

Chemisch-physikalische Untersuchungen zur Deposition
von Schwefeldioxid auf Gesteinsproben
und anderen Absorberoberflächen

Dissertation

zu Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

Vorgelegt von

Utz Wiese
aus Hamburg

Hamburg 2000

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Dannecker
2. Gutachter: Prof. Dr. Nagorny

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 15. August 2000

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1996 bis Juli 2000 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Dannecker am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Herrn Prof. Dannecker danke ich herzlich für die Überlassung des Themas und die stets wohlwollende Unterstützung und Förderung während der Anfertigung dieser Dissertation.

Mein besonderer Dank gilt auch den Herren Dr. A. Behlen und Dipl.-Chem. M. Carstens für die vielfältigen Anregungen und die hilfreichen Diskussionen. Herrn Dr. M. Steiger möchte ich ausdrücklich meinen Dank für seine Unterstützung, sein durchgehendes Interesse und seine immer konstruktive Kritik aussprechen.

Herrn Dipl.-Chem. A. Röhl sowie alle Mitglieder des Arbeitskreises von Prof. Dannecker danke ich für die gute und hilfreiche Zusammenarbeit.

Weiterhin danke ich Frau Zeise, die jedes Material in die richtige Form brachte, und Herrn Dr. Leitl vom Meteorologischen Institut der Universität Hamburg für die Unterstützung in Fragen der Aerodynamik.

Meiner Familie danke ich für die Hilfe auf diesem Weg.
Danke, Ursula.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Verwitterung von Bauwerksteinen	4
2.1	Eintrag und Abscheidung von SO ₂ aus der Atmosphäre	4
2.2	Deposition auf Oberflächen	6
2.3	Depositionsmodell in der Umweltforschung	9
2.4	Messung der Depositionsgeschwindigkeit auf Gesteinsproben	11
3	Passivsammler zur Messung von Schwefeldioxid	16
4	Untersuchungsmethoden	21
4.1	Messkammer	21
4.1.1	Prinzip der Depositionsmessung.....	21
4.1.2	Herstellung der Messkammer	22
4.2	Windkanal	24
4.2.1	Probenhalter	24
4.2.2	Windprofil im Windkanal	25
4.3	Gasaufbereitung	26
4.3.1	Auswahl der Versuchsbedingungen	26
4.3.2	Hauptgasstrom.....	28
4.3.3	Messgasstrom.....	28
4.3.4	Messgeräte	29
4.3.5	Regelung der Versuchbedingungen und Messwertaufnahme	30
4.4	Probenvor- und -aufbereitung sowie Bestimmung des Sulfatgehaltes von Passivsammlern	33
4.4.1	Herstellung der Passivsammler	33
4.4.2	Elution und Bestimmung des Sulfatgehaltes.....	35
4.4.3	Filterhalter.....	36
4.5	Gesteinsproben	38
4.5.1	Gesteinssorten.....	38
4.5.2	Wasseraufnahme der Gesteinsproben	39
4.5.3	Behandlung der Gesteine	41
5	Qualität der durchgeführten Messungen	43
5.1	Fehler bei den Messungen an Gesteinsproben	43
5.2	Fehler bei den Passivsammler-Messungen	45
5.3	Fehler der Drehzahlbestimmung.....	46
5.4	Nachweis der Gleichwertigkeit von Gasbilanzierung und Sulfatbestimmung über Ionenchromatographie	47

6	Charakterisierung der Grenzschicht- und Oberflächenreaktion	50
6.1	Einfluss verschiedener Absorber auf das SO ₂ -Abscheideverhalten von Passivsammlern.....	50
6.2	Verlauf der SO ₂ -Eingangskonzentration über unterschiedlichen Oberflächen	51
6.3	Abhängigkeit der Deposition von der Propellerdrehzahl	52
7	Untersuchungen zur SO₂-Depositionsgeschwindigkeit auf Gesteinsplättchen und Passivsammlern.....	55
7.1	Abhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeit von der relativen Feuchte für Gesteinsproben.....	55
7.1.1	Ihrlersteiner Grünsandstein.....	56
7.1.2	Obernkirchner Sandstein	58
7.1.3	Sander Sandstein	59
7.2	Abhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeit von der Konzentration für Gesteinsproben	60
7.2.1	Ihrlersteiner Grünsandstein.....	61
7.2.2	Obernkirchner Sandstein	63
7.2.3	Sander Sandstein	65
7.3	Vergleich mit Feldmessungen.....	66
7.4	Abhängigkeit der SO ₂ -Deposition auf Passivsammlern von der relativen Feuchte	68
7.5	Einstellung des Gleichgewichtes auf den Passivsammlern	72
7.6	Abhängigkeit der SO ₂ -Deposition auf Passivsammler von der Konzentration.....	74
8	Die Widerstände des Depositionsprozesses.....	78
8.1	Der chemische Widerstand der Gesteinsproben in Abhängigkeit von der SO ₂ -Konzentration	79
8.2	Darstellung der Verteilung des Widerstandes in Abhängigkeit von der Feuchte.....	80
9	Untersuchungen im Windkanal	83
9.1	Abhängigkeit der Deposition von der Expositionsdauer.....	83
9.2	Untersuchungen zur Abhängigkeit der Deposition von der Windgeschwindigkeit	87
10	Zusammenfassung	93
11	Summary	97
	Literaturverzeichnis.....	98
Anhang	105
	Chemikalienliste.....	105
	Daten der Depositionsmessungen.....	107

1 Einleitung und Problemstellung

Schon seit den Anfängen der Industrialisierung wurde ein Zusammenhang zwischen den Produkten von Verbrennungsreaktionen und der Schädigung der Umwelt beobachtet. JOHN EVELYNS beklagt in seiner Schrift „Fumugium, or the Inconvenience of the Aer and Smoake of London Dissipated“ an Karl II. im Jahre 1661: „...Dieser verderbliche Rauch ist es, ..., der das Blech, die Vergoldungen und die Möbel erblassen lässt und sogar Eisenstangen und den härtesten Stein mit diesen stechenden, scharfen Dämpfen zernagt, die aus dem Schwefel kommen;“(GREENWOOD 1990, BRIMBLECOMBE 1987).

Auch wenn insbesondere die städtische Atmosphäre die Sonnenstrahlung nicht nur zur Freude von EVELYNS den ganzen Tag wieder durchscheinen lässt, so ist das Problem der schädigenden Wirkung von Schwefeldioxid heute gegenüber dem 17. Jahrhundert deutlich reduziert, aber noch nicht ganz beseitigt. Durchgreifende Luftreinigungsmaßnahmen zur Reduktion der Schadgasemissionen haben in letzter Zeit dazu geführt, dass sich die Jahresmittelwerte der Schwefeldioxid-Immissions-Konzentration zwischen 1985 und 1997 weiter um ein Viertel auf 5 ppbV abgesenkt (Abb. 1-1) haben. Damit werden die gesetzlichen Grenzwerte (Jahresmittel-Leitwert zur Vorsorge: 17 ppbV, UMWELTBEHÖRDE 2000) unterschritten, die sicherstellen sollen, dass eine gesundheitliche Beeinträchtigung der Menschen vermieden wird. Chemische Reaktionen werden aber von gesetzlichen Grenzen nicht beeinflusst und laufen bis zum Erreichen eines Gleichgewichtes ab. Das heißt, dass auch bei geringen Konzentrationen technische Oberflächen durch Schadgase korrodiert werden. Trotz aller Erfolge gibt

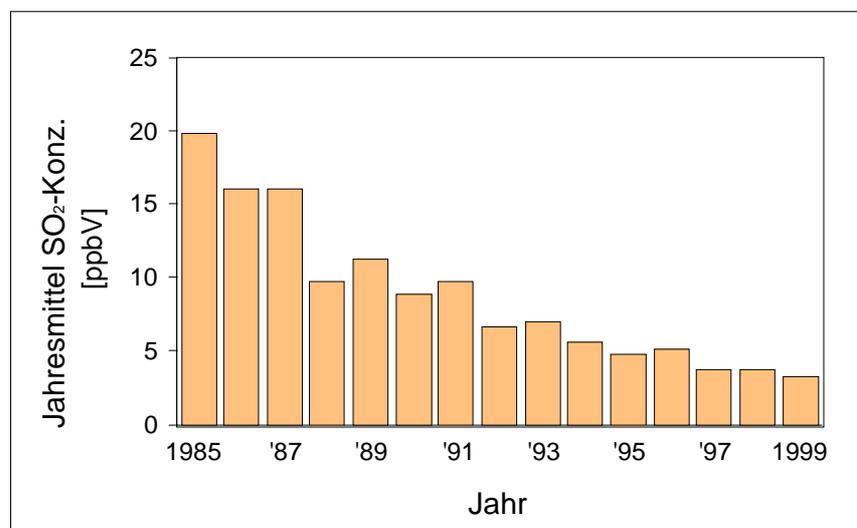


Abb. 1-1: Entwicklung der SO₂-Messwerte über mehrere Jahre an einer urbanen Messstation in Hamburg (UMWELTBEHÖRDE 2000)

es also Anlass, die schon seit den 70er Jahren dieses Jahrhunderts verstärkt durchgeführten Forschungen im Bereich des Steinzerfalls bei Kulturdenkmälern fortzusetzen.

Der Schädigung von Baustoffen in der freien Atmosphäre liegt ein komplexer Vorgang mit atmosphärischen, physikalischen und chemischen Faktoren zugrunde. Der Schadstoff muss, um seine schädigende Wirkung zu entfalten, von der freien Atmosphäre aus unendlicher Entfernung zunächst in die Nähe der Baustoffoberfläche transportiert werden. In Abhängigkeit von der durch Wind erzeugten Turbulenz in der Atmosphäre und von der Diffusionsgeschwindigkeit der Spezies wird der Schadstoff unterschiedlich schnell an die äußere Rezeptoroberfläche geführt. Anschließend muss dieser durch die Grenzschicht diffundieren und durch Phasengrenzen treten, um dort absorbiert zu werden und weitere, von den Eigenschaften der Oberfläche abhängige Reaktionen eingehen zu können. Verschiedene Übersichtsartikel (LIPFERT 1989a, SEHMEL 1980) zeigen, dass sich die Deposition von Schwefeldioxid und anderen Schadgasen aufgrund dieser Komplexität unter Umständen um mehrere Potenzen unterscheidet. Verschiedene in der Literatur beschriebene sowie in dieser Arbeitsgruppe durchgeführte Feldmessungen lassen vermuten, dass sich die SO_2 -Deposition auf technische Oberflächen ändert, wenn einer der folgenden Parameter variiert:

1. Schadgaskonzentration
2. Relative Feuchtigkeit
3. Eigenschaft der Oberfläche
4. Windgeschwindigkeit, Turbulenz

Da diese aber bei Feldmessungen unabhängig von einander fluktuieren, lässt sich eine Zu- oder Abnahme der Deposition nicht eindeutig einem der genannten Parameter zuordnen. Um diese wenigen, aber den Depositionsprozess schon sehr komplex bestimmenden Wechselwirkungen genauer zu untersuchen, ist es geboten, Laborexperimente durchzuführen. Auch wenn Experimente in der Natur ein exakteres Abbild der dortigen Vorgängen wiedergeben, lassen sich Zusammenhänge leichter bestimmen und Abhängigkeiten aufzeigen, wenn nur ein Parameter variiert wird, während alle anderen über die Dauer der Untersuchung konstant gehalten werden. In dieser Arbeit sollen die separaten Einflüsse dieser Faktoren in Laboruntersuchungen bestimmt werden.

Wie bereits gezeigt, ist die Schadgaskonzentration auch im Laufe der letzten 15 Jahre weitergesunken. Die Zahl der mit dieser Konzentration insbesondere im Labor durchgeführten Arbeiten ist relativ klein. Deshalb soll auch gezielt die De-

positionsgeschwindigkeit unter Variation der heute im Feld vorherrschenden Schwefeldioxid-Konzentrationen und unter Berücksichtigung der Parameter Reaktivität der Oberfläche sowie relative Feuchte bestimmt werden.

Da der Faktor Windgeschwindigkeit nicht unmittelbar an der Oberfläche messbar ist, und somit die Stärke des atmosphärischen Einflusses über dem Untersuchungsobjekt nicht bestimmt werden kann, wird üblicherweise eine indirekte Bestimmungsmethode gewählt. An dem Expositionsort werden in Feld- und teilweise in Labormessungen sogenannte Passivsammler (basisch beschichtete Oberflächen) direkt neben dem Untersuchungsobjekt oder im Vergleich mit Proben des Baustoffes exponiert. Dadurch kann man die maximal mögliche Menge an Schadgas bestimmen, die unter gleichen atmosphärischen Bedingungen deponiert werden. Der Einfluss des Windes wird in der Literatur seltener quantifiziert, so dass es geboten erscheint, diesen Aspekt genauer zu untersuchen.

Der Vergleich zwischen Passivsammler und Gesteinsproben wurde in unser Arbeitsgruppe standardmäßig bei Felduntersuchungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass einige der untersuchten Gesteine Schwefeldioxid besser als gleichzeitig eingesetzte Passivsammler absorbieren. Insbesondere nahm der Ihrlerersteiner Grünsandstein, ein Kalksandstein, pro Tag 30% mehr SO_2 als der Passivsammler auf (Abb. 1-2). Da basische Passivsammler als ideale Senke für saure Schadgase betrachtet werden und auch in dieser Arbeit die Passivsammler zur Charakterisierung der atmosphärischen Bedingungen herangezogen werden sollten, gab dieser Befund Anlass zu detaillierten Untersuchungen.

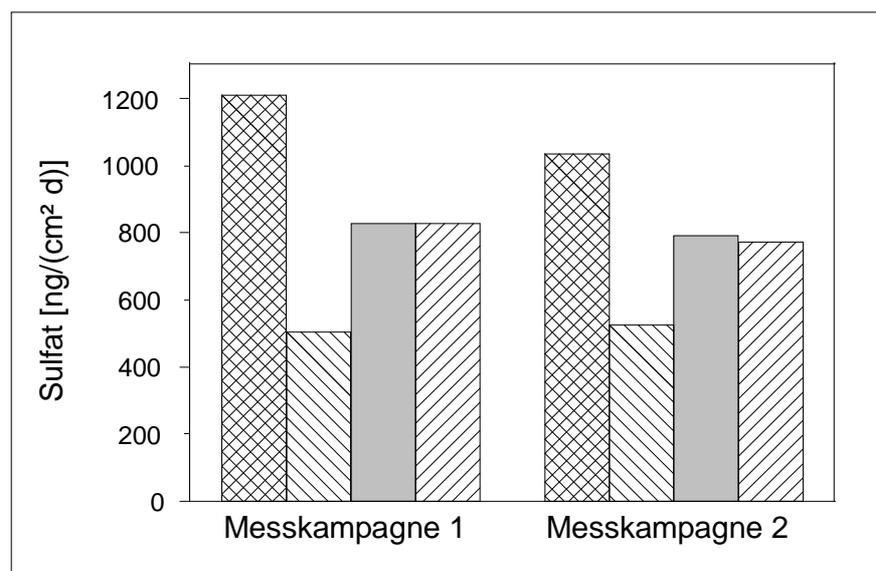


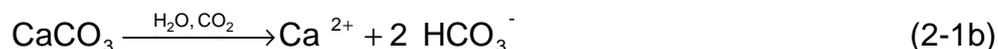
Abb. 1-2: Vergleich der Stoffflüsse auf verschiedene Absorbermaterialien bei Messkampagnen (Gesteinsproben schraffiert, Passivsammler grau)

2 Verwitterung von Bauwerksteinen

Naturstein unterliegt jederzeit den atmosphärischen Einflüssen wie Temperatur, Wind, Feuchtigkeit und chemischen Einflüssen, die das Aussehen des Steines ständig verändern. Dieser als Verwitterung bezeichnete Vorgang tritt verstärkt auf, wenn der Naturstein in Bauwerken durch Bearbeitung mit einer größeren, äußeren Oberflächen der Atmosphäre exponiert wird und führt unter Umständen zu einer Zerstörung von historischen Bauten. Da eine detaillierte Übersicht über die Verwitterungsvorgänge an Bauwerksteinen unter anderem bei AMOROSO und FASSINA 1983 erfolgt ist, soll hier nur eine kurze Zusammenfassung gegeben werden. Der Verwitterung von Steinwerkstoffen liegen verschiedene Mechanismen zugrunde:

- Biologische Mechanismen
- Physikalische Mechanismen
- Chemische Mechanismen

In dieser groben Einteilung überschneiden sich die einzelnen Effekte teilweise. Biologische Mechanismen resultieren hauptsächlich aus Stoffwechselvorgängen von Organismen, die auf den Steinen ansiedeln (BOCK et al. 1993). Die dabei entstehenden Stoffwechsel-Produkte korrodieren die Steinoberfläche. Frostsprengung, Winderosion, Kristallisationsdrücke, mechanische Beanspruchung durch thermische Dehnungs- oder durch Feuchte bedingte Quellprozesse sind Beispiele für physikalische Verwitterungsmechanismen. Chemische Verwitterung wird durch die Herauslösung der Gesteinsbestandteile durch Wasser befördert oder saure Schadgase (SO_2 , CO_2), die sich auf der Gesteinsoberfläche abscheiden, zerstören die carbonatischen Bindemittel (Gleichung 2-1) und lösen damit den Kornverband des Steingefüges auf (HUTCHINSON 1993).

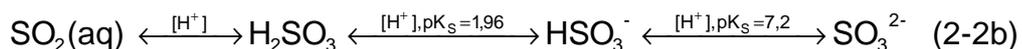


2.1 Eintrag und Abscheidung von SO_2 aus der Atmosphäre

Schwefeldioxid und andere Schadgase werden neben natürlichen Quellen hauptsächlich durch anthropogene Prozesse emittiert. Je nach Eigenschaft eines Gases wird es in der unmittelbarer Nähe des Emissionsortes aus der Atmosphäre entfernt oder es wird, wie Schwefeldioxid, über längere Strecken transportiert,

bevor es sich abscheidet. LUCKAT 1981 konnte zeigen, dass die Immission von Chlorid (aus Chlorwasserstoff-Emissionen) in industriellen Gebieten hoch, in nicht-marinen, ländlichen Gebieten gering ist, und führt das auf die schnelle Auswaschung von Chlorid aus der Atmosphäre zurück. Schwefeldioxid hingegen verbleibt länger in der Gasphase und wird in der Atmosphäre weiträumig verteilt, so dass auch in Reinluftgebieten ein Belastung mit Schwefeldioxid festzustellen ist. Für die Abscheidung von SO_2 im Immissionsgebiet kommen dann unterschiedliche Mechanismen zum Tragen. SCHURATH 1985 schließt eine photochemische Gasphasen-Reaktion von Schwefeldioxid aus, da das durch Licht angeregte Molekül bei einem Stoß mit einem potentiellen Reaktionspartner seine Energie ohne Reaktion an diesen übergibt. Auch stuft er SO_2 als schwachen Radikalfänger ein. Als wichtige Senken für Schwefeldioxid benennt er die Aufnahme in Wassertropfen und die trockene Deposition. GARLAND und ATKINS 1976 zeigten auf, dass die direkte, trockene Deposition von Schwefeldioxid dominierend ist. Dieser Sachverhalt wird auch durch Berechnungen des prozentualen Anteils verschiedener Ursachen des Steinerfalls von WEBB et al. 1992 bestätigt. Aufgrund von Messungen mit Portland-Kalkstein an unterschiedlichen Standorten in Großbritannien führen sie 50 - 80% des Steinerfalls auf natürliche Prozesse zurück. Den Beitrag der trockenen Deposition geben sie mit 15 bis 50% an, hingegen trägt (saurer) Regen nur weniger als 5% zum Steinerfall bei.

Sowohl bei der Aufnahme in Wassertropfen als auch bei der trockenen Deposition erfolgt die Lösung von SO_2 im wässrigen Medium. Je nach pH-Wert dieses Mediums erfolgt eine Dissoziation zu HSO_3^- bzw. SO_3^{2-} . Nur in diesen Spezies lässt sich S(IV) besonders gut oxidieren. Als Oxidationsmittel kommen dabei unterschiedliche, ebenfalls gelöste atmosphärische Bestandteile (O_3 , O_2 , H_2O_2 , $\cdot\text{OH}$) in Betracht. Diese Reaktionen werden in Abhängigkeit vom pH-Wert durch Nebengruppen-Metalle katalysiert und führen zur Bildung von Schwefelsäure (vergleiche SEINFELD 1986). Diese starke Säure wirkt dann schädigend auf das Absorptionsmedium (Gleichung 2-2).



Schadstoffe werden aus der Atmosphäre hauptsächlich über zwei mögliche Wege ausgetragen und auf Oberflächen von Bauwerken abgeschieden. Hierbei

unterscheidet man die nasse und die trockene Deposition. Bei der nassen Deposition werden die Schadstoffe über Regenereignisse aus der Atmosphäre auf die Oberfläche transportiert. Dadurch werden alle im Regentropfen vorhandenen Substanzen (gelöste Gase, Salze, Staubpartikel) in den Werkstoff eingetragen. Die nasse Deposition belastet in erster Linie horizontal angeordnete oder der Wetterseite zugewandte Bauwerksflächen (STEIGER und DANNECKER 1994). Bei der trockenen Deposition scheidet sich Schwefeldioxid aus der Gasphase direkt auf der Oberfläche ab. Eine allgemeine Beschreibung des Depositionsprozesses gibt DANNECKER 1989. WINKLER 1985 führt in verschiedene Begriffe der Depositionsmessung ein.

An einem Bauwerk hingegen sind die meisten der Atmosphäre exponierten Flächen vertikal angeordnet und mit einem Dach versehen, so dass sie von Regenereignissen nur bei extremen Wetterverhältnissen (starker Wind) betroffen sind. BEHLEN 1996 schätzt den Eintrag von Sulfat auf ein vertikales Mauerwerk durch nasse Deposition auf weniger als 10%. Für die trockene Deposition unterscheidet man noch den gasförmigen und den partikulären Eintrag. WITTENBURG 1994 gibt einen Beitrag für den partikulären Eintrag in Höhe von $3\% \pm 2\%$ an. Das bedeutet, dass eine Anreicherung von Sulfat im Gestein überwiegend auf die trockene, gasförmige Deposition von Schwefeldioxid zurückzuführen ist. Dies wird auch durch HAMILTON et al. 1995 bestätigt.

2.2 Deposition auf Oberflächen

Die Deposition von Schwefeldioxid auf Gesteinsoberflächen als eine Abscheidung von Gasen auf festen Oberflächen lässt sich zunächst auch als eine Reaktion in einem mehrphasigen System betrachten. FITZER und FRITZ 1989 gliedern diese nach dem Transport durch die Hauptluftstrom folgende Schritte in:

1. Stoffübergang der Reaktionspartner von der Hauptströmung durch eine Grenzschicht an die äußere Oberfläche der Reaktionsoberfläche
2. Transport via Diffusion von der äußeren Oberfläche durch die Poren ins Innere
3. Chemisorption an der inneren Oberfläche
4. Chemische Reaktion
5. Abtransport der Reaktionsprodukte

Nach dem Transport durch die freie Atmosphäre (Hauptströmung) muss ein Gasmolekül sowohl in Schritt 1 als auch in Schritt 2 einen Teil des Weges zur

Oberfläche durch molekulare Diffusion zurücklegen. Das FICKsche Diffusionsgesetz (Gleichung 2-3) setzt den diffusionskontrollierten Stoff- bzw. Teilchenfluss J_z in Beziehung zu dem bestehenden Konzentrationsgradienten.

$$J_z = -D \cdot \frac{dN}{dz} \quad \text{1. FICKsches Diffusionsgesetz, (2-3)}$$

J_z = Teilchenfluss [kg/(m²s)]

dN/dz = Teilchendichte-Änderung entlang der z-Achse des Konzentrationsgradienten

D = Diffusionskonstante: $D = 1/3 \lambda \cdot \bar{c}$

λ = mittlere freie Weglänge

\bar{c} = mittlere Geschwindigkeit

Da auf Oberflächen in der freien Atmosphäre sich auch immer ein Flüssigkeitsfilm bildet, besteht die Chemisorption in Schritt 3 in einem Gleichgewicht zwischen dem Gas und seiner Lösung. Dieses Lösungsgleichgewicht zwischen den Phasen wird bei gegebener Temperatur durch das HENRYsche Gesetz (Gleichung 2-4) beschrieben. Schritt 4 besteht bei Schwefeldioxid aus säureabhängigen Folgereaktionen. Je nach pH-Wert bilden sich in der Lösung zunächst unterschiedliche Dissoziationsprodukte (Gleichung 2-2). Der Abtransport in Schritt 5 hängt der jeweiligen Oberfläche ab und erfolgt zum Beispiel durch Diffusion der Reaktionsprodukte ins Materialinnere oder durch Auswaschung bei Regenereignissen.

$$c_{\text{Gas aq}} = H_{\text{Gas}} \cdot p_{\text{Gas}} \quad \text{HENRYsches Gesetz, (2-4)}$$

$c_{\text{Gas aq}}$ = Konzentration des gelösten Gases in der flüssigen Phase

H_{Gas} = Henry-Konstante

p_{Gas} = Partialdruck des Gases

Nach SEINFELD 1986 liegt die Spezies $\text{SO}_2(\text{aq})$ unterhalb pH 2 zu fast 100% vor, zwischen pH 3 und 6 findet man hauptsächlich HSO_3^- und oberhalb pH 8 überwiegt das vollständig dissoziierte SO_3^{2-} . Diese Reaktionen erfolgen auch im Wasserfilm auf der Oberfläche eines Gesteins oder Passivsammlers. Da alle Gleichgewichtsreaktionen unter den Schwefel(IV)-Spezies sehr schnell ablaufen, bestimmt allein die Pufferkapazität des Wasserfilms die Menge des aufgenommenen Schwefeldioxids. Je nachdem, welches Carbonat und welche Mengen auf Passivsammler- oder Gesteinsoberfläche vorhanden sind, nimmt die Neubildung verbrauchter Puffersubstanzen ($\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$) unterschiedlich stark Einfluss auf die Löslichkeit von Schwefeldioxid. Das heißt, dass die Verfügbarkeit der Carbonate die Einstellung des Lösungsgleichgewichtes bestimmen. Sind diese gut

verfügbar, zum Beispiel aufgrund der guten Löslichkeit der Alkali-Carbonate bei den Passivsammlern, so wird das Gleichgewicht permanent gestört und alle aufgenommenen SO_2 -Moleküle werden in die vollständig dissoziierte Form überführt. Eine Begrenzung der Aufnahme von Schwefeldioxid erfolgt durch den Antransport mittels Diffusion und dann lässt sich die Deposition eines Schadgases näherungsweise durch das FICKsche Gesetz beschreiben.

ADEMA und HEERES 1995 zeigten durch Versuche mit unterschiedlich dicken Wasserfilmen, dass die Reaktionen des Schwefeldioxids an der Phasengrenze zwischen Gas und Flüssigkeit stattfinden. Sind hingegen wie bei den Gesteinsoberflächen die Folgereaktionen wie Nachbildung der Puffersubstanzen durch die schlechtere Löslichkeit von CaCO_3 , Antransport des Puffers durch Porensysteme an die Phasengrenze oder Oxidation limitierend, verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktionskette in Gleichung 2-2 zu den undissoziierten SO_2 -Molekülen und die weitere Aufnahme wird beschränkt. JONES und THOMPSON 1996 zeigten mit ihren mikroskopischen Untersuchungen, dass sich nur dort Sulfat bildet, wo ausreichend Calciumcarbonat auf der Oberflächenstruktur vorhanden ist. JOHNSON et al. 1990 benutzten Ozon, HENRIKSEN 1994 NO_2 und HUTCHINSON 1992 Metalloxide, um eine Erhöhung der Oxidationsrate auf Gesteinsproben in Kammerversuchen zu erzielen. Beschränken also die Nachbildung bzw. der Transport der Puffersubstanzen oder die Oxidation den Zufluss von Schwefeldioxid an die Gesteinsoberfläche, so bildet sich bei Betrachtung des gesamten Depositionsprozesses ein Quasi-Gleichgewicht, das sich näherungsweise durch das HENRYsche Gesetz beschreiben lässt. Diese Konkurrenz des Massentransportes an die Phasengrenze mit den nachfolgenden Reaktionen in der flüssigen Phase wurde auch anhand von Untersuchungen an Regentropfen durch SCHWARTZ und FREIBERG 1981 beschrieben.

2.3 Depositionsmodell in der Umweltforschung

Das zuvor geschilderte allgemeine Modell der Abscheidung eines Gas-Moleküls auf einer festen Phase wird auch bei dem Modell der SO₂-Deposition auf technischen und natürlichen Oberflächen benutzt. Dabei werden die einzelnen Schritte etwas anders eingeteilt und teilweise zusammengefasst. Die Deposition wird in drei Schritte gegliedert:

1. Turbulente Diffusion durch die Atmosphäre
2. Diffusion durch die laminare Grenzschicht
3. Adsorption und chemische Reaktion unmittelbar auf der exponierten Oberfläche

Der erste Schritt, die turbulente Diffusion, sorgt für eine gleichmäßige Verteilung von Schwefeldioxid in der Atmosphäre und erfolgt in erster Linie durch Verwirbelung der großräumigen Luftschichten durch Windereignisse. Dadurch wird das SO₂-Molekül unmittelbar an die Grenzschicht der Zieloberfläche geführt, so dass im 2. Schritt das Molekül durch diese hindurchdiffundieren muss. Sind der 1. und der 2. Schritt von der darunter liegenden, aerodynamisch glatten Oberfläche noch völlig unabhängig, so werden im 3. Schritt alle von den Oberflächen-Eigenschaften abhängigen Effekte zusammengefasst. Während Absorption und meist auch chemische Reaktion auf jeder Oberfläche stattfinden, sind die Einflüsse durch Oberflächenrauigkeit, Diffusion durch Poren, Durchtritt des Schadgases durch die Phasengrenze des Wasserfilms, Lösung und Dissoziation sowie Reaktion mit Basen und Oxidantien von der Art der Oberfläche und den äußeren Bedingungen abhängig.

Allgemein wird der Depositionsprozess als ein Stofffluss F (Einheit: g / (cm²s)) auf eine definierte Oberfläche betrachtet. Durch Normierung des Flusses auf die Stoffkonzentration c in der Luftmasse über der Oberfläche erhält man die Depositionsgeschwindigkeit (Einheit: cm/s, CHAMBERLAIN 1960):

$$v_d = \frac{F}{c} \quad (2-5)$$

In Analogie zum elektrischen Stromfluss setzt man die Summe der Widerstände, die sich dem Stofffluss entgegen stellen, dem Kehrwert der Depositionsgeschwindigkeit gleich:

$$v_d = \frac{1}{R_a + R_b + R_c} \quad (2-6)$$

Die in der Gleichung 2-6 eingeführten und in Abb. 2-1 schematisch dargestellten Widerstände entsprechen den zuvor erwähnten Teilschritten des Depositionsprozesses. Der erste Teilschritt des Antransportes durch die äußere Atmosphäre wird durch den atmosphärischen Widerstand R_a beschrieben. Der Grenzschichtwiderstand R_b weist der Diffusion durch die Grenzschicht eine Größe zu. Der dritte Widerstand R_c umfasst alle nachfolgenden Vorgänge hauptsächlich chemischer Natur.

In den Veröffentlichungen verschiedener Autoren werden auch diese drei Widerstände noch untergliedert oder zusammengefasst. Da in Feldmessungen atmosphärischer und Grenzschicht-Widerstand nicht differenziert werden können, werden sie meist zu einem aerodynamischen Widerstand (R_A) addiert. Entsprechend wird der chemische Widerstand auch als Oberflächen-Widerstand R_S bezeichnet (LIPFERT 1989a, WITTENBURG 1994, NOWATZKY 1998). In Laboruntersuchungen lassen sich die einzelnen Widerstände besser kontrollieren. Durch einen idealen Rührkessel in Form einer Kammer mit einem Propeller oder durch hoch turbulente Strömungen wird die Durchmischung der Atmosphäre maximiert, und damit der atmosphärische Widerstand (R_a) gegen null reduziert.

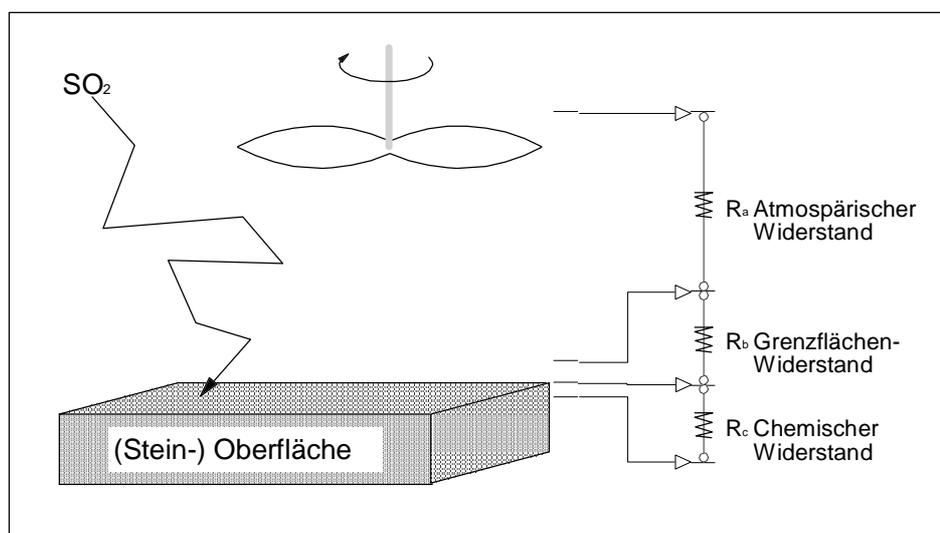


Abb. 2-1: Der Weg des SO_2 -Moleküls auf eine Oberfläche und die damit verbundenen Widerstände

Gleichzeitig mit der stärkeren Durchmischung wird die Grenzschicht verringert. Diese lässt sich aber experimentell nie ganz quantifizieren, so dass immer ein Anteil R_b der Gesamtdeposition durch diese bestimmt wird. Den chemischen Widerstand kann man durch Auswahl einer Oberfläche reduzieren, in der der Einfluss der Oberflächenstruktur (Poren) und die Reaktivität (z.B. durch basische Imprägnierung) minimal ist ($R_c = 0$). WU et al. 1992, SPIKER et al. 1992, DE SANTIS 1995 sowie BEHLEN 1996 versuchen über diesen Ansatz auch R_a und R_b gegeneinander abzuschätzen.

2.4 Messung der Depositionsgeschwindigkeit auf Gesteinsproben

Zur Messung der Depositionsgeschwindigkeiten bzw. der Widerstände von technischen Oberflächen lassen sich zunächst zwei Wege unterscheiden:

- Feldmessungen
- Simulationen und Messungen im Labor

Bei Feldmessungen werden die Proben unter natürlichen Bedingungen exponiert. Aufgrund von geringen Schadgaskonzentrationen muss mit längeren Expositionszeiten gerechnet werden, bis ein messbarer Effekt an der Probe eintritt. Außerdem schwanken dort mehrere Parameter (Konzentration, Wind, Feuchte, Temperatur) in unterschiedlichen Zeiträumen, so dass man nur eine integrale Messung über diese Schwankungen durchführen kann. Um möglichst viele dieser Parameter kontrollieren und damit eine Aufklärung des Schadensmechanismus geben zu können, benutzt man Simulationsexperimente im Labor. MANGELS 1992 fordert, dass unter simulierten Umweltbedingungen

- Schadensverläufe zeitlich gerafft werden sollen,
- überhöhte, nicht in der Natur vorkommende Konzentrationen zu keinen anderen Effekten führen dürfen,
- möglichst viele Parameter der Freilandversuche nachgebildet werden sollen, ohne experimentell aufwendig zu werden.

Diese Ansprüche sollten auch an einfachere Messsituationen im Labor gestellt werden. Dazu werden in der Literatur der jeweiligen Messung angepasste Apparaturen beschrieben. Zur Bestimmung des Einflusses der Schadgaskonzentrationen werden (thermostatisierbare) Reaktionskammern eingesetzt, deren Atmosphäre entweder nur durch das zuströmende Gasgemisch oder durch Ventilatoren durchmischt wird. Um die abgeschiedene Menge an Sulfat durch Gewichtsveränderung der Probe (JOHNSON et al. 1990, HUTCHINSON et al. 1992, GÖTÜRK et al. 1993) oder chromatographisch durch Vermessung des Eluats der Probe (MANGELS 1992, HANEEF et al. 1993) bestimmen zu können, werden häufig sehr hohe, in Feldmessungen nicht mehr anzutreffende Konzentrationen des Schadgases gewählt. Um Verschiebungen der in Kapitel 2.1 geschilderten Gleichgewichte durch überhöhte Konzentrationen zu vermeiden, kann die Expositionsdauer verlängert werden, damit messbare Mengen an Sulfat erzeugt wer-

Tab. 2-1: Vergleich verschiedener Depositionsmessungen auf Naturstein-Proben

<i>Autor</i>	Gestein, Ort	v_d [cm/s]	SO ₂ -Konz. [ppbV]	Rel. Feuchte [%]
MANGELS 1992	Ihrlersteiner Grünsandstein, Kammer.	0,15	1000	70 - 95
WITTENBURG 1994	Ihrlersteiner Grünsandstein, Feldmessung.	0,4	> 20	60 - 90
	Ihrlersteiner Grünsandstein, Feldmessung.	0,8	< 8	60 - 90
HENRIKSEN 1994	Vicenza Kalk- stein, Kammer.	0,1	131,6	90
	Vicenza Kalk- stein, Borregard.	1,16	10,6	77
	Vicenza Kalk- stein, Oslo.	0,6	2,4	67
HUTCHINSON et al. 1992	Monks Park Kalkstein, Kammer.	0,37	25000	95
AUSSET 1996 et al.	Berner Sand- stein, Kammer.	0,35 (nach 1 Monat)	125	79
	Jaumont Kalk- stein, Kammer.	0,45 (nach 1 Monat)	125	79

den. Eine weitere Möglichkeit die aufgenommene Menge an SO_2 zu bestimmen, wird durch eine Gasbilanzierung ermöglicht. Dabei wird angenommen, dass die Differenz der Schadgaskonzentration zwischen den in die Kammer einströmenden und den ausströmenden Volumina nur auf der Probenoberfläche abgeschieden wird (KÜNZEL et al. 1990a, AUSSET et al. 1996). Bei allen Autoren wird die Deposition nicht nach den einzelnen Widerständen differenziert, so dass man den konkreten Aufbau der Kammer bzw. die Anströmung der Probe in die Diskussion der Ergebnisse einbeziehen könnte.

In der Literatur werden verschiedene Depositionsmessungen auf Gesteinsoberflächen beschrieben. Für seine Messungen nutzt jeder Autor eine Gesteinsorte seiner Region. Durch die damit verbundenen unterschiedlichen chemischen Widerstände der Proben lassen sich die Depositionsgeschwindigkeiten nur bedingt miteinander vergleichen. Alle in Tab. 2-1 angeführten Gesteine sind Kalksteine und weisen also einen hohen Calcit(CaCO_3)-Gehalt auf. Sie sind damit besonders empfindlich gegen den Angriff von sauren Schadgasen und zeigen auch alle eine hohe und vergleichbar große Depositionsgeschwindigkeit. HUTCHINSON et al. wählten allerdings eine sehr hohe SO_2 -Konzentration, um eine aus den Parametern von Feldmessungen berechnete „presentation rate“ für SO_2 an der unmittelbaren Probenoberfläche zu erzielen und dadurch den aerodynamischen Widerstand zu kompensieren. AUSSET et al. untersuchte das Langzeitverhalten der Proben. Der anfängliche v_d -Wert 0,35 cm/s (Berner Sandstein) sinkt durch Passivierung im Laufe die Expositionszeitraumes (12 Monate) auf 0,2 cm/s. HENRIKSEN 1994 verglich die Aufnahme von Schwefeldioxid durch die gleiche Gesteinsorte im Feldversuch an zwei verschiedenen Orten mit Laboruntersuchungen. Er führt die sehr hohe Depositionsgeschwindigkeit in Borregard auf die Anwesenheit von Chlor und damit auf einen veränderten Reaktionsweg (Bildung von Sulfurylchlorid und anschließende Hydrolyse) zurück. Die Unterschiede zwischen Labor- und Feldmessung erklärt HENRIKSEN mit den unterschiedlichen SO_2 -Konzentrationen. WITTENBURG 1994 unterteilt die gemessenen Depositionsgeschwindigkeiten in verschiedene Konzentrationsklassen. Dabei zeigt sich auch für Feldmessungen eine Konzentrationsabhängigkeit von v_d . Insbesondere ein Vergleich der Messungen mit den selben Gesteinsorten zeigt also, dass die Depositionsgeschwindigkeit mit sinkender SO_2 -Konzentration zunimmt. Dabei wurden in den Simulationsexperimenten meist höhere Konzentrationen eingesetzt, die in den Feldmessungen nur noch als kurzfristige Spitzenwerte zu messen sind. Also sind bei zukünftigen Simulationsmessungen die

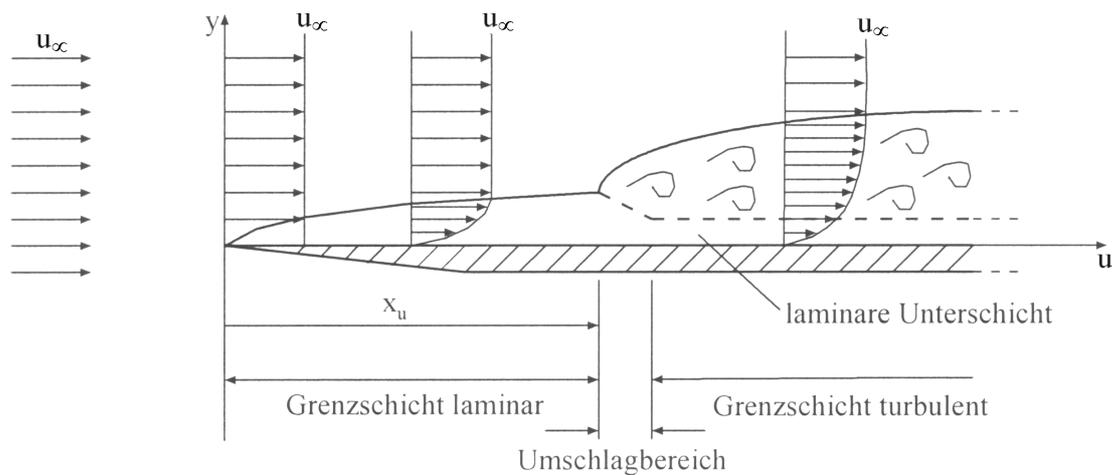


Abb. 2-2: Aufbau der Grenzschicht über einer ebenen, längs angeströmten Fläche (nach NOWATZKY 1998)

Schadgaskonzentrationen weiter zu senken, um die Anbindung der Depositionsmessung an Feldmessungen herzustellen.

