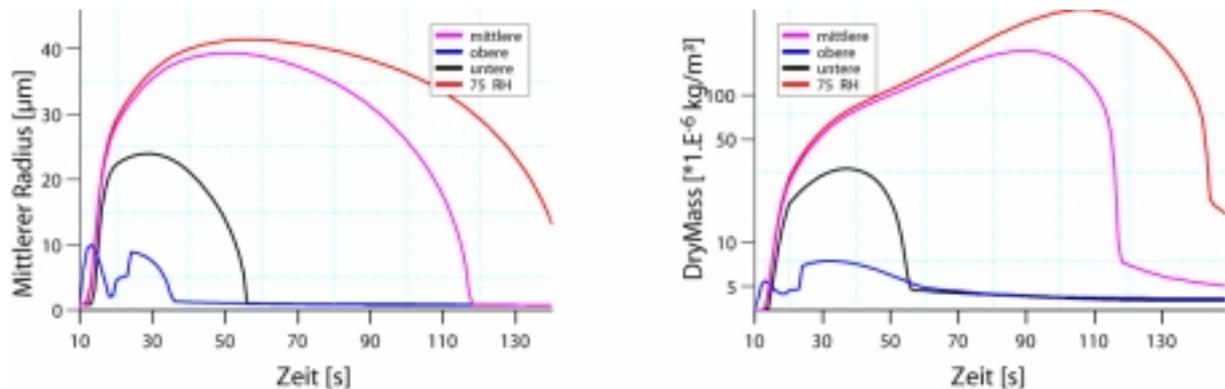


Abbildung 52 Zeitliche Entwicklungen für die drei verschiedenen Trajektorien: Mittlerer Tropfenradius für eine ausgewählte Größenklasse (links) und die ohne den Wasseranteil über alle Größenklassen aufsummierte Partikelmasse (rechts)

8.4 Mehrphasenchemische Prozesse

Der Fokus der Untersuchungen am IfT lag auf den in der Abgasfahne ablaufenden Mehrphasen-Prozessen und auf der damit im Zusammenhang stehenden Modifikation der Partikelzusammensetzung und -größe. Dabei wurde auch der Einfluss unterschiedlicher Parameter und Anfangszustände auf die Prozesse untersucht. Die veränderten chemischen und mikrophysikalischen Eigenschaften können u. U. darüber entscheiden ob das Partikel als Kondensationskern wirkt oder nicht und somit die

Wolkenbildung insbesondere in urbanen Regionen beeinflussen. Eine wesentliche Größe für das chemische Verhalten von Tropfen bzw. "feuchten" Partikeln ist der pH-Wert. Er bestimmt maßgeblich sowohl die ablaufende Flüssigphasenchemie als auch den Austausch mit der Gasphase. In der Abgasfahne von Kohlekraftwerken ist außerdem die Sulfatchemie von großer Bedeutung (vgl. 3.2). In der Flüssigphase sind Bildungspfade möglich, die in der Gasphase nicht auftreten. Diese Reaktionswege für Sulfat und weitere Spurengase sind im verwendeten Mechanismus INORG enthalten. Nachfolgend werden die wesentlichen Ergebnisse der Sensitivitätsstudie dargestellt und anhand der ausgewählter Abbildungen 53 bis 60 erläutert:

- Das Wachstum der Partikel durch die Prozesse in der Abgasfahne erscheint von geringem Einfluss für das weitere dynamische Verhalten der Partikelpopulation (Abbildung 56 und Abbildung 58). Wie bereits im Abs. 8.3 diskutiert, ist aber insbesondere für größere Partikel am Ende des Spektrums ein Massenzuwachs zu beobachten (Abbildung 48). In den Zuwächsen in DryMass sowie im Sulfat in den Abbildungen 53 bis 55 und 59, bei denen die Massen über alle Größenklassen aufsummiert werden, spiegelt sich natürlich auch die Erhöhung der Partikelanzahl durch die Einmischung wider. Allerdings werden auch diese Partikel modifiziert.
- Die veränderte Anfangsverteilung ("burst") sowie Partikelzusammensetzung ("urban") hat nur wenig Einfluss auf das Partikelwachstum und die damit verbundene Massenzunahme (Abbildungen 56 und 58). Deutlichere Änderungen sind bei der Erhöhung oder Verringerung der Gasphasenkonzentrationen in der Abluftfahne zu beobachten (Abbildung 60). Außerdem erkennt man hier deutlich den Massenzuwachs innerhalb der ausgewählten Größenklasse.
- Die zeitlichen Entwicklungen des pH-Wertes für unterschiedliche Szenarien sind jeweils auf der linken Seite der Abbildungen dargestellt. Es wird deutlich, dass der pH-Wert der emittierten Partikel in der Abgasfahne z. T. nachhaltig geändert wird. Durch die Erhöhung des Wasseranteils und der damit verbundenen größeren Verdünnung der Lösung ist er während der Tropfenphase deutlich erhöht. In Abhängigkeit vom Szenario kann das Partikel nach dem Abdampfen saurer oder basischer sein als beim Eintrag in die Atmosphäre. Eine generelle "Klassifizierung" der jeweiligen Änderung fällt dabei schwer. Die Änderung des Einmischungsfaktors erscheint weniger wichtig (Abbildung 53) als die Thermodynamik entlang der

Trajektorie (Abbildung 54). Der Einfluss der Partikelverteilung (Abbildungen 55 und 56) ist größer als der der Partikelzusammensetzung (Abbildungen 58 und 59).