Um die Strömungsverhältnisse an der Probenoberfläche und damit den Wind-Einfluss auf die Deposition zu untersuchen, muss nicht nur die Windgeschwindigkeit, sondern auch die Anströmrichtung bestimmt werden. Im einfachsten Fall ist die Probenoberfläche im aerodynamischen Sinne glatt und wird parallel zu ihrer Hauptachse angeströmt (Abb. 2-2). Es bildet sich ab ihrer vorderen Anströmkante zunächst eine laminare Grenzschicht über der Oberfläche aus, die nach einer kritischen Überströmlänge x_u in eine turbulente Grenzschicht mit laminarer Unterschicht umschlägt. In dieser Schichtung stellt sich ein Windgeschwindigkeitsprofil ein, das von 0 m/s unmittelbar über der Oberfläche bis zu u_∞ in unendlicher Entfernung ansteigt. Diese laminare Unterschicht kann von Gasen nur durch molekulare Diffusion passiert werden, bevor sie auf die Oberfläche treffen und dort abreagieren können. Bei Untersuchungen zur windabhängigen Deposition muss also auf eine stabile und reproduzierbare Schichtung der Grenzschicht geachtet werden.

Dieser Aufbau lässt sich am besten in einem Windkanal realisieren, so dass auch bei verschiedenen Windgeschwindigkeiten die Deposition gemessen werden kann. JUDEIKIS und STEWART 1976 und ADEMA und HEERES 1995 benutzten einen Strömungsreaktor, um Depositionsgeschwindigkeiten zu bestimmen. In beiden Fällen ist aber das Strömungsprofil ungünstig, da 2,5 bzw. 5 cm Abstand zwischen der Rezeptoroberfläche und der darüber liegenden Wand zu gering ist und bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten der Aufbau der laminaren Grenz-

Tab. 2-2: Bestimmung der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit v_d [cm/s] unter Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse

<i>Autor</i>	<i>Material</i>	v_d	<i>Bedingungen</i>
SPIKER et al. 1995	Kalkstein	0,38	Windkanal, $u = 2$ m/s, 80% r.H., 50 ppbV SO ₂
ADEMA und HEERES 1995	Wasser	1,24	Strömungsrohr, $u = 2$ m/s, NH ₃ im Gas, 300 ppmV SO ₂
JUDEIKIS und STEWART 1976	Zement	2,5	Strömungsrohr, $u = 0,01$ m/s, 57% r.H., 1000 ppmV SO ₂

schicht nicht dem der Feldmessungen entsprechen kann. WU et al. 1992 berechneten für eine glatte Fläche bei einer Windgeschwindigkeit von 0,5 m/s die Stärke der Grenzschicht von 5 cm, so dass die Übertragbarkeit des von JUDEIKIS und STEWART gemessenen und insgesamt sehr hohen v_d -Wertes von 2,5 cm/s auf die Deposition in freier Atmosphäre fraglich ist. ADEMA und HEERES hingegen führten seine Untersuchungen mit einem etwas größeren Querschnitt aus. Die Absorber-Oberfläche sowie die gemessene Depositionsgeschwindigkeit lassen sich gut mit dem Wert von ZOBRIST et al. 1992 ($v_d = 1,16$ cm/s, Tab. 3-3) vergleichen, da bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 m/s die Grenzschicht nach Berechnungen von WU et al. nur noch 1 cm stark ist, und sich ein natürliches Strömungsprofil ausbilden kann. SPIKER et al. 1995 setzte für seine Messungen einen geschlossenen, umlaufenden Windkanal ein, dessen Expositionsbereich einen Querschnitt von 76x66 cm² aufweist, so dass die zuvor dargestellten Probleme nicht zum Tragen kommen und die Messungen mit Feldmessungen vergleichbar werden. Die von ihnen bestimmte Depositionsgeschwindigkeit von 0,38 cm/s für einen Kalkstein stimmt in der Größenordnung gut mit den in Tab. 2-1 aufgeführten Werten überein.

3 Passivsammler zur Messung von Schwefeldioxid

Soll die Konzentration eines Schadgases gemessen werden und der Einsatz eines kontinuierlichen Messgerätes ist aus organisatorischen Gründen unmöglich, oder weil eine bestimmte räumliche Verteilung eines Schadgases bestimmt werden soll (zum Beispiel in Wohnräumen) und der kontinuierliche Luftstrom eines Messgerätes das Messergebnis verfälscht, so werden für diese Zwecke sogenannte Passivsammler eingesetzt.

Passivsammler eignen sich besonders gut, um

1. ortsungebundene, integrale Messungen über längere Zeiträume durchzuführen,
2. genauere Messungen auch bei Konzentrationen im unteren ppbV-Bereich zu ermöglichen, da die heutigen Messgeräte an der unteren Grenze ihres Messbereichs arbeiten,
3. eine simultane Analyse verschiedener Gase bzw. ihrer Reaktionsprodukte vorzunehmen.

Neben der einfachen Messung eines Schadgases werden spezielle Passivsammler zur Bestimmung von Schwefeldioxid-Konzentrationen unmittelbar über einer Oberfläche in Depositionsexperimenten eingesetzt. Aufgrund der basischen Bestandteile werden solche Passivsammler als ideale Senke betrachtet. Das bedeutet, dass bei Einsatz dieser Passivsammler der chemische Widerstand als vernachlässigbar gering betrachtet werden kann und somit eine Abschätzung der Größe der beiden anderen Widerstände möglich ist. Damit lassen sich dann verschiedene Experimentieranordnungen, in denen die Deposition von Schadgasen auf Baustoffe bestimmt wird, vergleichen. SPIKER et al. 1995 fordern eine separate Angabe des atmosphärischen Widerstandes und des Grenzschicht-Widerstandes, um die unterschiedlichen aerodynamischen Bedingungen vergleichen zu können. Dabei ist es zwingend notwendig, dass die Passivsammler keine relativen Messwerte liefern, sondern die absolute Menge an SO_2 am Expositionsort bestimmen, die Adsorbenssubstanzen also auch eine maximale Menge an Schwefeldioxid aufnehmen. Für eine einfache Konzentrationsbestimmung hingegen genügt es, dass die adsorbierte Menge an SO_2 in einem linearen Verhältnis zu der Schadgaskonzentration eines Referenzmessverfahrens steht.

Ein Passivsammler für die Messung im Außenbereich besteht in der Regel aus drei verschiedenen Komponenten (Tab. 3-1). Papier oder Aluminiumfolie als Trägermaterial mit glatter Oberfläche und einem Gehäuse, das den Einfluss von Wind und Regen auf die Adsorptionsoberfläche dezimieren soll. Dann wird als

Tab. 3-1: Bestandteile eines Passivsammlers zur Messung der trockenen Deposition saurer Schadgase

<i>Bestandteil</i>	<i>Funktion</i>	<i>Deliqueszenz- feuchte</i>
Papierfilter/ Alufolie	Trägermaterial	----
Gehäuse	Reduzierung des Einflusses Wind / Regen	----
K ₂ CO ₃	Adsorption von SO ₂	45%
Na ₂ CO ₃	Adsorption von SO ₂	94%
Triethanolamin (TEA)	Adsorption von NO ₂	hygroskopisch
KOH; NaOH	Adsorption SO ₂ und NO ₂	10%, stark hygroskopisch
Glycerin	„Feuchthaltemittel“	konz.-abhängig
Ethylenglykol	„Feuchthaltemittel“	stark hygroskopisch
NaI	„Feuchthaltemittel“ Reduktionsmittel für NO ₂ (bei 20° C)	38%

wesentlicher Bestandteil ein für das Schadgas optimierter chemischer Reaktionspartner auf das Gehäuse bzw. das Trägermaterial aufgebracht. Als dritter Bestandteil wird noch ein Feuchthaltemittel zugesetzt, um auf der Adsorberoberfläche einen von der relativen Feuchte unabhängigen Flüssigkeitsfilm zu erzeugen, in dem sich das Schadgas leichter lösen und reagieren kann als auf einer festen Oberfläche.

Die ersten Passivsammler-Systeme wurden schon vor 60 Jahren entwickelt (WILSDON und McCONNELL, 1934), um einfache Messsysteme für Schadgase einsetzen zu können. Dieser erste und später verbesserte Sammler besteht aus einer Aufschlammung von Bleiperoxid in einer flachen Schale. Der Vorteil besteht darin, dass das Schwefeldioxid nach der Adsorption umgehend oxidiert und als Bleisulfat ausgefällt wird, wodurch keine Möglichkeit von Verlusten durch Rückdiffusion besteht. Aus der Anordnung ist zu erkennen, dass dieser Passivsammler sehr stark von der atmosphärischen Turbulenz beeinflusst wird, und die offene Schale nicht direkt in Niederschlägen exponiert werden kann. Die erzielten Messergebnisse wären also stark von der Windgeschwindigkeit abhängig. Außerdem zeigt diese Art der Schadgasbestimmung nur einen schwachen linearen Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Menge an Bleisulfat

(SCHEEREN et al. 1994). Um den Einfluß der Windgeschwindigkeit zu reduzieren, wurden die Palm-Röhren entwickelt (PALM et al. 1976). Dabei handelt es sich um Kunststoffröhrchen, die mit einer Mischung aus Triethanolamin (TEA) und Glykol beschichtet und mit Edelstahl-Netzen verschlossen sind. Die Netze sollen sicherstellen, dass der Wind-Einfluss minimiert wird, und dass von den Gasmolekülen durch eine definierte Länge des Gehäuses immer die gleiche Diffusionsstrecke zur Adsorberoberfläche zurückgelegt werden muss. Eine Untersuchung zu dieser Abhängigkeit wurde von GAIR und PENKETT 1994 durchgeführt. Solche Passivsammler zeigen aber Verluste an SO_2 durch Rückdiffusion bei längerer Lagerung, sowie eine Empfindlichkeit gegenüber der relativen Luftfeuchte. HANGARTNER 1990 verglich in Feldmessungen mit TEA beschichtete Passivsammler mit einem Fluoreszenz-Messgerät. Die um den Faktor 0,43 verringerten Minderbefunde in der Konzentrationsmessung seitens der Passivsammler führt er auf Rückdiffusion zurück. VINJAMOORI et al. 1981 hatten dies auch bei Verwendung von mit TEA imprägnierten Molekularsieben beobachtet, sie geben allerdings Verluste von weniger als 10% innerhalb von 4 Tagen an.

Neuere Entwicklungen von Passivsammlern benutzen anorganische Basen als Adsorptionsmaterial. AYERS et al. 1998 benutzten Natrium- und Kaliumhydroxid. Der Vorteil dieser starken Basen, welche die aus SO_2 entstehende schweflige Säure vollständig bis zum Sulfit zu neutralisieren, wird durch deren Nachteil in Form der starken Hygroskopizität ausgeglichen. Durch die starke Aufnahme von Wasser aus der Luft verflüssigen sich die Beschichtungen und fließen bei einer vertikalen Exposition vom Trägermaterial ab. Ein anderer eingesetzter basischer Adsorber sind die leichtlöslichen Alkali-Carbonate. Sowohl WOLF et al. 1987 (auch in DANNECKER 1987) als auch SCHEEREN et al. 1994 untersuchten Passivsammler, die als Adsorbiermittel Natrium- bzw. Kaliumcarbonat benutzen. Bei diesen Autoren wurde TEA zugesetzt, um eine gleichzeitige Bestimmung von Stickstoffdioxid zu ermöglichen. Außerdem wurde Glykol zur Imprägnierlösung gegeben, um auch bei Trockenperioden während Feldmessungen einen Feuchtigkeitsfilm auf der Adsorber-Oberfläche zur Verfügung zu haben.

WOLF fand bei Feldmessungen im Vergleich zu einem Fluoreszenzmessgerät einen linearen Zusammenhang zwischen der gemessenen Konzentration und der auf dem Trägermaterial abgeschiedenen Menge an Sulfat. SCHEEREN et al. fanden in Feldmessungen für den Bereich 8-34 ppbV ein Verhältnis von 1,06 zwischen der Konzentrationsbestimmung mit dem Passivsammler und der mit der SO_2 -Denudermethode. Die Autoren haben sowohl Natrium- wie auch Kaliumcarbonat untersucht und zwischen beiden Substanzen keinen signifikanten

Tab. 3-2: Vergleich der Passivsammler-Konzentrationsmessungen von SO₂ mit Referenzmethoden

<i>Literaturangabe</i>	<i>Adsorber</i>	<i>Messbereich [ppbV]</i>	<i>Referenzmethode</i>	<i>Verhältnis Passivsammler zu Referenzmethode</i>
HANGARTNER 1990 (Feldmessung).	TEA	0-370	Fluoreszenz- Messung	0,43
FERM 1998 (Feldmessung).	KI, Na ₃ AsO ₃	0-60	Gaswasch- flasche/ H ₂ O ₂	1,12
AYERS et al. 1998 (mehrjähr. Feldmessung).	NaOH	0-13	Fluoreszenz- Messung	1
SCHEEREN et al. 1994 (0-85% r.H.).	Na ₂ CO ₃ (K ₂ CO ₃)	8-34	SO ₂ - Denuder- Methode	1,06

Unterschied festgestellt. In der gleichen Arbeit wird mit Laborexperimenten untersucht, welchen Einfluss die Luftfeuchte auf die aufgenommene Menge an Schwefeldioxid hat. Steigt die Feuchte, so sinkt der Gesamtwiderstand des Depositionsprozesses und damit steigt die Menge an deponiertem SO₂. SCHEEREN et al. finden diesen Sachverhalt sowohl für Na₂CO₃-präparierte Passivsammler als auch für TEA-präparierte. Bei letzteren fällt der Einfluss im Untersuchungsbe- reich von 5% bis 85% relativer Feuchte sehr viel deutlicher aus. Einen weiteren Überblick über Passivsammler-Methoden findet sich bei BROWN 1993.

Die Zahl der Untersuchungen mit Angabe der Depositionsgeschwindigkeit von Schwefeldioxid auf Passivsammlern ist klein. WU et al. 1992 benutzten K₂CO₃- imprägnierte Passivsammler, um die unterschiedliche Deposition an einer Reiter- statue zu bestimmen. Der in 100 m Entfernung von der Statue angebrachte Pas- sivsammler ergab den in Tab. 3-3 angegebenen Wert von 0,7 cm/s. Die Werte der an verschiedenen Punkten der Statue angebrachten Passivsammler variieren zwischen 0,3 und 0,36 cm/s. WU et al. führen dies auf die unterschiedlichen aerodynamischen Widerstände an den Probenorten zurück und differenziert so- gar noch nach atmosphärischem und Grenzschicht-Widerstand. Sie schätzen letzteren für alle Probenorte als etwa gleich groß ein, findet aber erheblich größe- re atmosphärische Widerstände bei der Statue als bei dem frei exponierten Pas- sivsammler.

Tab. 3-3: Untersuchungen zum SO₂-Depositionsverhalten von Passivsammlern

Quelle	Oberfläche	v_d [cm/s]	Bedingungen
WU et al. 1992	Passivsammler K ₂ CO ₃	0,7 ± 0,3	Feldmessung
SPIKER et al. 1992	Passivsammler K ₂ CO ₃	0,5 bis 1,1	Windkanal, 50% r.H., u = 2 bis 5 m/s
ZOBRIST et al. 1992	Wasserschale	1,16*	Feldmessung
AUSSET et al. 1996	Passivsammler K ₂ CO ₃	0,77	u < 0,3 m/s, Kammer, 79% r.H.
WITTENBURG 1994	Passivsammler K ₂ CO ₃ /TEA	1,26	Feldmessung, u = 1,85 m/s

* Jahresmittel, berechnet für trockene Deposition nach Angaben des Autors

Aufgrund der unterschiedlichen Bedingungen lassen sich die in Tab. 3-3 genannten Arbeiten nur begrenzt vergleichen. Setzt man voraus, dass ZOBRIST et al. 1992 bei ähnlichen Windgeschwindigkeiten gemessen hat, wie sie bei WITTENBURG 1994 für Feldmessungen angeführt sind (u = 1 bis 3 m/s), sowie dass aufgrund der runden Schale eine Änderung der Strömungsrichtung zu keiner Veränderung der Deposition führt, so kann man aus seinen Daten für den idealen Absorber Wasser eine gemittelte Geschwindigkeit für die trockene Deposition von SO₂ von 1,16 cm/s berechnen. Dieser unter idealisierten Feldbedingungen gemessene Wert sowie der von WITTENBURG unter nicht idealer Anströmung gemessene Wert von 1,26 cm/s haben einen höheren Betrag als der von SPIKER et al. 1992 im Windkanal bei optimaler Anströmung und sogar höherer Windgeschwindigkeit (5 m/s) gemessene Wert von 1,1 cm/s für die Depositionsgeschwindigkeit. Eine Erklärung für diesen Widerspruch könnte in der unterschiedlichen Feuchte liegen. Kann man bei Feldmessungen in der Regel von relativen Feuchten von mehr als 60% ausgehen, so hat SPIKER et al. mit 50% unter diesem Wert gemessen. Bezieht man die anderen Messungen von AUSSET et al. 1996 (0,77 cm/s im Kammerversuch bei 79% r.H., Strömungsgeschwindigkeit unter 0,3 m/s) und WU et al. 1992 (0,7 cm/s in Feldmessung) auch in den Vergleich ein, so bestätigen diese eher ZOBRIST et al. und WITTENBURG.

Die diskutierten Passivsammler-Untersuchungen sollen zwar den aerodynamischen Widerstand charakterisieren, zeigen aber noch Widersprüche, wenn man die verschiedenen Versuchsaufbauten und den dadurch entstehenden aerodynamischen Widerstand miteinander vergleicht.

4 Untersuchungsmethoden

4.1 Messkammer

4.1.1 Prinzip der Depositionsmessung

Zur Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit von Schwefeldioxid auf Gesteins- und Passivsammler-Oberflächen wird der Stofffluss nach Gleichung 2-5 gemessen und dieser durch die in der Atmosphäre vorherrschende Konzentration geteilt. Neben der Bestimmung der auf der Oberfläche abgeschiedenen Menge an SO₂ durch Elution der Reaktionsprodukte besteht auch die Möglichkeit einer Gasbilanzierung, um den Stofffluss in Laborversuchen zu messen. Dazu wurde ein einfacher Versuchsaufbau in Form einer abgeschlossenen Kammer mit einer variabel einstellbaren Schadgasatmosphäre gewählt, bei der sowohl die Konzentration des in die Kammer eintretenden (c_E) als auch die des aus der Kammer austretenden Gases (c_A) bekannt ist. Somit lässt sich aus der Differenz der Konzentrationen unter Berücksichtigung der exponierten Fläche A und dem Gasfluss Q durch die Kammer unter Normierung auf die Ausgangskonzentration die Depositionsgeschwindigkeit ermitteln (Gleichung 4-1). Dabei muss sichergestellt sein, dass durch eine gute Durchmischung der Atmosphäre in der Kammer überall die gleiche Konzentration herrscht und diese mit der am Ausgang gemessenen identisch ist.

$$v_d = \frac{c_E - c_A}{c_A} \cdot \frac{Q}{A} \quad (4-1)$$

v_d = Depositionsgeschwindigkeit [cm/s]

c_E = Konzentration am Kammereingang [ppbV]

c_A = Konzentration am Kammerausgang [ppbV]

Q = Durchfluss [L/h]

A = Oberfläche des Absorbers/Probe [cm²]

Wie sich bei anderen Versuchen im Arbeitskreis gezeigt hatte, beeinflusst die Reaktivität einer Oberfläche die sich in der Kammer einstellende Konzentration an Schadgas unterschiedlich stark. Um sicherzustellen, dass bei allen untersuchten Oberflächen die gleiche Vorgabe-Konzentration in der Kammer vorliegt und damit die Depositionsgeschwindigkeiten vergleichbar werden, wird bei diesem Versuchsaufbau die Kammereingangskonzentration so nachgeregelt, dass die Kammerausgangskonzentration immer dem Sollwert entspricht und damit der Einfluss der Oberfläche auf die Bezugsgröße c_A ausgeglichen wird. Um eine

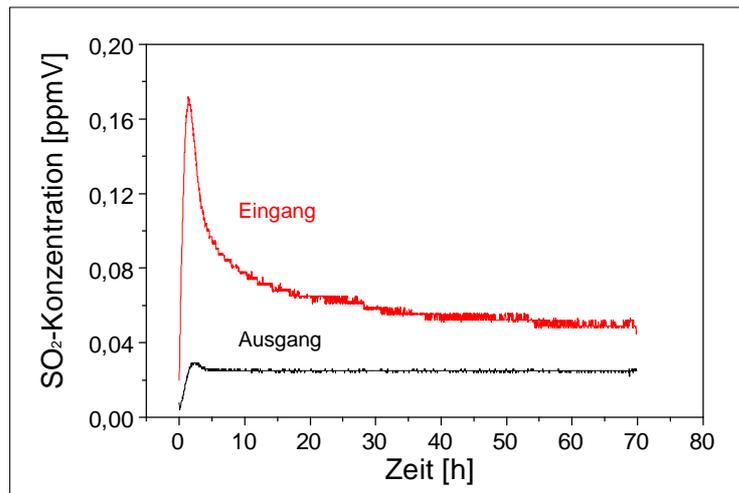


Abb. 4-1: Zeitlicher Verlauf der SO₂-Konzentrationen über einer Gesteinsprobe in der Messkammer

permanente Erneuerung der Schadgasatmosphäre und damit die Nachregulierung zu ermöglichen, besitzt der durch die Kammer geführte Gasstrom einen Durchfluss von $Q = 85 \text{ L/h}$.

In Abb. 4-1 ist der Verlauf der Konzentrationen bis zu einer Gleichgewichtseinstellung über einer Gesteinsprobe dargestellt. Der starke Anstieg der Eingangskonzentration am Beginn der Messung ist durch die Störung der Atmosphäre beim Öffnen der Kammer zur Einbringung der Proben bedingt. Nach einer kurzen Einstellzeit (1 bis 2 Stunden) wird die vorgegebene Konzentration (hier 0,025 ppmV) erreicht, und der danach noch folgende exponentielle Abfall der dosierten Schadgas-Menge (Eingangskonzentration) dient nur noch dem Ausgleich der abnehmenden Reaktivität der Oberfläche bis zu einer Gleichgewichtseinstellung.

4.1.2 Herstellung der Messkammer

Erste Versuche wurden nach zuvor erläuterten Prinzip mit der bei WITTENBURG 1994 beschriebenen Messkammer vorgenommen. Bei Versuchen mit Passivsammlern zeigte sich, dass diese Kammer für die hier verwendeten Filterhalter zu flach war und keine optimale Durchmischung zuließ. Für die nachfolgenden Versuche wurde eine Kammer konstruiert, wie sie in Abb. 4-2 dargestellt ist. Alle Wände bestehen aus 10 mm starkem, extrudiertem Plexiglas. Die Kammer wird gegenüber der Bodenplatte durch eine in einer Nut versenkte Moosgummi-Dichtung abgeschlossen. Für eine Durchmischung des Gasraumes wurde außerhalb, auf der Oberseite der Kammer ein Modellbaumotor befestigt,

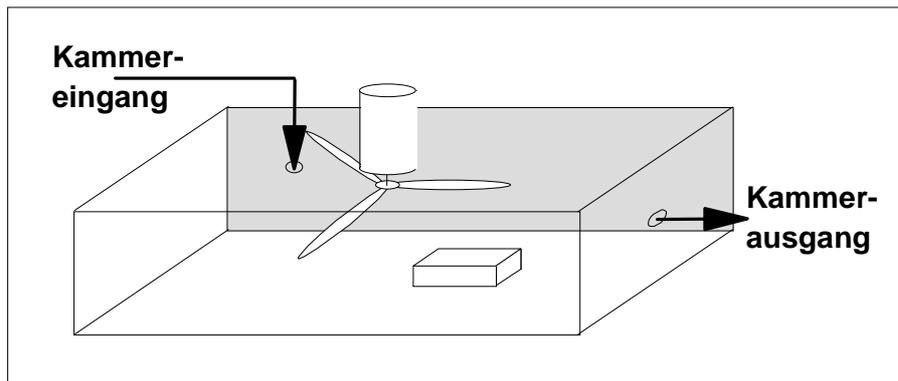


Abb. 4-2: Messkammer zur Untersuchung von basischen Absorberoberflächen

der den in der Kammer befindlichen Dreiblatt-Propeller aus Polyester antreibt. Die Gaszuführung erfolgt ebenfalls auf der Oberseite innerhalb des Flügelradius des Propellers, so dass der eintretende Gasstrom sofort verwirbelt wird. Die Gasentnahme geschieht mittig auf der dem Gaseingang gegenüberliegenden Stirnseite der Expositionskammer. Während dieser Arbeit wurden ausschließlich einzelne Proben exponiert, so dass eine einfache rechteckige Form mit den Maßen $20 \times 20 \times 7 \text{ cm}^3$ gewählt werden konnte (Abb. 4-2).

Die hier dargestellte Kammer wurde ohne Proben in ihren Absorptionseigenschaften mit einem einfachen PTFE-Schlauch von 50 cm Länge sowie mit einem Gassammelgefäß aus Glas mit einem der Kammer entsprechenden Volumen verglichen. Für alle drei Elemente muss die gleiche Menge SO_2 in den Hauptgasstrom dosiert werden, um das selbe Signal im Messgerät zu erzielen. Daraus lässt sich schließen, dass die beschriebene Kammer gut geeignet ist und weder SO_2 an der Oberfläche absorbiert noch Undichtigkeiten zu Schadgas-Verlusten führen.

Außerdem wurde die Messkammer ohne Proben hinsichtlich der homogenen Verteilung des Schadgases untersucht. Bei keiner Gaskonzentrationen führte eine Änderung der Drehzahl des Propellers zu einer Änderung des Signals des Messgerätes oder der Regelung für die Schadgasdosierung. Das heißt, schon bei geringen Drehzahlen erfolgt eine ausreichende Durchmischung der Schadgasatmosphäre in der Messkammer und etwaige Drehzahl-Abhängigkeiten sind allein auf die Eigenschaften der Proben zurückzuführen.

4.2 Windkanal

Für Untersuchungen der Windabhängigkeit des Depositionsprozesses wurde der von NOWATZKY 1998 entworfene und dort auch detailliert beschriebene Windkanal eingesetzt. Dieser Windkanal bildet ein geschlossenes, umlaufendes System, so dass eine hergestellte Atmosphäre nicht permanent erneuert werden muss und diese in einem Geschwindigkeitsbereich von 2 bis 10 m/s umgewälzt werden kann. Der nach einer längeren Beruhigungstrecke angeordnete Expositionsbereich hat einen Querschnitt von 25 mal 25 cm auf einer Länge von 50 cm. In diesem Bereich wurden die Proben in einer speziellen Vorrichtung in die Schadgasatmosphäre gebracht und dort für unterschiedlich lange Zeiträume und variierende Windgeschwindigkeiten bei einer zuvor eingeregelter Schwefeldioxid-Konzentration von 60 ppbV und einer Temperatur von 24° C untersucht.

Im Gegensatz zu der Kammermethode wird die Auswertung der Messungen hier nicht über die Gasbilanzierung, sondern über Elution der Reaktionsprodukte des Schwefeldioxids vorgenommen. Aus den ionenchromatographisch bestimmten Mengen an Sulfat wird unter Berücksichtigung der Expositionsdauer und der exponierten Fläche auf den Stofffluss zurückgerechnet, dieser wird dann zur Berechnung der Depositionsgeschwindigkeit auf die Schadgaskonzentration normiert (Gleichung 2-5).

4.2.1 Probenhalter

Um die Filterhalter im Windkanal zu exponieren, wurde der in Abb. 4-3 dargestellte Probenhalter aus PVC hergestellt. Dieser kann vier Filterhalter gleichzeitig und so versenkt aufnehmen, dass eine glatte Fläche entsteht, an der sich keine Turbulenzen bilden können. Dieser Aufbau entspräche einer einfachen glatten Wand, wie sie an Bauwerken vorkommt. Der Probenhalter wurde auf kleine Füße parallel zur Strömungsrichtung gestellt, damit sich dieser mittig im Windkanal befindet, die Grenzschichten der Wandflächen keinen Einfluss auf die Proben nehmen und alle Proben in einem Bereich exponiert werden, der eine homogene Turbulenzgrad-Verteilung aufweist.

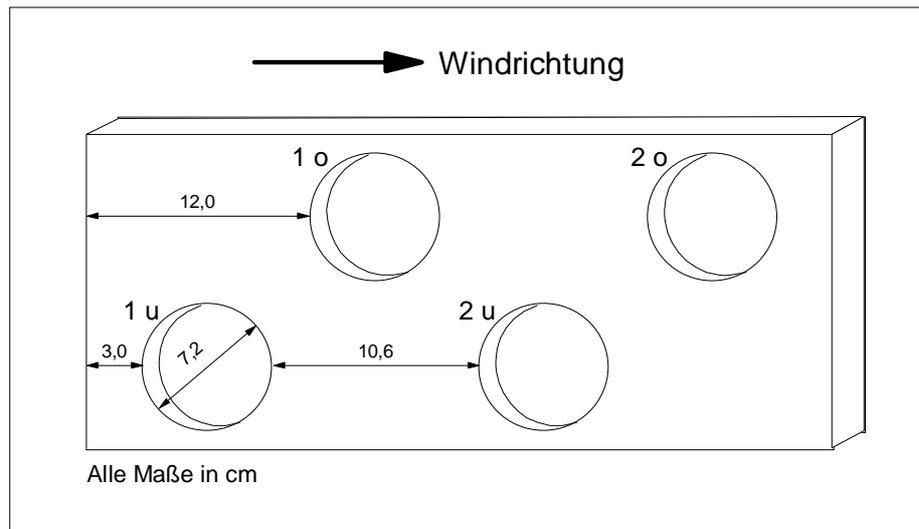


Abb. 4-3: Probenhalter zur Exposition von vier Filterhaltern im Windkanal (Gesamtmaße des Halters: 17x40x1,5 cm³, jeweils links oben wurden die Positionsbezeichnungen an den Bohrungen notiert)

4.2.2 Windprofil im Windkanal

Zur Überprüfung des Einflusses des Probenhalters im Windkanal auf die Verteilung der Windgeschwindigkeit wurde dieser im Kanal montiert und an verschiedenen Orten die Geschwindigkeit mit einer Hitzdraht-Sonde (Cambridge Accu-Sense AVS 1000) gemessen. Diese wurde am Anfang und in der Mitte des Probenhalters sowie in verschiedenen Höhen (1, 3 und 5 cm) oberhalb der Probenoberfläche positioniert.

In Abb. 4-4 wurde die mit der Sonde an den verschiedenen Orten gemessene Windgeschwindigkeit gegen den Vorgabewert der kalibrierten Windkanal-Steuerung aufgetragen. Die Windgeschwindigkeiten unterscheiden sich nicht, wenn man die Werte der Sonde für die Messungen an der vorderen Kante und in der Mitte vergleicht. Auch die Messungen der unterschiedlichen Höhen zeigen bei 1 und 3 cm keine Abweichung von der Kalibriergeraden. Erst bei einer Messung in 5 cm Abstand von der Probenoberfläche findet man eine Erhöhung der Messwerte, wenn die Windgeschwindigkeit größer als 5 m/s wird. Oberhalb dieser Grenze wird der durch den Probenhalter erzeugte Staudruck so groß, dass es zu einer Beschleunigung der Luftmassen kommt. Da der Großteil der Messungen bei einer Windgeschwindigkeit von 3 m/s ausgeführt werden soll und die Windgeschwindigkeit in der Nähe der Probenoberfläche über den gesamten Bereich der Vorgabe entspricht, lässt sich dieser Probenhalter für die Messungen im Windkanal gut einsetzen.

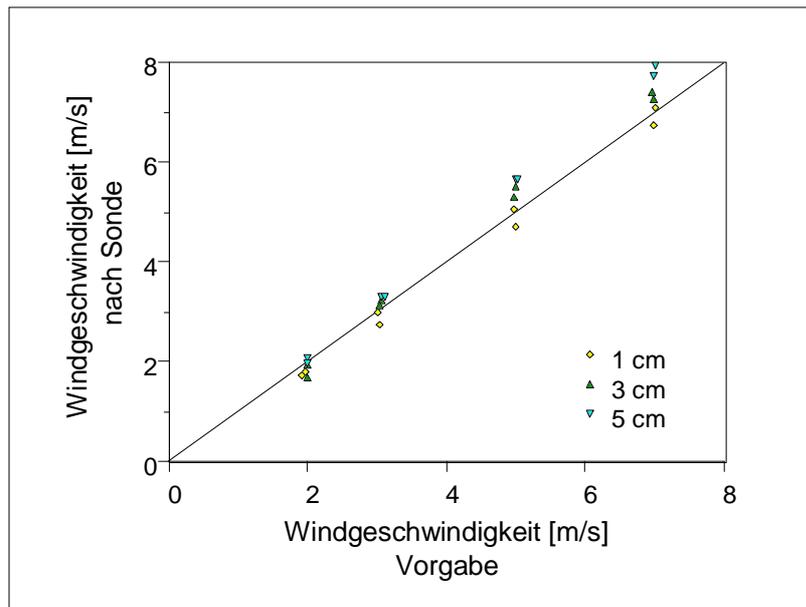


Abb. 4-4: Verteilung der Windgeschwindigkeit im Windkanal bei Einbau des Probenhalters in unterschiedlicher Höhe über dessen Oberfläche

4.3 Gasaufbereitung

Der Versuchsaufbau sollte variabel gestaltet sein, so dass mit unterschiedlichen Gaszusammensetzungen gearbeitet werden kann und so natürliche Klimabedingungen nachgestellt werden können. Die dazu aufgebaute, nachfolgend geschilderte und in Abb. 4-5 dargestellte Schaltung wurde für die Untersuchungen sowohl in der Kammer als auch im Windkanal benutzt. Für die jeweilige Untersuchungsart wurde nur der Entnahmepunkt und die Steuerparameter des Messgasstromes verändert.

4.3.1 Auswahl der Versuchsbedingungen

In den mitteleuropäischen Klimazonen schwankt die relative Luftfeuchte im Bereich zwischen 55 und 100 % r.H. Die Schwefeldioxid-Konzentrationen liegen im Jahresmittel, wie in Kapitel 1 gezeigt, unter 10 ppbV und zeigen in Abhängigkeit vom Immissionsgebiet und von der Jahreszeit tägliche Spitzenwerte bis zu 120 ppbV (BEHLEN 1996). Die Temperatur (Tagesmittelwert) schwankt bei diesen Feldmessungen zwischen -5°C im Winterhalbjahr und $+25^{\circ}\text{C}$ im Sommerhalbjahr. Die Windgeschwindigkeiten variieren zwischen 0 und 6 m/s (HÖSCHELE 1979). Dabei sind Geschwindigkeiten unterhalb 2 m/s insbesondere in kontinental-geprägten Klimazonen deutlich häufiger anzutreffen. Diese sind

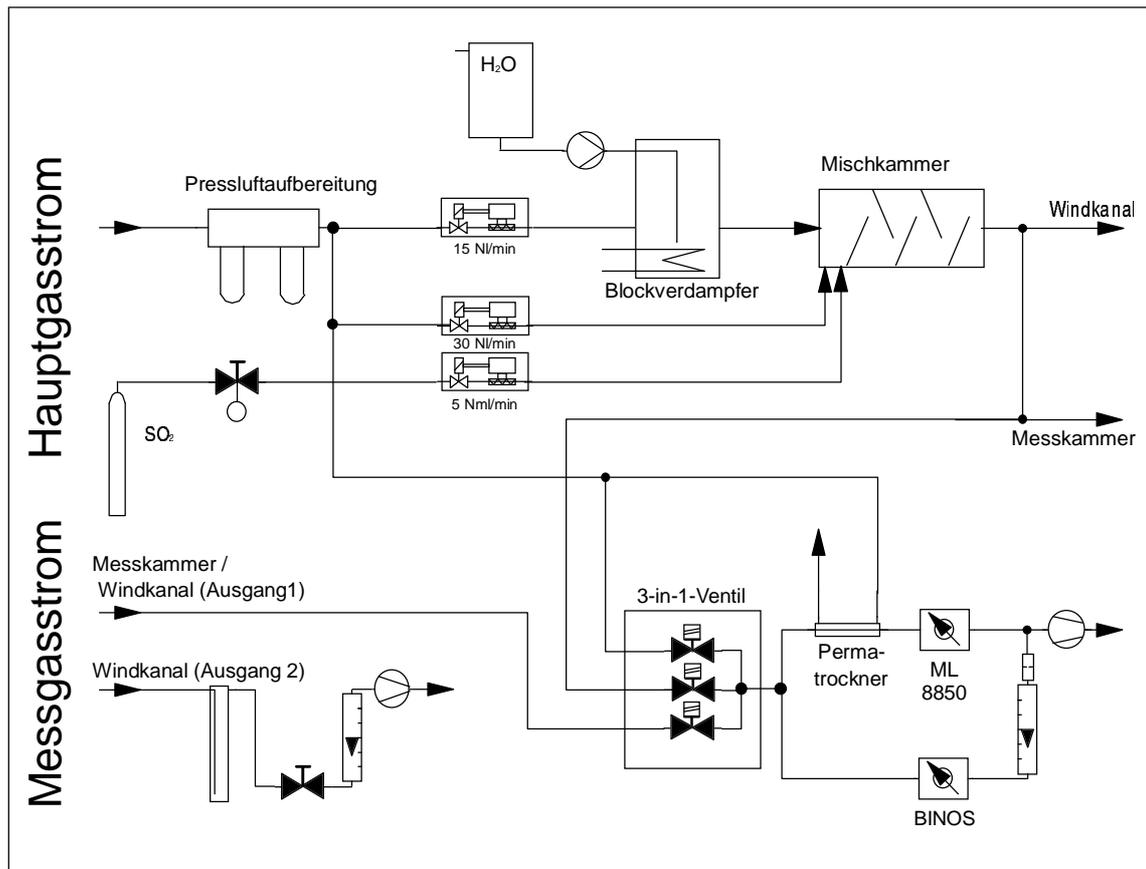


Abb. 4-5: Gasflussplan für die Schadgasdosierung

aber in der Regel unter Normbedingungen gemessen und über längere Zeiträume gemittelt. Das heißt, dass in einzelnen Situationen über Oberflächen, z.B. an städtischen Bauwerken, erhebliche Abweichungen nach oben wie nach unten auftreten können. Höhere Tagesmittelwerte treten, abgesehen von Sturmereignissen, seltener und eher in marinen Gebieten auf.

In diesen Laborversuchen soll den oben geschilderten Messbereichen Rechnung getragen werden, um eine Anbindung der Versuchsbedingungen an natürliche Klimabedingungen herzustellen. Dabei wird die SO_2 -Konzentration für den überwiegenden Teil der Untersuchungen etwas höher gewählt (60 ppbV), da die Schwefeldioxid-Bestimmung bei den heute in Feldmessungen gefundenen Tages-Mittelwerten, wie nachfolgend in Kapitel 5.1 erläutert, mit einem großen Fehler behaftet wäre und dieses für diese Labormessungen vermieden werden sollte. Sämtliche Untersuchungen wurden bei einer Temperatur von $24 \pm 3^\circ \text{C}$ durchgeführt, da durch die Arbeit bei Raumtemperatur auf eine Isolierung der Messkammer verzichtet werden konnte.

4.3.2 Hauptgasstrom

Der Hauptgasstrom wird aus der Pressluft-Anlage des Institutes entnommen und über Filter und Ölabscheider gereinigt. Dieser setzt sich aus mehreren Teilgasströmen zusammen und ergibt einen Gesamtvolumenstrom von 250 bis 1000 L/h, abhängig von der in der Messsituation angestrebten Schadgaskonzentration. Der erste Teilgasstrom wird durch einen thermischen Massendurchflussregler (tMDR, 30 L/min, Fa. Brooks) direkt in die Gasmischkammer dosiert. Der zweite Teilgasstrom wird von einem zweiten tMDR (15 L/min) durch einen Blockverdampfer geleitet. Dort wird über eine geregelte Schlauchpumpe eine vorgegebene Menge an Wasser dosiert und verdampft. Der so befeuchtete Gasstrom wird dann in die Gasmischkammer geführt. Durch diese ersten beiden tMDR wird der Hauptgasstrom vor Versuchsbeginn manuell auf einen festen Wert entsprechend dem benötigten Konzentrationsbereich eingestellt und dann nicht mehr verändert. Über einen dritten Teilgasstrom wird die vorgegebene Menge an Schwefeldioxid so eingeregelt, dass immer eine gleichbleibende Konzentration von Schwefeldioxid über dem Probengut vorliegt. Schwefeldioxid wird aus einer Prüfgasflasche (N₂-Gasgemisch mit ca. 20 ppmV SO₂ für niedrige Konzentrationen bzw. ca. 1020 ppmV SO₂ für höhere Konzentrationen) über einen tMDR (5mL/min) entnommen und ebenfalls direkt in die Gasmischkammer geleitet. Dieser tMDR wird durch die nachfolgend beschriebene Regelstruktur des Computer-Programms ERSIS gesteuert. Das so hergestellte Gasgemisch wird dann entsprechend dem Versuchsaufbau in den Windkanal geleitet, oder es wird ein Teilgasstrom entnommen und durch die Messkammer und -geräte geleitet.

Bei den Untersuchungen im Windkanal wird der Hauptgasstrom auf 1000 L/h eingestellt, und um den zur Regelung der Schadgasatmosphäre benötigten Austausch des Luftinhalts des Windkanals sicherzustellen, wird durch eine Kolbenpumpe eine äquivalente Menge Luft aus dem Kanal abgezogen.

4.3.3 Messgasstrom

Bei der ersten Versuchsserie wird der gesamte Messgasstrom durch die Kammer geleitet und dann in die Messgeräte geführt. Das Ausgangssignal der beiden Messgeräte wird benutzt, um die Dosierung der jeweiligen Gaskomponente zu steuern. Zur Messung der Gaskonzentrationen in der zweiten Serie wird dem Windkanal im Bereich der Expositionsfläche ein Messgasstrom entnommen und in den Messgeräten analysiert. Der Durchfluss durch Messkammer und Messgeräte wird durch eine in das SO₂-Messgerät ML8850 integrierte und eine in

Tab. 4-1: Technische Merkmale der eingesetzten Messgeräte nach Angaben der Hersteller

<i>Luftkomponente</i> <i>Parameter</i>	<i>Feuchte</i>	<i>Schwefeldioxid</i>
Modell	BINOS 4.1	ML8850
Hersteller	ROSEMOUNT, Hanau, Deutschland	MONITOR LABS, Englewood, USA
Messprinzip	photometrisch (IR)	photometrisch ($\lambda=214$ nm)
Messbereich	0-10 Vol-%	1-250 ppbV
Maximaler Messfehler pro Woche	2%	5 ppbV
Nullliniendrift pro Woche	2%	2 ppbV
Spandrift	4%	keine Angabe
Gasfluss	ca. 0,5 L/min	ca. 0,5 L/min

einer Verschraubung untergebrachte kritische Düse (Berechnung nach HINDS 1982) hinter dem Wasserdampf-Messgerät BINOS auf ca. 85 L/h begrenzt.

4.3.4 Messgeräte

Für die dieser Arbeit zugrunde liegenden Messungen wurde zur SO_2 -Bestimmung ein Messgerät der Fa. MONITOR LABS, Englewood/USA, und zur Feuchtigkeitsbestimmung ein Messgerät der Fa. ROSEMOUNT, Hanau, eingesetzt. Die technischen Daten sind der Tab. 4-1 zu entnehmen. Im SO_2 -Messgerät werden die Gasmoleküle UV-Strahlung angeregt und die daraus resultierende, konzentrationsabhängige Fluoreszenz-Strahlung gemessen. Vergleicht man die in Kapitel 1 angegebenen Konzentrationen an Schwefeldioxid bei Feldmessungen und den in Tab. 4-1 aufgeführten, von den Herstellern benannten Fehlern der Konzentrationsmessung, zeigt sich eine Schwierigkeit. Die Messwerte heutiger Feldmessungen liegen an der unteren Messbereichsgrenze der Geräte und sind im Extremfall auch mit einem Fehler in der gleichen Größe behaftet. Messungen im Bereich unter 10 ppbV SO_2 sollten also sehr kritisch betrachtet werden.

Das Wasserdampfmessgerät der Fa. Rosemount arbeitet hingegen nach dem nicht-dispersiven Fotometer-Prinzip mit Zweistrahl-Wechsellicht-Optik im IR-Bereich und bestimmt die Konzentration des Gases (H_2O) durch Vergleich der Absorptionen mit einem Referenzgas (N_2). Die Genauigkeit dieses Messgerätes ist für diese Messungen ausreichend, da ein maximaler Messfehler von 2% sich weniger stark auf den aus dem Messsignal errechneten Wert der relativen Feuchte auswirkt.

4.3.5 Regelung der Versuchbedingungen und Messwertaufnahme

Zur Einregelung der Versuchsparameter, insbesondere der Nachregelung der Schwefeldioxid-Konzentration, sowie zur Messwertaufnahme wurde das Prozessleitsystem ERSIS eingesetzt. ERSIS ist ein an der TU Hamburg-Harburg entwickeltes und anschließend von der Fa. Ingenieurbüro SCHOOP, Hamburg, vertriebenes Mehrrechnersystem, das sowohl die Steuerung einer Anlage als auch die Aufzeichnung der von den Messinstrumenten zurückgegebenen Signale ermöglicht.

Die Konzeption mit drei Rechnern war zur Entwicklungszeit von Vorteil, da jede Komponente verschiedene Aufgaben übernimmt. Der erste Rechner, der sogenannte Vorprozessor, dient einzig der Steuerung der Anlage. Er besitzt einen flüchtigen Datenspeicher und ausreichend D/A- und A/D-Wandlernkarten, so dass die Signale von und an die Anlagenbestandteile passend gesendet und empfangen werden. Die zweite Komponente, der Plattenrechner, dient als Zwischenspeicher der von den Messeinrichtungen zurückgegebenen Daten, die dieser auf einer Festplatte kontinuierlich ablegt. Der dritte Rechner (Hauptrechner) bildet die Schnittstelle zum Nutzer. Dieser kann auf dem Hauptrechner in die Steuerung in vielfältiger Weise eingreifen. Dort werden die Regelstrukturen der Einzelprozesse grafisch entworfen und die zugehörigen Regelparameter an das System übertragen. Außerdem lassen sich hier die erzeugten Messwerte auslesen und als Datei für die weitere Bearbeitung abspeichern. Alle drei Rechner sind über parallele und serielle Schnittstellen verbunden und tauschen über diese die Daten aus. Eine detailliertere Beschreibung des Systems ERSIS findet sich bei SCHOOP 1989, MANGELS 1992 und NOWATZKY 1998.

Von NOWATZKY wurden alle bis auf zwei Regelstrukturen übernommen, so dass hier nur auf die veränderten und für die Messkammer-Versuche wichtigen Seiten eingegangen werden soll. In den Regelstrukturen werden neben den üblichen Reglertypen auch sogenannte „Macros“ benutzt. Bei diesen handelt es sich um frei definierbare Gleichungen mit beliebigen Variablen, die zur Umrechnung von einzelnen Signalen benötigt werden. Die im Folgenden nicht erwähnten Signale und Schalter dienen einer Sicherheitsabschaltung und beeinflussen den normalen Regelverlauf nicht.

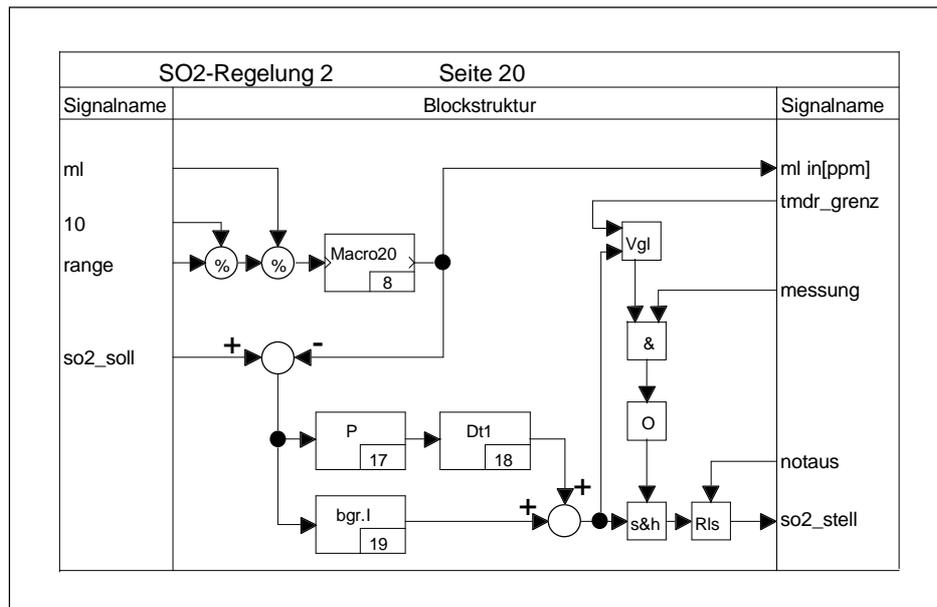


Abb. 4-6: Regelstruktur zur Steuerung der Schadgas-Konzentration

Regelstruktur Schadgasdosierung

Die Regelstruktur in Abb. 4-6 berechnet anhand der Kalibrierdaten (Macro20) aus dem Spannungssignal des SO₂-Messgerätes ML 8850 (ml) unter Berücksichtigung der Stellschalter am Messgerät das Steuersignal „ml in[ppm]“. Dieses Signal entspricht der bei diesen Untersuchungen jeweils benutzten Ausgangskonzentration an SO₂. Es wird mit der Schadgas-Vorgabe-Konzentration „so2_soll“ in der Regelstruktur verglichen und über einen PID-Regler als Stellsignal „so2_stell“ für die SO₂-Dosierung an ein tMDR zurückgegeben. Auf jede Änderung der Schadgaskonzentration in der Messkammer oder im Windkanal reagiert die Regelstruktur mit einem Nachführen der Schadgasdosierung.

Regelstruktur Feuchtedosierung

Die für die Feuchte-Dosierung benötigte und über eine peristaltische Pumpe dosierte Menge an Wasser wird in Abhängigkeit von der Temperatur in der Messkammer bzw. im Windkanal (tmess) errechnet. Diese Umsetzung wird mit der in Abb. 4-7 dargestellten Regelstruktur realisiert. Dazu wird die Ausgangsspannung des BINOS-Messgerätes unter Berücksichtigung des Messbereiches über die in Macro21 enthaltenen Kalibrierdaten in den Wassergehalt des Messgases umgerechnet. Macro23 berechnet aus der Temperatur am Expositionsort

über eine nach dT integrierte Annäherungsformel an die Gleichung von CLAUDIUS-CLAPEYRON den Sättigungsdampfdruck (Gleichung 4-2).

$$p_{\text{H}_2\text{O},T} = p^* \cdot e^{-(\Delta H_{\text{verd}}/R)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)} \quad (4-2)$$

p = Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur T

ΔH_{verd} = Verdampfungsenthalpie von Wasser wurde mit der universellen Gaskonstanten R zu einer Konstanten $-C$ zusammengefasst.

p^* ist bei dieser Berechnung eine konstante Größe mit der Dimension eines Druckes an einem Fixpunkt bei der Temperatur T^* .

Die Konstanten p^* , T^* sowie C wurden durch eine Anpassungsfunktion in einem Temperaturbereich von $0 - 40^\circ\text{C}$ an die durch SAUL und WAGNER 1987 veröffentlichten Sättigungsdampfdrücke ermittelt.

Mit diesem wird der Dampfdruck von Wasser am Expositionsort zu der relativen Feuchte (rhist) umgerechnet. Das Signal „ rhist “ wird mit der Vorgabe „ rhsoll “ verglichen und Abweichungen werden über das von einem PID-Regler gesteuerte Signal „ psoll “ beantwortet. ERSIS übersetzt das Signal „ psoll “ dann in eine Regelspannung für die peristaltische Pumpe.

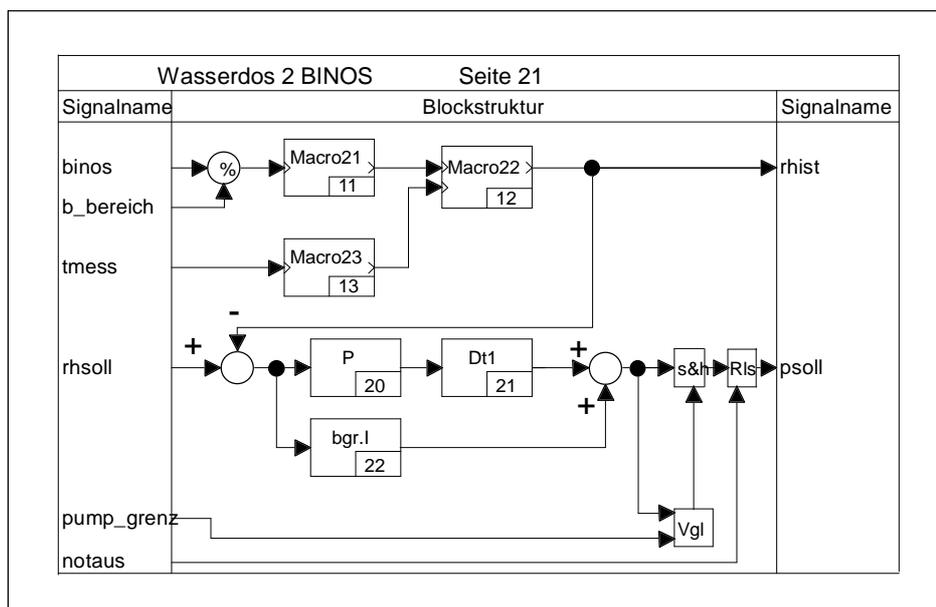


Abb. 4-7: Regelstruktur zur Steuerung der Feuchtedosierung

Regelstruktur Windgeschwindigkeit

Mit dieser Regelstruktur werden die Signale des Gebläsemotors aufgenommen, mit den Vorgabe- und Kalibrationswerten verglichen und die Windgeschwindigkeit durch Rückgabewerte an den Motor gesteuert. Die notwendigen Parameter für die Kalibrierung der Windsteuerung wurden mit der Hitzdraht-Sonde (Cambridge AccuSense AVS 1000) für den Windkanal ohne Einbauten ermittelt.

Regelstruktur Blockverdampfer

Der Blockverdampfer besteht aus einem geschlossenen Aluminium-Block, der über Heizpatronen auf ca. 130° C geregelt wird, so dass das über eine Injektionsnadel zugeführte Wasser sofort verdampft wird. Die vorgegebene Temperatur wird über einen PT100-Temperaturfühler bestimmt und Abweichungen vom Sollwert werden durch Impulse an die den Heizpatronen vorgeschalteten Relais beantwortet.

4.4 Probenvor- und -aufbereitung sowie Bestimmung des Sulfatgehaltes von Passivsammlern

Zur Bestimmung der durch Diffusion bestimmten Widerstände sollen in dieser Arbeit ideale Absorber eingesetzt werden. Für saure Schadgase erfüllen diese Bedingung im Allgemeinen basische Substanzen, da diese die bei der Lösung des Schadgases entstehenden Protonen abfangen und damit eine Versauerung der Lösung entgegenwirken, womit die Löslichkeit des Gases erhöht wird.

4.4.1 Herstellung der Passivsammler

Als Basen in den Imprägnierlösungen wurden Kalium- und Natriumcarbonat benutzt, und zum Teil wurden als Feuchthaltemittel Glycerin oder Triethanolamin (TEA) zugesetzt (Tab. 4-2), um einen Vergleich der unterschiedlichen Absorbersubstanzen durchzuführen. Da neben chemischen Eigenschaften auch die Konzentration einen Einfluss auf das Depositionsexperiment hat, sollten darüber hinaus die Mengen an Na_2CO_3 variiert bzw. durch NaHCO_3 substituiert (Tab. 4-3) werden. Diese Variation führt zu einer Verringerung des pH-Wertes der Lösung bzw. des sich im Verlaufe des Experimentes bildenden Wasserfilms auf den Passivsammlern, ohne dass die Menge an Basen reduziert wird. Auch wurde für ei-

Tab. 4-2: Zusammensetzung der Imprägnierlösung zur Herstellung von Passivsammlern

Typ (Substanz)	Menge K_2CO_3 [mol/L]	Menge Na_2CO_3 [mol/L]	Glycerin [Vol.-%]	TEA [Vol.-%]
F	--	0,6	1,2	--
G	0,6	--	1,2	--
H	--	0,6	--	--
I	0,6	--	--	--
J	0,6	--	--	1,2

Tab. 4-3: Zusammensetzung der Imprägnierlösung zur Verringerung des pH-Wertes sowie die berechnete Menge des basischen Absorbens auf dem Filter

Typ (Konzentration)	Na_2CO_3 [mol/L]	$NaHCO_3$ [mol/L]	pH-Wert der Lösung	Na_2CO_3 -Belag auf dem Filter [mg/cm ²]	$NaHCO_3$ -Belag auf dem Filter [mg/cm ²]
1	0,5	--	11,5	1,001	--
2	0,3	0,3	9,85	0,7017	0,5109
3	0,2	0,4	9,4	0,3242	0,7001
4	--	0,5	8,65	--	0,8371
5	0,6	--	11,7	1,2158	--
6	0,6	--	11,7	1,8108	--

nen Teil der Versuche (Nr. 6f) das auf den Filter aufgetragene Volumen von 470 auf 700 μ L erhöht, um zu prüfen, ob genügend Carbonat auf dem Filter vorliegt und jedes adsorbierte Molekül SO_2 zunächst als Sulfit gebunden wird.

Als Trägermaterial für die Passivsammler-Experimente werden Cellulose-Filter der Fa. WHATMAN (Nr. 41, ashles circles, \varnothing 55mm) benutzt, da diese geringe Sulfat-Blindwerte aufweisen. Die Filter werden mit der jeweiligen Imprägnierlösung getränkt. Die so präparierten Filter werden bei 60° C im Trockenschrank ca. eine Stunde getrocknet.

Da die Passivsammler in den folgenden Experimenten als eine ideale Senke für saure Schadgase wie SO_2 betrachtet werden, muss bei der Dimensionierung sicher gestellt sein, dass die basischen Eigenschaften und damit die Aufnahmefähigkeit von Säuren über den Expositionszeitraum weitgehend erhalten bleiben. Aufgrund der vorgegebenen Parameter bzw. erster Vorversuche mit einer 2%igen Na_2CO_3 -Imprägnier-Lösung konnte die maximal aufnehmbare Menge an SO_2 berechnet werden. Bei einer Konzentration von 60 ppbV SO_2 unter nachgeregelten Bedingungen verbleiben ca. 65% des Schadgases in der Kammer, d.h. auf den Passivsammlern. Diese neutralisieren die dort vorhandene Base. Vergleicht

man nur die miteinander reagierenden molaren Mengen, so ergibt sich, dass nach ca. 141 Stunden alles vorgelegte Natriumcarbonat verbraucht sein müsste und spätestens hier nur die Depositionsgeschwindigkeit über einem Natriumsulfat-Film gemessen wird. Eine Erhöhung der Na_2CO_3 -Konzentration auf 6% (0,6 mol/L) verdreifacht die mögliche Expositionszeit auf 435 Stunden, so dass bei einer Verweildauer der Passivsammler von 24 Stunden in der Schadgas-Atmosphäre auch mit höheren Gaskonzentrationen noch ausreichend Carbonat vorliegt und man auch nach einem längeren Zeitintervall von einer idealen Senke sprechen kann. Der überwiegende Teil der Passivsammler-Untersuchungen wurde mit dem Typ 5F (ca. 0,6 mol/L Na_2CO_3 , 1,2 %Glycerin) durchgeführt.

4.4.2 Elution und Bestimmung des Sulfatgehaltes

Die exponierten Passivsammler wurden in ein 15 ml-Proberöhrchen überführt und mit 10 mL 0,5%iger Wasserstoffperoxid-Lösung eluiert. Die Proben wurden über mehrere Tage in der Elutionslösung belassen und gelegentlich geschüttelt. Das Eluat wird durch Einmal-Membran-Filtern filtriert und anschließend mit der Ionenchromatographie untersucht.

Mit der Ionenchromatographie lassen sich Anionen simultan trennen und bestimmen. Hauptsächlich wird in dieser Arbeit nur eine Messung des Sulfatgehaltes erfolgen. Sollten aber nicht alle S(IV)-Verbindungen zu Sulfat oxidiert worden sein, ließe sich das anhand der Chromatogramme überprüfen, und eine weitere Messung mit Sulfit-Bestimmung könnte durchgeführt werden.

Der Aufbau der Ionenchromatographie besteht aus:

1. Trennsäulen: Dionex AG9 und AS9 mit elektrochemischem Suppressor Dionex ASRS Ultra
2. Eluent: 2 mmol/L Na_2CO_3 und 0,75 mmol/L NaHCO_3
3. Detektor: Dionex CMB-1 (Leitfähigkeitsdetektor)
4. Kalibration: 4 Standards von 2 bis 8 mg/l SO_4^{2-}
5. Auswertung: linear und über Fläche mit Messwert-Programm DART

Eine detaillierte Beschreibung der in der Arbeitsgruppe als Standardanalysen-Verfahren eingesetzten Ionenchromatographie erfolgt bei WEISS 1991.

4.4.3 Filterhalter

Die präparierten Passivsammler-Filterpapiere sollten einfach und schnell ausgetauscht werden können, dazu wurden spezielle Aufnahme-Vorrichtungen konzipiert und hergestellt. Die in Abb. 4-8 dargestellten zweiteiligen Filterhalter wurden aus Teflon gefertigt und sind ineinander verschraubbar. Diese sollen sicherstellen, dass nur eine Seite der Cellulose-Filter und damit nur eine in der Größe genau definierte Oberfläche (Durchmesser 51 mm) exponiert wird und ein einfaches Austauschen der imprägnierten Filter möglich ist. Weiterhin kann auf das Verschließen der Rückseite des Filters durch Klebeband o.ä. verzichtet werden, wodurch die Gefahr der Kontamination vermieden werden kann. Der Weg des SO_2 -Moleküls zur Absorberoberfläche soll möglichst kurz sein. Eine Wirbelbildung an scharfen Kanten wird eine möglichst flach zur Mitte abfallenden Fase verhindert. Ohne diese würden tote Winkel entstehen, die zu einem zusätzlichen Diffusions-Widerstand führen.

Da bei diesen Experimenten kein Wind- und Regenschutz in Form von Röhren oder Bechern nötig und eine den Turbulenzen möglichst direkt exponierte Oberfläche gewünscht war, wurde kein Gehäuse eingesetzt. Außerdem lässt die plane Bauform einen Vergleich mit der makroskopischen Form der untersuchten Gesteinskörper zu.

Um sicherzustellen, dass der Filterhalter keinen Einfluss auf das Depositionsexperiment hat, wurden entsprechende Messungen durchgeführt. Ein Vergleich des Filterhalters ohne Passivsammler mit der leeren Messkammer zeigte keine Unterschiede in der SO_2 -Dosierung. Das Material PTFE nimmt wie erwartet kein

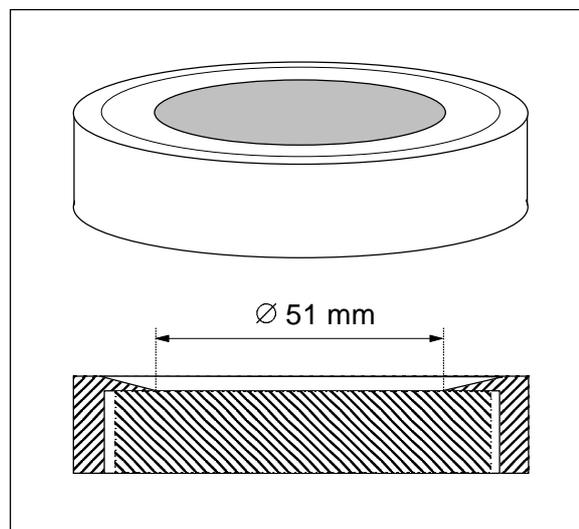


Abb. 4-8: Zur Aufnahme der Passivsammler hergestellte Filterhalter

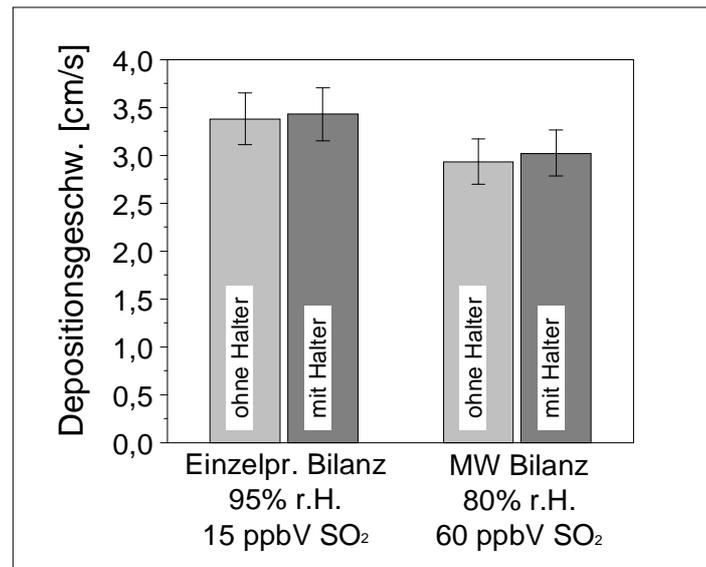


Abb. 4-9: Einfluss des neu konstruierten Filterhalters auf die Depositionsmessung, Vergleich einer Einzelmessung und eines Mittelwertes über drei Wiederholungsmessungen, jeweils mit und ohne Halter

Schwefeldioxid auf. Zur Überprüfung, ob die Form die Aufnahme-Menge verändert, wurden diese Filterhalter mit der bisher in der Arbeitsgruppe praktizierten Art der Passivsammler-Herstellung verglichen. Die Passivsammler wurden dabei so imprägniert, wie oben beschrieben, nur wurde die Rückseite mit selbstklebender Alufolie verschlossen, so dass diese nicht für die Schadgas-Aufnahme zur Verfügung stand und die so präparierten Filter an Wänden angeklebt werden können.

Abb. 4-9 zeigt einen Vergleich dieser beiden Präparierungsmethoden über die Gasbilanzierung. Jeweils für beide Methoden wurde eine Einzelmessung bei 95 % r.H. und 15 ppbV SO₂ und eine Mehrfachmessung mit Mittelwert für 80 % r.H. und 60 ppbV SO₂ aufgetragen. Unter Berücksichtigung des später in Kapitel 5.1 erläuterten Fehlers von 8% ist kein Unterschied zwischen den Methoden zu erkennen. Diese Filterhalter lassen sich also sehr gut für die nachfolgenden Messungen einsetzen.

4.5 Gesteinsproben

4.5.1 Gesteinssorten

Die an Kulturdenkmälern und Bauwerken eingesetzten natürlichen Gesteinssorten lassen sich bei Sedimentgesteinen (Sandsteinen) unter anderem nach der Art ihrer Kornbindungen klassifizieren. Man unterscheidet grob silikatische oder kieselige Bindungen von tonigen und calcitischen Bindungen. Die in dieser Arbeit eingesetzten Steinsorten (Tab. 4-4) sind jeweils Vertreter dieser drei Klassen. Der Sander Schilfsandstein zählt zu den tonig gebundenen Sandsteinen, BOTHMANN 1997 bestimmte mit der RFA bei dieser Gesteinssorte mehrere basische Komponenten und einen SiO_2 -Anteil von 75 Gew.-%. Die basischen Komponenten sind neben Calcit (CaCO_3) hauptsächlich die als Puffer nur sehr langsam reagierenden Feldspate und Chlorite. Der Ihrlersteiner Grünsandstein weist eine calcitische Bindung auf und besteht zu 70% aus CaCO_3 (Calcit). Der Obernkirchner Sandstein zeichnet sich durch eine fast durchgehend silicatische Bindung aus und zeigt in der Elementanalyse einen Anteil an SiO_2 von 95 Gew.-%. Da die Kornbindung den Hauptangriffspunkt der Schadgase bildet und um die

Tab. 4-4: Eigenschaften der in dieser Arbeit eingesetzten Gesteinstypen

<i>Gesteinssorte</i>	<i>Ihrlersteiner</i>	<i>Obernkirchner</i>	<i>Sander</i>
<i>Eigenschaft</i>	<i>Grünsandstein</i>	<i>Sandstein</i>	<i>Schilfsandstein</i>
Kornbindung	Calcitisch	Silikatisch	Tonig-chloritisch
Anteil Bindemittel (%)	47*	7	8
Anteil Gew.-% CaCO_3^{**}	70,1	0,07	1,14
Anteil Gew.-% $\text{Al}_2\text{O}_3^{**}$	1,07	3,51	11,7
Häufigste Porengröße (mm)	0,2	0,02-0,05	0,15
Sichtbarer Porenraum (%)	11	16	14
Wasseraufnahme unter Atmosphärendruck (Gew.-%)	2,26	5,12	6,45
Spezifische Oberfläche (m^2/g)	7,20	1,23	6,13

* als CaO, ** von BOTHMANN 1997 aus den Elementgehalten berechnet, alle anderen Angaben nach GRIMM 1990

Zahl der Steinsorten gering zu halten, wurden in dieser Arbeit diese drei Vertreter ihrer Klasse untersucht. Außerdem ist durch die Auswahl dieser Referenz-Gesteinsorten eine Vergleich mit anderen Untersuchungen (BEHLEN 1996, WITTENBURG 1994) möglich.

Bei allen hier durchgeführten Untersuchungen wurden aus bruchfrischem Material hergestellte, trocken geschnittene Plättchen mit den Maßen $5 \times 5 \times 0,5 \text{ cm}^3$ eingesetzt. Diese Probengröße ist ausreichend, da nur die Reaktion an der Probenoberfläche beobachtet werden sollte.

4.5.2 Wasseraufnahme der Gesteinsproben

Eine wichtige Bedingung für die nicht reversible Aufnahme von Schwefeldioxid durch die Gesteinsoberfläche ist die Anwesenheit eines Wasserfilms, so dass sich das Schadgas darin lösen und weiter reagieren kann. Um für die Expositionsversuche sicherzustellen, dass die Gesteinsproben ausreichend mit der gewünschten Feuchte konditioniert waren, galt es zu bestimmen, welche Mengen an Wasser und in welchen Zeiträumen diese ad- und desorbiert werden.

Dazu wurden gleichzeitig je Gesteinssorte 9 Plättchen hochkant in eine verschließbare Kunststoffbox gestellt, so dass diese von beiden Seiten Feuchtigkeit aufnehmen konnten. In dieser befand auch sich eine kleine Wanne, in die verschiedene gesättigte Salzlösungen zur Einstellung unterschiedlicher Feuchteklimata gegeben wurden (Tab. 4-5). Über der Wanne war ein kleiner Axiallüfter montiert, der die Luft in der Kunststoffbox permanent umwälzte. Die Gesteinsproben wurden zunächst zur Bestimmung der Trockenmasse über mehrere Tage bis zur Gewichtskonstanz ohne Salzlösung, nur mit Pressluft getrocknet. Danach wurde Ammoniumsulfatlösung in die Wanne gefüllt und die Gewichtszunahme über ca. 2 Wochen durch Auswiegen der Probepüttchen bestimmt. Anschließend wurden alle Plättchen wieder mit Pressluft getrocknet und dann andere Feuchten eingestellt.

Für alle Gesteine zeigte sich, dass innerhalb der ersten fünf Tage das Gros des Wassers aus den Proben entfernt war (Abb. 4-10a). Die Aufnahme von Wasser hingegen war schon innerhalb der ersten 48 Stunden weitestgehend abgeschlossen (Abb. 4-10b), so dass für eine ausreichende Vorkonditionierung der Gesteinsproben von einer Frist von drei Tagen auszugehen ist. Der kurze Zeitraum für die Aufnahme genügt, auch wenn andere Untersuchungen (CARSTENS 2000) über einen längeren Zeitraum Veränderungen beobachten. Dort wurden Gesteinsblöcke untersucht, in denen die Feuchtigkeit erst über einen langen Zeit-

raum tief in die Gesteinsstruktur diffundieren muss. Die in dieser Arbeit untersuchten 5 mm starken Plättchen wurden zweiseitig exponiert, so dass die Probe schneller abgesättigt ist. Außerdem findet die hier relevante Reaktion innerhalb der ersten Millimeter statt, und deshalb ist keine durchgehende Befeuchtung der Gesteinsprobe notwendig.

Zeigten die Gesteinsproben im zeitabhängigen Verhalten keine gravierenden Unterschiede, so unterscheiden sie sich jedoch in der aufgenommenen Menge an Wasser erheblich. Der Obernkirchner Sandstein nimmt bei einer relativen Feuchte von 81% nur 0,1% seines Gewichtes an Wasser auf. Dieser weist allerdings auch die kleinste spezifische Oberfläche der untersuchten Referenzsteinsorten auf. Der Ihrlersteiner Grünsandstein besitzt zwar die größte spezifische Oberfläche, nimmt aber mit 0,8% weniger auf als der Sander Schilfsandstein mit etwa einem Gewichtsprozent. Letzterer gehört zu der Klasse der tonig gebunde-

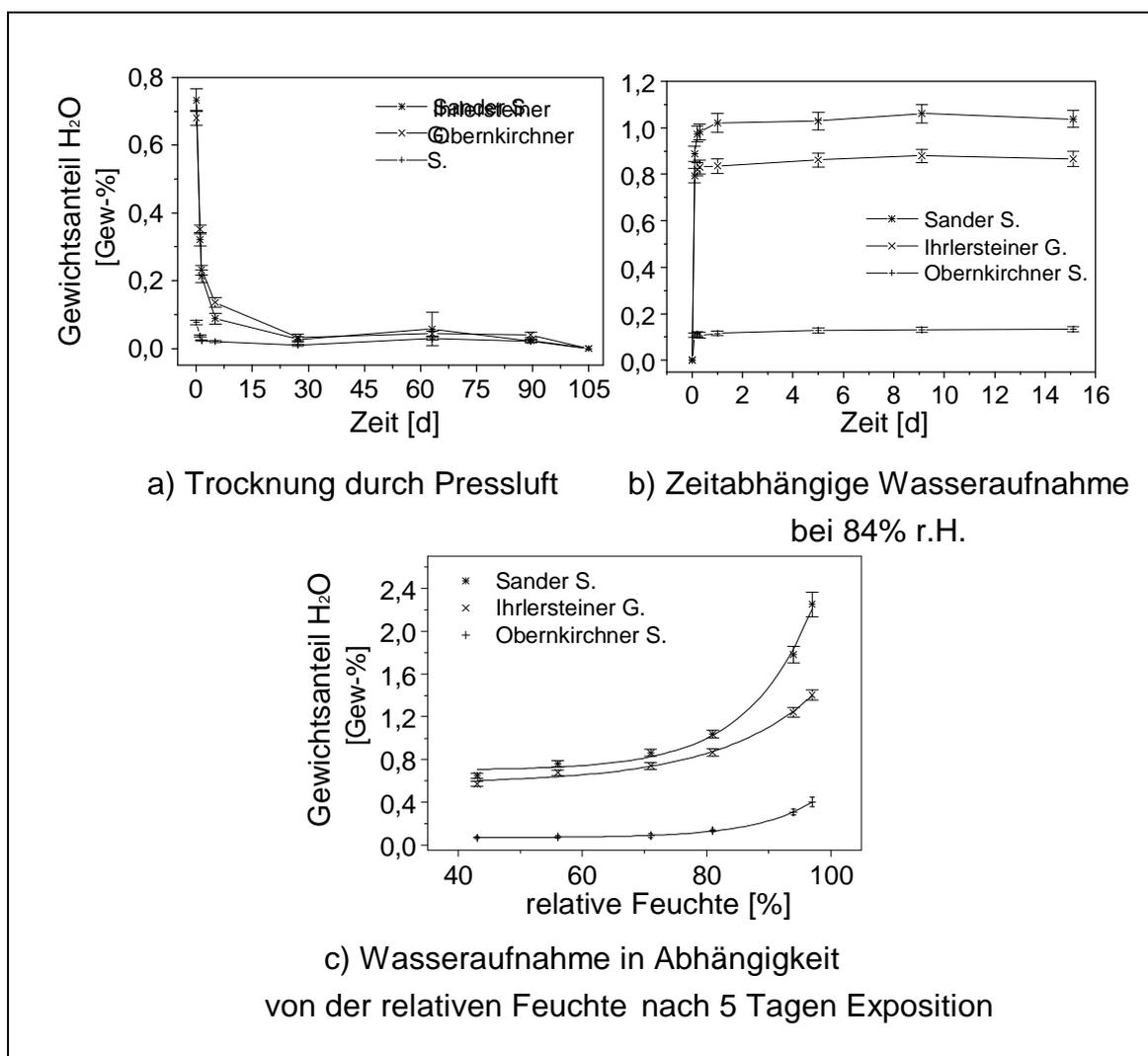


Abb. 4-10: Wasseraufnahme und -abgabe der Referenzsteinsorten

nen Sandsteine, welche vermehrt Wasser unter Aufquellen einlagern (SNETHLAGE 1990).

Dieses Aufquellen verursacht auch die Unterschiede bei zunehmender Feuchte (Abb. 4-10c). Wird dem Sander Schilfsandstein mehr Feuchtigkeit angeboten, nimmt dieser überproportional mehr Wasser (bis zu 2,4 Gew.-% bei 95% r.H.) auf als die anderen untersuchten Gesteinssorten und bindet dieses durch sein Quellen. Der Anstieg der Gewichtszunahme der anderen Proben (bis zu 0,4% beim Obernkirchner Sandstein und 1,4% beim Ihrlersteiner Grünsandstein) oberhalb von 60% r.H. lässt sich zum einen mit einer einfachen, fortschreitenden Benetzung der Oberfläche erklären, zum anderen erfolgt eine Kapillarkondensation (CAMUFFO 1984) in den Poren aufgrund des KELVIN-Effektes. Dabei sinkt der Kondensationspunkt von Wasserdampf je kleiner der Durchmesser einer Kapillare in der Gesteinsprobe ist. Zusätzlich zum Anwachsen des Oberflächenfilms füllen sich die Volumina der Poren mit Wasser. Eine detailliertere Betrachtung der Aufnahme von Wasser durch verschiedene Gesteinssorten erfolgt bei MENG 1993.

4.5.3 Behandlung der Gesteine

Die zu untersuchenden Gesteinsplättchen wurden durch dreifaches Eluieren mit bidestilliertem Wasser hinsichtlich der leichtlöslichen Bestandteile gereinigt. Nach Abtropfen und Vortrocknen an der Laborluft wurden die Proben in einem Exsikkator mit einer gesättigten Salzlösung (Tab. 4-5) über mindestens drei Tage für den entsprechenden Feuchtigkeitsbereich konditioniert und anschließend in der Expositionskammer vermessen. Auf eine Elution dieser Gesteinsproben wurde verzichtet, da WITTENBURG 1994 schon zeigte, dass zwischen Bilanzierung und Elution der deponierten Mengen keine Abweichung zu finden ist, und auch eigene Experimente mit Passivsammlern zeigen, dass alles in der Kammer abgeschiedene SO_2 auf den dort angebotenen Absorbern wieder zu finden ist.

Tab. 4-5: Deliqueszenzfeuchten verschiedener Salzlösungen

<i>Gesättigte Salzlösung</i>	<i>relative Feuchte über der Lösung bei T = 296 K</i>
K_2CO_3	43%
NaBr	56%
KI	71%
$(NH_4)_2SO_4^*$	81%
$NaHCO_3^{**}$	91%
$Na_2CO_3^{**}$	94%
$Cu SO_4^*$	95%
K_2SO_4	97%

* nach APELBLAT 1993, ** nach MONNIN und SCHOTT 1984, alle anderen: GREENSPAN 1977

5 Qualität der durchgeführten Messungen

Die in dieser Arbeit vorgenommene Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit basiert sowohl für die Gesteinsproben als auch für Passivsammler auf der Gleichung 4-1. Das bedeutet, dass alle Größen, die in diese Gleichung einbezogen werden, ihren spezifischen Fehler direkt mit in die Berechnung der Depositionsgeschwindigkeit einbringen. Die Fehler des Durchflusses Q , der Größe der exponierten Fläche A sowie der SO_2 -Eingangskonzentration c_E können aufgrund des experimentellen Ansatzes als vernachlässigbar gering angesehen werden. Weitere direkte Fehlermöglichkeiten ergeben sich nur noch aus der Bestimmung der Kammerausgangskonzentration c_A und indirekt aus der Variabilität der Proben. Diese Faktoren werden im Folgenden genauer diskutiert.

In dieser Arbeit wurde der Schwerpunkt der Messungen bei den Parametern 80% r.H. und 60 ppbV SO_2 sowie bei den Kammerexperimenten mit 2800 Umdrehungen pro Minute gesetzt. Für diesen Schwerpunkt soll aufgrund von Mehrfachbestimmungen für Passivsammler und Ihrlersteiner Grünsandstein eine exemplarische Fehlerabschätzung gegeben werden. Diese Ergebnisse werden dann auf die anderen Untersuchungen des Schwerpunktes übertragen. Zusätzlich wird noch der Fehler für Messungen bei geringerer Feuchte (45% r.H.) und einer kleineren Konzentration (15 bzw. 25 ppbV SO_2) diskutiert, um die Übertragbarkeit bei Abweichung von diesem Schwerpunkt zu erläutern.

5.1 Fehler bei den Messungen an Gesteinsproben

Für die oben genannten Bedingungen wurde für alle drei Gesteinsproben stellvertretend der Ihrlersteiner Grünsandstein genauer untersucht. Dieser Gesteinstyp zeichnet sich durch eine größere Inhomogenität in der Zusammensetzung im Vergleich zu den anderen Typen aus, so dass dieser Fehler durch die folgende Betrachtung mit erfasst wird. Je nach Messbedingung findet man eine Standardabweichung von 0,07 bis 0,39 cm/s (Tab. 5-1), das entspricht einer pro-

Tab. 5-1: Fehlerbestimmung für die Depositionsgeschwindigkeit anhand von Mehrfachmessungen an Ihrlersteiner Grünsandstein

SO_2 - Konz. [ppbV]	relative Feuchte 80%			relative Feuchte 45%		
	Anzahl der Mes- sungen	Fehler für v_d [cm/s]	Fehler für v_d [%]	Anzahl der Mes- sungen	Fehler für v_d [cm/s]	Fehler für v_d [%]
60	3	0,07	7,5	3	0,09	16
15	3	0,39	23	3	0,21	22

zentualen Abweichung von 7,5 bis 23% bezogen auf die gemessene Depositionsgeschwindigkeit (0,55 bis 1,7 cm/s, siehe Kapitel 7). Diese Streuung der Fehler für die Messung an Gesteinsoberflächen lassen sich mit verschiedenen Ursachen erklären.

Zum einen fällt insbesondere bei niedrigeren Konzentrationen die geringe Genauigkeit der Messung der SO_2 -Ausgangskonzentration ins Gewicht. Eigene Überprüfungen mit einer über einen längeren Zeitraum konstant gehaltenen Prüfgaskonzentration von 60 ppbV haben gezeigt, dass das Signal des Messgerätes schon in Zeitintervallen (5 bis 10 min), die zur Mittelwertbildung herangezogen wurden, um bis zu 3 ppbV variiert (Dies entspricht bezogen auf 15 ppbV einer prozentualen Abweichung von 20%). Der Hersteller des SO_2 -Messgerätes gibt einen systematisch bedingten, „maximalen“ Fehler von 5 ppbV pro Woche an. Das ergibt für die Konzentrationsmessung und damit für die daraus direkt errechnete Depositionsgeschwindigkeit bei 15 ppbV einen Fehler von 30%. Sowohl die eigene Beobachtung als auch die Angabe des Herstellers entspricht also in der Größe der Standardabweichung, die bei den entsprechenden Mehrfachmessungen mit Gesteinsproben und geringeren Konzentrationen beobachtet wurde.