- In den Abbildungen 59 und 60 ist die Abhängigkeit des pH-Wertes von der SO₂-Aufnahme und der ablaufenden Sulfatchemie erkennbar. Ein stärkerer SO₂-Eintrag führt zu einer Versauerung der Partikel. Außerdem wächst die Partikelmasse durch den größeren SO₂-Eintrag. Wie eine genauere Analyse zeigt, ist der Massenzuwachs aber nicht ausschließlich durch die Zunahme des Sulfatanteils zu erklären.

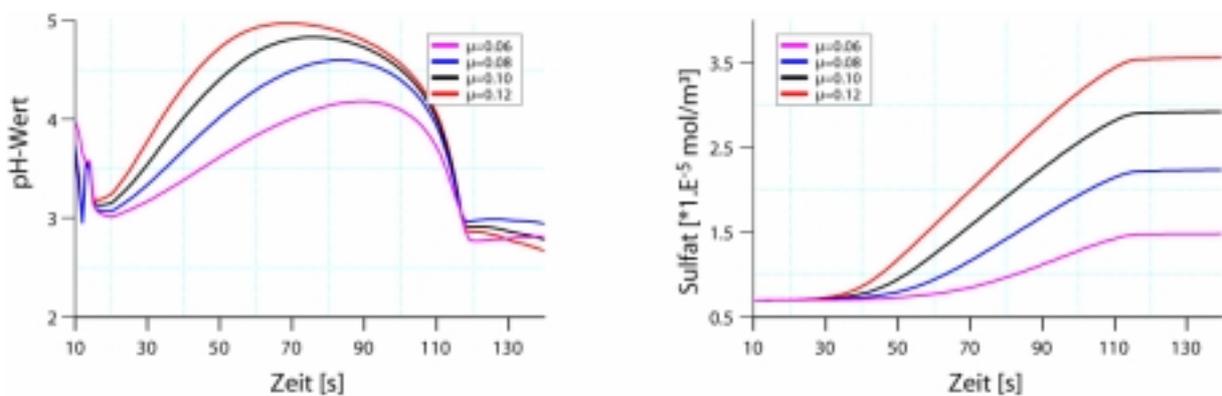


Abbildung 53 Zeitliche Entwicklungen für unterschiedliche Mischungsfaktoren: Mittlerer pH-Wert (links) und die über alle Größenklassen aufsummierte Sulfatmenge (rechts)

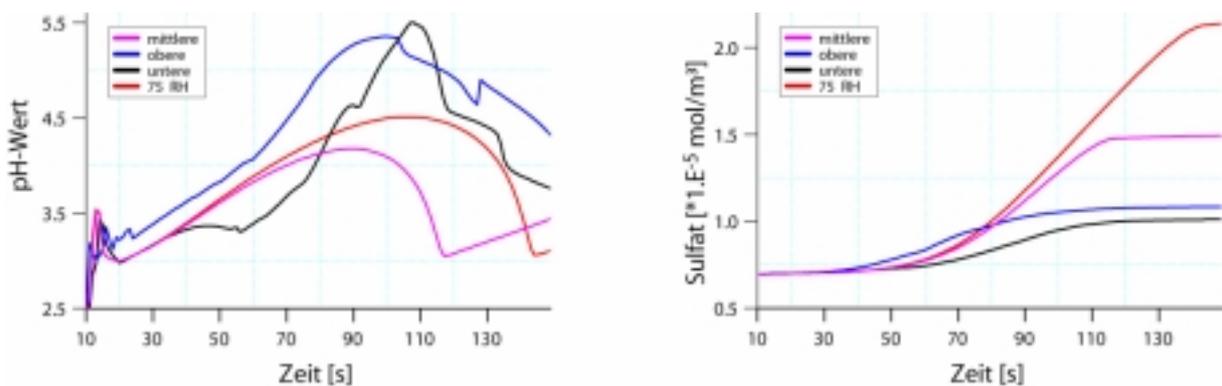


Abbildung 54 Zeitliche Entwicklungen für die drei verschiedenen Trajektorien: Mittlerer pH-Wert (links) und die über alle Größenklassen aufsummierte Sulfatmenge (rechts)

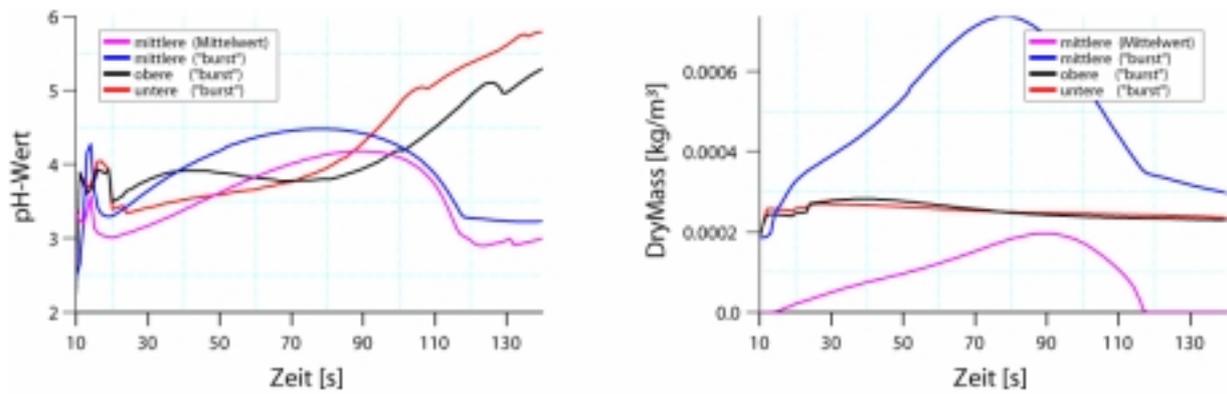


Abbildung 55 Zeitliche Entwicklungen für unterschiedliche Partikelzusammensetzungen: Mittlerer pH-Wert (links) und die über alle Größenklassen aufsummierte Partikelmasse ohne Wasseranteil (rechts)