Dieser Sachverhalt lässt sich auch verdeutlichen, wenn man den Fehler des Messgerätes bei der Berechnung der Depositionsgeschwindigkeit berücksichtigt und dann die rechnerisch verminderte bzw. erhöhte Depositionsgeschwindigkeit gegen die Gaskonzentration aufträgt (Abb. 5-1). Im Bereich der größeren Konzentrationen unterscheiden sich die Werte für v_d nicht wesentlich, unabhängig davon, ob die Konzentrationsmessung eine positive oder negative Abweichung

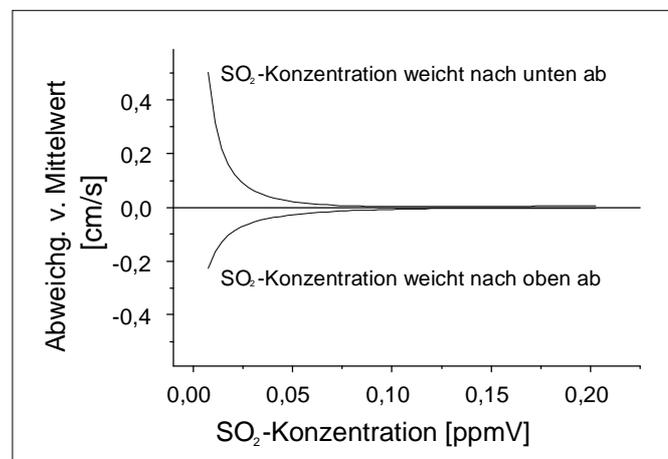


Abb. 5-1: Asymmetrische Abweichung der Depositionsgeschwindigkeit vom Mittelwert im Bereich der niedrigen Konzentrationen

zeigt. Erst bei geringer werdenden Konzentrationen (< 50 ppbV) zeigen sich deutliche Unterschiede und die Standardabweichung nimmt größere Werte an. Eine um 3 ppbV zu gering bestimmte SO_2 -Konzentration führt fast zu einer Verdoppelung der Depositionsgeschwindigkeit bei der geringsten, hier untersuchten Konzentration (8 ppbV, obere Kurve). Entsprechend führt eine zu hoch bestimmte Konzentration zu einer Halbierung von v_d (untere Kurve).

Zum anderen trägt die Variabilität der einzelnen Gesteinsproben einer Gesteinsorte zu einem nicht näher quantifizierbaren Fehler bei, der zur stärkeren Streuung der Messwerte für die relative Feuchte 45% führt. Bei dieser Luftfeuchte ist der Wasserfilm nicht mehr so ausgedehnt, so dass die individuellen Probenoberflächen (Unterschiede in der Porosität und der Calcit-Belegung) und damit die Folgereaktionen, welche die Deposition von Schwefeldioxid limitieren, stärker zum Tragen kommt. Da nicht immer die selben Gesteinsproben exponiert werden konnten, musste durch den Probenwechsel eine Veränderung der individuellen Oberflächen-Parameter in Kauf genommen werden.

5.2 Fehler bei den Passivsammler-Messungen

Entsprechend der Fehlerbetrachtung bei den Gesteinsproben wurde auch eine Überprüfung für die Passivsammler-Messung vorgenommen. Zusätzlich wurde ein Teil der Passivsammler eluiert und die aufgenommene, ionenchromatographisch bestimmte Menge an Sulfat zur Ermittlung der Depositionsgeschwindigkeit verwendet. Die Ergebnisse sind in Tab. 5-2 wiedergegeben.

Für die Gasbilanzierung findet sich bei beiden Konzentrationen eine Standardabweichung von ca. 8% vom Mittelwert (3,2 cm/s, siehe Kapitel 7). Die Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit über die Ionenchromatographie ergab einen Fehler von 5 bzw. 11%. Die Einzelwerte für v_d streuen für die 60 ppbV-Messungen nicht so stark um den Mittelwert, für die einzelnen 25 ppbV-

Tab. 5-2: Fehlerbestimmung für die Depositionsgeschwindigkeit anhand von Mehrfachmessungen mit Natriumcarbonat/Glycerin imprägnierten Passivsammlern

SO_2 - Konz. [ppbV]	Gasbilanzierung			Ionenchromatographie		
	Anzahl der Mes- sungen	Fehler für v_d [cm/s]	Fehler für v_d [%]	Anzahl der Mes- sungen	Fehler für v_d [cm/s]	Fehler für v_d [%]
60	8	0,25	8,0	3	0,27	5,4
25	4	0,27	8,1	3	0,37	11,2

Messungen hingegen sehr stark. Die gleichzeitig im Vergleich zu den Gasbilanzierungsmessungen geringere Probenzahl, die in die Berechnung der Standardabweichung einfließt, führt zu den unterschiedlich hohen (prozentualen) Werten bei der Bestimmung über die Ionenchromatographie. Bei der Gasbilanzierung findet sich mit einer größeren Probenzahl für beide Konzentrationen ein in etwa gleich großer Fehler von ca. 8%. Dieses entspricht in etwa der Standardabweichung, die bei den Messungen mit dem Ihrlersteiner Grünsandstein festgestellt worden ist. Da der in Tab. 5-2 in der Einheit „cm/s“ angegebene Fehler für v_d schon um den Faktor 5 größer ist als die kleinste bei den Gesteinsproben gemessene Depositionsgeschwindigkeit, wurde der auf den Mittelwert bezogene, prozentuale Fehler berechnet und im weiteren auch so angewendet. Deshalb wird im Folgenden der Wert des Fehlers von 8% auf alle Messungen übertragen, die bei mehr als 50 ppbV SO_2 durchgeführt worden sind und wenn dort nicht Mittelwert und Standardabweichung für mehr als drei Wiederholungsmessungen angegeben ist. Für Messungen unterhalb von 50 ppbV muss mit einem Fehler von bis zu 20% gerechnet werden.

5.3 Fehler der Drehzahlbestimmung

Da keine Prozess-gesteuerte Drehzahlregelung eingesetzt wurde, mussten zwei Ungenauigkeiten in Kauf genommen werden. Erstens lässt sich die manuelle Regelung des Propellers nur auf 0,1 V genau einstellen, und zweitens altert der Motor im Laufe der Experimente. Da aber die Drehzahl, wie in Kapitel 6.3 dargestellt, einen Einfluss auf die Deposition von Schwefeldioxid insbesondere auf Passivsammler hat, soll hier eine Abschätzung des Anteils am Fehler für die Depositionsgeschwindigkeit in Tab. 5-2 gegeben werden.

Trägt man die Depositionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Drehzahl auf, wie sie in Abb. 5-2 für verschiedenen Passivsammlertypen bei 80% r.H. und 60 ppbV SO_2 dargestellt und im folgenden Kapitel näher erläutert ist, so erhält man für alle eine lineare Beziehung. Der Regler der Spannungsversorgung für den Propeller-Antrieb lässt sich um $\pm 0,1$ V genau einstellen, was einer Differenz von 83 Umdrehungen pro Minute entspricht. Überträgt man diesen Wert auf die Steigung der Geraden in Abb. 5-2, erhält man für die Ungenauigkeit von 0,1 V einen Fehler bei der Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit von 0,11 cm/s.

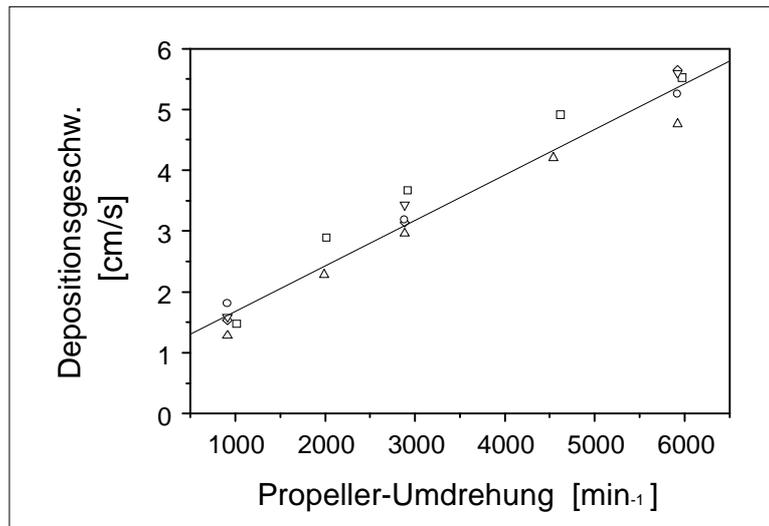


Abb. 5-2: Fehlerbestimmung aus der Drehzahl-Abhängigkeit für verschiedene Passivsammlertypen

Dieser Fehler beträgt zwei Fünftel der zuvor diskutierten Standardabweichung für die Messung bei 60 ppbV und entspricht damit knapp 4% des Mittelwertes für die Passivsammler-Messungen. Er ist für diese Untersuchungen relevanter als für die Untersuchungen mit Gesteinsproben, da bei letzteren die Auswertung bei einer Drehzahl erfolgt, die keinen Einfluss mehr auf die Depositionsgeschwindigkeit hat. In der Betrachtung aller quantifizierbaren Fehler für die Gesteinsproben ist er als klein einzustufen und damit vernachlässigbar.

5.4 Nachweis der Gleichwertigkeit von Gasbilanzierung und Sulfatbestimmung über Ionenchromatographie

Der direkte Vergleich der Depositionsgeschwindigkeiten für die Messungen bei 80% r.H. und 60 ppbV SO₂, auf denen die Diskussion der Standardabweichung in Tab. 5-2 beruht, ergibt für beide Bestimmungsarten eine sehr gute Übereinstimmung. Um sicherzustellen, dass die Gasbilanzierungsmethode auch für andere Messbedingungen korrekte Messwerte wiedergibt, wurde ein Teil der Passivsammler-Proben wie beschrieben eluiert und die in der Messkammer abgeschiedene Menge an Sulfat ionenchromatographisch bestimmt. Bei diesem Vergleich wurden verschiedene Passivsammler-Typen bei verschiedenen Konzentrationen und unterschiedlichen relativen Feuchten untersucht. Die Messwerte für die Proben in Abb. 5-3 wurden unter Einbeziehung der zuvor diskutierten Standardabweichung von 8% aufgetragen. Von einer Angabe des Fehlers der standardisierten Sulfat-Bestimmung über die Ionenchromatographie in der Grafik wurde abge-

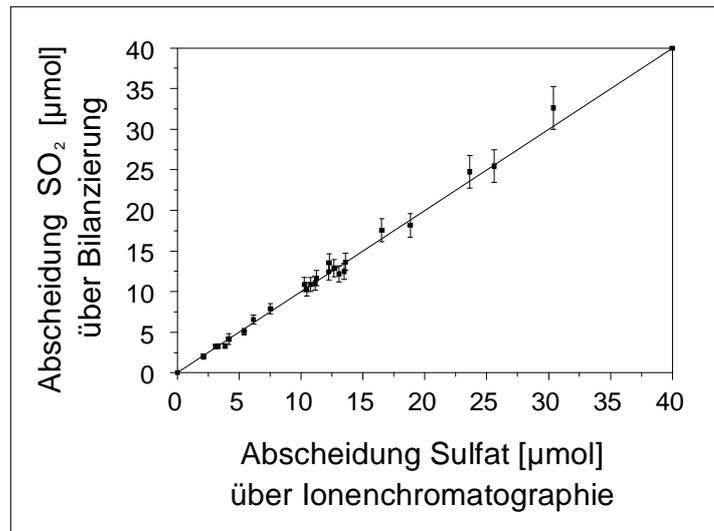


Abb. 5-3: Vergleich der auf Passivsammlern abgeschiedenen Menge an Sulfat mit der SO₂-Abscheidung in der Messkammer bei unterschiedlichen Feuchten und Konzentrationen

sehen, da dieser mit maximal 3% des Messwertes deutlich kleiner ist als der Fehler der Gasbilanzierung. Es findet sich eine gute Übereinstimmung von Gasbilanzierung und ionenchromatographischer Bestimmung. Auf den Passivsammlern werden genau die äquivalenten Mengen an Sulfat gefunden, die in der Messkammer als Schwefeldioxid deponiert worden sind.

Das bedeutet:

- Es werden keine Verluste von SO₂ in der Apparatur beobachtet.
- SO₂ wird von den Passivsammlern bzw. den anderen Exponaten vollständig aufgenommen und spätestens durch die Elutionslösung zu Sulfat oxidiert.
- Bei dieser Versuchsanordnung lässt sich durch ionenchromatographische Messungen auf die Gaskonzentration schließen.
- Ein Einfluss der relativen Feuchte und der SO₂-Konzentration auf die Vergleichbarkeit zwischen Gasbilanzierung und Ionenchromatographie besteht nicht.
- Bei den Windkanal-Messungen ist keine Gasbilanzierung möglich, daher zeigen diese vergleichenden Untersuchungen, dass auch eine Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit über die Ionenchromatographie sehr gute Ergebnisse liefert.

Die Proben müssen nach der Exposition aus der Schadgas-Atmosphäre entfernt und in die normale Raumluft überführt werden. Dabei besteht die Gefahr, dass

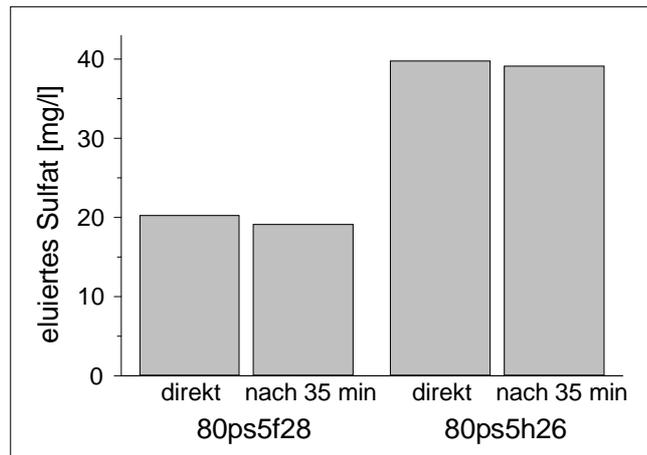


Abb. 5-4: Geringfügige SO_2 -Verluste bei zwei gleichzeitig exponierten Passivsammler-Proben, die zeitlich verzögert in die Elutionslösung überführt wurden.

nicht oxidiertes SO_2 von der Probe desorbiert. Zur Überprüfung dieses möglichen Fehlers wurden zwei Passivsammler-Proben gleichzeitig in der Messkammer unter identischen Bedingungen exponiert. Die eine Probe wurde umgehend in das Elutionsröhrchen überführt, während die zweite für ca. 35 min offen der Laborluft ausgesetzt und erst dann eluiert wurde. Abb. 5-4 zeigt, dass mit geringfügigen Minderbefunden an Sulfat bei der Ionenchromatographie zu rechnen ist. Der Fehler ist aber gegenüber den zuvor diskutierten Einflüssen vernachlässigbar, außerdem lässt er sich durch schnelle Überführung der Proben in die Elutionslösung vermeiden.

6 Charakterisierung der Grenzschicht- und Oberflächenreaktion

6.1 Einfluss verschiedener Absorber auf das SO_2 -Abscheideverhalten von Passivsammlern

Werden basische Lösungen mit Kohlendioxid in Kontakt gebracht, so bildet sich nach Absorption Hydrogencarbonat. Dadurch sinkt der pH-Wert und die Lösung verändert ihr Absorptionsvermögen bezüglich Schwefeldioxid. Um die Bedingung für ideale Oberflächen zu überprüfen, dass kein Einfluss der Basizität auf das Depositionsverhalten auf Passivsammlern besteht, wurden verschiedene Zusammensetzungen der Natriumcarbonat-Lösungen untersucht. Die in Abb. 6-1 dargestellten Messergebnisse basieren auf der Gasbilanzierung mit 60 ppbV SO_2 und einer relativen Feuchte von 80%, die angegebenen Fehler sind aus Tab. 5-2 entnommen. In der Grafik wurde die Depositionsgeschwindigkeit gegen die mittlere Belegung der Passivsammler-Oberfläche mit Na_2CO_3 bzw. mit NaHCO_3 (in Klammern) aufgetragen. Der pH-Wert der Imprägnierlösung steigt von pH 8,7 für die reine Hydrogencarbonat-Lösung auf 11,7 für die 6%ige Natriumcarbonatlösung.

Es lässt sich eine signifikante Änderung der Depositionsgeschwindigkeit weder in Abhängigkeit von der Basizität der Oberfläche noch von der eingesetzten Menge an Natriumcarbonat feststellen. Diese Passivsammler lassen sich also auch in der Außenluft mit den dort vorhandenen Mengen an Kohlendioxid exponieren, selbst wenn dabei das vorgelegte Carbonat komplett in Hydrogencarbonat überführt

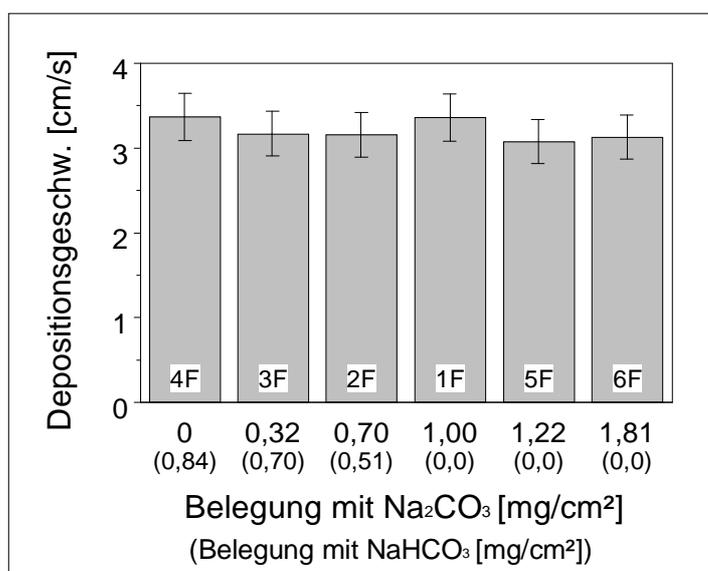


Abb. 6-1: Vergleich verschiedener basischer Absorbenzien durch Einsatz unterschiedlicher Imprägnierlösungen

wird. Solange deren Kapazität bezüglich der Aufnahme an sauren Schadgasen nicht überschritten wird, können diese als ideale Senke betrachtet werden.

Um eine Vergleichbarkeit mit anderen Messungen sicherstellen und um auch höhere Konzentrationen an SO_2 über mehrere Tage bestimmen zu können, wurden in allen nachfolgenden Versuchen die Passivsammler mit einer 0,6 molaren Lösung des Typs 5F (Natriumcarbonat/Glycerin) imprägniert.

6.2 Verlauf der SO_2 -Eingangskonzentration über unterschiedlichen Oberflächen

Da bei Außenmessungen die meteorologischen Parameter und die Schadgaskonzentration in gewissen Zeiträumen variieren, sollte ein Passivsammler schnell auf die Änderung der Atmosphäre reagieren. In Abb. 6-2 wurde der zeitabhängige Verlauf der Depositionsgeschwindigkeiten für die untersuchten Oberflächen bei einer SO_2 -Ausgangskonzentration von 25 ppbV und einer relativen Feuchte von 80% in der Messkammer dargestellt. An der Veränderung dieses Messwertes kann man das Aufnahmeverhalten der Absorber beobachten. Da am unteren Limit der Gasdosierung (untere 5%-Grenze des SO_2 -Reglers, 220L/h Grundgasstrom, 1070 ppmV SO_2 -Prüfgas) gearbeitet wurde und damit ein verstärktes Regelsignal der Prozess-Steuerung auftrat, wurde das Messsignal für den Passivsammler nach der Methode SAVITZKY-GOLAY (HANDBUCH 1995) geglättet.

Am Beginn aller Messungen zeigt sich eine erhöhte Depositionsgeschwindigkeit, da das Öffnen der Kammer zu einer Störung der Atmosphäre führt und das Steu-

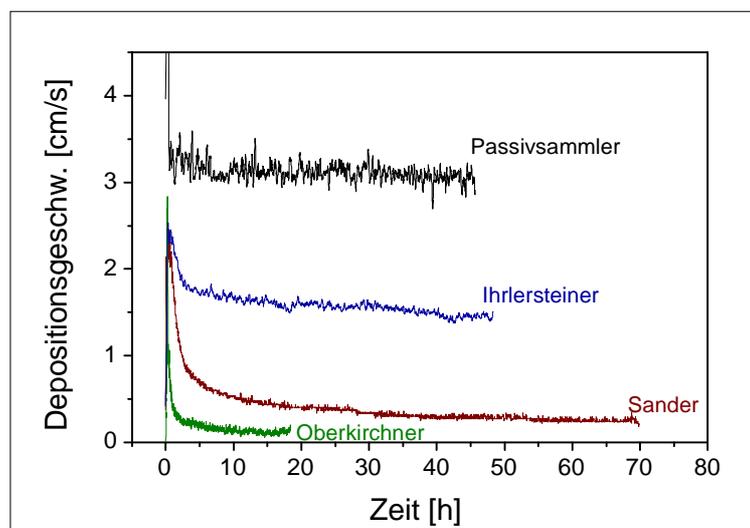


Abb. 6-2: Zeitabhängiger Verlauf der Depositionsgeschwindigkeit über verschiedenen Rezeptoroberflächen, 25 ppbV SO_2 , 80% r.H.

erprogramm erneut eine Ausgangskonzentration von 25 ppbV SO₂ einregelt. Unmittelbar nach dieser kurzen Einstellphase erreicht die Depositionsgeschwindigkeit auf den Passivsammler ihren Endwert, der über die gesamte Messdauer nahezu konstant bleibt. Der Passivsammler zeigt also keine zeitliche Verzögerung der SO₂-Aufnahme aufgrund von Oberflächeneffekten. Die reaktive Oberfläche ist direkt zugänglich. Die Depositionsgeschwindigkeit von SO₂ ist über den gesamten Zeitraum identisch.

Die Depositionsgeschwindigkeiten der Gesteinsproben zeigen hingegen ein davon abweichendes Verhalten. Die Einregelung der Kammeratmosphäre überlagert sich mit der Einstellung des Gleichgewichts über der Gesteinsoberfläche. Die Einstellung dieses Gleichgewichtes wird bestimmt durch die Absättigung der Gesteinsporen mit SO₂ und der Umsetzung des Gases in Grenzphasenreaktionen (u.a. Lösung, Dissoziation). Einregelung und Einstellung des Gleichgewichtes führen zu einem exponentiellen Abfall der Depositionsgeschwindigkeit. Dabei zeigt sich, dass der Obernkirchner Sandstein bereits nach 30 Stunden einen Gleichgewichtswert erreicht hat, demgegenüber benötigen Ihrlersteiner Grünsandstein 40 und Sander Sandstein 60 Stunden. Obernkirchner Sandstein hat eine geringere spezifische Oberfläche. Die Einstellung des SO₂-Gleichgewichtes über diese in kleine Poren verteilte Oberfläche erfolgt schnell. Hingegen benötigt die Absättigung der Oberfläche von Ihrlersteiner und Sander Sandstein eine längere Zeitspanne. Beide besitzen eine größere spezifische Oberfläche mit größeren Poren sowie eine größere Basizität (siehe Tab. 4-4).

Für die Depositionsmessung an den Gesteinen bedeutet dies, dass jeder Probenotyp mindestens über die obengenannten Zeiträume in der Kammer exponiert werden muss, um den v_d -Wert an diesem Gleichgewichtspunkt zu bestimmen. Passivsammler hingegen stellen sich innerhalb kurzer Zeiträume auf veränderte Mess- bzw. Gleichgewichtsbedingungen ein.

6.3 Abhängigkeit der Deposition von der Propellerdrehzahl

Um festzustellen, ob der atmosphärische und der Grenzschicht-Widerstand einen Einfluss auf die Deposition von Schwefeldioxid auf Gesteinsoberflächen haben, wurde die Drehzahl des Propellers in der Messkammer variiert, ohne die Gesteinsprobe auszutauschen. Da die Oberfläche aller Gesteinsproben nicht ausreichend homogen ist, um die daraus resultierende Streuung der Messwerte insbesondere bei dem Sander und dem Obernkirchner Sandstein, zu reduzieren wurde zunächst ein Bezug der Drehzahlen für eine einzelne Probe hergestellt. Es wur-

den für jede individuelle Probe die Depositionsgeschwindigkeit bei mehreren Drehzahlen ohne Austausch der Probe bestimmt. Für jede einzelne Probe wurde dann die prozentuale Abweichung der Depositionsgeschwindigkeit von der Messung bei 2800 Umdrehungen pro Minute für jede Drehzahl bestimmt. Diese Abweichung wurde über alle durchgeführten Messungen mit verschiedenen SO_2 -Konzentrationen und Feuchten gemittelt und die zugehörige Standardabweichung bestimmt.

Obernkirchner und Sander Sandstein zeigen keine Drehzahlabhängigkeit und damit ist der atmosphärische Einfluss gering, allein der chemische Widerstand der Gesteine limitiert die SO_2 -Aufnahme (Abb. 6-3). Das bedeutet, dass der Weg von der unteren Grenze der laminaren Grenzschicht durch die Porenräume bis auf die Oberfläche der Gesteinsprobe sowie der Übergang in den Flüssigkeitsfilm und die Folgereaktionen geschwindigkeitsbestimmend sind. Ihrlersteiner Grünsandstein ist erst oberhalb von 2000 Umdrehungen von der atmosphärischen Turbulenz unabhängig. Unterhalb dieser Drehzahl bestimmt die Stärke der laminaren Grenzschicht teilweise den Depositionsprozess.

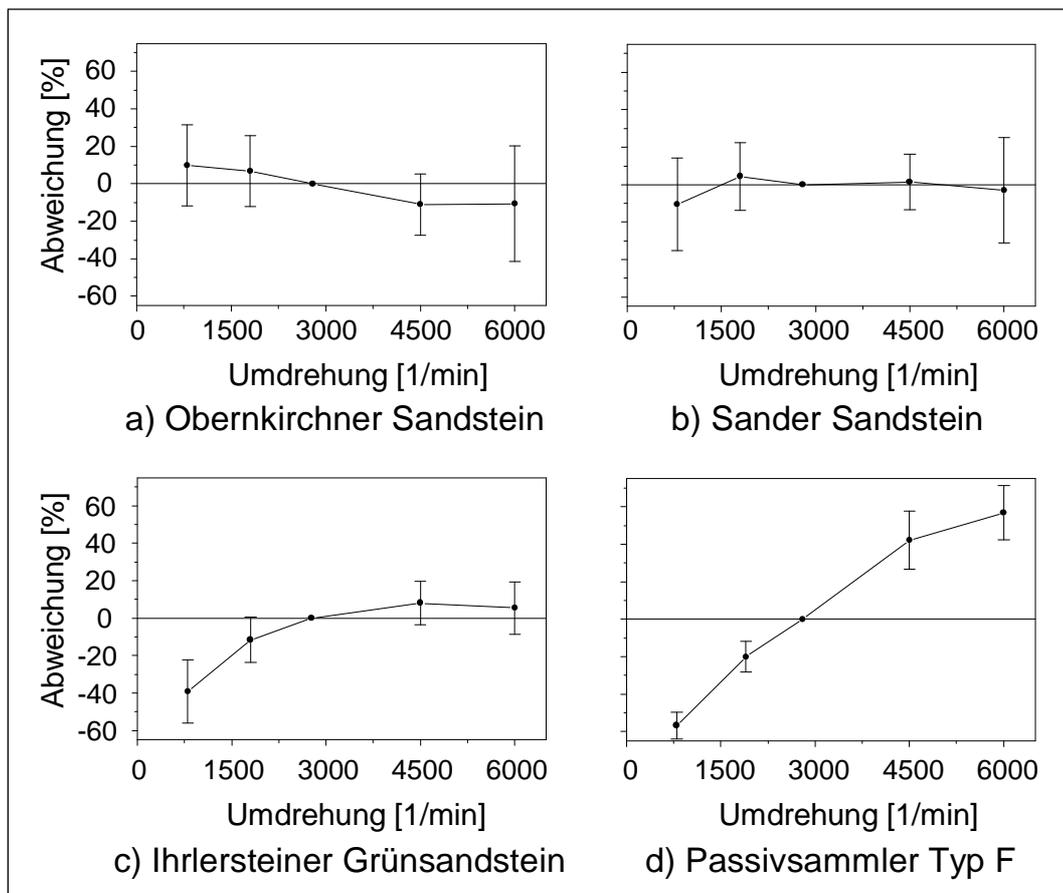


Abb. 6-3: Mittlere prozentuale Abweichung der Depositionsgeschwindigkeit, bezogen auf die Propeller-Drehzahl 2800 U/min innerhalb einer Einzelmessung

Ganz anders verhält es sich bei dem Passivsammler. Dieser zeigt über den gesamten Drehzahlbereich einen Einfluss der Turbulenz über der Oberfläche. Das heißt, der limitierende Faktor für die Schadgas-Aufnahme ist die laminare Grenzschicht, deren Stärke durch höhere Drehzahlen weiter verringert werden kann. Da weder der atmosphärische noch der chemische Widerstand zum Tragen kommt, bietet der Passivsammler also im gesamten Drehzahlbereich eine ideale Senke für Schwefeldioxid.

7 Untersuchungen zur SO₂-Depositionsgeschwindigkeit auf Gesteinsproben und Passivsammlern

Wie es sich aufgrund von Feldmessungen in unserer Arbeitsgruppe andeutete, variiert die trockene Deposition von Schwefeldioxid bei Änderung der Konzentration des Schadgases oder bei Änderung der auf der Oberfläche adsorbierten Menge an Wasser. Um eine Quantifizierung vornehmen zu können, wie groß der jeweilige Beitrag ist, müssen die einzelnen Parameter getrennt untersucht werden.

Wenn Passivsammler in der freien Atmosphäre exponiert werden, unterliegen sie genau wie die Gesteinsproben den dortigen Schwankungen hinsichtlich der Schadgaskonzentration und der relativen Feuchte. Anders als bei den Gesteinsproben, bei denen diese Schwankungen den natürlichen Expositionsbedingungen entsprechen und so auch ein entsprechendes Abbild des Zerfalls wiedergeben, werden die Passivsammler dazu benutzt, um ein dem wahren Wert proportionalen Konzentrationswert wiederzugeben. Wenn sie darüber hinaus als ideale Absorber benutzt werden sollen, muss sichergestellt sein, dass die chemischen Widerstände des Depositionsprozesses, wie zuvor gezeigt, minimal sind und die Depositionsgeschwindigkeit damit größer ist als auf den häufig weniger idealen Gesteinsoberflächen. Deshalb müssen auch diese Abhängigkeiten untersucht werden.

Nachfolgend angeführte Verweise mit römischen Zahlen beziehen sich auf Abschnitte im Anhang.

7.1 Abhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeit von der relativen Feuchte für Gesteinsproben

Da die Menge des auf der Oberfläche befindlichen Wassers von der relativen Luftfeuchte in der darüber befindlichen Atmosphäre abhängt (siehe Kapitel 4.5), wurden vier Untersuchungsserien unterschiedlicher Feuchte für alle drei Referenzgesteine bei zwei verschiedenen Konzentrationen (15 und 60 ppbV SO₂) durchgeführt. Alle in den folgenden Darstellungen angegebenen Werte wurden bei einer Umdrehungszahl des Propellers von 2800 U/min bestimmt, so dass bei den Gesteinsproben der aerodynamische Widerstand gegenüber dem chemischen zu vernachlässigen war. Die wiedergegebenen Messwerte wurden mit der in Kapitel 4.1 beschriebenen Messkammer mit nachgeregelter Schadgaskonzentration aufgenommen. Dadurch können die Depositionsgeschwindigkeiten auch dann verglichen werden, wenn die Oberfläche unterschiedlich reaktiv ist und des-

halb die Konzentration in der Atmosphäre oberhalb der exponierten Fläche beeinflusst wird.

Wie in Kapitel 4.5 dargestellt, nehmen alle drei Gesteinssorten mit steigender relativer Feuchte der Atmosphäre nicht nur mehr Wasser auf, sondern die Gesteinsplättchen nehmen im Vergleich untereinander auch unterschiedliche Mengen an Wasser auf. Ein vergrößerter Wasserfilm ließe vermuten, dass eine größere reaktive Oberfläche zur Verfügung steht und folglich die Deposition von Schwefeldioxid mit zunehmender Feuchte steigen sollte. Das aufgenommene Wasser wird aber in unterschiedlicher Weise abgelagert. Erfolgt die Ablagerung zum Beispiel durch Auffüllung in einer zylindrischen Pore, nimmt zwar die Menge an Wasser zu, aber die reaktive Oberfläche dieser Pore, die passiert werden muss, damit weitere Reaktionen folgen können, bleibt gleich. Entsprechend vergrößert sich zwar das Volumen an Wasser, ohne die wirksame Oberfläche zu vergrößern, wenn die anfängliche, wenige Moleküle dicke, aber die Matrix voll benetzende Wasser-Schicht mit steigender Feuchte an Stärke zunimmt. Eine Zunahme des Wasserfilms und damit der reaktiven Oberfläche kann nur erfolgen, wenn sich anfänglich um Kondensationskeime (Salzkristalle, Kapillarkondensation) bildende Wasserfilme in der Fläche anwachsen und sich bei weiter zunehmender Luftfeuchtigkeit mit anderen Filmen verbinden.

In den folgenden Abbildungen zeigt sich die in Kapitel 5.1 diskutierte hohe Standardabweichung für die Gesteinsproben. Bei allen drei Gesteinssorten streuen die Einzelmesswerte für die geringe Konzentration im Vergleich zu der bei 60ppbV viel stärker, da aber die Abweichungen immer noch in Rahmen des dort angegebenen Fehlers von 20% für die geringen Konzentrationen liegen, werden diese Werte auch in der folgenden Diskussion berücksichtigt.

7.1.1 Ihrlersteiner Grünsandstein

Bei allen durchgeführten Messungen zeigte der Ihrlersteiner Grünsandstein von den drei untersuchten Gesteinssorten die größte Depositionsgeschwindigkeit. Dieses Gestein weist einen hohen Anteil an Calcit (CaCO₃) in seiner Matrix auf, das der Versauerung der Oberfläche entgegenwirkt, die durch Lösung von Schwefeldioxid im Wasserfilm auf der Oberfläche erfolgt. Durch diesen Puffer wird die Kapazität für die SO₂-Aufnahme deutlich erhöht, und damit steigt die Depositionsgeschwindigkeit für das saure Schadgas. Bei der Untersuchung der Feuchte-Serien zeigte der Ihrlersteiner Grünsandstein sowohl bei 15 als auch bei 60 ppbV SO₂ eine deutliche Abhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeit von den relati-

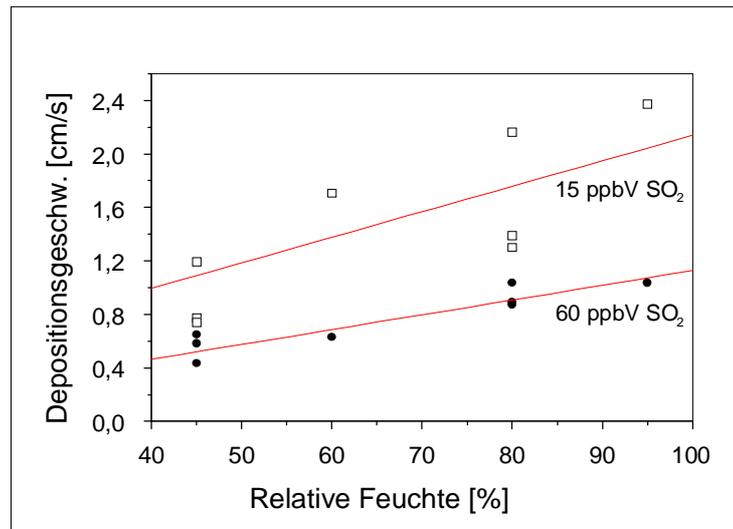


Abb. 7-1: Darstellung der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit auf Ihrlersteiner Grünsandstein in Abhängigkeit von der relativen Feuchte bei verschiedenen SO₂-Konzentrationen

ven Feuchte. Das Verhalten korrespondiert also auch mit der aufgenommenen Menge an Wasser. Es kann mit zunehmender relativer Feuchte mehr SO₂ in dem vergrößerten, durch Calcit gepufferten Wasserfilm gelöst werden und die Folge-reaktionen können besser ablaufen. Damit steigt die Depositionsgeschwindigkeit bei einer Konzentration von 60 ppbV von 0,5 cm/s bei 45% auf 1,1 cm/s bei 95% r.H. (Abb. 7-1, Tab. I). Bei der geringeren SO₂-Konzentration zeigt sich das-selbe Verhalten, die Höhe und der Anstieg der Depositionsgeschwindigkeit sind aber ausgeprägter (von 0,9 auf 2,4 cm/s).

BEHLEN 1996 konnte zeigen, dass zwischen der Feuchte und der Depositions-geschwindigkeit ein exponentieller Zusammenhang besteht. Aber er normierte v_d auf die konstant gehaltene Eingangskonzentration, so dass die reaktivere Ober-fläche bei 95% eine stärkere SO₂-Adsorption zeigt und damit eine unterschied-liche SO₂-abhängige Depositionsgeschwindigkeit berechnet wird. Da in dieser Ar-beit Messungen mit vier unterschiedlichen Feuchten in dem für Außenmessungen relevanten Messbereich durchgeführt wurden, lässt sich keine eindeutige Form der Korrelation zwischen den beiden Größen angeben. Für eine weitere Berech-nung wird ein mit den Messwerten gut übereinstimmender, linearer Zusammen-hang angenommen.

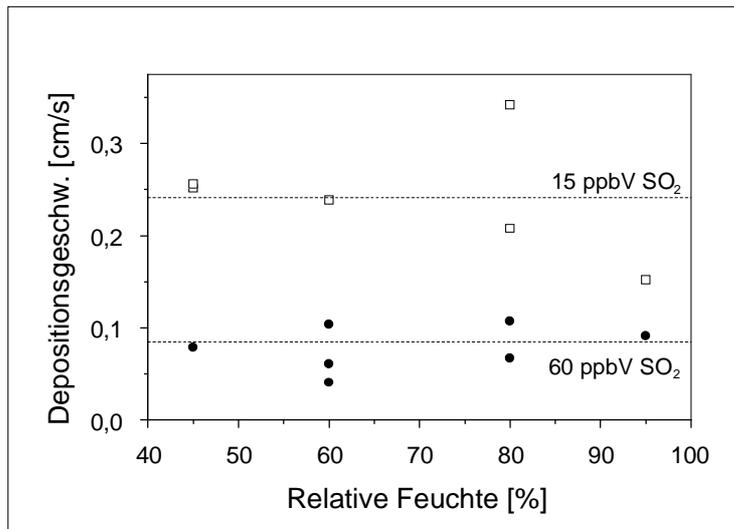


Abb. 7-2: Darstellung der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit auf Obernkirchner Sandstein in Abhängigkeit von der relativen Feuchte bei verschiedenen SO₂-Konzentrationen

7.1.2 Obernkirchner Sandstein

Der Obernkirchner Sandstein ist ein silicatisches Gestein mit sehr kleinen Porengrößen und geringer spezifischer Oberfläche. Er nimmt von den drei Referenzsteinsorten am wenigsten Wasser auf. Der Calcit-Anteil im Gestein ist äußerst gering und damit kann auch keine Pufferung des Oberflächenfilms beim Eintrag von sauren Schadgasen erfolgen. Aufgrund der geringeren Wasseraufnahme und der fast ausschließlich silicatischen Matrix ist die Aufnahme von Schwefeldioxid und damit die Depositionsgeschwindigkeit nach dem Erreichen des Gleichgewichtszustandes sehr gering. Man findet keine sichtbare Abhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeit von der relativen Feuchte für die Konzentrationen 15 und 60 ppbV SO₂ (Abb. 7-2, Tab. II), trotz der sich mit der Feuchtigkeit vergrößernden Wassermenge. Das bedeutet, dass auch beim ausgedehntesten Oberflächenfilm bei 95% r.H. der pH-Wert schnell sinkt und damit die Aufnahme von weiteren SO₂-Molekülen gehemmt ist, da eine zunehmende Versauerung nicht durch Auflösung von Calcit abgepuffert werden kann. Größere Unterschiede in der Depositionsgeschwindigkeit zeigen sich nur zwischen den beiden Konzentrationen. Bei der kleineren Konzentration kann anteilig mehr Schwefeldioxid gelöst (Verhältnis von Δc zu c in Gleichung 4-1 ist größer) und in den Folgereaktionen umgesetzt werden, so dass daraus eine höhere Depositionsgeschwindigkeit resultiert.

Für weitergehende Betrachtungen wurde für beide Konzentrationen der Mittelwert über die gesamte Messreihe gebildet und als gestrichelte Linie in Abb. 7-2 einge-

zeichnet. Mit diesen Mittelwerten wird in den nachfolgenden Kapiteln der chemische Widerstand für alle Feuchten berechnet und diese folglich als feuchte unabhängig betrachtet:

	V_d bei 60 ppbV	V_d bei 15 ppbV
Mittelwert [cm/s]	$0,085 \pm 0,005$	$0,23 \pm 0,05$

7.1.3 Sander Sandstein

Der dritte untersuchte Gesteinstyp gehört zu den tonig-chloritischen Gesteinssorten. Der Sander Sandstein nimmt von den drei Referenzsteinsorten die größte Menge an Wasser auf. Allerdings geht ein Großteil des aufgenommenen Wassers nicht in die Ausbildung eines ausgedehnten Oberflächenfilms, sondern wird an den Tonmineralien des Gesteins abgelagert. Diese nehmen das Wasser beim Quellvorgang auf, dabei vergrößert sich das Volumen der Flüssigkeit ohne entsprechende Vergrößerung der reaktiven Oberfläche (SNETHLAGE 1990). Auch ist der Anteil an Calcit im Gestein geringer als beim Ihrlersteiner Grünsandstein, so dass hier eine geringere Kapazität zur Pufferung einer sauren Lösungsreaktion besteht. Die beim Sander Sandstein vorhandenen Feldspate und Chlorite können zwar auch eine Pufferfunktion übernehmen (STEIGER 2000), aber die Nachbildung dieser Puffersubstanzen ist sehr viel langsamer als bei Calcit und der Bei-

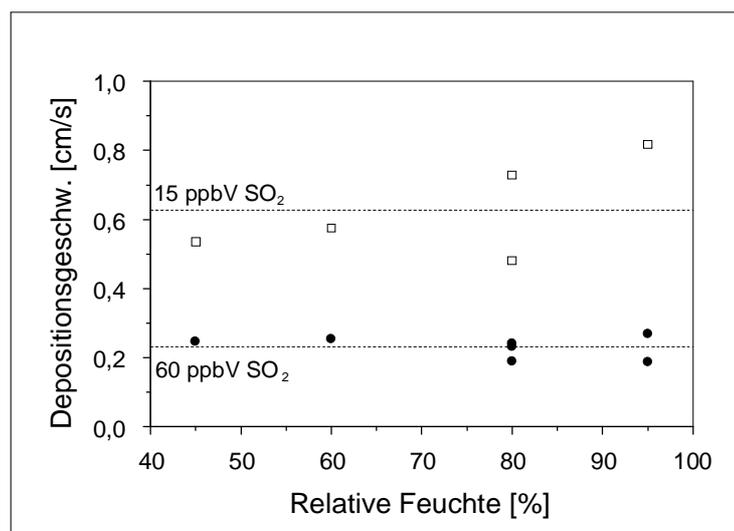


Abb. 7-3: Darstellung der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit auf Sander Sandstein in Abhängigkeit von der relativen Feuchte bei verschiedenen SO₂-Konzentrationen

trag zur Pufferung gering. Der Sander Sandstein liegt in der Schwefeldioxid-Aufnahme zwischen den beiden zuvor betrachteten Gesteinen. Obwohl er mit zunehmender Feuchte sogar einen stärkeren Anstieg der Wasseraufnahme als der Ihrlersteiner Grünsandstein zeigt, so führt das zumindest bei der Konzentration 60 ppbV SO₂ nicht dazu, dass man eine Abhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeit von der relativen Feuchte findet. Für die kleinere Konzentration lässt sich zwar ein Anstieg beobachten, aufgrund der geringen Zahl der Messwerte und der durch die Fehler des Messgerätes bedingten Streuung lässt sich dies aber nicht als signifikant feststellen (Abb. 7-3, Tab. III).

Für weitergehende Betrachtungen wurde für beide Konzentrationen der Mittelwert über die gesamte Messreihe gebildet und als gestrichelte Linien Abb. 7-3 eingezeichnet. Mit diesen Mittelwerten wird in den nachfolgenden Kapiteln der chemische Widerstand für alle Feuchten berechnet:

	v_d bei 60 ppbV	v_d bei 15 ppbV
Mittelwert [cm/s]	0,25 ± 0,02	0,6 ± 0,1

7.2 Abhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeit von der Konzentration für Gesteinsproben

Um eine Abhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeit von der Konzentration zu bestimmen, wurden systematische Untersuchungen in einem für Außenluft typischen Bereich von 8 – 200 ppbV SO₂ jeweils für die relativen Luftfeuchtigkeiten 45, 60, 80 und 95 % durchgeführt.

Bei allen drei untersuchten Gesteinssorten findet sich ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Depositionsgeschwindigkeit und der SO₂-Konzentration in diesem Bereich. Dieser kann gemäß der folgenden empirischen Beziehung im Rahmen der Messfehler beschrieben werden:

$$v_d = A \cdot e^{(-c_A/B)} + C \quad (7-1)$$

c_A = SO₂-Ausgangskonzentration [ppmV]

v_d = Depositionsgeschwindigkeit [cm/s]

A, C = Konstanten [cm/s]

B = Konstante [ppmV]

7.2.1 Ihrlersteiner Grünsandstein

Ihrlersteiner Grünsandstein zeigt aufgrund des hohen Calcit-Anteils unter den drei hier untersuchten Gesteinssorten die größte Empfindlichkeit gegenüber Schwefeldioxid. Für den Bereich großer SO₂-Konzentrationen (über 100 ppbV) findet sich eine gleichbleibende Depositionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der relativen Feuchte zwischen 0,3 und 0,7 cm/s (Abb. 7-4). Diese Werte entsprechen der Konstanten C in Tab. 7-1. Sinkt die Konzentration an Schadgas darunter, beginnt die Depositionsgeschwindigkeit zu steigen. Je nach Feuchte erreicht sie an der unteren Grenze des Untersuchungsbereiches einen Wert zwischen 1,2 und 2,7 cm/s. Eine Zusammenfassung der an Gleichung 7-1 angepassten Kurven in Abb. 7-5 zeigt die Feuchte-Empfindlichkeit des Depositionsprozesses auf diesen Gesteinstyp sehr deutlich. Die Kurven liegen mit zunehmender Feuchte entsprechend höher. Diese Empfindlichkeit ist besonders ausgeprägt bei den kleineren Konzentrationen, die Depositionsgeschwindigkeit unterscheidet sich hier viel deutlicher als bei hohen Konzentrationen, da dort schneller eine SO₂-Absättigung des Wasserfilms erreicht ist.

Tab. 7-1: Konstanten zur Berechnung der konzentrationsabhängigen Depositionsgeschwindigkeit auf Ihrlersteiner Grünsandstein gemäß Gleichung 7-1

<i>Rel. Feuchte</i> [%]	45	60	80	95
<i>Konstante</i>				
A [cm/s]	1,0 ± 0,2	1,6 ± 0,5	2,1 ± 0,2	2,6 ± 0,5
B [ppmV]	0,038 *	0,03 ± 0,03	0,039 ± 0,009	0,03 ± 0,01
C [cm/s]	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,3	0,4 ± 0,1	0,7 ± 0,2

* Wert gesetzt

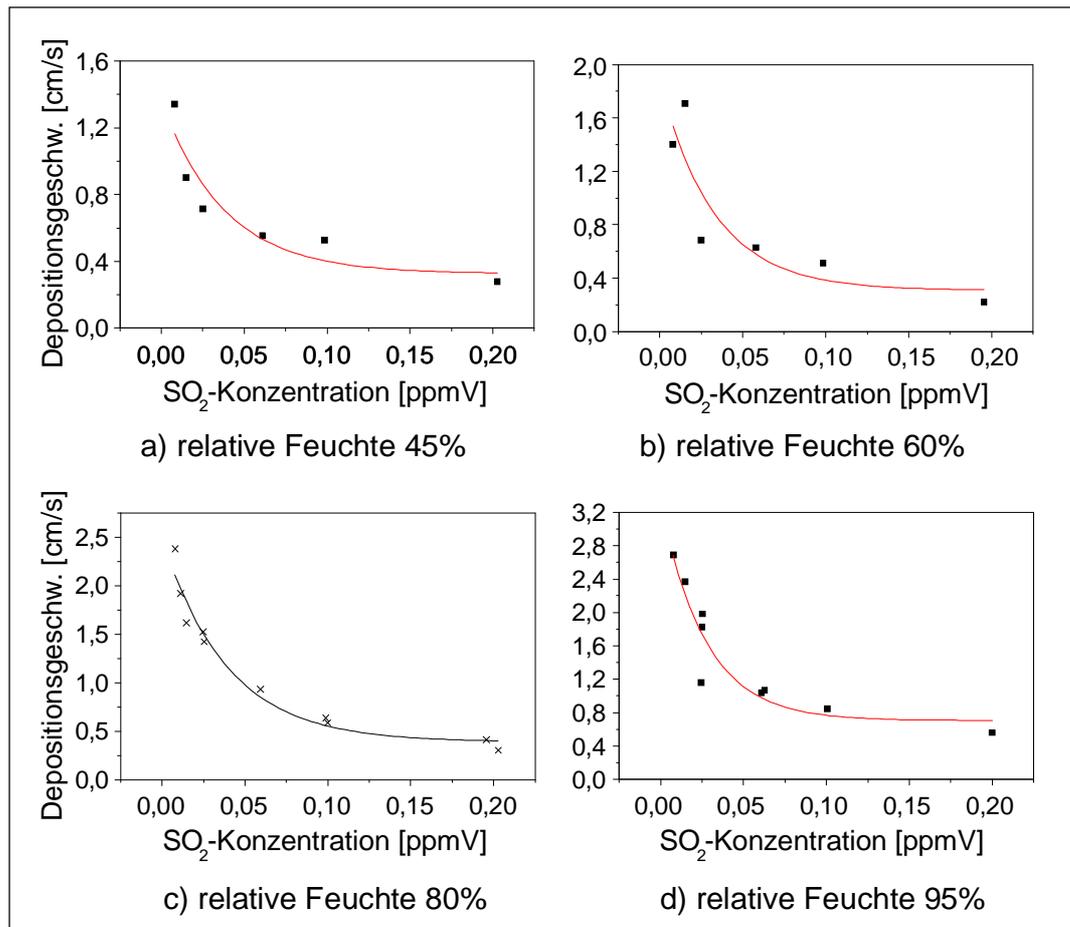


Abb. 7-4: Abhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeit auf Ihrlersteiner Grünsandstein von der SO₂-Ausgangskonzentration bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten

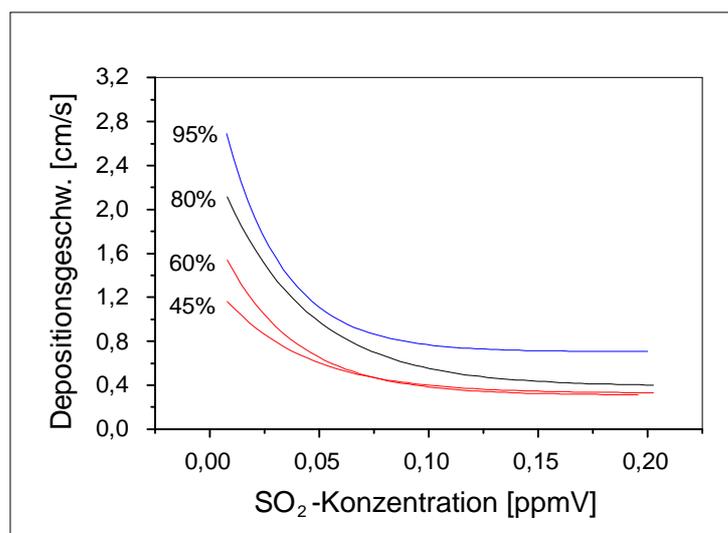


Abb. 7-5: Vergleich der angepassten Kurven der feuchte abhängigen SO₂-Depositionsgeschwindigkeit für Ihrlersteiner Grünsandstein (unter Angabe der relativen Feuchte)

7.2.2 Obernkirchner Sandstein

Für den Obernkirchner Sandstein wurden nur die Einzelwerte der Messung bei 80% r.H. in Abb. 7-6 aufgetragen und alle anderen Kurven in Abb. 7-7 zusammengefasst.

Der Obernkirchner Sandstein weist in seiner Matrix keine größeren Mengen an basischen Komponenten auf, so dass eine Absorption von sauren Schadgasen umgehend zur Absenkung des pH-Wertes auf der Oberfläche führt und die Aufnahme von Schwefeldioxid reduziert wird, wie in Abb. 7-6 dargestellt. Bei hohen SO₂-Konzentrationen ist der Oberflächenfilm abgesättigt und Folgereaktionen begrenzen die Aufnahme des Gases. Sinkt die Konzentration unter einen Wert von 60 ppbV, kann mehr Schwefeldioxid aufgenommen werden und die Depositionsgeschwindigkeit steigt. Alle Kurven beginnen in etwa bei 0,3 cm/s für die niedrigste Konzentration und laufen auf einen Endwert von 0,07 cm/s bei großer Konzentration hinaus. In Tab. 7-2 sind die Konstanten zur Beschreibung des Kurvenverlaufs gemäß Gleichung 7-1 angeführt. Sowohl die in etwa gleich großen Konstanten als auch die Zusammenfassung der Kurven in Abb. 7-7 lassen keine signifikante Feuchtigkeitsabhängigkeit erkennen, die Kurven für die einzelnen Feuchten liegen unsystematisch übereinander (gestrichelte Linien). Deshalb wurde eine zusätzliche Anpassung gemäß Gleichung 7-1 vorgenommen, bei der die Werte aller Feuchten in einer Kurve zusammengefasst sind (durchgezogene Linie). Die Konstanten zur Berechnung dieser Kurve sind als Mittelwert auch in der Tab. 7-2 angegeben.

Tab. 7-2: Konstanten zur Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeit auf Obernkirchner Sandstein gemäß Gleichung 7-1

Rel. Feuchte [%]	45	60	80	95	Mittelwert
<i>Konstante</i>					
A [cm/s]	0,3 ± 0,1	0,41 ± 0,09	0,31 ± 0,07	0,23 ± 0,04	0,29
B [ppmV]	0,02 ± 0,01	0,015 ± 0,005	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,023
C [cm/s]	0,07 ± 0,04	0,09 ± 0,02	0,06 ± 0,03	0,05 ± 0,02	0,069

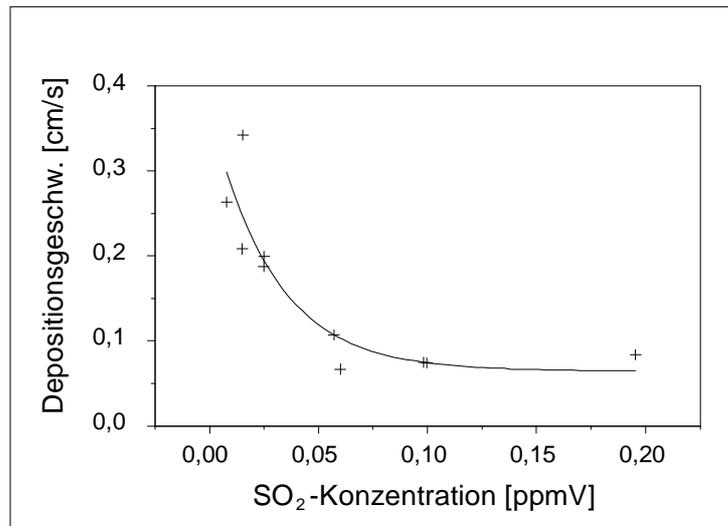


Abb. 7-6: Abhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeit auf Obernkirchner Sandstein von der SO₂-Ausgangs-Konzentration bei 80% r.H.

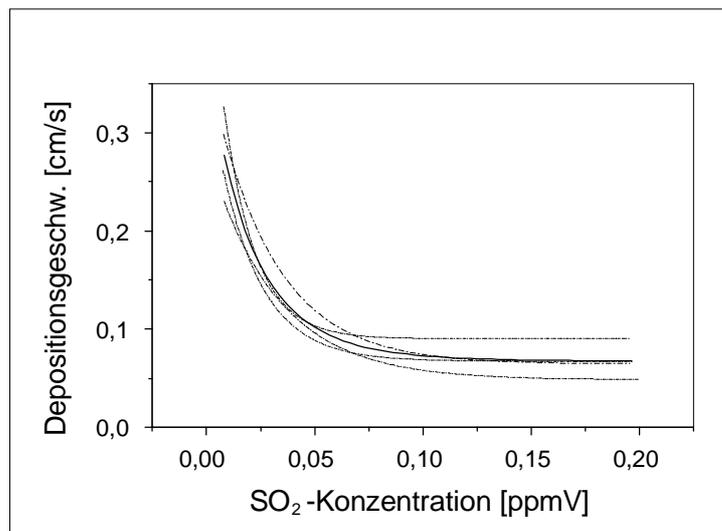


Abb. 7-7: Vergleich der angepassten Kurven der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit für Obernkirchner Sandstein bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten

7.2.3 Sander Sandstein

Auch für den Sander Sandstein wurden nur die Einzelwerte der Messung bei 80% r.H. in Abb. 7-8 aufgetragen und alle anderen Kurven in Abb. 7-9 zusammengefasst.

Der Sander Sandstein liegt bezüglich der Schwefeldioxid-Aufnahme, wie schon zuvor festgestellt, zwischen den beiden anderen Gesteinsorten. Wie auch beim Obernkirchner Sandstein ist die Pufferkapazität des Sander Sandsteins deutlich geringer gegenüber dem Ihrlereiner Grünsandstein. Eine exponentielle Zunahme der Depositionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration ist in Abb. 7-8 wiedergegeben und ist erst unterhalb eines Wertes von 60 ppbV SO₂ zu beobachten. Bei sehr großen Konzentrationen an SO₂ findet man ein v_d -Wert von 0,2 cm/s, der auf eine geringfügige Pufferkapazität hindeutet und der mit Abnahme der Konzentration bis auf 0,7 cm/s ansteigt.

Auch dieser Gesteinstyp zeigt wie der Obernkirchner Sandstein keine feuchte abhängige Depositionsgeschwindigkeit, folglich liegen auch hier die angepassten Kurven der vier Feuchten übereinander (Abb. 7-9). Die Kurve für 95% r.H. steigt bei 8 ppbV stark an. Dieses Verhalten der angepassten Kurve basiert auf einem einzigen Messwert und wird daher im Rahmen der Streuung der Messwerte als nicht signifikant eingestuft. Analog zu dem Vorgehen bei dem Obernkirchner Sandstein wurde auch hier eine einzige, für alle Feuchten angepasste Kurve (durchgezogene Linie in Abb. 7-9) inklusive der Mittelwerte in Tab. 7-3 angegeben.

Tab. 7-3: Konstanten zur Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeit auf Sander Sandstein gemäß Gleichung 7-1

Rel. Feuchte [%]	45	60	80	95	Mittelwert
<i>Konstante</i>					
A [cm/s]	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,4	0,6 ± 0,1	1,6 ± 0,2	0,93
B [ppmV]	0,018 ± 0,004	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,02	0,02*	0,022
C [cm/s]	0,17 ± 0,02	0,2 ± 0,1	0,12 ± 0,08	0,09 ± 0,07	0,14

* Wert gesetzt

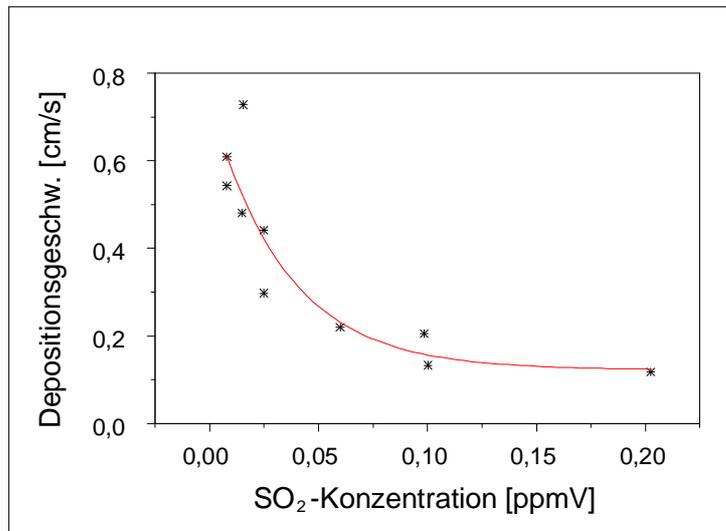


Abb. 7-8: Abhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeit auf Sander Sandstein von der SO₂-Ausgangskonzentration, 80% r.H.

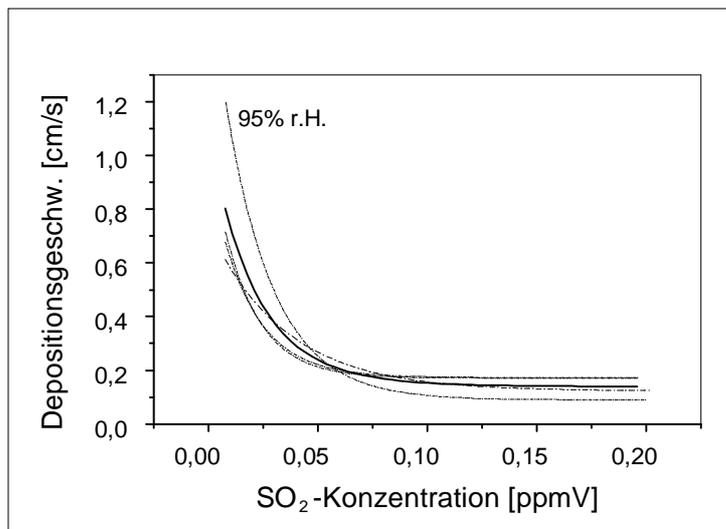


Abb. 7-9: Vergleich der angepassten Kurven der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit für Sander Sandstein bei verschiedenen Feuchten

7.3 Vergleich mit Feldmessungen

Zur Überprüfung der vorangegangenen, auf Laboruntersuchungen beruhenden Feststellungen ist es sinnvoll, diese mit Ergebnissen von Feldmessungen zu vergleichen. BEHLEN 1996 bestimmte die SO₂-Depositionsgeschwindigkeit für die drei Referenzgesteinsarten in verschiedenen Messkampagnen. Obernkirchner und Sander Sandstein lassen sich leichter mit Feldmessungen vergleichen, die Empfindlichkeit dieser Steine gegenüber der atmosphärischen Turbulenz und der

relativen Feuchte ist nicht so stark ausgeprägt wie bei dem Ihrlersteiner Grünsandstein, da deren chemischer Widerstand der limitierende Faktor ist. Bei der überwiegenden Zahl der Messdaten, die von BEHLEN für seine Kampagnen angegeben wurden, schwankt die relative Luftfeuchte um einen Wert von 80%. Bei dem folgenden Vergleich werden die in dieser Arbeit bei einer relativen Feuchte von 80% durchgeführten Kammerexperimente herangezogen.

- Für alle drei Gesteinstypen findet man in beiden Untersuchungen einen exponentiellen Verlauf der Depositionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration. Der Obernkirchner Sandstein zeigt im Feldexperiment unterhalb von 50 ppbV SO₂ und der Sander Sandstein unterhalb von 80 ppbV einen Anstieg der Depositionsgeschwindigkeit. Dieses stimmt mit den Laborexperimenten überein.
- Oberhalb von 80 ppbV findet man bei BEHLEN einen konstanten, von der Schadgaskonzentration unabhängigen Wert für die Depositionsgeschwindigkeit auf Obernkirchner Sandstein von 0,04 cm/s. Die in dieser Arbeit durchgeführten Kammerexperimente liefern ein „Endwert“ von $0,06 \pm 0,03$ cm/s. Für Sander Sandstein findet man bei Feldexperimenten einen Wert von 0,11 cm/s und in der Kammer $0,12 \pm 0,08$ cm/s. Beim Ihrlersteiner Grünsandstein findet sich je nach Feuchte in der Kammer ein „Endwert“ von 0,4 bis 0,7 cm/s und im Feld 0,53 cm/s.
- Die Depositionsgeschwindigkeiten auf Obernkirchner und Sander Sandstein steigen nach BEHLEN bei sehr niedrigen SO₂-Konzentrationen auf 0,3 - 0,6 cm/s bzw. 0,4 - 0,8 cm/s. Diese Werte stimmen gut mit den eigenen Messwerten von 0,3 cm/s für den Obernkirchner Sandstein und 0,9 cm/s für Sander Sandstein überein, die aus der Kurvenanpassung für eine Konzentration von 8 ppbV SO₂ ermittelt wurden.
- Der Ihrlersteiner Grünsandstein zeigt sowohl eine ausgeprägte Feuchteabhängigkeit als auch einen starken Einfluss der Turbulenz über der Oberfläche (Wind bzw. Drehzahl) auf die Depositionsmessung. Im Feldexperiment äußert sich dies durch die starke Streuung der Messwerte, die von BEHLEN ohne Differenzierung nach den genannten Parametern aufgetragen wurden. Deshalb findet er eine große Streuung der Depositionsgeschwindigkeit von 0,3 bis 1,1 cm/s mit einem Mittelwert bei 0,6 cm/s bei sehr kleinen Schwefeldioxid-Konzentrationen. Die in dieser Arbeit gefundenen und in Abb. 7-4 angegebenen Werte liegen alle über den Werten von BEHLEN, da sie bei einer Drehzahl bestimmt wurden, bei welcher der

aerodynamische Widerstand keinen großen Einfluss auf die Deposition mehr hat.

Um einen Vergleich durchführen zu können, sind in Tab. 7-4 Werte einzelner Messungen aufgeführt, die bei einer geringeren Drehzahl und SO₂-Konzentrationen von 8 bzw. 15 ppbV aufgenommen wurden. Bei diesen Experimenten ist also noch ein Anteil des aerodynamischen Widerstandes an dem Depositionsprozess zu berücksichtigen. Die so bestimmten Depositionsgeschwindigkeiten stimmen besser mit den Werten von BEHLEN überein und liegen im Bereich von 0,6 bis 1,3 cm/s. Eine ausführlichere Diskussion des aerodynamischen Widerstandes wird in den nachfolgenden Kapiteln gegeben.

Tab. 7-4: Einzelbestimmungen der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit für den Ihrlersteiner Grünsandstein bei niedriger Propellerdrehzahl (800 U/min) und niedriger SO₂-Konzentration

Messung	SO ₂ -Konz. [ppbV]	Rel. Feuchte [%]	v _d [cm/s]
80ih082	8	80	0,846
80ih083	8	80	1,331
80ih15	15	80	0,629
60ih08	8	60	0,727
45ih15	15	45	0,791

7.4 Abhängigkeit der SO₂-Deposition auf Passivsammler von der relativen Feuchte

Um den Einfluss der Feuchtigkeit auf die Deposition zu prüfen, wurden Untersuchungen durchgeführt, bei denen die relative Feuchte in der Kammeratmosphäre variiert wurde. Die im Folgenden diskutierten Werte wurden alle bei einer Propeller-Umdrehungszahl von 2800 min⁻¹ und einer SO₂-Ausgangskonzentration von 60 ppbV aufgenommen.

In Abb. 7-10 sind die Einzelmesswerte und ein an Gleichung 7-2 angepasster Kurvenverlauf separat für die jeweiligen Passivsammlertypen wiedergegeben.

$$v_d = A \cdot e^{(-x/B)} + C \quad (7-2)$$

x = relative Feuchte [%]

v_d = Depositionsgeschwindigkeit [cm/s]

A, C = Konstanten [cm/s]

B = Konstante [%]

Tab. 7-5: Konstanten zur Berechnung der Abhängigkeit v_d von der relativen Feuchte gemäß Gleichung 7-2

Passivsammler- typ	F (Na ₂ CO ₃ / Glycerin)	G (K ₂ CO ₃ / Glycerin)	H (Na ₂ CO ₃ pur)	I (K ₂ CO ₃ pur)	J (K ₂ CO ₃ / TEA)
A [cm/s]	-2,7 ± 0,3	-1,4 ± 0,3	-2,5 ± 0,1	-1,5 ± 0,2	-2 ± 1
B [%]	22 ± 7	25 ± 15	9 ± 4	11 ± 4	56 ± 54
C [cm/s]	3,2 ± 0,2	3,3 ± 0,2	3,2 ± 0,1	3,3 ± 0,1	4 ± 1

Anhand der Mehrfachmessungen bei 80% r.H. und der in Tab. 7-5 aufgeführten Standardabweichung der Konstanten A und C lässt sich der schon zuvor diskutierte Fehler, der hauptsächlich durch eine ungenaue Drehzahlbestimmung beeinflusst wird, wiederfinden. Alle Passivsammler zeigen einen exponentiell verlaufenden Anstieg in der Depositionsgeschwindigkeit, der sich zu hohen Feuchten hin in einen nahezu waagerechten Verlauf abflacht. Das bedeutet, dass bei fast allen Passivsammlern in einem Bereich der relativen Luftfeuchte, der sehr häufig in Außenmessungen angetroffen wird, die Depositionsgeschwindigkeit von dieser unabhängig ist. Ausgenommen von diesem Verhalten ist der Passivsammler des Typs J. Dieser zeigt über den gesamten Untersuchungsbereich einen Anstieg, ist also immer von der relativen Feuchte abhängig.

Überträgt man alle angepassten Kurven in eine Grafik (Abb. 7-11), so lassen sich die Unterschiede genauer erkennen und die Passivsammler in drei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe besteht aus den Typen H und I, die nur aus den reinen Carbonat-Lösungen hergestellt wurden. Sie zeigen über einen weiten Bereich (40-100% r.H.) keinen Einfluss des Feuchteklimas und weisen eine Depositionsgeschwindigkeit v_d von $3,2 \pm 0,1$ cm/s auf. Typ F und G der zweiten Gruppe zeigen den gleichen v_d -Wert nur bei Feuchten oberhalb von 60 bzw. 70% r.H., darunter fällt der Wert unterschiedlich stark ab. Die dritte Gruppe besteht nur aus dem Triethanolamin haltigem Typ J, der durchgehend von der relativen Feuchte abhängig ist und erst bei 80 - 95% r.H. die gleiche Depositionsgeschwindigkeit wie die anderen Gruppen aufweist. Bei Letzterem ist die für alle Passivsammler gleich durchgeführte Kurvenanpassung gemäß Gleichung 7-2 nur mit mäßiger Korrelation möglich, wie sich an den Standardabweichungen der Konstanten ablesen lässt. Insbesondere die Konstante C, also der Wert, auf den die Kurve zuläuft und die der maximalen Depositionsgeschwindigkeit entspricht, hat mit einer Abweichung von ± 1 die größte Ungenauigkeit aller Konstanten C in Tab. 7-5.

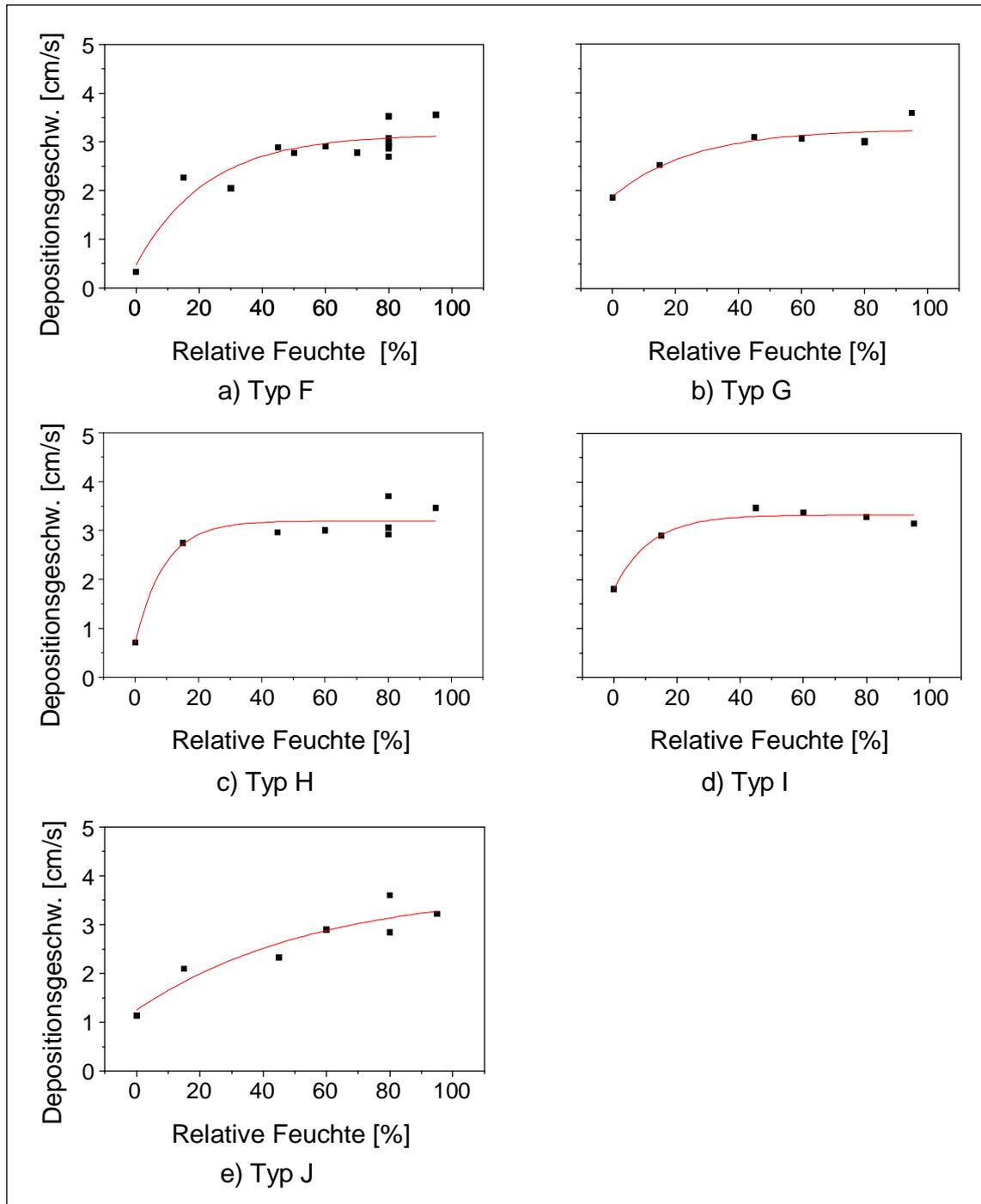


Abb. 7-10: Abhängigkeit der SO₂-Deposition von der relativen Feuchte auf verschiedene Passivsammler-Oberflächen (60 ppbV SO₂, 2800 U/min)

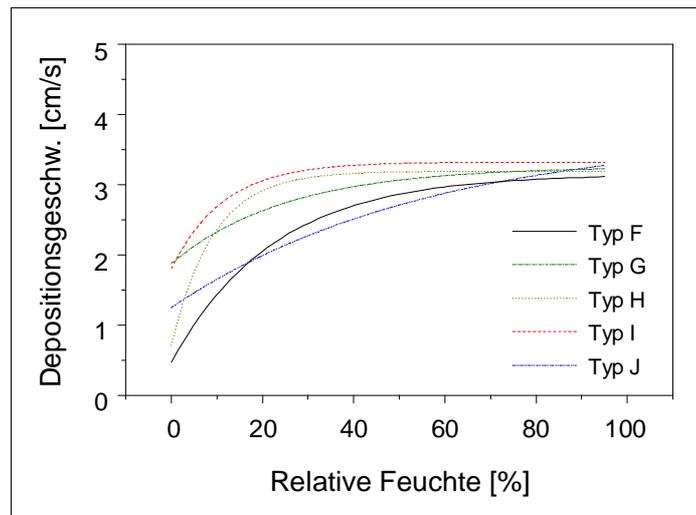


Abb. 7-11: Vergleich der angepassten Kurven der SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten aller Passivsammler bei 60 ppbV SO₂ und 2800 U/min

Es ist offensichtlich, dass die drei letztgenannten Typen über den gesamten Bereich betrachtet sich von den nur-Carbonat-haltigen unterscheiden. Die Typen F, G und J enthalten organische Zusätze (Glycerin bzw. TEA), die eigentlich dazu dienen, einen Feuchtfilm bereit zu stellen. In diesem soll sich SO₂ lösen, unabhängig von der atmosphärischen Feuchte bei Feldmessungen. Bei allen drei Passivsammler-Typen scheint sich dies aber ins Gegenteil zu verkehren, und die organischen Zusätze vermindern die sonst sehr gute Löslichkeit von Schwefeldioxid in wässriger Carbonatlösung.

Für Feldmessungen sind also Passivsammler ohne die genannten organischen Zusätze am besten geeignet, da sie in dem relevanten Luftfeuchtebereich von 50 bis 100% r.H. konstante Eigenschaften aufweisen und Schwankungen der Feuchte keinen Einfluss auf die integrale SO₂-Bestimmung haben. In dieser Arbeit wurden für die weiteren Betrachtungen die Passivsammler des Typs F benutzt. Da vorwiegend Messungen diskutiert werden, die bei 80% r.H. durchgeführt wurden, fallen die Mängel dieses Passivsammlers nicht ins Gewicht.

Die Abb. 7-12 zeigt eine Untersuchung für 15 ppbV SO₂ mit dem Na₂CO₃/Glycerin-Passivsammler. Dieser unterscheidet sich in der Höhe der Depositionsgeschwindigkeit. Das Verhalten des Passivsammlers Typ F gegenüber einer Änderung der Feuchte bei 15 ppbV zeigt im Kurvenverlauf eine geringfügige Variation gegenüber dem Verlauf bei 60 ppbV. Die Adsorption von Schwefeldioxid unterhalb von 70% relativer Feuchte fällt hin zu geringeren Feuchten nicht so stark ab, da pro Zeit- und Flächeneinheit weniger SO₂-Moleküle auf die gleiche Oberfläche treffen als bei einer Konzentration von 60 ppbV. Ein weiterer Unterschied liegt in

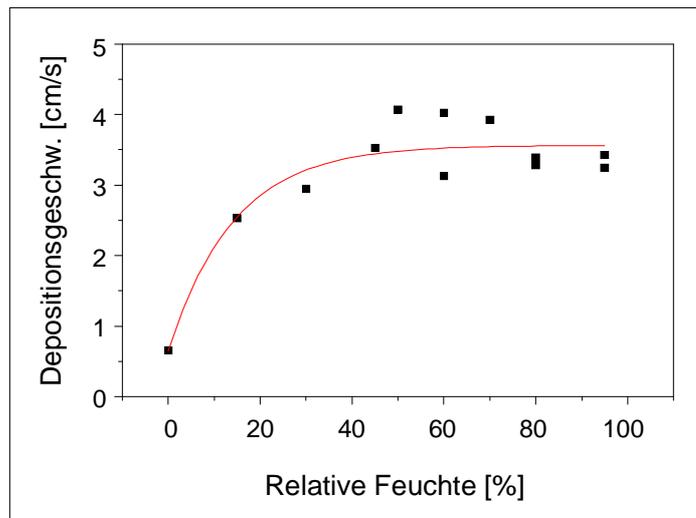


Abb. 7-12: Abhängigkeit der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit von der relativen Feuchte bei einer Konzentration von 15 ppbV SO₂ (Typ F, 2800 U/min)

der schon im vorangegangenen Kapitel diskutierten Konzentrationsabhängigkeit, bei ausreichender Feuchte findet sich eine Depositionsgeschwindigkeit $v_d = 3,6 \text{ cm/s}$ (Abb. 7-12, Konstanten für die Kurvenanpassung gemäß Gleichung 7-2: $A = -2,9 \pm 0,4 \text{ cm/s}$, $B = 14 \pm 5\%$, $C = 3,6 \pm 0,1 \text{ cm/s}$).

7.5 Einstellung des Gleichgewichtes auf den Passivsammlern

Bei Untersuchungen in Kapitel 7.4 zeigte sich, dass die Depositionsgeschwindigkeit unterhalb einer bestimmten relativen Feuchte von dieser abhängig ist. Beobachtet man den zeitlichen Verlauf der SO₂-Aufnahme für verschiedene Feuchtklima, so zeigen sich Unterschiede in der aufgenommenen Menge an Schwefeldioxid zwischen den ohne und den mit Glycerin versetzten Passivsammlern.

In Abb. 7-13 wurden die SO₂-Aufnahme eines Na₂CO₃/Glycerin-beschichteten Passivsammlers gegen die Zeit aufgetragen. Zur besseren Übersicht wurden die Daten entlang der Y-Achse verschoben, da sich sonst die Kurven insbesondere im Anfangsbereich überlagern würden. Stellt sich bei hohen Feuchten unmittelbar nach Versuchsbeginn ein Lösungsgleichgewicht über dem Wasserfilm auf dem Passivsammler ein, so benötigt die Einstellung bei geringeren Feuchten eine längere Zeitspanne. Für eine trockene Oberfläche (r.H. = 0%) findet sich eine sehr ausgeprägte exponentielle Abnahme der SO₂-Aufnahme mit der Zeit. Dieser exponentielle Verlauf flacht sich immer weiter ab, wenn die Luftfeuchtigkeit in der Kammeratmosphäre in weiteren Versuchen auf 45 bzw 60% erhöht wird. Der Passivsammler Typ F erreicht bei 70% relativer Feuchte ideales Verhalten, d.h.

die Aufnahme verläuft unmittelbar waagrecht, nachdem die Kammeratmosphäre wieder auf die Soll-Werte eingeregelt wurde, und damit ist die Menge an aufgenommenem SO₂ über den gesamten Zeitraum konstant. Erst bei einer relativen Feuchte von 70% hat sich also ein ausreichend großer Wasserfilm ausgebildet, in dem Schwefeldioxid in größeren und über einen längeren Zeitraum gleichbleibenden Mengen gelöst werden kann. Ändert man im Verlaufe einer Messung die zur Verfügung stehende Menge an Wasser von 45% auf 80% r.H. für den Passivsammler-Typ F, so stellt sich innerhalb kurzer Zeit das Verhalten eines idealen Absorbers und die für 80% r.H. zu erwartenden Depositionsgeschwindigkeit ein. Weder eine Erhöhung der Menge an Na₂CO₃ auf dem Filter noch eine Verringerung der SO₂-Ausgangskonzentration verändern den oben beschriebenen Signalverlauf.

Man kann davon ausgehen, dass oberhalb von 80% r.H. die Passivsammleroberflächen vollständig mit einem Wasserfilm überzogen sind. Dieser wird mit Reduzierung der relativen Luftfeuchte immer geringer, so dass man einen Wechsel des Mechanismus in der Adsorption beobachten kann. Je nach zur Verfügung stehender Menge an Wasser beobachtet man eine andere Gleichgewichtseinstellung für Passivsammler als die für Gesteinsproben in Kapitel 6.2 beschriebene. Die hier beobachtete geht von einer Physisorption bzw. einer Festphasenreaktion (langsame Einstellung eines Gleichgewichtes, exponentiell abfallend) bei einem wasserfreiem Untergrund in eine Chemisorption in einer Lösung (schnelle Ein-

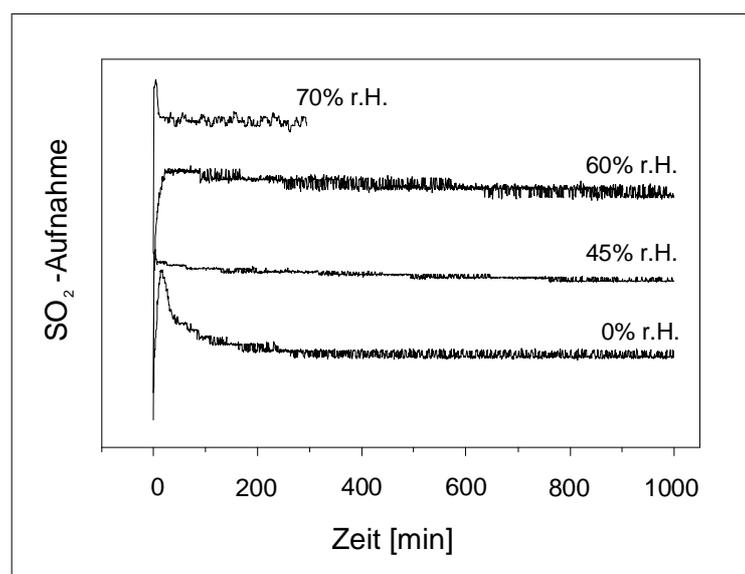


Abb. 7-13: Darstellung des zeitlichen Signal-Verlaufs der SO₂-Aufnahme einer Passivsammler-Oberfläche bei verschiedenen relativen Feuchten (60ppbV SO₂, Typ F, Kurven entlang der Y-Achse verschoben)

stellung, über den Beobachtungszeitraum konstant) über.

Dieses Verhalten zeigt auch der nur mit Na₂CO₃-beschichtete Passivsammler, aber dieser stellt sich schon bei 60% r.H. als idealer Absorber dar. Für die anderen drei Typen Passivsammler (G, I, J), die in dieser Arbeit untersucht wurden, lassen sich entsprechende Beobachtungen machen. Diese bilden aber schon unterhalb einer relativen Feuchte von 45% einen Wasserfilm aus, und die SO₂-Aufnahme zeigt einen waagerechten Signalverlauf, ist also zeitlich konstant.