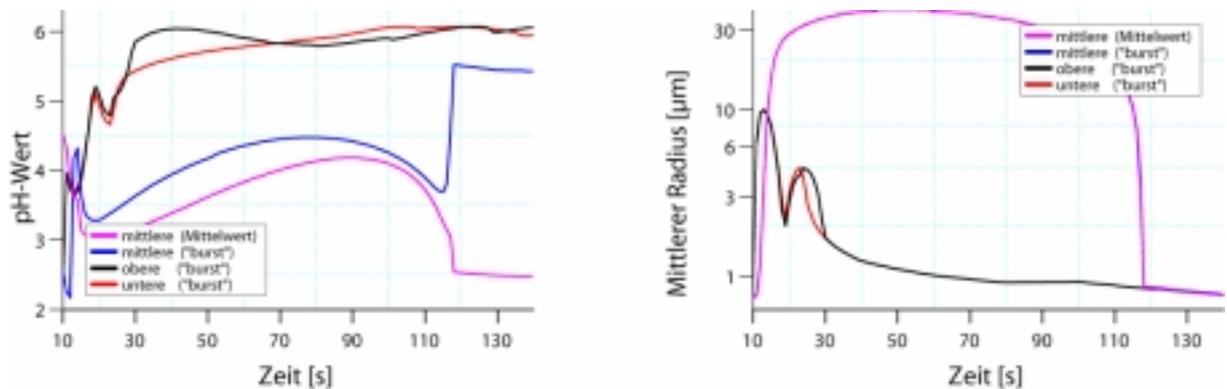


Abbildung 56 Zeitliche Entwicklungen für eine ausgewählte Größenklasse und unterschiedliche Partikelverteilungen: pH-Wert (links) und mittlerer Tropfenradius (rechts)

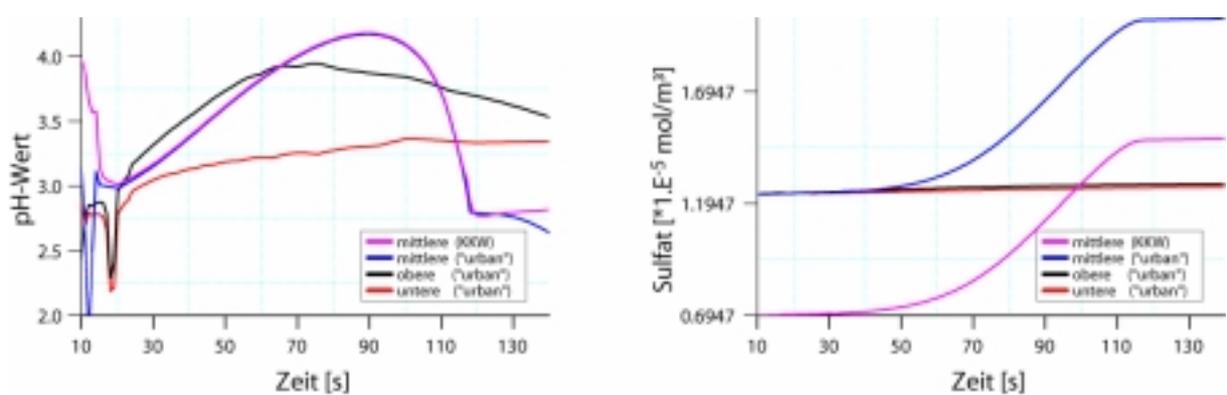


Abbildung 57 Zeitliche Entwicklungen für unterschiedliche Partikelzusammensetzungen: Mittlerer pH-Wert (links) und die über alle Größenklassen aufsummierte Sulfatmenge (rechts)

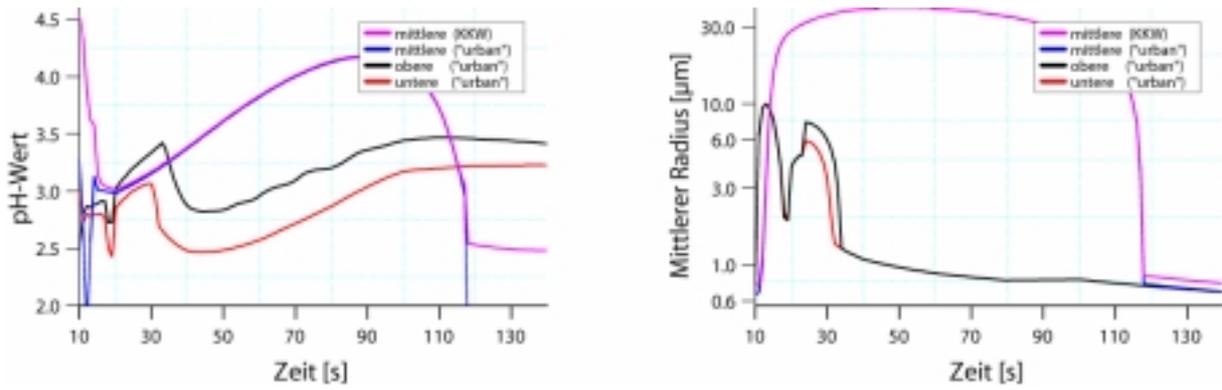


Abbildung 58 Zeitliche Entwicklungen für eine ausgewählte Größenklasse und unterschiedliche Partikelzusammensetzungen: pH-Wert (links) und mittlerer Tropfenradius (rechts)