Das bedeutet für die Untersuchungen mit Passivsammlern:

- Vergleicht man die Na₂CO₃-haltigen Passivsammler, so zeigt sich, wie bereits im vorangegangenen Kapitel festgestellt, dass das Glycerin bei Typ F eine Behinderung der Adsorption von Schwefeldioxid im Oberflächenfilm verursacht. Erst oberhalb von 70% r.H. stellt sich die Passivsammler-Oberfläche als idealer Absorber dar und die Menge an zudosiertem SO₂ bleibt nach kurzer Einregelzeit über einen längeren Zeitraum konstant.
- Probleme ergeben sich für Messungen in der freien Atmosphäre. Ändert sich die Feuchte im Laufe eines Tages (durch Änderung der Temperatur oder der Niederschläge), reagiert der Passivsammler nicht schnell genug auf die Störung des Gleichgewichts, wenn die Luftfeuchte unter 60% r.H. sinkt, und damit ist die aufgenommene Menge an SO₂ bei geringen Luftfeuchten nicht proportional zur Konzentration während der entsprechenden Expositionszeit.

7.6 Abhängigkeit der SO₂-Deposition auf Passivsammlern von der Konzentration

Wie zuvor gezeigt, unterscheiden sich bei einer relativen Feuchte von 80% die Passivsammler bezüglich ihrer SO₂-Aufnahme nicht. Da nur der TEA-beschichtete Passivsammler ein deutlich anderes Verhalten zeigt, wurden die auch in Feldmessungen verwendeten Na₂CO₃/Glycerin- und K₂CO₃/Glycerin-beschichteten Passivsammler (Typ F bzw. G) bei Untersuchungen in der zuvor beschriebenen Messkammer bei 2800 Umdrehungen pro Minute und unter Variation der SO₂-Konzentration eingesetzt.

In Abb. 7-14 und Abb. 7-15 sind jeweils die Einzelmessungen für die beiden Passivsammler aufgetragen und eine Anpassungskurve durch die Datenpunkte gelegt. Bis unterhalb von 50 ppbV ergibt sich für alle größeren Konzentrationen eine Depositionsgeschwindigkeit von $3,05 \pm 0,06$ cm/s für den Passivsammler-Typ F sowie $3,2 \pm 0,1$ cm/s für den Typ G. Berücksichtigt man die Standardabweichung

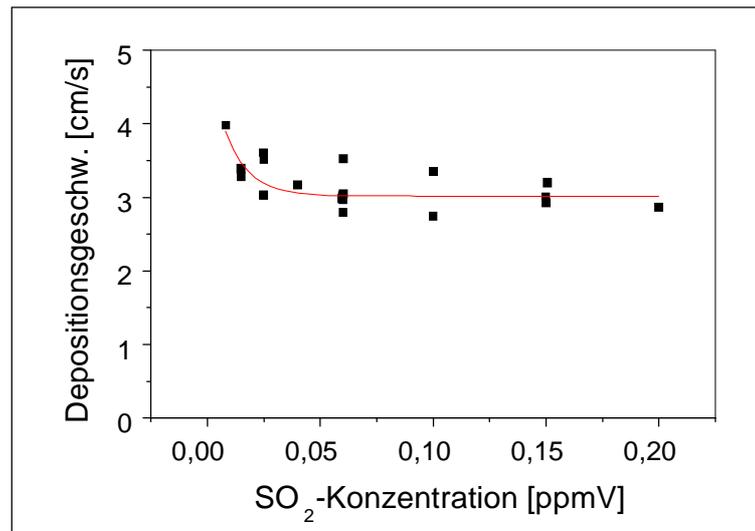


Abb. 7-14: Abhängigkeit der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit von der Schwefeldioxid-Konzentration auf einem Na₂CO₃/Glycerin-imprägnierten Passivsammler (Typ F, 80% r.H., 2800 U/min)

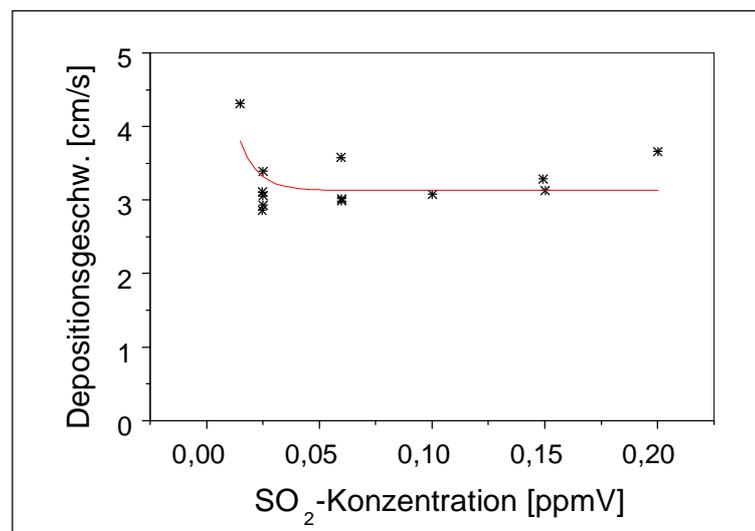


Abb. 7-15: Abhängigkeit der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit von Schwefeldioxid-Konzentration auf einem K₂CO₃/Glycerin-imprägnierten Passivsammler (Typ G, 80% r.H., 2800 U/min)

der Anpassungsfunktion, so unterscheiden sich die beiden Passivsammler nicht. Unterhalb von 50 ppbV SO₂ steigt die Depositionsgeschwindigkeit mit Verringerung der Konzentration auf einen Wert von 4 cm/s an.

Der Anstieg der Depositionsgeschwindigkeit bei geringeren Konzentrationen verleitet zu der Annahme, dass die Passivsammler keine idealen Absorber sind, da in diesem Bereich scheinbar zusätzliches Schwefeldioxid aufgenommen wird. Bei dieser Betrachtung sind zwei Aspekte zu berücksichtigen.

Zuerst soll die Berechnung der Depositionsgeschwindigkeit erläutert werden. Diese wird aus der Menge des auf dem Passivsammler absorbierten Schwefeldioxids dividiert durch die SO₂-Konzentration errechnet. Man kann in Abb. 7-14 und Abb. 7-15 einen nicht-linearen Verlauf der Depositionsgeschwindigkeit feststellen, betrachtet man hingegen die Deposition, also den Stofffluss auf die Passivsammler-Oberfläche, so zeigt sich über den gesamten Untersuchungsbereich ein lineares Verhalten (Abb. 7-16), wie es nach dem FICKschen Gesetz von einem idealen Gas erwartet wird. Es wird also pro Zeiteinheit und pro Fläche ein der Konzentration proportionaler Anteil aufgenommen. Folglich müsste die Depositionsgeschwindigkeit über den gesamten Bereich konstant sein. Da bei diesen Untersuchungen der Stofffluss bei einer Extrapolation unter Berücksichtigung aller Messwerte auf die Konzentration 0 ppbV nicht gleich Null ist, ergibt sich somit in der Korrelationsbeziehung ($y = ax + b$) ein Summand b . Dieser Summand führt bei der Berechnung der Depositionsgeschwindigkeit dazu, dass die Division durch eine kleine Konzentration zu einer höheren Depositionsgeschwindigkeit führt. Je größer die Konzentration wird, desto weniger fällt der Summand b bei der Berechnung ins Gewicht und man erhält einen waagerechten Verlauf in Abb. 7-14 und Abb. 7-15. Dieser Summand b ergibt sich allein aus der mathematischen Diskussion der Messwerte und macht chemisch bzw. physikalisch keinen Sinn. Nur mit idealen oder durch Extrapolation auf Null idealisierten Messwerten ist $b = 0$, mit realen Messwerten ist $b \neq 0$.

Anders ist der Verlauf der Deposition bei den Gesteinsoberflächen. Hier ist der Stofffluss von der Konzentration des Schadgases im rechten Bereich der Grafik nahezu unabhängig. Die Deposition für den Ihrlersteiner Grünsandstein in Abb. 7-16 flacht zu höheren Konzentrationen hin schnell ab, ist dort also immer weniger diffusionskontrolliert, da die langsamen chemischen Reaktionen auf der Oberfläche die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten verhindern.

Als zweiter Aspekt muss auch die in Kapitel 5.1 diskutierte Unsicherheit der Signale des SO₂-Messgerätes in die Betrachtung einbezogen werden. Dadurch wird der Fehler in der Berechnung der Depositionsgeschwindigkeit für die kleinen Konzentrationen so groß, dass eine Verdoppelung bei einer Abweichung nach unten und eine Halbierung bei einer Abweichung zu größeren Werten möglich ist. Für die Abb. 7-14 und Abb. 7-15 bedeutet das, dass auch ein durchgehend waagerechter Verlauf möglich ist, sich also keine sichere Abhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeit von der Konzentration finden lässt.

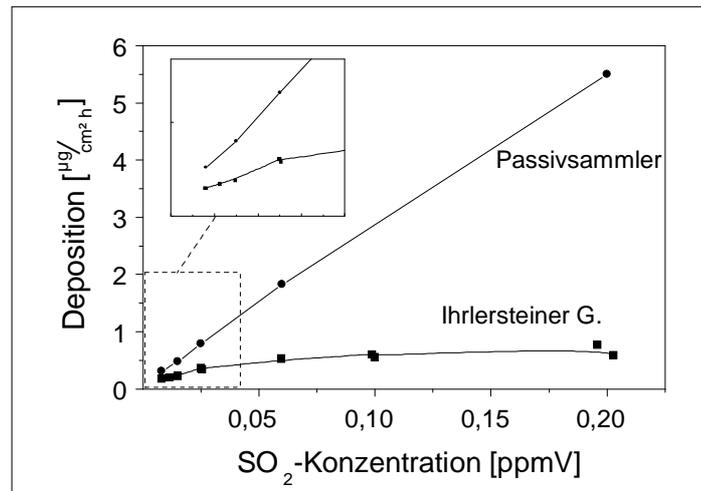


Abb. 7-16: Deposition von Schwefeldioxid auf Passivsammler- und Gesteinsoberfläche

Aufgrund der unsicheren Messwerte, die dieser Diskussion zugrunde liegen, lässt sich abschließend nicht feststellen, wie die Depositionsgeschwindigkeit im Bereich der geringsten Konzentration verläuft. Im Folgenden wird mit den aus den Experimenten erhaltenen und bisher dargestellten Messwerten gerechnet, da diese Ungenauigkeit nur bei den geringsten Konzentrationen ins Gewicht fällt, und selbst dort ergeben sich mit den nachfolgend diskutierten Widerständen der Gesteine nur geringe Fehler.

8 Die Widerstände des Depositionsprozesses

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass sich die Passivsammler nahezu ideal verhalten, also deren Aufnahme von Schwefeldioxid allein durch die Dicke der laminaren Grenzschicht und nicht durch einen chemischen Einfluss bestimmt wird. Im Bereich oberhalb 70% r.H. führt beim Passivsammler Typ F eine Steigerung der Konzentration zu keiner Erhöhung der Depositionsgeschwindigkeit. Einzig eine Steigerung der Propeller-Drehzahl führt zu einem höheren v_d -Wert, d.h. die laminare Grenzschicht wird reduziert und die Diffusion durch diese Schicht wirkt limitierend. Der Passivsammler ist also gut geeignet, die Widerstände in der Atmosphäre unmittelbar oberhalb einer reaktiven Oberfläche zu charakterisieren.

Im Folgenden soll für die Kammerversuche eine Abschätzung der chemischen Widerstände für die untersuchten Referenzgesteine gegeben werden. Dazu wurde der Gesamtwiderstand (R_{Stein}) als Kehrwert der in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten, angepassten Kurvenverläufe berechnet. Durch Subtraktion des aerodynamischen, durch Passivsammler des Typ F (R_b , da $R_a = 0$) bestimmten Widerstandes vom Gesamtwiderstand der Gesteinsproben erhält man den chemischen Widerstandes der Gesteinsoberfläche (R_c):

$$R_c = R_{\text{Stein}} - R_b \quad (8-1)$$

Bedingungen für diese Darstellung sind:

- Die Gesteine nehmen bei höherer Drehzahl nicht mehr SO_2 auf. Diese Bedingung ist für alle drei Gesteine bei einer Umdrehungszahl von 2800 U/min sehr gut erfüllt.
- Der chemische Widerstand für den Passivsammler Typ F ist gleich 0. Erfüllt ist diese Bedingung für den Messpunkt 80% relative Feuchte. Dort unterscheiden sich die untersuchten Passivsammler nicht mehr signifikant.

In den nachfolgenden Ausführungen wird der Begriff aerodynamischer Widerstand so benutzt, wie dies in Kapitel 2.3 erläutert wurde, also als Summe von atmosphärischem Widerstand und Grenzschicht-Widerstand. Dies ist notwendig, da insbesondere bei Feldmessungen, anders als bei der in dieser Arbeit eingesetzten Apparatur, die bisher benutzte Differenzierung nicht durchzuführen ist, weil beide Widerstände in das Messergebnis einfließen.

8.1 Der chemische Widerstand der Gesteinsproben in Abhängigkeit von der SO_2 -Konzentration

Die berechneten Widerstände sind in Abb. 8-1 in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. In allen vier Grafiken entspricht die dunkelste Fläche dem von der Konzentration unabhängigen Grenzschrift-Widerstand, der durch den Passivsammler bestimmt wurde. Die Grafiken a - c zeigen eine jeweils für die Gesteine separate Darstellung. Diese sind dann in Grafik d zusammengefasst, damit ein Vergleich der Gesteine untereinander möglich wird.

Sinkt die Konzentration an die untere Grenze des Untersuchungsbereichs von 8 ppbV SO_2 , um so geringer wird der Gesamt-Widerstand des Ihrlersteiner Grünsandsteins (Abb. 8-1a) hinsichtlich der Schadgas-Aufnahme. Außerdem gewinnt der über den gesamten Untersuchungsbereich nahezu konstante aerodynamische

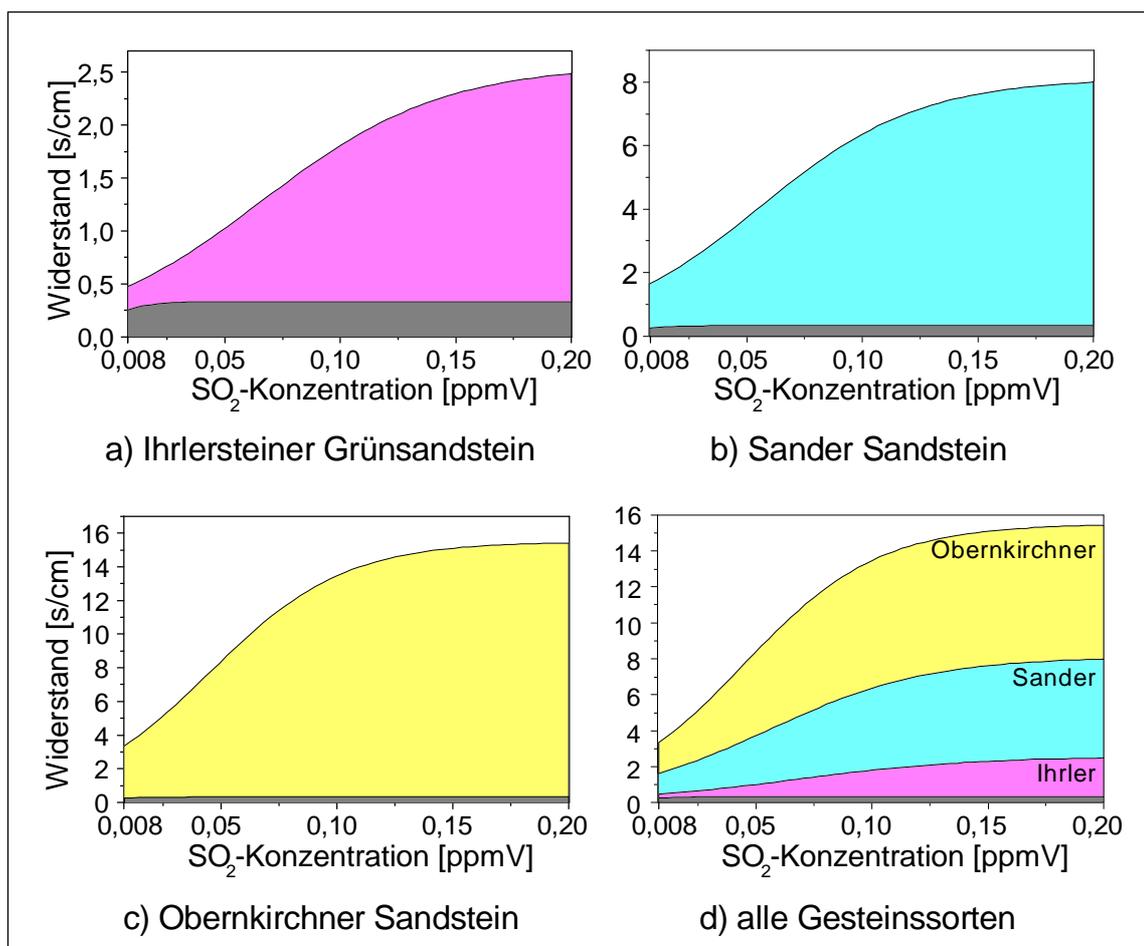


Abb. 8-1: Beiträge zum Gesamtwiderstand der Gesteinsproben in Abhängigkeit von der SO_2 -Konzentration im Bereich von 0,008 – 0,2 ppmV (80% r.H., 2800 U/min, dunkle Fläche = Grenzschrift-Widerstand, hellere Fläche = chemischer Widerstand)

sche Widerstand (hier $R_b = 0,31 \text{ cm/s}$, Tab. IV) an Gewicht für den Depositionsprozess. Für den Ihlersteiner Grünsandstein bedeutet es, dass bei geringsten Konzentrationen eine durch hohe Windgeschwindigkeiten begünstigte, proportional zur Konzentration hohe Aufnahme an Schwefeldioxid möglich wird, da der chemische und der aerodynamische Widerstand bei 8 ppbV SO_2 vom Betrag in etwa gleich und gering sind (Tab. IV). Je größer die Konzentration an Schwefeldioxid wird, desto mehr dominiert der aerodynamische über den chemischen Widerstand. Bei den anderen Gesteinssorten (Abb. 8-1b und c) bleibt trotz Verringerung der Schadgaskonzentration der für die jeweiligen Gesteine spezifische chemische Widerstand so groß, dass dies der für die Schwefeldioxid-Deposition limitierende Faktor ist. Der Antransport des Schadgases durch die laminare Grenzschicht ist also schnell genug, die Aufnahme wird nur durch die Eigenheiten der Gesteinsoberfläche begrenzt.

Da für den Ihlersteiner Grünsandstein bei geringen Konzentrationen an SO_2 der Anteil des chemischen Widerstandes am Gesamtwiderstand deutlich und der für den Sander Sandstein etwas geringer wird, verstärkt sich der Einfluss des aerodynamischen Widerstandes. Bei Messungen mit den kleinen Konzentrationen und der hier schwerpunktmäßig eingesetzten Drehzahl von 2800 Umdrehungen pro Minute haftet also noch ein geringer Anteil des atmosphärischen Widerstandes an der Depositionsgeschwindigkeit.

8.2 Darstellung der Verteilung des Widerstandes in Abhängigkeit von der Feuchte

Analog zu der Darstellung der Abhängigkeit des chemischen Widerstandes von der SO_2 -Konzentration lässt sich die gleiche Betrachtung für die Feuchte-Abhängigkeit durchführen. In Abb. 8-2 ist die Abhängigkeit für alle drei Gesteinssorten bei einer Schwefeldioxid-Konzentration von 60 ppbV dargestellt. In der Abb. 8-2d werden die drei Gesteinssorten miteinander verglichen. Auch hier wurde der Grenzflächen-Widerstand in der dunkelsten Farbe aufgetragen.

Wie schon zuvor bei der Konzentrations-abhängigen Betrachtung setzt der Obernkirchner Sandstein der SO_2 -Deposition einen hohen Widerstand entgegen. Der aerodynamische Widerstand (hier $R_b = 0,32 \text{ s/cm}$, Tab. V) ist zu vernachlässigen und nur der chemische Widerstand ($R_c = 11,5 \text{ s/cm}$) bestimmt die Deposition. Dieser zeigt sich von der relative Feuchte und damit von der auf dem Stein vorhandenen Menge an Wasser unabhängig. Für den Sander Sandstein findet sich wie für den Obernkirchner Sandstein keine Änderung des der Deposition

entgegengerichteten Widerstandes mit einer Veränderung der relativen Feuchte. Der chemische Widerstand ist auch mit 4 s/cm um den Faktor 10 größer als der aerodynamische und damit noch der deutlich limitierende Teilwiderstand.

Dagegen verhält sich der Ihrlersteiner Grünsandstein anders. Steigt die relative Feuchte an, so sinkt der chemische Widerstand für den Ihrlersteiner Grünsandstein deutlich von $R_c = 1,6$ auf 0,6 s/cm. Bei 95% relativer Luftfeuchte wird die Deposition nur noch zu zwei Dritteln vom chemischen Widerstand und schon zu einem Drittel von der laminaren Grenzschicht bestimmt. Das bedeutet, dass der Grenzschicht-Widerstand bereits einen erheblichen Beitrag zum Gesamtwiderstand leistet.

In Abb. 8-3 sowie Tab. VI sind die Ergebnisse der entsprechenden Untersuchung bei 15 ppbV dargestellt. Bleibt der aerodynamische, durch die Passivsammler bestimmte Widerstand unter Berücksichtigung des allgemeinen Messfehlers in etwa

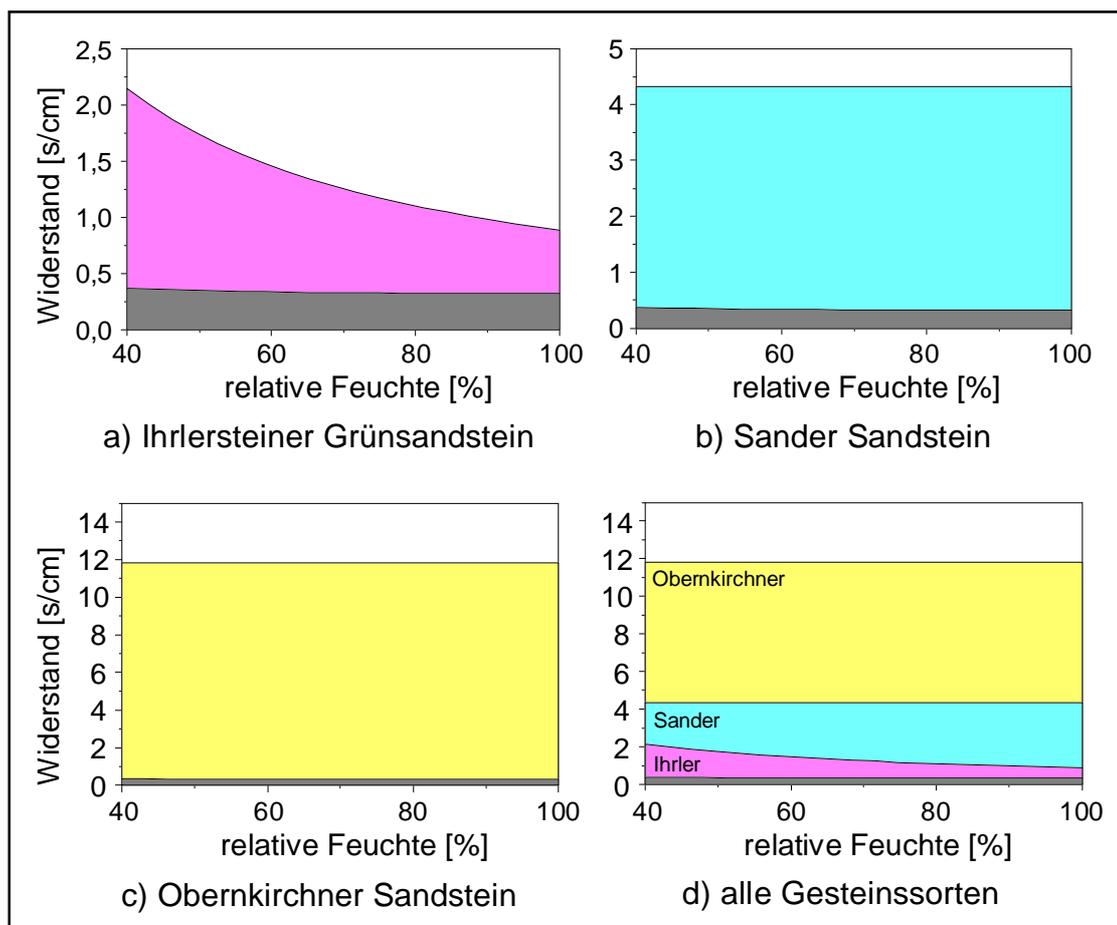


Abb. 8-2: Beiträge zum Gesamtwiderstand der Gesteinsproben in Abhängigkeit von der relativen Feuchte (60 ppbV SO_2 , 2800 U/min, dunkle Fläche = Grenzschicht-Widerstand, hellere Fläche = chemischer Widerstand)

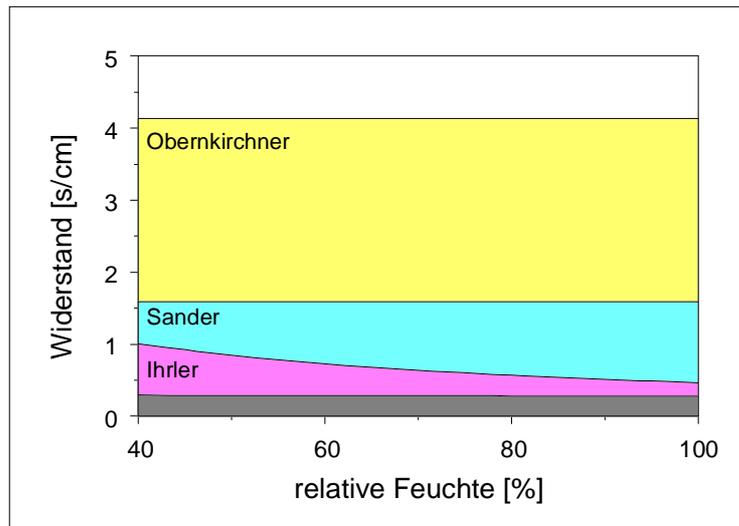


Abb. 8-3: Beiträge zum Gesamtwiderstand der Gesteinsproben in Abhängigkeit von der relativen Feuchte (15 ppbV SO₂, 2800 U/min, dunkle Fläche = Grenzschrift-Widerstand, hellere Fläche = chemischer Widerstand)

gleich, so lässt sich für den Ihrlersteiner Grünsandstein eine Verringerung des chemischen Widerstandes um den Faktor 2,6 bei Absenkung der Konzentration von 60 auf 15 ppbV SO₂ beobachten. Dieser wird bei hohen Feuchten also kleiner als der aerodynamische Widerstand. Das heißt, dass die Deposition auf Ihrlersteiner Grünsandstein immer empfindlicher gegenüber Windeinflüssen wird. Hingegen unterscheidet sich der Obernkirchner Sandstein bei dieser geringen Konzentration in seinem chemischen Widerstand noch deutlich von allen anderen Gesteinstypen und auch vom aerodynamischen Widerstand, so dass hier nur eine leicht erhöhte, von der Feuchte unabhängigen Deposition von Schwefeldioxid beobachtet werden kann. Der Sander Sandstein zeigt auch hier einen chemischen Widerstand, dessen Größe zwischen dem der beiden zuvor diskutierten Gesteinen liegt. Dieser hat aber soweit abgenommen, dass bei niedrigsten Konzentrationen, wie sie heute in Außenluft anzutreffen sind, der Einfluss der atmosphärischen Turbulenz auf die Deposition von Schwefeldioxid auch zu berücksichtigen ist.

9 Untersuchungen im Windkanal

Die Depositionsgeschwindigkeit für Schadgase auf Oberflächen ist neben den in den vorangegangenen Kapiteln gezeigten Parametern Luftfeuchte und Konzentration auch von der Windgeschwindigkeit abhängig. Da die durchgeführten Kammer-Experimente bezüglich der Turbulenzen in der Atmosphäre schlecht auf natürliche Bedingungen zu übertragen sind, wurden Versuche mit Passivsammlern in einem Windkanal durchgeführt. Dadurch lässt sich zumindest näherungsweise eine Verbindung der Aussagen der Kammer-Experimente zu denen der Expositionsmessungen im Feld herstellen.

Alle nachfolgend beschriebenen Untersuchungen wurden bei den zuvor festgestellten, idealen Bedingungen für Passivsammler-Messungen, relative Feuchte von 80% und einer SO_2 -Konzentration von 60 ppbV, durchgeführt. Es wurde der Passivsammler des Typs F benutzt, da dieser bei den angegebenen Bedingungen sehr gute Depositionsmessungen zulässt. Die Auswertung aller Messungen erfolgte über Elution der Passivsammler und anschließende Bestimmung der Sulfat-Menge im Eluat mittels Ionenchromatographie. Eine Auswertung über Gasbilanzierung konnte nicht durchgeführt werden, da der Windkanal eine zu hohe Leckrate aufweist, welche die Bilanzierung bei geringeren SO_2 -Konzentrationen zu stark verfälscht (NOWATZKY 1998).

9.1 *Abhängigkeit der Deposition von der Expositionsdauer*

Zur Überprüfung der langfristigen Aufnahme von SO_2 durch Passivsammler wurden im Windkanal bei einer Windgeschwindigkeit von 3 m/s Messungen durchgeführt (Abb. 9-1). Nach einer Expositionsdauer von 139 Stunden lässt sich keine signifikante Abnahme der Depositionsgeschwindigkeit feststellen. Da die Passivsammler-Oberflächen als ideale Senke betrachtet werden und auch ausreichende Mengen an Natriumcarbonat auf die Filteroberfläche aufgebracht wurden, lässt sich also feststellen, dass die Aufnahme von SO_2 durch die verwendeten Passivsammler langfristig konstant ist.

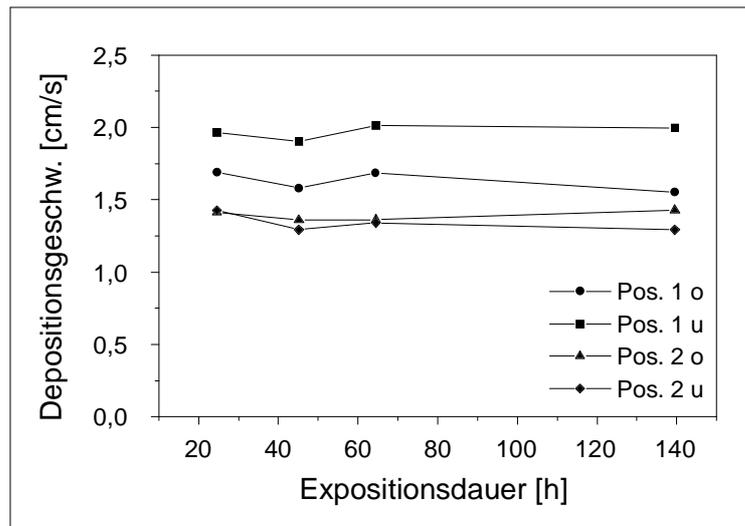


Abb. 9-1: Veränderung der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Expositionsdauer bei einer Windgeschwindigkeit von 3 m/s

Da die gleichen Filterhalter wie bei den Kammer-Versuchen eingesetzt werden sollten, mussten diese versetzt auf dem Probenhalter, wie in Abb. 4.3 dargestellt, angeordnet werden. Wie in Abb. 9-1 zu sehen ist, nehmen die Passivsammler auf den verschiedenen Probenplätzen nicht die gleiche Menge an Schwefeldioxid auf, die Proben, die in Bezug zur Windströmung auf den vorderen Plätzen („1 o“ und „1 u“) exponiert werden, nehmen deutlich mehr auf als die Proben am hinteren Ende des Probenhalters. Also variiert die Depositionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Probenort.

Da zumindest zwei Proben in Bezug auf die Strömungsrichtung hintereinander angeordnet waren, lag die Vermutung nahe, dass sich ein Konzentrationsgradient durch Absorption auf den vorderen Passivsammlern ausgebildet hatte. Zur Überprüfung wurden die Probenplätze 1 o und 1 u mit dem leeren Filterhalter verschlossen, so dass dort kein Schwefeldioxid deponiert werden konnte. Nur auf den hinteren Probenplätzen wurden Passivsammler exponiert (Abb. 9-2, Proben „Hinten-2 o“ bzw. „-2 u“). Unter Berücksichtigung eines Fehlers von 8% lässt sich durch diesen Aufbau keine Steigerung der Depositionsgeschwindigkeit für die hinteren Proben feststellen. Bei voller Belegung des Probenhalters mit vier Proben ist also die Durchmischung der Luftschichten über diesen so gut, dass in den Volumenelementen über allen vier Probenplätzen die gleiche Schadgaskonzentration herrscht und sich kein Konzentrationsgradient ausgebildet hat.

Eine weitere Fehlerquelle für die ungleiche Depositionsgeschwindigkeit wurde in der aerodynamischen Form des Probenhalters angenommen. Dessen Stirnflächen war zunächst stumpf in die Luftströmung gerichtet, so dass zusätzliche Wirbel entstehen können, welche die laminare Grenzschicht über dem Probenhalter an den vorderen Expositionsplätzen weiter reduzieren und damit die Depositionsgeschwindigkeit erhöhen. Dazu wurde der Probenhalter an der in Windrichtung vorne liegenden Kante angefast, um eine günstigere aerodynamische Form anzunehmen. Die damit gleichzeitig exponierten vier Proben „Fase-1 o“ bis „-2 u“ (Abb. 9-2) zeigen die gleiche Verteilung der Depositionsgeschwindigkeit wie in Abb. 9-1. Da auch diese Veränderung der Geometrie des Probenhalters keine Änderung bewirkt, lässt sich nur vermuten, dass eine komplexere Verwirbelung zu der Erhöhung der Depositionsgeschwindigkeit auf den vorderen Plätzen führt.

Zur genaueren Beurteilung solcher Einflüsse wurde der Probenhalter nachträglich in einem offenen Windkanal des Meteorologischen Instituts der Universität Hamburg untersucht. Zur Sichtbarmachung der Strömungslinien wurde Glycerin-Rauch, Laser sowie eine Videokamera eingesetzt. In der Schnittdarstellung in Abb. 9-3 lässt sich damit die zuvor geäußerte Vermutung bestätigen. Unmittelbar an der hinteren Kante der Fase reißt die gleichmäßige Strömung ab, beschreibt einen Bogen und trifft im Bereich des Passivsammler auf der Position 1 u nahezu senkrecht auf die Proben-Oberfläche (Pfeil). Durch diese zusätzliche Verwirbelung wird die Grenzschicht verringert, damit wird der Stofftransport beschleunigt und an dieser Position kann mehr Schwefeldioxid aufgenommen werden als bei

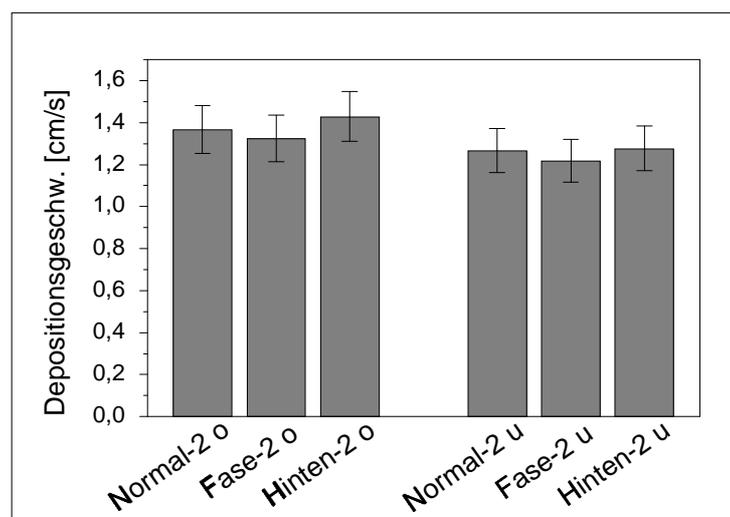


Abb. 9-2: Veränderung des Versuchsaufbaus zur Angleichung der Expositionsplätze, Fase = Anfasung des Probenhalters, Hinten = nur hintere Plätze belegt, alle Versuche bei $u = 3$ m/s

den anderen. Diesen Abriss der Strömung findet man gleichmäßig über die gesamte Höhe des Probenhalters sowie auch bei höheren Windgeschwindigkeiten. Eine Querverwirbelung zur Strömungsrichtung konnte hingegen nicht beobachtet werden.

Abb. 9-4 zeigt einen Strömungsverlauf entlang des gesamten Probenhalters. Auch hier ist der Strömungsabriss im vorderen Bereich deutlich zu erkennen. In den hinteren zwei Dritteln des Probenhalters beruhigt sich die Strömung wieder und insbesondere über den hinteren Passivsammlern stellt sich eine zur Probenoberfläche parallele Strömung ein. Während der Untersuchungen bei 3 m/s Windgeschwindigkeit schwankte die Stärke des Abrisses, so dass auch der Rand der

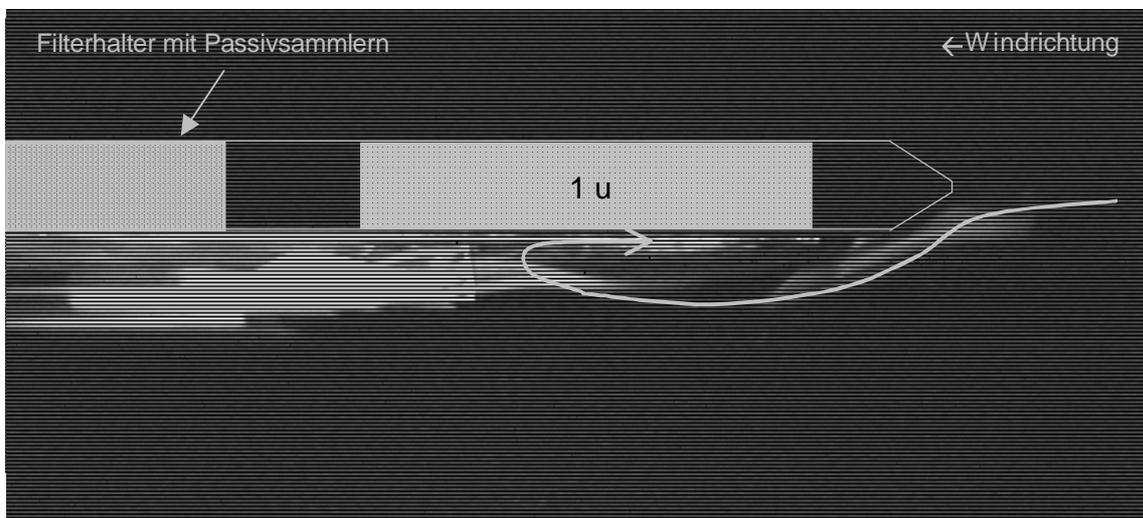


Abb. 9-3: Strömungsprofil im vorderen Bereich des angefasten Probenhalters bei 3 m/s Windgeschwindigkeit (Schnitt durch die vertikale Mitte des Probenhalters)

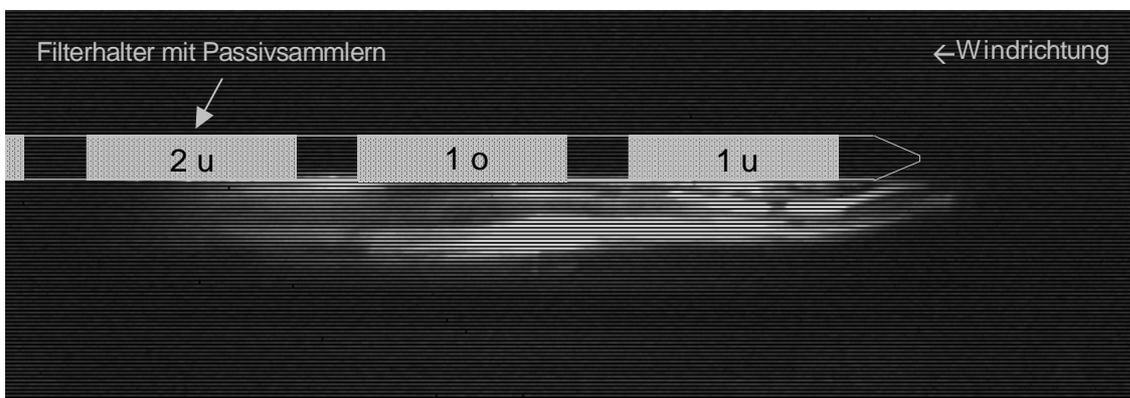


Abb. 9-4: Strömungsprofil des angefasten Probenhalters über die gesamte Länge bei 3 m/s Windgeschwindigkeit (Schnitt durch die vertikale Mitte des Probenhalters)

Position „1 o“ von dem Wirbel erreicht wurde. Dieser Abriss wird mit zunehmender Windgeschwindigkeit größer, so dass die damit verbundene Verwirbelung dann auch die Deposition auf den Probenplätzen „1 o“ und „2 u“ beeinflusst. In der weiteren Auswertung wurde deshalb nur der Probenplatz „2 o“ in die Betrachtungen einbezogen, für den aufgrund der größten Entfernung von der vorderen Kante eine Homogenität der Luftschichten vorausgesetzt werden kann.

9.2 Untersuchungen zur Abhängigkeit der Deposition von der Windgeschwindigkeit

Da der Windgeschwindigkeit neben den zuvor erläuterten Parametern eine wichtige Rolle bei der Deposition von Schadgasen zukommt, wurde in dem Windkanal eine Serie von Messungen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten im Bereich 2 – 6 m/s vorgenommen. Der Bereich darunter konnte aufgrund der Konzeption des Windkanals nicht berücksichtigt werden. Windgeschwindigkeiten über 6 m/s treten nur sehr selten (z.B. bei Stürmen) auf und wurden deshalb nicht berücksichtigt.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 9-5 dargestellt. Wie bei SPIKER et al. 1992 im Bereich von 3 bis 5 m/s findet sich auch hier ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der Depositionsgeschwindigkeit und der Windgeschwindigkeit. Die Depositionsgeschwindigkeit steigt für die Proben 2 o bzw. 2 u von 1 cm/s bei 2 m/s auf 2,6 cm/s bei 6 m/s Windgeschwindigkeit an. Der von SPIKER et al. gefundene Zusammenhang kann also bestätigt werden, auch wenn die

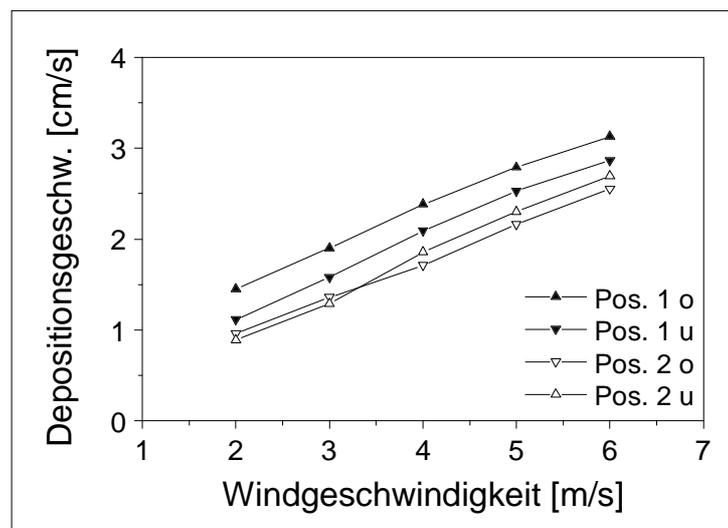


Abb. 9-5: Depositionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit bei 80% r.H. und 60 ppbV SO₂

Werte differieren. In der Literatur wird aber weniger der Zusammenhang zwischen Depositions- und Windgeschwindigkeit diskutiert, vielmehr wird der Kehrwert der Depositionsgeschwindigkeit, der Widerstand, verglichen, da dieser einfacher in Teilbeträge zerlegt werden kann.

Der auf SCHLICHTING 1960 zurückgehende und von LIPFERT 1989b sowie von SPIKER et al. 1992 entwickelte Ansatz zur Berechnung des atmosphärischen und Grenzschicht-Widerstandes (R_a bzw. R_b) beruht auf der Annahme, dass durch Einsatz von idealen Absorbern der chemische Widerstand vernachlässigbar ist. Die verbleibenden Widerstände können über verschiedene Umformungen unter Einbeziehung der Dichte und Viskosität der Luft sowie der Reynoldszahl jeweils für laminare oder turbulente Strömungen in eine Beziehung zur Windgeschwindigkeit gesetzt werden:

$$\frac{1}{v_d} = R_a + R_b \cong k_1 \cdot u^{k_2} \quad (9-1)$$

u = Windgeschwindigkeit in m/s

k_1 = empirische Konstante

Die Konstante k_2 ist aus der Reynoldszahl für die jeweilige Strömungsart abgeleitet.

Für eine laminare Strömung beträgt $k_2 = -0,5$, für eine turbulente $-0,8$.

Stellte bei den Kammerversuchen der Propeller sicher, dass $R_a = 0$ s/cm ist, so lassen sich für die Windkanal-Untersuchungen R_a und R_b nur als Summe angeben und werden im Folgenden als aerodynamischer Widerstand bezeichnet. In Abb. 9-6 sind diese aerodynamischen Widerstände als Kehrwert der Depositions-

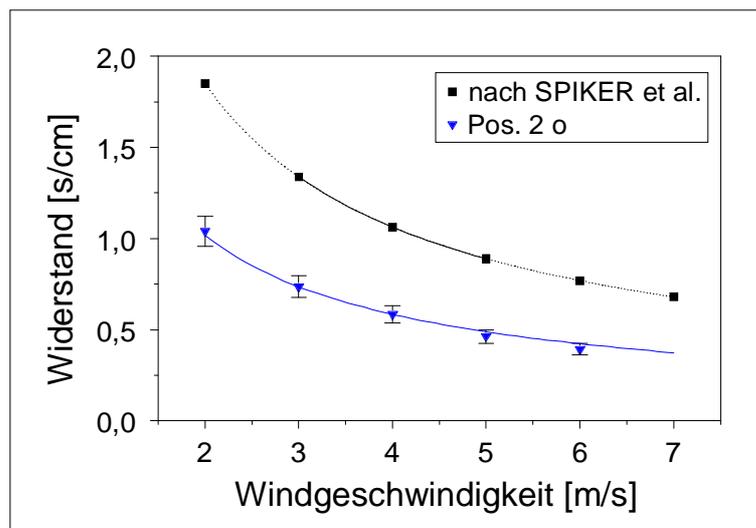


Abb. 9-6: Aerodynamische Widerstände in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit für Probenort 2 o

geschwindigkeit, wie sie in dieser Arbeit bestimmt wurde, gegen die Windgeschwindigkeit aufgetragen. Die Werte wurden mit dem allgemeinen Fehler von 8% des Messwertes angegeben, da auch hier der Konzentrationsmessung mit dem Fluoreszenzmessgerät der größte Messfehler anhaftet. Außerdem wurde zum Vergleich die Bestimmung nach SPIKER et al. eingezeichnet, wobei hier die durchgezogene Linie den von ihm experimentell bestimmten Bereich und die gestrichelte Linie den berechneten Bereich markieren.

Die Messwerte lassen sich gut mit der Gleichung 9-1 in Übereinstimmung bringen. Der Wert für k_2 beträgt $-0,8$, da es sich um turbulente Strömungsverhältnisse handelt. Damit ergibt sich für die Konstante k_1 ein Wert von $1,77 \pm 0,03$ ($\chi^2 = 0,00053$). Dieser Wert liegt näher an den Werten von SICKLES und MICHIE 1984 (Tab. 9-1), obwohl diese Messungen nicht mit carbonatischen Absorbentien und nur bei zwei Windgeschwindigkeiten durchgeführt worden sind. Die Werte von SPIKER et al. und NOWATZKY 1998 weichen stärker von dem in dieser Arbeit bestimmten Wert ab. NOWATZKY hat seine Messungen bei 0% r.H. durchgeführt. Da an diesem Punkt, wie gezeigt werden konnte, die Oberfläche noch einen chemischen Widerstand aufweist, wird sich dieser in der Berechnung des Wertes k_1 niederschlagen. SPIKER et al. haben zwar bei einer größeren Feuchte von 50% gearbeitet, weichen aber noch erheblich von dem hier gefundenen Wert ab.

Zu einer genaueren Beurteilung können Messwerte von Feldmessungen herangezogen werden. Bei diesen ist allerdings zu berücksichtigen, dass sie eine integrale Messung über die Zeit und die damit verbundenen Schwankungen von Konzentration, Feuchte und Windgeschwindigkeit darstellen und somit nicht die Präzision von Labormesswerten besitzen. Der bei BEHLEN 1996 in einer Immissionsmesskampagne gefundene Wert der Depositionsgeschwindigkeit für einen

Tab. 9-1: Vergleich der k_1 -Bestimmung mittels Passivsammler durch verschiedene Autoren

<i>Autor</i>	k_1	u [m/s]	rel. Feuchte [%]	Absorber
SPIKER et al. 1992	3,22	3 - 5	50	K ₂ CO ₃
NOWATZKY 1998	6,49	2 - 10	0	K ₂ CO ₃ /TEA
SICKLES und MICHIE 1984*	1,53	0,66 ; 4,7	44-79	PbO ₂
SICKLES und MICHIE 1984*	1,60	0,66 ; 4,7	44-79	TEA
diese Arbeit	1,77	2 - 6	80	Na ₂ CO ₃ /Glyc.

* berechnet durch LIPFERT 1989a

carbonatisch-gebundenen Sandstein bei einer über mehrere Wochen gemittelten Windgeschwindigkeit von 1,23 m/s und einer verhältnismäßig hohen SO_2 -Konzentration von 27 ppbV betrug 0,45 cm/s. Berechnet man mit dem von SPIKER et al. gefundenen Wert für $k_1 = 3,22$ die mögliche Depositionsgeschwindigkeit für einen idealen Absorber, so erhält man für den Passivsammler bei der genannten Windgeschwindigkeit von 1,23 m/s einen v_d -Wert von 0,37 cm/s. Da der Wert für einen nicht idealen Absorber, wie einem Sandstein, über dem des nach SPIKER et al. berechneten Wertes für einen Passivsammler liegt, kann bei den Messungen von SPIKER et al. keine ideale Senke für SO_2 vorgelegen haben. Leider sind die Angaben bei SPIKER et al. bezüglich der detaillierten Zusammensetzung der Passivsammler-Oberfläche zu ungenau, so dass hier eine weitere Beurteilung nicht möglich ist. Vollzieht man die gleiche Berechnung mit dem in dieser Arbeit bestimmten Wert für $k_1 = 1,77$, so ergibt sich eine rechnerische Depositionsgeschwindigkeit von 0,61 cm/s; dieser Wert liegt über dem für den Sandstein. Folglich ist der eingesetzte Passivsammler ein besserer Absorber als der Sandstein und damit kann dieser als ideale Senke angesehen werden.

WITTENBURG 1994 veröffentlichte eine Passivsammler-Messung mit Angabe der Windgeschwindigkeit. Er fand für den nicht so geeigneten Passivsammler des Typs J bei 1,85 m/s eines v_d -Wert von $1,26 \pm 0,06$ cm/s. Benutzt man nun erneut den hier bestimmten k_1 -Wert von 1,77, so errechnet sich für diese Windgeschwindigkeit bei der WITTENBURGschen Messung eine Depositionsgeschwindigkeit von 0,92 cm/s. Zieht man die zusätzlich bei WITTENBURG angegebenen Depositionsgeschwindigkeiten für verschiedene calcitisch gebundene Gesteinsorten heran, so liegen diese Werte (maximal 0,67 cm/s) noch unter dem hier berechneten Wert für Passivsammler. Berücksichtigt man die in Kapitel 7.4 - 7.6 ausgeführten Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeiten sowie eine mögliche Differenz zwischen der gemäß Normbedingungen bestimmten und der tatsächlichen Windgeschwindigkeit am Ort der WITTENBURGschen Passivsammlerexposition, so gibt es zwischen beiden Werten eine gute Übereinstimmung. SCHWELA et al. 1988 bestimmten die Abhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeit von der Windgeschwindigkeit mit der Immissions-Raten-Mess-Apparatur (IRMA). Da diese Apparatur einen mit basischer Flüssigkeit benetzten Zylinder benutzt, der aus allen Richtungen gleichmäßig angeströmt werden kann, zeigt diese Messung in Feldexperimenten keine Abhängigkeit von der Windrichtung, wie es bei den von WITTENBURG benutzten Passivsammlern der Fall ist. SCHWELA et al. bestimmten mit diesem Aufbau einen über einen längeren Zeitraum gemittelten Wert für die Depositionsgeschwindigkeit von SO_2 von 1,00 cm/s

bei einer mittleren Windgeschwindigkeit von 2,18 m/s. Setzt man diesen Wert der Windgeschwindigkeit in Gleichung 9-1 ein, so erhält man rechnerischen Wert von 1,05 cm/s, dieser unterstreicht die sehr gute Übereinstimmung zwischen den Windkanal-Messungen dieser Arbeit und Feldexperimenten.

Damit eine Verbindung zwischen den Kammerversuchen und den Windkanal-Untersuchungen möglich ist sowie Drehzahl und Windgeschwindigkeit verglichen werden können, muss eine Annahme gemacht werden. Diese besteht darin, dass die Stärke der Grenzschicht nicht von der Art der Erzeugung der Turbulenz beeinflusst wird, und dass damit die Diffusionsstrecke des SO₂-Moleküls durch diese hindurch gleich ist. Unter dieser Annahme wurden in Abb. 9-7 und Tab. 9-2 die aerodynamischen Widerstände aus den Kammer- und Windkanalversuchen einander gegenübergestellt. In der Messkammer sorgt der Propeller für eine gute Durchmischung der Atmosphäre. Folglich kann der atmosphärische Widerstand als Null angesehen werden ($R_a = 0$), und es wird der Grenzschicht-Widerstand R_b gemessen. Hingegen kann im Windkanal in jedem Fall nur die Summe aus dem atmosphärischen und Grenzschicht-Widerstand ($R_a + R_b$) bestimmt werden.

In Abb. 9-7 ist neben den Messwerten aus dem Windkanal und der Messkammer auch eine Anpassungsfunktion der Messwerte gemäß Gleichung 9-1 aus den Kammerexperimenten an die Drehzahl dargestellt. Der Gesamtwiderstand der Kammerexperimente unter turbulenten Bedingungen ($k_2 = -0,8$) lässt sich gut mit den Drehzahlen korrelieren ($k_1 = 179,2$). Die Messwerte aus dem Windkanal wur-

Tab. 9-2: Gegenüberstellung der aerodynamischen Widerstände im Windkanal und in der Kammer für Na₂CO₃/Glycerin-Passivsammler

<i>Kammer</i>		<i>Windkanal</i>	
<i>Umdrehung</i> <i>[min⁻¹]</i>	<i>R_a = 0, R_b</i> <i>[s/cm]</i>	<i>Windgeschw.</i> <i>[m/s]</i>	<i>R_a + R_b</i> <i>[s/cm]</i>
		2	1,04
906	0,79	3	0,74
1013	0,71	4	0,58
		5	0,46
		6	0,39
2013	0,36		
2895	0,31		
4617	0,20		
5916	0,19		

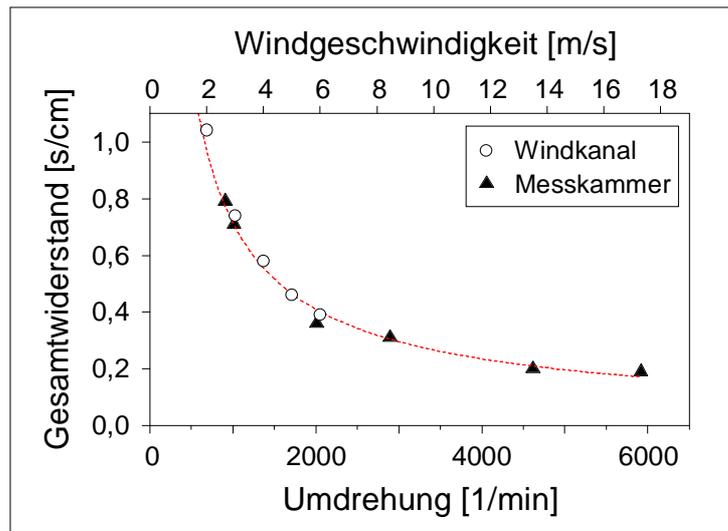


Abb. 9-7: Gegenüberstellung des Gesamtwiderstandes im Windkanal und in der Kammer für $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Glycerin}$ -Passivsammler

den unter der Einbeziehung der obigen Annahme durch geeignete Wahl der Skalierung der zweiten X-Achse so in die Grafik eingepasst, dass diese auf der Kurve der Anpassungsfunktion zu liegen kommen. Dabei zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Kurvenverläufen der beiden Wertepaare. Wenn also in beiden Fällen die Stärke der Grenzschicht von der Art der Turbulenz-Erzeugung unabhängig ist, wurden für die Mehrzahl der Messungen in der Kammer bei 2800 U/min Turbulenzen erzeugt, die einer Windgeschwindigkeit von mehr als 6 m/s entsprechen.

10 Zusammenfassung

Alle technischen Oberflächen unterliegen Alterungsprozessen. Atmosphärische Schadgase wie Schwefeldioxid tragen zur Korrosion dieser Oberflächen in erheblichem Umfang bei. Auch wenn insbesondere die Konzentrationen an SO_2 in der Außenluft in den letzten Jahren in den unteren ppbV-Bereich gesunken ist, so ist der Anteil und die Potenz dieses Gases am Zerfallsprozess von Natursteinen aufgrund seiner guten Wasserlöslichkeit und der Säurestärke noch immer sehr hoch. Dennoch finden sich in der Literatur kaum zuverlässige Daten über die Schwefeldioxid-Aufnahme verschiedener Natursteinvarietäten. Insbesondere mangelt es an systematischen Untersuchungen der verschiedenen, den SO_2 -Depositionsprozess bestimmenden Faktoren. Ziel dieser Arbeit war es, einen wesentlichen Beitrag zur Schließung dieser Lücken zu leisten.

Dazu wurde ein Messsystem zur Untersuchung verschiedenartiger Gesteinsproben im Labor konzipiert und in Betrieb genommen. Dieses System besteht aus einer geschlossenen Messkammer, mit der die Menge des aus einem Gasstrom auf den Proben abgeschiedenen Schwefeldioxids bei unterschiedlichen Konzentrationen, variierenden Feuchten und Turbulenzen über verschiedenen Oberflächen systematisch untersucht werden kann. Es wurden Gesteinsproben ausgewählt, die das Spektrum der Varietäten hinsichtlich der Empfindlichkeit gegenüber sauren Schadgasen gut repräsentieren. Des Weiteren wurden Passivsammler einer genaueren Beurteilung unterzogen, da sie als ideale Absorber betrachtet und somit als Referenzen für die aerodynamischen Einflüsse des Depositionsprozesses herangezogen werden. Da sich alle Oberflächen hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber SO_2 unterscheiden, aber trotzdem untereinander verglichen werden sollten, wurden die Messkammer mit einer nachgeregelten Schadgaskonzentration betrieben. Das stellte sicher, dass die durch einen Propeller verwirbelte Kammeratmosphäre eine identische Konzentration unabhängig von der untersuchten Oberfläche aufweist, wie sie am Kammerausgang gemessen wird.

Mit diesem System konnte eine gut geeignete Schadgas-Atmosphäre über den Proben hergestellt werden. Diese ist erstmals unabhängig von der Reaktivität der Oberflächen und stellt gleichbleibend geringe, heute in Feldmessungen beobachtete, aber bisher nicht in Laboruntersuchungen berücksichtigte Konzentrationen im unteren ppbV-Bereich bereit. Nur durch eine solche Anordnung können dann verschiedene Absorberoberflächen direkt miteinander verglichen werden. Bei diesen Experimenten zeigte sich, dass Gesteinsoberflächen, die viel bzw. schneller basische Substanz bereitstellen, besonders gute Absorber von Schwe-

Tab. 10-1: Eigenschaften verschiedener Gesteinstypen hinsichtlich Aufnahme von Schwefeldioxid; Messkammer-Experimente bei 80% r.H. und 2800 Umdrehungen/min

	<i>Ihrlersteiner Grünsandstein</i>	<i>Obernkirchner Sandstein</i>	<i>Sander Sandstein</i>
Gesteinstyp	Calcitisch	Silicatisch	Tonig-chloritisch
v_d [cm/s] bei 8 ppbV SO ₂	1,2 – 2,6 [*]	0,3	0,6
R_c [s/cm] bei 8 ppbV SO ₂	0,2 ^{**}	3,1 ^{**}	1,4 ^{**}
v_d [cm/s] bei 200 ppbV SO ₂	0,3 – 0,7 [*]	0,07	0,12
R_c [s/cm] bei 200 ppbV SO ₂	2,2 ^{**}	15,1 ^{**}	7,7 ^{**}

^{*} in Abhängigkeit von der relativen Feuchte

^{**} wenn $R_a + R_b = 0,3$ s/cm

feldioxid sind (wie der calcitisch gebundene Ihrlersteiner Grünsandstein, Tab. 10-1). Zur Beschreibung dieser Stoffeigenschaft wird die sogenannte Depositionsgeschwindigkeit v_d benutzt, welche als auf die SO₂-Konzentration normierter Stofffluss (Einheit: Masse pro Zeit und Fläche) definiert ist. Der vereinzelt in Feldmessungen beobachtete Anstieg dieser Depositionsgeschwindigkeit auf Gesteinsproben bei sinkender SO₂-Konzentration konnte durch die hier entwickelte Kammermessung reproduzierbar nachgewiesen und quantifiziert werden. Für drei verschiedene Gesteinssorten konnte eine exponentiell verlaufende Konzentrationsabhängigkeit der SO₂-Depositionsgeschwindigkeit in einem Bereich von 8 bis 200 ppbV beobachtet werden. Folglich wurde nicht, wie häufig in der Literatur durchgeführt, bei höheren Konzentrationen gemessen und dann auf niedrigere extrapoliert, sondern es konnten reale Bedingungen nachgebildet werden.

Zeigten sich zwei der Gesteinssorten (siehe Tab. 10-1) in ihrem Depositionsverhalten von der in der Messkammer vorherrschenden Feuchte relativ unabhängig, führt bei dem Ihrlersteiner Grünsandstein eine höhere relative Feuchte zu einer höheren Depositionsgeschwindigkeit. Aus den Depositionsgeschwindigkeiten konnten für die untersuchten Gesteinssorten unter Berücksichtigung des durch Passivsammler-Messungen bestimmten aerodynamischen Widerstandes die chemischen Widerstände errechnet werden. Dadurch konnte auch die in Feldmessungen bei geringen SO₂-Konzentrationen beobachtete höhere Schwankungsbreite der Depositionsgeschwindigkeit des Ihrlersteiner Grünsandsteins erklärt werden. Dieser Kalksandstein zeigt mit sinkender Konzentration und steigender Feuchte eine größere Empfindlichkeit gegenüber der durch Wind verursachten atmosphärischen Turbulenz, da dessen chemischer Widerstand dann kleiner als der aerodynamische wird. Bei Untersuchungen von porösen, mit einer

starken basischen Matrix versehenen Oberflächen muss also die Windgeschwindigkeit in die Betrachtung von Messergebnissen einbezogen werden.

Alle in Kammerexperimenten gefundenen Messwerte stimmen mit denen aus Feldmessungen, bei denen die gleichen Gesteinssorten exponiert wurden, sehr gut überein. Die Ergebnisse aus Kammerexperimenten zeigen also, dass sich Messungen in der Natur durch gut kontrollierbare Laborexperimente hinsichtlich der Quantifizierung der Einzeleffekte ersetzen lassen.

Um die aerodynamisch bestimmten Anteile der Deposition von Schwefeldioxid quantifizieren zu können, wurden in der gleichen Messkammer und unter identischen Bedingungen verschiedene imprägnierte Passivsammler-Typen untersucht. Es konnten keine Unterschiede hinsichtlich der Basizität der Oberfläche festgestellt werden. In demselben Bereich wie für die Gesteine findet sich für die mit verschiedenen Komponenten imprägnierten Passivsammler keine Abhängigkeit von der Schadgaskonzentration. Unterschiede bei der SO_2 -Aufnahme konnten in Abhängigkeit von der Turbulenz und von der relativen Feuchte bestimmt werden. Wird die Turbulenz in der Kammer erhöht, so steigt im Gegensatz zu den Untersuchungen bei den Gesteinsproben die Depositionsgeschwindigkeit mit Erhöhung der Propeller-Drehzahl.

Bei Variation der relativen Feuchte in der Kammer wurden Unterschiede zwischen den Passivsammler-Typen gefunden: Na_2CO_3 und K_2CO_3 eignen sich ohne Zusätze als Beschichtung für Passivsammler im Feuchtigkeitsbereich von 50 bis 100% r.H. gleich gut, da sie in diesem Bereich keine Abhängigkeit der SO_2 -Deposition von der Luftfeuchtigkeit zeigen. Zusätze organischer Natur zu der Imprägnierlösung, wie Glycerin und Triethanolamin, vermindern durch Herabsetzung der Polarität des Lösungsmittels die Aufnahme von Schwefeldioxid. Glycerin verkleinert nur den Bereich der Unabhängigkeit auf 70 bis 100% r.H. Durch Zugabe von Triethanolamin wurde gezeigt, dass die Deposition durchgehend feuchteabhängig wird.

Durch diese Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die SO_2 -Aufnahme durch Passivsammler in einem Bereich oberhalb einer Luftfeuchtigkeit von 50% nur durch eine von der Turbulenz beeinflusste laminare Grenzschicht limitiert wird. Die eingesetzten Passivsammler verhalten sich also wie eine ideale Senke und sind gut als Referenzen für aerodynamisch bedingte Stofftransporteinflüsse einsetzbar.

In einer weiteren Untersuchung wurden die Passivsammler in einem Windkanal exponiert, da ein prinzipieller Einfluss des Windes zwar bekannt ist, aber bisher nur selten quantifiziert wurde, und somit die Messkammerexperimente eine An-

bindung an eine in der Natur gemessene Größe finden. Es konnte bestimmt werden, dass die Depositionsgeschwindigkeit von 1 cm/s bei einer Windgeschwindigkeit 2 m/s auf 2,5 cm/s bei 6 m/s nahezu linear ansteigt. Vergleiche mit an anderer Stelle durchgeführten Feldmessungen zeigen auch hier eine gute Übereinstimmung. Da gezeigt werden konnte, dass der chemische Widerstand der Passivsammler bei einer relativen Feuchte von 80% r.H. und 60 ppbV SO₂ nahezu 0 ist, lassen sich aus den Windkanal-Messungen die aerodynamisch bedingten Widerstände ableiten. Dabei herrschten im Windkanal turbulente Strömungsbedingungen ($k_2 = -0,8$), so dass gemäss

$$R_a + R_b \cong k_1 \cdot u^{k_2} \quad (10-1)$$

der Zusammenhang zwischen der Windgeschwindigkeit u [m/s] und der Summe aus atmosphärischem Widerstand und Grenzschicht-Widerstand ($R_a + R_b$ [s/cm]) mit $k_1 = 1,77$ bestimmt wurde. Über diesen Ansatz konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die in der Messkammer erzeugten Turbulenzen einer Windgeschwindigkeit von über 6 m/s entsprechen.

Durch den Einsatz der Kammer-Methode mit nachgeregelter Schadgaskonzentration konnten realitätsnahe Depositionsgeschwindigkeiten sowohl für Natursteinproben wie auch für Passivsammler ermittelt werden. Diese Voraussetzung ist notwendig, um mit Modellrechnungen zur Schädigung von Natursteinbauwerken Prognosen über den weiteren Verlauf erstellen zu können.

11 Summary

Stone and other surfaces are still corroded by dry-deposited sulphur dioxide, although the present concentration is in the lower ppbv range. In this work experiments were conducted to separate and assign the different resistances during the deposition process at concentrations of SO₂ found in the environment today. To compare surfaces with different reactivities, the varying uptake and the resulting SO₂ concentration over the surface has to be concerned. Therefore a test chamber has been developed that allows the SO₂ concentration to keep constant independent of the SO₂ uptake. Different stones and passive samplers were investigated in this chamber, scanning a wide range of humidity and concentration that hasn't been studied before. The passive samplers were also studied in a closed wind tunnel with an sulphur dioxide containing atmosphere.

It has been found that the deposition velocity is increasing with decreasing SO₂ concentration for all stone types. The calcareous Ihrlenstein sandstone shows the greatest sensitivity to acid attack, the observed deposition velocities covered a range from 2,6 cm/s at 8 ppbv SO₂ and 95% r.h. to 0,3 cm/s at 200 ppbv SO₂ and 45% r.h. The values are showing that the v_d value of this stone is not only dependent on the concentration but also on the humidity. The deposition on the two silicate stone types is considerably lower and was not affected by the moisture. Obernkirchen sandstone (nearly pure silicate) shows a deposition velocity between 0,07 cm/s at 200 ppbv and 0,3 cm/s at 8 ppbv, Sand sandstone (up to 10% feldspar and clay minerals) between 0,14 cm/s and 0,6 cm/s.

Investigation of passive samplers have been performed too. It has been found, that they are a perfect sink for sulphur dioxide and therefore they can be used as reference system for aerodynamic resistances. They absorbed the largest amount of all studied surfaces and they show the highest deposition velocity. They are not affected by concentration and by humidity, but turbulence has a direct influence, caused for instance by wind. The independence of humidity is limited to that range found in field measurements and is also limited by organic compounds (such as glycerol or triethanolamine) in the impregnation of the samplers.

The deposition velocity on the passive samplers in the wind tunnel covered the range from 1 to 2,5 cm/s, while the wind speed varies from 2 to 6 m/s. That leads to a correlation between the aerodynamic resistances $R_a + R_b$ and the wind speed under turbulent conditions according to equation 10-1, where $k_1 = 1,77$.

All findings are suitable to suspend field measurements conducted by this workgroup and other reported results. They allow a further modelling with the aim to predict the future damage of cultural heritage by acid components.

Literaturverzeichnis

- Adema, E.H.; Heeres, P. (1995):** Dry deposition of sulfur dioxide and ammonia on wet surfaces and the surface oxidation kinetics of bisulphite, *Atmos. Environment*, 29, 1091.
- Amoroso, G.G.; Fassina, V. (1983):** Stone Decay and Conservation - Atmospheric Pollution, Cleaning, Consolidation and Protection, *Materials Science Monographs*, Verlag Elsevier Oxford / New York, 11.
- Apelblat, A. (1993):** The vapour pressure of saturated aqueous solutions of potassium bromide, ammonium sulfate, copper sulfate, iron sulfate and manganese dichloride at temperatures from 283K to 308K, *J. Chem. Thermodynamics*, 25, 1513.
- Ausset, P.; Crovisier, J.L.; Del Monte, M.; Furlan, V.; Girardet, F.; Hammeker, C.; Jeanette, D. (1996):** Experimental study of limestone and sandstone sulphation in polluted realistic conditions: the Lausanne Atmospheric Simulation Chamber (LASC), *Atmos. Environment*, 30, 3197.
- Ayers, G.P.; Keywood, M.D.; Gillett, R.; Manins, P.C.; Malfroy, H.; Bardsley, T. (1998):** Validation of passive diffusion samplers for SO₂ and NO₂, *Atmos. Environment*, 20, 3587.
- Becker, K.H.; Löbel, J. (Hrsg.), (1985):** Atmosphärische Spurenstoffe und ihr physikalisch-chemisches Verhalten, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg
- Behlen, A. (1996):** Reaktive Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre - Konzentrationsbestimmung und trockene Deposition auf Natursteine, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, 29.
- Bock, E.; Sand, W. (1993):** The microbiology of masonry biodeterioration, *J. of Applied Bacteriology*, 74, 503.
- Bothmann, T. (1997):** Untersuchungen zur Deposition von Schwefeldioxid und Stickoxiden auf Naturwerksteine und pulverförmige Proben, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg
- Braun, R.C.; Wilson, M.J.G. (1970):** The removal of atmospheric sulphur by building stones, *Atmos. Environment*, 4, 371.
- Brimblecombe, P. (1987):** The big smoke, Methuen, London

- Brown, R.H. (1993):** The use of diffusesamplers for monitoring of ambient air, *Pure & Applied Chemistry*, 65, 1859.
- Camuffo, D. (1984):** Condensation-evaporation cycles in pore and capillary systems according to the kelvin model, *Water, Air and Soil Pollution*, 21, 151.
- Carstens, M. (2000):** Dissertation in Vorbereitung, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg
- Chamberlain, A.C. (1960):** Aspects of the deposition of radioactive and other gases and particles, *Int. J. Air Pollution*, 3, 63.
- Dannecker, W. (1989):** Depositionsprozesse atmosphärischer Schadstoffe auf Oberflächen von Werksteinen, *VDI-Berichte*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 721, 231.
- Dannecker, W. (1987):** Einsatz eines neuartigen Passiv-Sammlersystems an Kulturbauten zur Messung sauer reagierender Schadgase in der Atmosphäre, *Bautenschutz+Bausanierung*, 46
- Dannecker, W.; Steiger, M. (1991):** Der Einfluss von Luftschadstoffen auf die Verwitterung von Naturwerksteinen, *Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall Steinkonservierung*, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 1, 115.
- De Santis F. (1995):** Interaction of acid gaseous atmospheric pollutants with carbonate stones, *Proceeding of the 1995 LCP Congress Preservation and restoration of cultural heritage Montreux*
- Ferm, M.; Svanberg, P.A. (1998):** Cost-efficient techniques for urban and background measurements of SO₂ and NO₂, *Atmos. Environment*, 32, 1377.
- Fitzer, E.; Fritz, W. (1989):** Technische Chemie, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 306
- Gair, A.J.; Penkett, S.A. (1994):** The effects of wind speed and turbulence on the performance of diffusion tube samplers, *Atmos. Environment*, 29, 2529.
- Garland J.A.; Atkins, R.C. (1976):** Deposition of gaseous sulphur dioxide to the ground, *Atmos. Environment*, 8, 75.
- Götürk, H.; Volkan, M.; Kahveci, S. (1993):** Sulfation mechanism of travertines: effect of SO₂ concentration, relative humidity and temperature, *Conservation of stone and other materials*, Thiel M.-J. (ed.), E&FN SPON, London, 1, 83.

- Greenspan, L. (1977):** Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 81, 89.
- Greenwood, N.N.; Earnshaw, A. (1990):** Chemie der Elemente, 1. Korr. Auflage, VCH Weinheim, 915.
- Grimm, W.D. (1990):** Bildatlas wichtiger Denkmalgesteine der BRD, *Bayer. Landesamt für Denkmalpflege, Arbeitsheft*, 50.
- Hamilton, R.S.; Revitt, D.M.; Vincent, K.J.; Butlin, R.N. (1995):** Sulphur and nitrogen particulate pollutant deposition on to building surfaces, *Sci. Total Environ.*, 167, 57.
- Handbuch, (1995):** Origin Manual, Microcal Software Inc., Northampton, USA
- Haneef, S.J.; Johnson, J.B.; Jones, M.; Thompson, G.E.; Wood, G.C.; Azzaz, S.A. (1993):** A laboratory simulation of degradation of Leinster granite by dry and wet deposition processes, *Corrosion science*, 34, 511.
- Hangartner, M. (1990):** Einsatz von Passivsammlern für verschiedene Schadstoffe in der Außenluft, *VDI-Berichte*, 838, 515.
- Henriksen, J.F. (1994):** Dry deposition on stone surfaces: preliminary norwegian results from an EEC-STEP project, *Proceedings III. International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, 189.
- Hinds, W.C. (1982):** Aerosol technology, Wiley & Sons Inc., New York
- Höschele, K. (1979):** Das Windfeld der Stadt, *promet, Meteorologische Fortbildung, Deutscher Wetterdienst* (Hrsg.), 4, 21.
- Hutchinson, A.J.; Johnson, J.B.; Thompson, G.E.; Wood, G.C.; Sage, P.W.; Cooke, M.J. (1993):** Stone degradation due to wet deposition of pollutants, *Corrosion science*, 34, 1881.
- Hutchinson, A.J.; Johnson, J.B.; Thompson, G.E.; Wood, G.C.; Sage, P.W.; Cooke, M.J. (1992):** The role of fly-ash particulate material and oxide catalysts in stone degradation, *Atmos. Environment*, 26, 2795.
- Johnson, J.B.; Haneff, S.J.; Hutchinson, A.J.; Thompson, G.E.; Wood, G.C.; Hepburn, B.J. (1990):** Laboratory exposure systems to simulate atmospheric degradation of building stone under dry and wet deposition conditions, *Atmos. Environment*, 24, 2585.

- Jones, M.S.; Thompson, G.E. (1996):** The use of stone thin sections in the study of decay of Individual components of stone by pollutants, Proceedings of 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stones, Berlin, 2, 771.
- Judeikis, H.S.; T.B. Stewart, (1976):** Laboratory measurement of SO₂ deposition velocities on selected building materials and soils, *Atmos. Environment*, 10, 769.
- Künzel, H.M.; Krus, M.; Kießl, K. (1990):** Meßtechnische Erfassung der Schwefeldioxidaufnahme poröser Gesteine, Fraunhofer-Institut f. Bauphysik, *IBP-Bericht FtB 8/1990*.
- Künzel, H.M.; Walther, W. (1990):** Einfluß von Konservierungsmaßnahmen und Feuchte auf die Schwefeldioxidaufnahme von Natursteinen, Fraunhofer-Institut f. Bauphysik, *IBP-Bericht FtB 10/1990*.
- Lipfert, F. (1988):** Atmospheric damage to calcereous stones: comparison and reconciliation of recent experimental findings, *Atmos. Environment*, 23, 415.
- Lipfert, F. (1989a):** Air pollution and materials damage, in: *The handbook of environmental chemistry*, Springer Verlag Berlin, 114.
- Lipfert, F. (1989b):** Dry deposition velocity as an indicator for SO₂ damage to materials, *JAPCA*, 39, 446.
- Luckat, S. (1981):** Quantitative Untersuchung des Einflusses von Luftverunreinigungen bei der Zerstörung von Naturstein, *Staub - Reinhaltung der Luft*, 41, 440.
- Mangels, H. (1992):** Konzeption und Betrieb einer Simulationsanlage für komplexe Schadgasatmosphären sowie Untersuchungen zur Verwitterung von Naturwerksteinen, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, 22.
- Meng, B. (1993):** Charakterisierung der Porenstruktur im Hinblick auf die Interpretation von Feuchtetransportvorgängen, *Aachener Beiträge zur Bauforschung*, RWTH Aachen, 3.
- Monnin, C.; Schott, J. (1984):** Determination of the solubility products of sodium carbonate minerals and an application to trona deposition in Lake Magadi (Kenya), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 571.
- Nowatzky, W. (1998):** Konzipierung und Aufbau eines Windkanals zur Depositionsmessung und Klimasimulation sowie Untersuchungen zur Depo-

sition von Schwefeldioxid auf Gesteinsprüfkörpern und Surrogatflächen, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg

- Palm, E.D.; Gunnison, A.F.; DiMattio, J.; Tomczyk, C. (1976):** Personal sampler for nitrogen dioxide, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 37, 570.
- Saul, A.; Wagner, W. (1987):** International equations for the saturation properties of ordinary water substance, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16, 893.
- Scheeren, B.A.; De Santis, F.; Allegrini, I.; Heeres, P. (1994):** Monitoring SO₂ with passivsamplers: a laboratory evaluation of Na₂CO₃ and Triethanolamine as absorbing media, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 56, 73.
- Schlichting, H. (1960):** Boundary Layer Theory, McGraw Hill, New York
- Schoop, K.M. (1989):** ERSIS: Ein Mehrrechnersystem zur Simulation und Echtzeit-Bearbeitung von Prozesssteuerungen und Prozessregelungen, *Fortschrittsberichte VDI Reihe 8: Mess- und Regelungstechnik*, VDI-Verlag Düsseldorf, 187.
- Schurath, U. (1985):** Chemische Reaktionen von SO₂, NO_x und organischen Verbindungen, Quelle siehe bei KH Becker / J Löbel 1985.
- Schwartz, S.E.; Freiberg, J.E. (1981):** Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets: application to oxidation of SO₂ in aqueous solutions, *Atmos. Environment*, 15, 1129.
- Schwela, D.; Radermacher, L.; Specovius, J. (1988):** Dependence of SO₂ integrated exposure rates on SO₂ concentrations, wind velocity, temperature, and relative humidity, *Water, Air and Soil Pollution*, 40, 261.
- Sehmel, G.A. (1980):** Particel and gas dry deposition: a review, *Atmos. Environment*, 14, 983.
- Seinfeld, J.H. (1986):** Atmospheric chemistry and physics of air pollution, Wiley & Sons Inc., New York
- Sickles, J.E.; Michie, R.M. (1984):** Investigation of the Performance of Sulfation and Nitration Plates, *Report to US-EPA, Research Triangle Park*, May 1984.
- Snethlage, R. (1990):** Geologische und mineralogische Eigenschaften als Festigkeitsparameter von Gesteinen, *Verbundforschungsprojekt Steinerfall und Steinkonservierung*, Workshop in Fulda 1990.
- Spiker, E.C.; Hosker, R.P.; Comer, V.J. (1992):** Environmental chamber for study of the deposition flux of gaseous pollutants to material surfaces, *Atmos. Environment*, 26, 2885.

- Spiker, E.C.; Hosker, R.P.; Weintraub, V.C.; Sherwood, S.I. (1995):** Laboratory study of SO₂ dry deposition on limestone and marble: Effects of humidity and surface variables, *Water, air and soil pollution*, 85, 2679.
- Steiger, M. (2000):** in: The Effects of Air Pollution on the Built Environment. Air Pollution Reviews, Vol. 4. P. Brimblecombe (Hrsg.), Imperial College Press, im Druck
- Steiger M.,; Dannecker, W. (1994):** Determination of wet and dry deposition of atmospheric pollutants on building stones by field exposure experiments. In Zezza, F.; Ott, H.; Fassina, V. (eds.): *The Conservation of monuments in the Mediterranean Basin Proceedings of the 3rd International Symposium*. Venice, 171.
- Steiger, M.; Neumann, H.H.; Ulrich, A.; Dannecker, W. (1993):** Chemische Zusammensetzung und Verteilung löslicher Salze in Natursteinmauerwerk, *Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall Steinkonservierung*, Ernst & Sohn, Berlin, 21.
- UMWELTBEHÖRDE, (2000):** Grenz-, Leit- und Schwellenwerte der Europäischen Union, http://www.hamburger-luft.de/Jahresdaten/13ST_Daten.htm, Beurteilungskriterien für die Schadstoffkomponenten, HaLmOnline der Umweltbehörde Hamburg
- Vinjamoori, D.V.; Ling, C.S. (1981):** Personal Monitoring method for nitrogen dioxide and sulfur dioxide with solid sorbent sampling and ion chromatographic determination, *Anal. Chem.*, 53, 1689.
- Webb, A.H.; Bawden, R.J.; Busby, A.K.; Hopkins, J.N. (1992):** Studies on the effect of air pollution on Limestone degradation in Great Britain, *Atmos. Environment*, 26, 165.
- Weiss, J. (1991):** Ionenchromatographie, 2. erw. Auflage, Verlag Chemie Weinheim
- Williams, R.M. (1984):** Investigation of the performance of Sulfation and Nitration Plates, *Report to U.S. EPA, Research Triangle Park, NC*
- Wilsdon, B.H.; McConnell, J. (1934):** *J. Soc. Chem. Ind.*, 12, 386
- Winkler, P. (1985):** Verfahren der Depositionsmessung, *Staub - Reinhaltung der Luft*, 45, 256
- Wittenburg, C. (1994):** Trockene Schadgas- und Partikeldeposition auf verschiedenen Sandsteinvarietäten unter besonderer Berücksichtigung atmosphärischer Einflußgrößen, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, 22.

- Wolf, F.; Müller, H.W.; Dannecker, W. (1987):** Messung gasförmiger Luftverunreinigungen, Neuartiger Passivsammler, *Umwelt*, 32.
- Wu, Y.L.; C.I. Davidson.; D.A. Dolske.; S.I. Sherwood, (1992):** Dry deposition of atmospheric contaminants: the relative importance of aerodynamic, boundary and surface resistances, *Aerosol Science and Technology*, 16, 65.
- Zobrist, J.; Wersin, P.; Jaques, C.; Sigg, L.; Stumm, W. (1992):** Dry deposition measurements using water as an receptor: a chemical approach, *Water, air and soil pollution*, 71, 111.