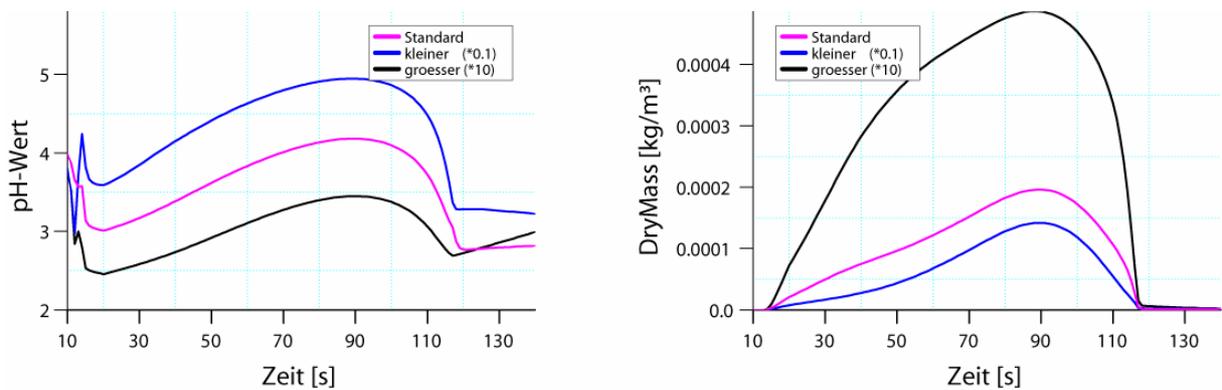


Abbildung 59 Zeitliche Entwicklungen für unterschiedliche Gasphasenkonzentrationen in der Umgebung: Mittlerer pH-Wert (links) und die über alle Größenklassen aufsummierte Partikelmasse ohne Wasseranteil (rechts)

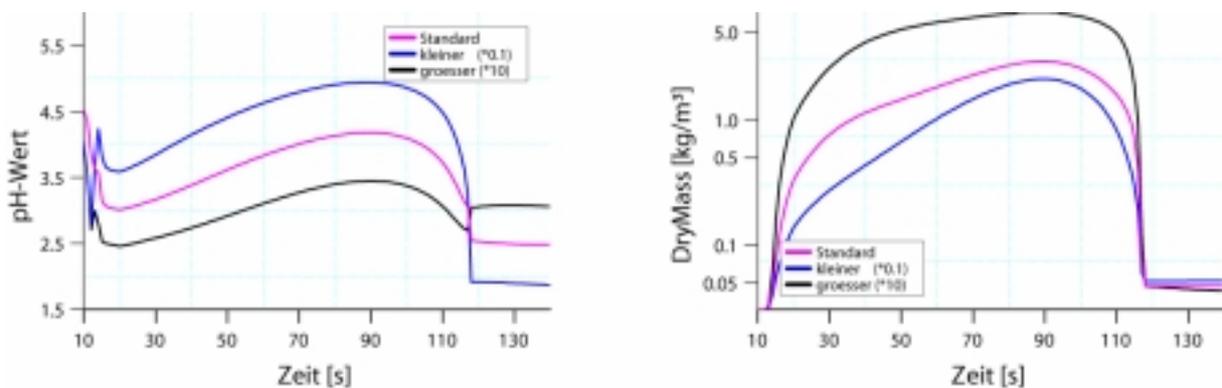


Abbildung 60 Zeitliche Entwicklungen für eine ausgewählte Größenklasse und unterschiedliche Gasphasenkonzentrationen in der Umgebung: pH-Wert (links) und Partikelmasse ohne Wasseranteil (rechts)

9 Fazit und Umsetzung der Forschungsergebnisse

Fazit

Durch im Kamin bzw. im Nahbereich der Quelle einsetzende Abkühlungs- und Verdünnungseffekte sowie dynamische Aerosolprozesse kann die Massen- und Anzahlgrößenverteilung partikelförmiger Emissionen wesentlich beeinflusst werden.

Zu der im Nahbereich von Quellen einsetzenden Durchmischung und Verdünnung und den daraus resultierenden Veränderungen der Massen- und Anzahlgrößenverteilung liegen bislang keine gesicherten Erkenntnisse vor.

Es wurden Messungen der Partikelanzahl- und Größenverteilung an einer ölbefeuerten Heizungsanlage und an einem kohlebefeuerten Heizkraftwerk durchgeführt. Bei Untersuchungen an einer 200MW-Kraftwerksanlage konnten über den Abgaskanal keine signifikant geänderten Partikelgrößenpektren detektiert werden. Die an einer Kesselanlage von 350 kW gemessenen Partikelgrößenänderungen zwischen Kessel- und Kaminaustritt geht mit einer Temperaturabsenkung einher. Es ist unter Berücksichtigung der gemessenen Rauchgastemperaturen möglich, dass auf der betrachteten Versuchsstrecke eine örtliche Kondensation der im Rauchgas vorhandenen Schwefelsäure stattgefunden hat. Dies deckt sich mit Messergebnissen anderer Autoren [Sachsen-Anhalt 2001, Ehrlich 2000]. Am Kaminaustritt wurden mehr Partikel im Messbereich gezählt als unter gleichen Bedingungen am Kesselaustritt. Zudem ist zu vermuten, dass bei dem untersuchten Durchmesserintervall von 0,25 bis 17 μm eine große Partikelanzahl kleiner als 0,25 μm vom Messgerät nicht erfasst worden ist und somit die reale Partikelanzahl weitaus größer ist als die angegebene.

Die Sensitivitätsstudie mit dem Luftpaket-Modell SPACCIM hat gezeigt, dass die physikalischen Eigenschaften der Partikel durch die Mehrphasenprozesse in der Abgasfahne nicht nachhaltig beeinflusst werden. Das Aufwachsen der Partikel zu Wassertropfen führt innerhalb der Abluffahne zu höheren Sedimentationsgeschwindigkeiten. Diese Änderungen wirken aber nur über sehr kurze Zeiträume und sind nach dem Abdampfen für das Depositionsverhalten nicht mehr relevant.

Durch die Kondensation von Gasphasenspezies auf die Partikel (insbesondere während der Tropfenphase) kommt es zu einem erhöhten Eintrag von Masse aus der Gasphase vor allem am Ende des Partikelspektrums. Hier bildet sich bei großen Übersättigungen und hohen Gasphasenkonzentrationen quasi ein "neuer" Mode heraus. Dieser Effekt wurde bereits bei früheren Modellstudien beobachtet [Sehili et al., 2005]

und hier u. a. durch eine Umverteilung der Partikelmasse von kleineren zu größeren Partikeln über die Gasphase erklärt. Die chemische Zusammensetzung der Partikel und insbesondere die pH-Werte werden durch die Mehrphasenprozesse in der Abgasfahne z. T. wesentlich geändert. Die Modifikation hängt dabei maßgeblich von der erreichten Tropfengröße ab, d. h. vor allem von den thermodynamischen Bedingungen. Die geänderten pH-Werte können die Wirkung der Partikel als Kondensationskern beeinflussen.

Bedeutung der Erkenntnisse für Ausbreitungsrechnungen

Grundsätzlich können drei Bereiche der Abgasfahne unterschieden werden [Kerminen 1995]. Im ersten Bereich geschieht die Kondensation sehr schnell aufgrund der Wechselwirkungen von Verdünnung (Mischung) und thermodynamischen Effekten; in einem weiteren Bereich sind Verdünnung der Abgasfahne und Transport durch Kondensation von nahezu gleicher Größenordnung und dem dritten Bereich, in welchem die Umgebungsbedingungen auch im Bereich der Abgasfahne vorherrschen. Die Abmessungen der einzelnen Bereiche sind stark von den thermodynamischen Bedingungen (Temperatur, Zusammensetzung) der Abgasfahne sowie ihren Dimensionen (Austrittsfläche, Volumenstrom) abhängig und stark durch die Ausbreitungsbedingungen geprägt. Unsere Untersuchungen zeigen für Kleinanlagen von ca. 0,35 MW nur geringe Auswirkungen der Effekte und für Großanlagen von ca. 100 MW Effekte in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen und eingemischtem Partikelmaterial.

Die Modellierungsergebnisse zeigen, dass die emittierten Partikel in Abhängigkeit von den Ausbreitungsbedingungen im Durchmesser anwachsen können. Maßgeblich dafür ist die in der Abgasfahne vorherrschende Übersättigung und resultierende Kondensation von Wasserdampf auf den Primärpartikeln. Die damit steigende Sinkgeschwindigkeit führt zur schnelleren Sedimentation der betreffenden Partikel, welche damit den Bereich der Abgasfahne nach unten verlassen. Die dort typischerweise vorherrschende unvollständige Sättigung der Umgebungsluft führt zur unmittelbaren Abdampfung der Hydrathülle bis zum Gleichgewicht damit nahezu zum Ausgangszustand. Dieser Prozess läuft spontan ab. Um aufgrund des Gravitationseffektes um einen Meter abzusinken, benötigen Partikel mit einem Durchmesser von 50 µm ca. 12 Sekunden und Partikel von 10 µm Durchmesser entsprechend 120 Sekunden (2 Minuten), vgl. Abbildung 61. Aufgrund der einsetzenden Verdampfung ist kein

merkliches Absinken der Partikel in Bereiche sehr weit unterhalb der Abgasfahne zu erwarten, bevor der annähernd ursprüngliche Durchmesser wieder erreicht wird. Dies spiegeln auch die Simulationsergebnisse wider.

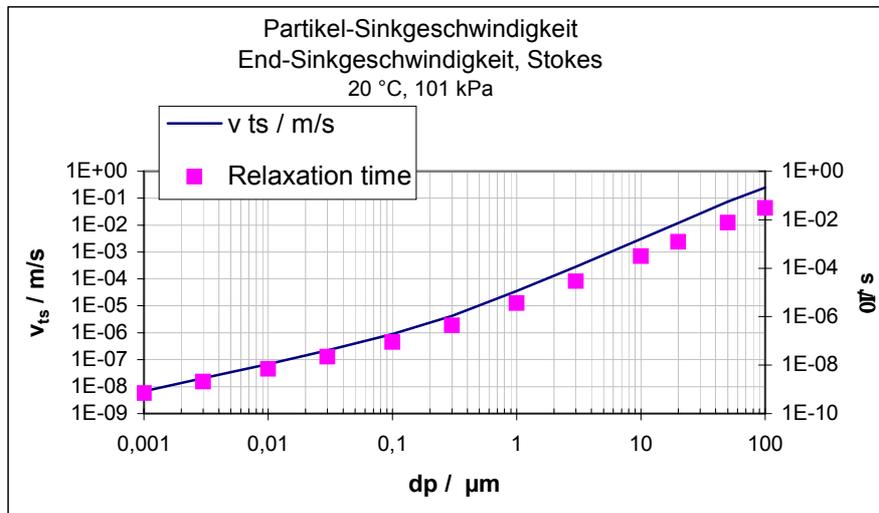


Abbildung 61: Sinkgeschwindigkeiten und Relaxationszeiten für unterschiedliche Partikeldurchmesser

Zusammenfassend kann aus den Ergebnissen der Analysen und Modellrechnungen geschlossen werden, dass für trockene Partikel innerhalb der Nahfeldprozesse keine signifikanten Größenänderungen aufgrund chemisch-physikalischer Prozesse auftreten. Das Aufwachsen der Partikel zu Wassertropfen innerhalb der Abluftfahne führt zu höheren Sedimentationsgeschwindigkeiten. Diese Änderungen wirken aber nur über sehr kurze Zeiträume und sind nach dem Abdampfen für das Depositionsverhalten nicht mehr relevant. Veränderungen der Partikelgrößen aufgrund von Koagulationseffekten sind im Vergleich von untergeordneter Bedeutung.

Stellvertretend für Emissionsquellen mit erhöhten Abgastemperaturen wurden typische Anlagen mit hohem Volumenstrom mit Quellhöhen oberhalb ca. 150 m (Großkraftwerke) sowie typische Kleinanlagen (Heizkraftwerke) mit niedrigen Quellhöhen und niedrigen Volumenströmen untersucht. Die durchgeführten experimentellen Untersuchungen und Modellrechnungen lieferten für diese Anlagentypen keine Hinweise auf eine signifikante räumliche Verschiebung der Immissionsmaxima durch aerosoldynamische Nahfeldprozesse.

Die Verwendung der im Abgaskanal gemessenen Anzahl- und -größenverteilung kann auf Grundlage der vorliegenden Ergebnisse als adäquate Eingabegröße einer Immissionsprognose angesehen werden.

Eigene Veröffentlichungen

Engelke, T.; Hugo, A.; Schmidt, F.; Wolke, R.; Zoboki, J.; Renner, E.: Results on modelling and measurements on particle number concentrations and size in and near stack. International technical meeting on air pollution modelling and its application, ITM 2006, 15.05.2006 – 19.05.2006, Leipzig (*akzeptiert*)

Hugo, A.; Engelke, T.; Schmidt, K. G.: Änderungen von Partikelgrößen- und Anzahlverteilungen im quellnahen Bereich gefasster Quellen. Fortschritte in der Luftreinhalte-technik, Kolloquium, Schwäbisch Gmünd 6.-7.6.2005

Hugo, A.; Engelke, T.; Beckmann, M.; Schmidt, F.; Schmidt, K.G.: Einfluss der Depositionsgeschwindigkeit von Feinstaub (PM_x) auf die Ergebnisse von Ausbreitungsrechnungen – Sensitivitätsstudie. Immissionsschutz (8), 3/2003, 105ff

Sehili, A.-M.; Wolke, R.; Knoth, O.; Simmel, M., Tilgner, A.; Herrmann, H. (2005): Comparison of different model approaches for the simulation of multiphase processes, *Atm. Env.*, 39, 4403-4417, 2005

Tilgner, A.; Majdik, Z.; Sehili, A.M.; Simmel, M.; Wolke, R.; Herrmann, H. (2005): SPACCIM: Simulations of the multiphase chemistry occurring in the FEBUKO hill cap cloud experiments, *Atm. Env.*, 39, 4389-4401, 2005

Wolke, R.; Sehili, A.M.; Simmel, M.; Knoth, O.; Tilgner, A. and Herrmann, H. (2005): SPACCIM: A parcel model with detailed microphysics and complex multiphase chemistry, *Atm. Env.*, 39, 4375-4388, 2005

Zoboki, J.; Wolke, R.; Tilgner, A.; Herrmann, H. (2006): Treatment of non-ideality in the multiphase model SPACCIM, *Jahresbericht 2004/2005*, Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Leipzig, 71-73, 2006

10 Literaturverzeichnis

Andersen Inc. (1977): Operating manual for Andersen 2000 Inc. Mark II and III particle sizing stack samplers. Revision A, August 1, 1977, 1977, Englisch / Deutsch

Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (LfU, Hrsg.) (2000): Grundsatzuntersuchungen über die Korngrößenverteilung im Abgas verschiedener Emittenten (< PM_{2,5} und < PM₁₀), Projekt 1 und Projekt 2. Augsburg, Dezember 2000

Becker, M. (2003): Gas-Partikelwechselwirkungen chlorierter Aromaten bei der Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen. Dissertation, Karlsruhe 2003

Bond, T.C.; Wehner, B.; Plewka, A.; Wiedensohler, A.; Heintzenberg, J.; Charlson, R.J. (2006): Climate-relevant properties of primary particulate emissions from oil and natural gas combustion, *Atm. Envir.*

Buckley, W.; Altshuler, B. (2004): Sulfuric acid mist generation in utility boiler flue gas. http://www.energypulse.net/centers/article/article_print.cfm?a_id=219, 2004

- Corio, L.A.; Sherwell, J. (2000): In-stack condensible particulate matter measurements and issues. *J. Air & Waste Management Assoc.* 50-207-218 (2000)
- Damle, A.S.; Ensor, D.S.; Ranade, M.B. (1982): Coal combustion aerosol formation mechanisms: a review. *Aerosol Sci. Technol.* 1, 119-133
- Ehrlich, Chr.; Noll, G.; Kalkhoff, W.-D. (2000): Emissionsuntersuchungen von PM₁₀, PM_{2,5} und PM_{1,0} an Industrieanlagen und Hausbrandfeuerstätten. *Immissionsschutz* 4/2000, pp. 141-148
- Ervens, B.; George, C.; Williams, J.E.; Buxton, G.V.; Salmon, G.A.; Bydder, M.; Wilkinson, F.; Dentener, F.; Mirabel, P.; Wolke, R.; Herrmann, H. (2000): CAPRAM2.4 (MODAC mechanism): An extended and condensed tropospheric aqueous phase mechanism and its application, *J. Geophys. Res.*, 108 (D14), 4426, 2003.
- Hinds, W. C.: *Aerosol Technology. Properties, behaviour and measurement of airborne Particles*, 1998
- IUTA, Universität Duisburg, IfT (2003): Entwicklung von datenbankgestützten Modulen zur Berücksichtigung der Feinstaubausbreitung und nassen Deposition bei Ausbreitungsmodellen. Abschlussbericht; AiF-Fördernummer 12678
- IUTA, Universität Duisburg (2005): Strategien zur Verminderung von Aerosolpassagen aus der nassen Rauchgaswäsche auf der Grundlage theoretischer Modelle und experimenteller Validierung. Abschlussbericht; AiF-Fördernummer 13526)
- Kaupinen, E.I. (1991): Aerosol formation in coal combustion process. *J. Aerosol Sci.* (22), Suppl. 1, 451-454
- Kerminen, V.-M.; Wexler, A.S. (1995): The interdependence of aerosol processes and mixing in point source plumes. *Atm. Envir.* (29), 3; 361-375
- Lammel, G. (1991): Particle formation and growth in SO₂ / water / oxidant system: Experimental results using a flow tube reactor versus model calculations including classical nucleation theory; *J. Aerosol Sci.* Vol. 22 Suppl. 1 S23-S26, 1991
- Lee, S. Win; Herage, T.; Young, B; He, I (2005): Particulate Characteristics Data for the Management of PM_{2,5} Emissions from Stationary Combustion Sources. In: *Advanced Gas Cleaning Technology 2005, Proceedings of the 6th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperature, October 20-22, 2005, Osaka/Japan*, S699-706
- Lee, S. Win; Herage, T.; Young, B. (2006): PM_{2,5}-Emissions from some Canadian Industrial Sources. *CEM 2006 7th International Conference on Emissions Monitoring*, S. 452-462
- Method 6 (US-EPA) – Determination of sulfur dioxide emissions from stationary sources. <http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-06.pdf>
- Method 8 (US-EPA) – Determination of sulphuric acid and sulfur dioxide emissions from stationary sources. <http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-08.pdf>
- Method 17 (US-EPA) – Determination of particulate matter emission from stationary sources. <http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-17.pdf>

- Method 201 (US-EPA) – Determination of PM10 emissions (exhaust gas recycle procedure). <http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-201.pdf>
- Method 201A (US-EPA) – Determination of PM10 emissions (constant sampling rate procedure). <http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-201a.pdf>
- Method 202 (US-EPA) – Determination of condensible particulate emissions from stationary sources. <http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-202.pdf>
- Mohr, M.; Schmatloch, V.; Zaugg, H.P. (ohne Datum): Investigation of particle emissions of small oil fired burners. Dübendorf, (Internet)
- Mohr, M.; Ylätaalo, S.; Klippel, N.; Kauppinen, E.I.; Riccius, O.; Burtscher, H. (1996): Submikron fly ash penetration through electrostatic precipitators at two coal power plants, *Aerosol Sci. Technol.*, 24, 191-203, 1996
- Oda, R. L.; DeVito, M. S. (1998): Controlled condensation method for flue gas SO₃ measurements, 1998.
<http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/98/98fg/oda.pdf>
- Palas GmbH, Karlsruhe (1997): Bedienungsanleitung Partikelzähler und Größenanalysator PCS-2000. Karlsruhe, 1997
- Palas GmbH, Karlsruhe, <http://www.palas.de/de/produkte/part.htm>, 2004
- Poppe, D; Aumont, B.; Ervens, B.; Geiger, H.; Herrmann, H.; E.-P. Roeth, E.-P.; Seidl, W.; Stockwell, W. R.; Vogel, B.; Wagner, S.; Weise, W. (2001): Scenarios for modeling multiphase tropospheric chemistry, *J. Atmos. Chem.* 2001, 40, 77
- Pruppacher, H.R.; J.D. Klett (1997): *Microphysics of Clouds and Precipitation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Netherlands, 1997
- Querol, X.; Fernandez-Turiel, J.L.; Lopez-Soler, A. (1995). Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station, *Fuel*, 74 (3), 333-343, 1995
- Raasch, J.; Umhauer, A. (1994): Der Koinzidenzfehler in der Streulicht-Partikelgrößen-Zählanalyse. Fortschrittsberichte, VDI-Zeitschrift Reihe 3, Nr. 95, Düsseldorf, VDI-Verlag
- Rose, N.L.; Juggins, S.; Watt, J. (1999): The characterisation of carbonaceous fly-ash particles from major European fossil-fuel types and applications to environmental samples, *Atm. Env.*, 33, 2699-2713, 1999
- Sachsen-Anhalt (Hrsg. 2001): Feinstaubemissionsuntersuchungen in Sachsen-Anhalt: PM10-, PM2,5- und PM1,0-Emissionen aus Industrie und Hausbrand. Berichte des Sächsischen Landesamtes für Umweltschutz Sachsen-Anhalt, Sonderheft 1. Halle 2001
- Schmatloch, V., Mohr, M.; Lehmann, U. (o. D.): Feinpartikelemissionen aus Stückholzfeuerungen. Dübendorf (Internet)

Schwartz, S. (1986): Mass transport consideration pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid water clouds. In: Chemistry of Multiphase Atmospheric System. Ed. W. Jaeschke. Berlin, Springer, 1986, 415-471

Sehili, A.-M.; Wolke, R.; Knoth, O.; Simmel, M.; Tilgner, A.; Herrmann, H. (2005): Comparison of different model approaches for the simulation of multiphase processes, *Atm. Env.*, 39, 4403-4417, 2005

Seinfeld, J.: Atmospheric physics and chemistry, New York 1998

Simmel, M.; Diehl, K.; Wurzler, S. (2005): Numerical simulation of the microphysics of an orographic cloud: comparison with measurements and sensitivity studies, *Atm. Env.*, 39, 4365-4373, 2005

Simmel, M.; Trautmann, T.; Tetzlaff, G. (2002): Numerical solution of the stochastic collection equation – comparison of the linear discrete method with other methods, *Atm. Res.* 61, 137-150, 2002

Spurny, K. R. (1985): Grundlagen der Aerosolphysik und Aerosolchemie. In: Becker, K. H. und Löbel, J (Hrsg.): Atmosphärische Spurenstoffe und ihr physikalisch-chemisches Verhalten, Berlin u. a. 1985, S. 92 – 128

Stockwell, W.R.; Kirchner, F.; Kuhn, M.; Seefeld, S. (1997): A new mechanism for regional atmospheric chemistry modelling, *J. Geophys. Res.*, 102 (D22), 25847-25879, 1997

Stratmann, F. et al. (2004): Laboratory Studies and Numerical Simulations of Cloud Droplet Formation under Realistic Supersaturation Conditions. *J. Atmospheric and Oceanic Technology*. Vol.21, pp.876-887, 2004

Struschka, M. et al. (2003a): Ermittlung und Evaluierung der Feinstaubemissionen aus Kleinf Feuerungsanlagen im Bereich der Haushalte und Kleinverbraucher sowie Ableitung geeigneter Maßnahmen zur Emissionsminderung, Umweltbundesamt (Hrsg.), UBA-Texte 41-03, ISSN 0722-186X, Berlin 2003

Struschka, M. et al (2003b): Zusammenhang zwischen Partikelemissionen und Abgaszustand bei chargenweise beschickten Feuerungsanlagen. *Immissionsschutz* 1/03, pp4-12 2003

Struschka, M.; Straub, D.; Pfeiffer, F.; Baumbach, G. (2001): Untersuchung der Feinstaubemissionen einer Kleinf Feuerungsanlage mittels Simulation der Ausbreitungs- und Austrittsbedingungen der Rauchgase. ISBN 3-928123-42-4; IVD-Bericht 46-2001, University of Stuttgart, Germany

Testo-Bedienungsanleitung Mess-System testo 350 M/XL, testo 454

Tilgner, A.; Majdik, Z.; Sehili, A.M.; Simmel, M.; Wolke, R.; Herrmann, H. (2005): SPACCIM: Simulations of the multiphase chemistry occurring in the FEBUKO hill cap cloud experiments, *Atm. Env.*, 39, 4389-4401, 2005

Tsang, T. H.; Brock, J. R. (1983): Simulation of condensation aerosol growth by condensation and evaporation. *Aerosol Science and Technology* 2:311-320 (1983)

- VDI-Richtlinie 2066 Blatt 1: Staubmessung in strömenden Gasen – Gravimetrische Bestimmung der Staubbelastung – Übersicht. Oktober 1975
- VDI-Richtlinie 2066 Blatt 5: Staubmessung in strömenden Gasen – Fraktionierende Staubmessung nach dem Impaktionsverfahren – Kaskadenimpaktor. November 1994
- VDI-Richtlinie 2066 Blatt 7: Manuelle Staubmessung in strömenden Gasen - Gravimetrische Bestimmung geringer Staubgehalte, Planfilterkopfgeräte, August 1983
- VDI-Richtlinie 2066 Blatt 10: Staubmessung in strömenden Gasen – Messung der Emissionen von PM10 und PM2,5 an geführten Quellen nach dem Impaktionsverfahren, Oktober 2004
- VDI-Richtlinie 2462 Blatt 7: Messen gasförmiger Emissionen; Messen der Schwefeltrioxid-Konzentration; 2-Propanol-Verfahren, Berlin März 1985
- VDI-Richtlinie 2462 Blatt 8: Messen gasförmiger Emissionen; Messen der Schwefeldioxid-Konzentration; H₂O₂-Thorin-Methode, Berlin März 1985
- VDI-Richtlinie 3491, Blatt 1: Messen von Partikeln, Kennzeichnen von Partikeldispersionen in Gasen. Begriffe und Definitionen. Berlin 1980
- Wehner, B; Bond, T.C.; Birmili, W.; Heintzenberg, J.; Wiedensohler, A.; Charlson, R.J. (1999): Climate-relevant particulate emission characteristics of a coal fired heating plant, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3881-3886
- Whitby, Evan R.: Modal Aerosol Dynamics Modeling. PhD thesis, University of Minnesota, Minneapolis, 1990
- Wilck, Martin: Modal Modelling of Multicomponent Aerosols, Dissertation, Universität Leipzig, VWF Verlag Berlin, 1999
- Wolke, R.; Sehili, A.M.; Simmel, M.; Knöth, O.; Tilgner, A. and Herrmann, H. (2005): SPACCIM: A parcel model with detailed microphysics and complex multiphase chemistry, *Atm. Env.*, 39, 4375-4388, 2005
- Zaveri, R.A., R.C. Easter, A.S. Wexler (2005): A new method for multicomponent activity coefficients of electrolytes in aqueous atmospheric aerosol, *J. Geophys. Res.*, 110 (D1), D01202, 2005
- Zoboki, J.; Wolke, R.; Tilgner, A.; Herrmann, H. (2006): Treatment of non-ideality in the multiphase model SPACCIM, *Jahresbericht 2004/2005*, Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Leipzig, 71-73, 2006