Anhang**Chemikalienliste****Schwefeldioxid zur Synthese**

Synonyme		"Schweflige Säure"
Summenformel		SO ₂
Symbol	T	
Bezeichnung	Giftig	
R-Sätze	23/36/37	Giftig beim Einatmen. Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
S-Sätze	7/9 45	Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).
MAK-Wert		2 mL/m ³ bzw. 5 mg/m ³

Perhydrol 30% H₂O₂

Synonyme		Wasserstoffperoxidlösung
Summenformel		H ₂ O ₂
Symbol:	C	
Bezeichnung:	Ätzend	
R-Sätze:	34	Verursacht Verätzungen.
S-Sätze:	32636/37/ 3945	Kühl aufbewahren. Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).
MAK		1 mL/m ³ bzw. 1,4 mg/m ³
LD 50 (oral, Maus):		2000 mg/kg (90 %ige Lösung)
LD 50 (dermal, Ratte):		4060 mg/kg (90 %ige Lösung)
LC 50 (inhalativ, Ratte/4 h (90 %ige Lösung))		2000 mg/m ³

Natriumhydrogencarbonat z.A.

Synonyme		Natriumbicarbonat
Summenformel		NaHCO ₃
		Keine Kennzeichnung nach EG-Richtlinien vorgeschrieben

3-Allyloxy-1,2-propandiol zur Synthese

Synonyme	Glycerin-1-allylether
Summenformel	$C_6H_{12}O_3$
LD 50 (oral, Ratte)	5400 mg/kg
LD 50 (dermal, Ratte)	4300 mg/kg

Triethanolamin min. 99 % reinst

Synonyme	Tris(2-hydroxyethyl)-amin ; 2,2',2''-Trihydroxytriethylamin ; TEA
Summenformel	$C_6H_{15}NO_3$
LD 50 (oral, Ratte)	> 5000 mg/kg.
LD 50 (dermal, Kaninchen)	> 2000 mg/kg

Natriumcarbonat wasserfrei

Synonyme	wasserfreie Soda
Summenformel	Na_2CO_3
Symbol:	Xi
Bezeichnung:	Reizend
R-Sätze:	36 Reizt die Augen.
S-Sätze:	2226 Staub nicht einatmen. Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
LDLo (oral, Ratte)	4000 mg/kg
LC 50 (inhalativ, Ratte)	2300 mg/m ³ /2 h

Kaliumcarbonat zur Analyse

Synonyme	Pottasche
Summenformel	K_2CO_3
Symbol:	Xn
Bezeichnung:	Gesundheitsschädlich
R-Sätze:	2236/37/3 8 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
S-Sätze:	2226 Staub nicht einatmen. Bei Berührung mit den Augen
LD 50 (oral, Ratte)	1870 mg/kg

Daten der Depositionsmessungen

Tab. I: Mittlere SO₂-Depositionsgeschwindigkeiten [cm/s] über Ihrlersteiner Grünsandstein bei verschiedenen relativen Feuchten

<i>Relative Feuchte</i> [%]	<i>v_d</i> <i>bei 60 ppbV</i>	<i>v_d</i> <i>bei 15 ppbV</i>
45	0,55	0,90
60	0,63	1,71
80	0,93	1,62
95	1,04	2,37

Tab. II: Depositionsgeschwindigkeiten [cm/s] über Obernkirchner Sandstein bei verschiedenen relativen Feuchten

<i>Relative Feuchte</i> [%]	<i>v_d</i> <i>bei 60 ppbV</i>	<i>v_d</i> <i>bei 15 ppbV</i>
45	0,079	0,25
60	0,082	0,24
80	0,087	0,28
95	0,091	0,15
Mittelwert	0,085 ± 0,005	0,23 ± 0,05

Tab. III: Depositionsgeschwindigkeiten [cm/s] über Sander Sandstein bei verschiedenen relativen Feuchten

<i>Relative Feuchte</i> [%]	<i>v_d</i> <i>bei 60 ppbV</i>	<i>v_d</i> <i>bei 15 ppbV</i>
45	0,25	0,54
60	0,25	0,57
80	0,22	0,60
95	0,27	0,82
Mittelwert	0,25 ± 0,02	0,6 ± 0,1

Tab. IV: Chemischer Widerstand der Gesteinsproben und Grenzschicht-Widerstand (beide in s/cm) in Abhängigkeit von der SO₂-Konzentration bei 80% r.H. und 2800 U/min

<i>Steinsorte</i>	<i>Konzentration</i>	8 ppbV	60 ppbV	200 ppbV
Ihrlersteiner	Grünsandstein	0,2	0,9	2,2
Obernkirchner	Sandstein	3,1	9,6	15,1
Sander	Sandstein	1,4	4,0	7,7
R _b (Passivsammler Typ F)		0,24	0,31	0,31

Tab. V: Chemischer Widerstand der Gesteinsproben und Grenzschicht-Widerstand (beide in s/cm) in Abhängigkeit der relativen Feuchte bei 60 ppbV SO₂ und 2800 U/min

<i>Steinsorte</i>	<i>Rel. Feuchte [%]</i>	45	80	95
Ihrlersteiner	Grünsandstein	1,6	0,8	0,6
Obernkirchner	Sandstein	11,5	11,5	11,5
Sander	Sandstein	3,7	4,0	4,0
R _b (Passivs. Typ F)		0,35	0,32	0,32

Tab. VI: Chemischer Widerstand der Gesteinsproben und Grenzschicht-Widerstand (beide in s/cm) in Abhängigkeit der relativen Feuchte bei 15 ppbV SO₂ und 2800 U/min

<i>Stein</i>	<i>Rel. Feuchte [%]</i>	45	80	95
Ihrlersteiner	Grünsandstein	0,6	0,3	0,2
Obernkirchner	Sandstein	3,8	3,9	3,9
Sander	Sandstein	1,3	1,3	1,3
R _b (Passivs. Typ F)		0,29	0,28	0,28

Tab. VII Depositionsgeschwindigkeiten [cm/s] auf Ihrlersteiner Grünsandstein, Einzelwerte aus den Kammermessungen

<i>Messung</i>	<i>Umdrehung</i>	<i>rel. Feuchte</i>	<i>SO₂-Konz. Ausgang</i>	<i>SO₂-Konz. Eingang</i>	<i>V_d</i>
	<i>[min⁻¹]</i>	<i>[%]</i>	<i>[ppm]</i>	<i>[ppm]</i>	<i>[cm/s]</i>
45ih081	1800	45	0,008	0,045	1,089
45ih081	2770	45	0,008	0,053	1,343
45ih081	6000	45	0,008	0,060	1,677
45ih15	800	45	0,015	0,065	0,791
45ih15	1800	45	0,015	0,083	1,085
45ih15	2770	45	0,015	0,089	1,195
45ih15	4500	45	0,015	0,096	1,315
45ih15	6000	45	0,014	0,089	1,274
45ih20	1635	45	0,016	0,057	0,643
45ih20	2000	45	0,014	0,058	0,751
45ih20	2315	45	0,015	0,061	0,773
45ih20	2620	45	0,015	0,061	0,741
45ih20	3100	45	0,015	0,061	0,736
45ih200	1200	45	0,203	0,394	0,230
45ih200	1680	45	0,203	0,417	0,257
45ih200	2710	45	0,203	0,433	0,277
45ih200	4370	45	0,202	0,412	0,254
45ih200	5690	45	0,204	0,436	0,278
45ih200	6800	45	0,205	0,427	0,264
45ih25	2710	45	0,025	0,099	0,714
45ih50	1635	45	0,056	0,183	0,553
45ih50	2000	45	0,057	0,186	0,560
45ih50	2620	45	0,056	0,190	0,582
45ih61	2710	45	0,061	0,222	0,647
45ih63	2770	45	0,060	0,162	0,432
45ih63	4500	45	0,060	0,170	0,461
45ih80	2620	45	0,098	0,310	0,526
60ih08	800	60	0,009	0,036	0,727
60ih08	1800	60	0,007	0,046	1,352
60ih08	2770	60	0,008	0,054	1,402
60ih08	4500	60	0,008	0,061	1,611
60ih08	6000	60	0,009	0,060	1,471
60ih150	2315	60	0,196	0,372	0,220
60ih20	2315	60	0,015	0,121	1,707
60ih25	2710	60	0,025	0,095	0,687
60ih25	4370	60	0,025	0,092	0,661
60ih50	2315	60	0,058	0,207	0,629
60ih80	2315	60	0,098	0,304	0,511
80ih08	2710	80	0,008	0,101	2,884
80ih082	800	80	0,008	0,035	0,847
80ih082	1800	80	0,008	0,054	1,431
80ih082	2770	80	0,008	0,061	1,695

Messung	Umdrehung [min ⁻¹]	rel. Feuchte [%]	SO ₂ -Konz. Ausgang [ppm]	SO ₂ -Konz. Eingang [ppm]	V _d [cm/s]
80ih082	4500	80	0,007	0,062	1,959
80ih082	6000	80	0,007	0,069	2,167
80ih083	800	80	0,008	0,054	1,331
80ih083	1800	80	0,007	0,072	2,095
80ih083	2770	80	0,008	0,090	2,562
80ih083	4500	80	0,007	0,115	3,663
80ih083	6000	80	0,008	0,114	3,350
80ih101	2710	80	0,1	0,340	0,587
80ih101	4370	80	0,1	0,354	0,640
80ih101	5690	80	0,1	0,356	0,634
80ih15	800	80	0,016	0,056	0,629
80ih15	1800	80	0,015	0,085	1,148
80ih15	2770	80	0,015	0,099	1,388
80ih15	4500	80	0,015	0,103	1,455
80ih15	6000	80	0,015	0,103	1,442
80ih150	2315	80	0,196	0,306	0,412
80ih15b	800	80	0,012	0,056	0,896
80ih15b	1800	80	0,011	0,085	1,600
80ih15b	2770	80	0,011	0,099	1,917
80ih15b	4500	80	0,011	0,103	2,007
80ih15b	6000	80	0,011	0,103	1,984
80ih17	800	80	0,015	0,055	0,679
80ih17	1800	80	0,015	0,081	1,122
80ih17	2770	80	0,015	0,092	1,301
80ih17	4500	80	0,015	0,100	1,443
80ih17	6000	80	0,015	0,099	1,417
80ih20	2315	80	0,015	0,145	2,163
80ih200	1200	80	0,205	0,492	0,341
80ih200	1680	80	0,202	0,505	0,367
80ih200	2710	80	0,203	0,454	0,303
80ih200	4370	80	0,203	0,455	0,305
80ih200	5690	80	0,204	0,416	0,254
80ih201	1200	80	0,202	0,391	0,689
80ih201	1680	80	0,203	0,383	0,651
80ih201	2710	80	0,203	0,413	0,760
80ih201	4370	80	0,202	0,379	0,639
80ih201	5690	80	0,205	0,366	0,577
80ih25	1200	80	0,025	0,146	1,161
80ih25	1680	80	0,026	0,147	1,141
80ih25	2710	80	0,025	0,173	1,423
80ih25	4370	80	0,025	0,177	1,476
80ih25	5690	80	0,025	0,179	1,485
80ih25	6800	80	0,025	0,179	1,538
80ih27	2710	80	0,025	0,180	1,525
80ih50	2315	80	0,057	0,262	0,874

Messung	Umdrehung [min ⁻¹]	rel. Feuchte [%]	SO ₂ -Konz. Ausgang [ppm]	SO ₂ -Konz. Eingang [ppm]	V _d [cm/s]
80ih61	800	80	0,060	0,252	0,806
80ih61	1800	80	0,060	0,240	0,759
80ih61	2770	80	0,059	0,302	1,034
80ih61	4500	80	0,061	0,302	1,009
80ih61	6000	80	0,060	0,274	0,899
80ih62	800	80	0,060	0,203	0,603
80ih62	1800	80	0,060	0,259	0,835
80ih62	2770	80	0,060	0,272	0,891
80ih62	4500	80	0,060	0,268	0,872
80ih62	6000	80	0,061	0,262	0,832
80ih80	2315	80	0,099	0,2	0,636
95ih081	800	95	0,008	0,076	2,195
95ih081	1800	95	0,009	0,078	1,891
95ih081	2770	95	0,008	0,092	2,688
95ih081	4500	95	0,007	0,105	3,159
95ih100	800	95	0,099	0,387	0,731
95ih100	1800	95	0,101	0,452	0,880
95ih100	2770	95	0,101	0,438	0,846
95ih100	4500	95	0,101	0,459	0,897
95ih100	6000	95	0,100	0,414	0,794
95ih16	800	95	0,014	0,053	0,665
95ih16	1800	95	0,016	0,125	1,650
95ih16	2770	95	0,015	0,159	2,372
95ih16	4500	95	0,014	0,183	2,840
95ih16	6000	95	0,015	0,187	2,897
95ih201	800	95	0,201	0,585	0,483
95ih201	1800	95	0,201	0,654	0,571
95ih201	2770	95	0,200	0,644	0,560
95ih201	6000	95	0,199	0,650	0,570
95ih25	2710	95	0,024	0,141	1,161
95ih26	1680	95	0,026	0,184	1,513
95ih26	2710	95	0,025	0,212	1,829
95ih26	4370	95	0,024	0,242	2,178
95ih27	800	95	0,025	0,145	1,186
95ih27	1800	95	0,026	0,214	1,786
95ih27	2770	95	0,025	0,232	1,981
95ih27	4500	95	0,025	0,253	2,221
95ih27	6000	95	0,025	0,262	2,289
95ih60	2710	95	0,061	0,319	1,037
95ih60	2710	95	0,063	0,337	1,068
95ih60	4370	95	0,060	0,341	1,147
95ih60	5690	95	0,060	0,339	1,146

Tab. VIII: Depositionsgeschwindigkeiten [cm/s] auf Obernkirchner Sandstein, Einzelwerte aus den Kammermessungen

<i>Messung</i>	<i>Umdrehung</i>	<i>rel. Feuchte</i>	<i>SO₂-Konz. Ausgang</i>	<i>SO₂-Konz. Eingang</i>	<i>v_d</i>
	<i>[min⁻¹]</i>	<i>[%]</i>	<i>[ppm]</i>	<i>[ppm]</i>	<i>[cm/s]</i>
45ok08	800	45	0,008	0,010	0,071
45ok08	1800	45	0,007	0,010	0,096
45ok08	2770	45	0,008	0,010	0,037
45ok08	6000	45	0,008	0,007	-0,029
45ok082	1800	45	0,008	0,015	0,220
45ok082	2770	45	0,008	0,016	0,255
45ok082	4500	45	0,008	0,017	0,263
45ok15	1800	45	0,009	0,014	0,153
45ok15	2770	45	0,008	0,015	0,225
45ok15	4500	45	0,008	0,014	0,198
45ok150	2315	45	0,196	0,268	0,089
45ok20	1635	45	0,015	0,031	0,260
45ok20	2315	45	0,015	0,031	0,252
45ok20	2620	45	0,015	0,031	0,256
45ok20	3100	45	0,015	0,032	0,258
45ok25	800	45	0,025	0,032	0,071
45ok25	1800	45	0,025	0,033	0,079
45ok25	2770	45	0,025	0,031	0,066
45ok25	6000	45	0,026	0,028	0,019
45ok50	2315	45	0,056	0,075	0,079
45ok80	1580	45	0,100	0,122	0,055
45ok80	2250	45	0,098	0,123	0,061
45ok80	2500	45	0,098	0,123	0,060
45ok80	3100	45	0,098	0,123	0,061
60ok081	1800	60	0,008	0,019	0,336
60ok081	2770	60	0,008	0,019	0,322
60ok081	4500	60	0,008	0,020	0,365
60ok150	2315	60	0,195	0,258	0,078
60ok20	2315	60	0,016	0,031	0,239
60ok25	2770	60	0,025	0,042	0,162
60ok50	2315	60	0,057	0,081	0,103
60ok60	800	60	0,060	0,073	0,058
60ok60	1800	60	0,060	0,073	0,057
60ok60	2770	60	0,059	0,073	0,060
60ok60	2770	60	0,060	0,070	0,041
60ok60	4500	60	0,061	0,067	0,026
60ok80	2315	60	0,098	0,151	0,129
80ok081	800	80	0,008	0,019	0,359
80ok081	2770	80	0,008	0,017	0,263
80ok081	4500	80	0,008	0,016	0,256
80ok100	800	80	0,100	0,173	0,184
80ok100	1800	80	0,100	0,199	0,249

<i>Messung</i>	<i>Umdrehung</i>	<i>rel. Feuchte</i>	<i>SO₂-Konz. Ausgang</i>	<i>SO₂-Konz. Eingang</i>	<i>v_d</i>
	<i>[min⁻¹]</i>	<i>[%]</i>	<i>[ppm]</i>	<i>[ppm]</i>	<i>[cm/s]</i>
80ok100	2770	80	0,100	0,220	0,301
80ok100	4500	80	0,101	0,248	0,369
80ok100	6000	80	0,101	0,259	0,397
80ok101	800	80	0,100	0,125	0,063
80ok101	1800	80	0,100	0,125	0,064
80ok101	2770	80	0,100	0,129	0,074
80ok101	4500	80	0,100	0,121	0,053
80ok101	6000	80	0,100	0,134	0,085
80ok150	2315	80	0,195	0,263	0,084
80ok16	800	80	0,015	0,028	0,218
80ok16	1800	80	0,015	0,030	0,247
80ok16	2770	80	0,015	0,028	0,208
80ok16	4500	80	0,015	0,025	0,147
80ok16	6000	80	0,016	0,024	0,127
80ok20	2315	80	0,015	0,036	0,342
80ok25	800	80	0,025	0,032	0,070
80ok25	1800	80	0,025	0,033	0,080
80ok25	2770	80	0,015	0,060	0,778
80ok25	2770	80	0,025	0,030	0,046
80ok25	4500	80	0,025	0,028	0,036
80ok26	1800	80	0,025	0,049	0,235
80ok26	2770	80	0,025	0,044	0,187
80ok26	2770	80	0,025	0,046	0,199
80ok26	4500	80	0,025	0,042	0,162
80ok50	2315	80	0,057	0,079	0,107
80ok60	1800	80	0,060	0,079	0,081
80ok60	2770	80	0,060	0,076	0,067
80ok60	4500	80	0,060	0,077	0,070
80ok80	2315	80	0,098	0,128	0,075
95ok081	800	95	0,008	0,019	0,363
95ok081	2770	95	0,008	0,016	0,251
95ok100	800	95	0,098	0,118	0,052
95ok100	1800	95	0,101	0,122	0,054
95ok100	2770	95	0,100	0,118	0,045
95ok100	4500	95	0,101	0,118	0,042
95ok101	800	95	0,100	0,128	0,070
95ok101	1800	95	0,100	0,134	0,086
95ok101	2770	95	0,100	0,126	0,065
95ok101	4500	95	0,100	0,124	0,061
95ok101	6000	95	0,101	0,114	0,033
95ok15	800	95	0,016	0,025	0,141
95ok15	1800	95	0,014	0,024	0,171
95ok15	2770	95	0,015	0,025	0,153
95ok15	4500	95	0,016	0,023	0,109
95ok200	800	95	0,200	0,245	0,057

<i>Messung</i>	<i>Umdrehung</i>	<i>rel. Feuchte</i>	<i>SO₂-Konz. Ausgang</i>	<i>SO₂-Konz. Eingang</i>	<i>v_d</i>
	<i>[min⁻¹]</i>	<i>[%]</i>	<i>[ppm]</i>	<i>[ppm]</i>	<i>[cm/s]</i>
95ok200	1800	95	0,200	0,245	0,058
95ok200	2770	95	0,200	0,238	0,048
95ok200	4500	95	0,199	0,231	0,040
95ok25	800	95	0,024	0,043	0,186
95ok25	1800	95	0,025	0,045	0,187
95ok25	2770	95	0,025	0,043	0,173
95ok60	800	95	0,060	0,084	0,103
95ok60	1800	95	0,060	0,079	0,077
95ok60	2770	95	0,060	0,082	0,091
95ok60	4500	95	0,060	0,075	0,062

Tab. IX: Depositionsgeschwindigkeiten [cm/s] auf Sander Sandstein, Einzelwerte aus den Kammermessungen

<i>Messung</i>	<i>Umdrehung</i>	<i>rel. Feuchte</i>	<i>SO₂-Konz. Ausgang</i>	<i>SO₂-Konz. Eingang</i>	<i>v_d</i>
	<i>[min⁻¹]</i>	<i>[%]</i>	<i>[ppm]</i>	<i>[ppm]</i>	<i>[cm/s]</i>
45sa08	800	45	0,008	0,020	0,368
45sa08	1800	45	0,008	0,026	0,573
45sa08	2770	45	0,008	0,029	0,672
45sa08	4500	45	0,007	0,030	0,765
45sa150	1635	45	0,195	0,317	0,153
45sa150	2000	45	0,196	0,318	0,153
45sa150	2315	45	0,196	0,322	0,157
45sa150	2620	45	0,195	0,374	0,223
45sa150	3100	45	0,196	0,333	0,171
45sa20	2315	45	0,015	0,048	0,535
45sa20	3100	45	0,016	0,051	0,548
45sa25	800	45	0,025	0,054	0,278
45sa25	1800	45	0,025	0,055	0,290
45sa25	2770	45	0,025	0,059	0,330
45sa25	4500	45	0,025	0,061	0,348
45sa25	6000	45	0,025	0,056	0,292
45sa50	2315	45	0,057	0,114	0,246
45sa80	2315	45	0,098	0,167	0,170
45sa80	3100	45	0,098	0,173	0,186
60sa081	2770	60	0,008	0,038	0,900
60sa082	800	60	0,008	0,042	1,037
60sa082	1800	60	0,007	0,060	1,713
60sa082	2770	60	0,008	0,079	2,122
60sa082	4500	60	0,007	0,093	2,791
60sa082	6000	60	0,008	0,104	2,790
60sa083	1800	60	0,008	0,025	0,505
60sa083	2770	60	0,008	0,025	0,510
60sa083	4500	60	0,008	0,027	0,593
60sa150	2315	60	0,196	0,317	0,151
60sa20	2315	60	0,015	0,052	0,575
60sa25	800	60	0,025	0,055	0,294
60sa25	1800	60	0,025	0,055	0,283
60sa25	2770	60	0,025	0,055	0,291
60sa25	4500	60	0,025	0,055	0,293
60sa25	6000	60	0,024	0,058	0,327
60sa50	2315	60	0,057	0,116	0,254
60sa80	2315	60	0,098	0,164	0,165
80sa08	900	80	0,008	0,024	0,480
80sa08	1500	80	0,007	0,024	0,570
80sa08	2700	80	0,008	0,025	0,543
80sa08	5000	80	0,008	0,024	0,533
80sa08	6000	80	0,009	0,024	0,454

<i>Messung</i>	<i>Umdrehung</i>	<i>rel. Feuchte</i>	<i>SO₂-Konz. Ausgang</i>	<i>SO₂-Konz. Eingang</i>	<i>V_d</i>
	<i>[min⁻¹]</i>	<i>[%]</i>	<i>[ppm]</i>	<i>[ppm]</i>	<i>[cm/s]</i>
80sa082	800	80	0,008	0,021	0,415
80sa082	1800	80	0,007	0,028	0,786
80sa082	2770	80	0,008	0,028	0,609
80sa082	4500	80	0,008	0,026	0,509
80sa100	1800	80	0,100	0,162	0,158
80sa100	2770	80	0,100	0,153	0,133
80sa100	4500	80	0,100	0,148	0,122
80sa100	6000	80	0,100	0,133	0,084
80sa15	800	80	0,015	0,038	0,354
80sa15	1800	80	0,015	0,045	0,488
80sa15	2770	80	0,015	0,044	0,481
80sa15	4500	80	0,015	0,046	0,508
80sa15	6000	80	0,016	0,041	0,374
80sa150	2620	80	0,196	0,336	0,175
80sa20	2315	80	0,015	0,061	0,728
80sa200	1200	80	0,203	0,278	0,089
80sa200	1680	80	0,203	0,282	0,095
80sa200	2710	80	0,202	0,283	0,097
80sa200	4370	80	0,202	0,294	0,111
80sa200	5690	80	0,203	0,334	0,157
80sa200	6800	80	0,203	0,329	0,151
80sa201	800	80	0,2	0,258	0,071
80sa201	1200	80	0,2	0,262	0,076
80sa201	1680	80	0,2	0,267	0,082
80sa201	2710	80	0,2	0,267	0,082
80sa201	4370	80	0,2	0,266	0,078
80sa201	5690	80	0,2	0,260	0,075
80sa25	2710	80	0,025	0,042	0,172
80sa25	4370	80	0,025	0,042	0,170
80sa25	5690	80	0,026	0,040	0,136
80sa26	1680	80	0,024	0,039	0,149
80sa26	2195	80	0,025	0,038	0,127
80sa26	2710	80	0,025	0,043	0,171
80sa26	4370	80	0,025	0,039	0,132
80sa27	800	80	0,025	0,055	0,306
80sa27	1800	80	0,025	0,055	0,300
80sa27	2770	80	0,025	0,054	0,298
80sa27	4500	80	0,025	0,054	0,296
80sa28	800	80	0,025	0,064	0,384
80sa28	1800	80	0,025	0,071	0,447
80sa28	2770	80	0,025	0,070	0,442
80sa28	4500	80	0,024	0,072	0,476
80sa28	6000	80	0,025	0,063	0,363
80sa50	2315	80	0,057	0,113	0,241
80sa60	800	80	0,060	0,106	0,192

<i>Messung</i>	<i>Umdrehung</i>	<i>rel. Feuchte</i>	<i>SO₂-Konz. Ausgang</i>	<i>SO₂-Konz. Eingang</i>	<i>V_d</i>
	<i>[min⁻¹]</i>	<i>[%]</i>	<i>[ppm]</i>	<i>[ppm]</i>	<i>[cm/s]</i>
80sa60	1800	80	0,060	0,113	0,224
80sa60	2770	80	0,060	0,115	0,232
80sa60	2770	80	0,060	0,105	0,189
80sa60	4500	80	0,060	0,113	0,224
80sa60	6000	80	0,059	0,131	0,310
80sa80	2315	80	0,098	0,181	0,206
95sa081	2770	95	0,008	0,052	1,331
95sa100	800	95	0,101	0,162	0,154
95sa100	1800	95	0,099	0,171	0,185
95sa100	2770	95	0,100	0,150	0,125
95sa100	4500	95	0,101	0,163	0,154
95sa100	6000	95	0,100	0,171	0,179
95sa101	2770	95	0,100	0,167	0,170
95sa15	800	95	0,015	0,057	0,677
95sa15	1800	95	0,015	0,065	0,823
95sa15	2770	95	0,015	0,064	0,817
95sa15	4500	95	0,015	0,054	0,610
95sa15	6000	95	0,014	0,048	0,618
95sa200	800	95	0,200	0,319	0,149
95sa200	1800	95	0,202	0,302	0,125
95sa200	2770	95	0,200	0,283	0,106
95sa200	4500	95	0,199	0,273	0,094
95sa200	6000	95	0,199	0,283	0,107
95sa25	1800	95	0,024	0,099	0,752
95sa25	2770	95	0,025	0,071	0,446
95sa25	4500	95	0,025	0,043	0,173
95sa60	800	95	0,059	0,119	0,253
95sa60	1800	95	0,060	0,108	0,201
95sa60	2770	95	0,059	0,123	0,269
95sa60	4500	95	0,061	0,119	0,240
95sa60	6000	95	0,060	0,122	0,262
95sa61	1800	95	0,060	0,108	0,204
95sa61	2770	95	0,060	0,104	0,188
95sa61	4500	95	0,060	0,107	0,200
95sa61	6000	95	0,060	0,089	0,124

Tab. X: Depositionsgeschwindigkeiten [cm/s] auf Passivsammler Typ F (Na₂CO₃/Glycerin), Einzelwerte aus den Kammermessungen

Messung	Umdrehung [min ⁻¹]	rel. Feuchte [%]	SO ₂ -Konz. Ausgang [ppm]	SO ₂ -Konz. Eingang [ppm]	V _d [cm/s]
0ps5f15	800	0	0,015	0,022	0,56
0ps5f15	2770	0	0,015	0,023	0,66
0ps5f15	4500	0	0,015	0,024	0,71
0ps5f15	6000	0	0,015	0,028	0,99
0ps5f61	913	0	0,060	0,066	0,12
0ps5f61	1990	0	0,060	0,070	0,19
0ps5f61	2887	0	0,060	0,078	0,33
0ps5f61	5923	0	0,060	0,073	0,25
15ps5f15	2887	15	0,015	0,048	2,53
15ps5f15	5923	15	0,015	0,053	2,98
15ps5f2h	2887	15	0,200	0,337	0,80
15ps5f2h	5923	15	0,198	0,338	0,83
15ps5f60	800	15	0,060	0,106	0,89
15ps5f60	2770	15	0,060	0,177	2,27
15ps5f60	6000	15	0,060	0,205	2,81
15ps5f60	7150	15	0,060	0,195	2,62
30ps5f15	800	30	0,015	0,031	1,25
30ps5f15	1800	30	0,015	0,044	2,27
30ps5f15	2770	30	0,015	0,053	2,95
30ps5f15	6000	30	0,015	0,066	4,11
30ps5f60	800	30	0,060	0,105	0,86
30ps5f60	2770	30	0,060	0,166	2,05
30ps5f60	6000	30	0,060	0,192	2,55
45ps5f16	800	45	0,015	0,038	1,77
45ps5f16	1800	45	0,015	0,053	3,04
45ps5f16	2770	45	0,015	0,060	3,53
45ps5f16	4500	45	0,015	0,086	5,65
45ps5f16	6000	45	0,015	0,095	6,45
45ps5f1h	2887	45	0,100	0,314	2,49
45ps5f60	1013	45	0,061	0,143	1,66
45ps5f60	2013	45	0,060	0,183	2,51
45ps5f60	2917	45	0,060	0,202	2,89
45ps5f60	4617	45	0,060	0,245	3,81
45ps5f60	5970	45	0,059	0,268	4,34
50ps5f15	2770	50	0,014	0,064	4,07
50ps5f15	4500	50	0,015	0,074	4,61
50ps5f15	6000	50	0,015	0,079	4,89
50ps5f2h	913	50	0,200	0,339	0,81
50ps5f2h	2887	50	0,200	0,588	2,26
50ps5f2h	5923	50	0,201	0,655	2,65
50ps5f2i	913	50	0,200	0,324	0,72
50ps5f2i	2887	50	0,200	0,510	1,81

Messung	Umdrehung [min ⁻¹]	rel. Feuchte [%]	SO ₂ -Konz. Ausgang [ppm]	SO ₂ -Konz. Eingang [ppm]	V _d [cm/s]
50ps5f2i	5923	50	0,200	0,611	2,39
50ps5f60	800	50	0,060	0,099	0,76
50ps5f60	2770	50	0,060	0,208	2,88
50ps5f60	2770	50	0,060	0,201	2,77
50ps5f60	4500	50	0,060	0,263	3,92
50ps5f60	6000	50	0,059	0,289	4,51
50ps6f2h	913	50	0,202	0,382	1,04
50ps6f2h	2887	50	0,200	0,722	3,04
50ps6f2h	2887	50	0,201	0,579	2,19
50ps6f2h	5923	50	0,203	0,640	2,52
60ps5f15	800	60	0,015	0,033	1,42
60ps5f15	1800	60	0,015	0,049	2,68
60ps5f15	2770	60	0,015	0,055	3,13
60ps5f15	4500	60	0,015	0,070	4,34
60ps5f15	6000	60	0,015	0,077	4,91
60ps5f16	1800	60	0,015	0,061	3,56
60ps5f16	2770	60	0,015	0,061	3,62
60ps5f16	2770	60	0,015	0,065	4,03
60ps5f16	4500	60	0,015	0,087	5,71
60ps5f16	6000	60	0,015	0,086	5,45
60ps5f1h	913	60	0,100	0,227	1,49
60ps5f1h	2887	60	0,100	0,324	2,59
60ps5f1h	5923	60	0,101	0,470	4,25
60ps5f2h	2887	60	0,200	0,547	2,02
60ps5f60	1013	60	0,061	0,120	1,20
60ps5f60	2013	60	0,060	0,172	2,30
60ps5f60	2917	60	0,060	0,203	2,92
60ps5f60	4617	60	0,060	0,243	3,76
60ps5f60	5970	60	0,060	0,277	4,42
70ps5f15	800	70	0,015	0,036	1,66
70ps5f15	2770	70	0,015	0,065	3,93
70ps5f15	6000	70	0,015	0,093	6,26
70ps5f60	2770	70	0,060	0,203	2,78
70ps5f60	6000	70	0,060	0,297	4,63
75ps5f50	800	75	0,050	0,113	1,50
75ps5f50	1800	75	0,050	0,147	2,25
75ps5f50	2770	75	0,050	0,173	2,86
75ps5f50	4500	75	0,050	0,216	3,87
75ps5f50	6000	75	0,050	0,258	4,87
80ps1f60	800	80	0,061	0,378	1,64
80ps1f60	1800	80	0,061	0,524	2,73
80ps1f60	2770	80	0,060	0,599	3,36
80ps1f60	4500	80	0,060	0,765	4,65
80ps1f60	6000	80	0,059	0,818	5,12
80ps2f60	800	80	0,061	0,304	1,07

Messung	Umdrehung [min ⁻¹]	rel. Feuchte [%]	SO ₂ -Konz. Ausgang [ppm]	SO ₂ -Konz. Eingang [ppm]	V _d [cm/s]
80ps2f60	1800	80	0,061	0,504	2,56
80ps2f60	2770	80	0,060	0,571	3,16
80ps2f60	4500	80	0,060	0,715	4,25
80ps2f60	6000	80	0,060	0,777	4,72
80ps3f60	800	80	0,061	0,316	1,17
80ps3f60	1800	80	0,061	0,502	2,55
80ps3f60	2770	80	0,060	0,577	3,17
80ps3f60	4500	80	0,060	0,725	4,34
80ps3f60	6000	80	0,060	0,788	4,85
80ps4f15	800	80	0,016	0,037	1,50
80ps4f15	1800	80	0,015	0,056	3,12
80ps4f15	2770	80	0,014	0,062	3,83
80ps4f60	800	80	0,061	0,323	1,20
80ps4f60	1800	80	0,060	0,471	2,38
80ps4f60	2770	80	0,059	0,597	3,41
80ps4f60	2770	80	0,060	0,599	3,37
80ps4f60	4500	80	0,060	0,734	4,43
80ps4f60	6000	80	0,060	0,798	4,87
80ps5f08	800	80	0,008	0,024	2,31
80ps5f08	1800	80	0,008	0,030	3,47
80ps5f08	2770	80	0,008	0,036	3,98
80ps5f08	4500	80	0,008	0,047	5,63
80ps5f08	6000	80	0,008	0,050	6,33
80ps5f15	800	80	0,015	0,033	1,37
80ps5f15	1800	80	0,015	0,046	2,43
80ps5f15	2770	80	0,015	0,057	3,29
80ps5f15	4500	80	0,015	0,066	4,07
80ps5f15	6000	80	0,014	0,084	5,95
80ps5f16	2843	80	0,015	0,058	3,394
80ps5f1h	800	80	0,100	0,202	1,19
80ps5f1h	1800	80	0,100	0,300	2,33
80ps5f1h	2770	80	0,100	0,336	2,75
80ps5f1h	4500	80	0,100	0,486	4,51
80ps5f1h	6000	80	0,100	0,479	4,44
80ps5f1i	2843	80	0,098	0,388	3,48
80ps5f1i	2843	80	0,100	0,385	3,36
80ps5f1x	913	80	0,149	0,316	1,30
80ps5f1x	2887	80	0,151	0,566	3,21
80ps5f1x	2887	80	0,150	0,546	3,08
80ps5f1x	5923	80	0,151	0,730	4,50
80ps5f1y	893	80	0,151	0,282	1,01
80ps5f1y	2843	80	0,150	0,528	2,93
80ps5f1y	2843	80	0,150	0,538	3,01
80ps5f1y	5740	80	0,151	0,739	4,56
80ps5f25	1800	80	0,025	0,090	3,00

Messung	Umdrehung [min ⁻¹]	rel. Feuchte [%]	SO ₂ -Konz. Ausgang [ppm]	SO ₂ -Konz. Eingang [ppm]	V _d [cm/s]
80ps5f25	2770	80	0,025	0,102	3,61
80ps5f25	6000	80	0,025	0,146	5,71
80ps5f26	913	80	0,025	0,059	1,58
80ps5f26	2887	80	0,025	0,090	3,04
80ps5f26	5923	80	0,025	0,126	4,81
80ps5f27	913	80	0,025	0,050	1,14
80ps5f27	2887	80	0,025	0,090	3,04
80ps5f27	2887	80	0,025	0,090	3,04
80ps5f27	5923	80	0,026	0,123	4,39
80ps5f28	2843	80	0,025	0,175	3,52
80ps5f28	2843	80	0,025	0,175	3,52
80ps5f2h	800	80	0,201	0,393	1,12
80ps5f2h	2770	80	0,200	0,694	2,87
80ps5f2h	6000	80	0,200	0,941	4,32
80ps5f40	2843	80	0,040	0,148	3,17
80ps5f40	2843	80	0,040	0,147	3,19
80ps5f60	1013	80	0,061	0,131	1,42
80ps5f60	2013	80	0,060	0,197	2,78
80ps5f60	2917	80	0,060	0,233	3,53
80ps5f60	4617	80	0,060	0,292	4,72
80ps5f60	5970	80	0,059	0,316	5,31
80ps5f61	913	80	0,060	0,124	1,09
80ps5f61	1013	80	0,060	0,143	1,73
80ps5f61	2013	80	0,060	0,194	2,74
80ps5f61	2887	80	0,060	0,234	3,02
80ps5f61	2917	80	0,060	0,244	3,75
80ps5f61	4617	80	0,060	0,315	5,22
80ps5f61	5923	80	0,060	0,340	4,84
80ps5f61	5970	80	0,060	0,368	6,38
80ps5f62	913	80	0,060	0,123	1,22
80ps5f62	1013	80	0,060	0,113	1,08
80ps5f62	2013	80	0,061	0,195	2,73
80ps5f62	2887	80	0,060	0,214	2,98
80ps5f62	2917	80	0,060	0,211	3,08
80ps5f62	4617	80	0,059	0,299	4,97
80ps5f62	5923	80	0,060	0,284	4,36
80ps5f62	5970	80	0,059	0,349	6,07
80ps5f63	2843	80	0,060	0,222	2,80
80ps5f64	2843	80	0,060	0,231	2,99
80ps5f65	893	80	0,061	0,141	1,55
80ps5f65	2843	80	0,060	0,218	3,05
80ps5f65	2843	80	0,060	0,214	2,98
80ps5f65	5740	80	0,060	0,291	4,50
80ps5f66	2843	80	0,060	0,241	3,53
80ps6f60	800	80	0,060	0,149	1,84

Messung	Umdrehung [min ⁻¹]	rel. Feuchte [%]	SO ₂ -Konz. Ausgang [ppm]	SO ₂ -Konz. Eingang [ppm]	V _d [cm/s]
80ps6f60	1800	80	0,060	0,199	2,85
80ps6f60	2770	80	0,060	0,259	4,08
80ps6f60	4500	80	0,060	0,297	4,86
80ps6f60	6000	80	0,061	0,327	5,41
80ps6f61	893	80	0,060	0,132	1,39
80ps6f61	2843	80	0,060	0,221	3,13
80ps6f61	2843	80	0,060	0,231	3,33
80ps6f61	5740	80	0,060	0,309	4,85
80ps6f62	893	80	0,060	0,139	1,53
80ps6f62	2843	80	0,060	0,208	2,88
80ps6f62	2843	80	0,060	0,221	3,13
80ps6f62	5740	80	0,060	0,293	4,56
95ps5f15	800	95	0,015	0,035	1,53
95ps5f15	1800	95	0,015	0,056	3,23
95ps5f15	2770	95	0,015	0,059	3,43
95ps5f15	4500	95	0,015	0,074	4,78
95ps5f15	6000	95	0,015	0,082	5,21
95ps5f17	1800	95	0,015	0,053	2,67
95ps5f17	2770	95	0,015	0,063	3,38
95ps5f17	6000	95	0,014	0,094	5,81
95ps5f18	2770	95	0,015	0,090	5,69
95ps5f2h	913	95	0,201	0,394	1,12
95ps5f2h	2887	95	0,200	0,756	3,24
95ps5f2h	5923	95	0,199	1,016	4,82
95ps5f60	800	95	0,060	0,139	1,60
95ps5f60	1800	95	0,060	0,183	2,50
95ps5f60	2770	95	0,061	0,236	3,56
95ps5f60	4500	95	0,060	0,293	4,77
95ps5f60	6000	95	0,059	0,317	5,34

Tab. XI: Depositionsgeschwindigkeiten [cm/s] auf Passivsammler Typ G (K₂CO₃/Glycerin), Einzelwerte aus den Kammermessungen

Messung	Umdrehung [min ⁻¹]	rel. Feuchte [%]	SO ₂ -Konz. Ausgang [ppm]	SO ₂ -Konz. Eingang [ppm]	V _d [cm/s]
0ps5g60	913	0	0,060	0,105	0,87
0ps5g60	2887	0	0,061	0,158	1,86
0ps5g60	5923	0	0,060	0,163	1,98
15ps5g60	913	15	0,060	0,122	1,20
15ps5g60	2887	15	0,060	0,190	2,53
15ps5g60	5923	15	0,060	0,217	3,08
45ps5g60	913	45	0,060	0,119	1,15
45ps5g60	2887	45	0,060	0,220	3,10
45ps5g60	5923	45	0,060	0,295	4,61
50ps5g2h	913	50	0,205	0,364	0,90
50ps5g2h	2887	50	0,200	0,708	2,95
50ps5g2h	5923	50	0,200	0,987	4,58
60ps5g60	913	60	0,060	0,104	0,85
60ps5g60	2887	60	0,060	0,272	4,11
60ps5g60	5923	60	0,060	0,390	6,50
75ps5g50	913	75	0,050	0,109	1,37
75ps5g50	2887	75	0,050	0,185	3,16
75ps5g50	5923	75	0,050	0,245	4,60
80ps5g15	913	80	0,015	0,035	1,56
80ps5g15	2887	80	0,015	0,070	4,32
80ps5g15	5923	80	0,015	0,085	5,62
80ps5g1h	913	80	0,101	0,185	0,96
80ps5g1h	2887	80	0,100	0,365	3,08
80ps5g1h	5923	80	0,100	0,500	4,67
80ps5g1x	913	80	0,151	0,273	0,94
80ps5g1x	2887	80	0,150	0,554	3,13
80ps5g1x	2887	80	0,149	0,571	3,30
80ps5g1x	5923	80	0,151	0,810	5,10
80ps5g25	913	80	0,026	0,056	1,31
80ps5g25	2887	80	0,025	0,098	3,40
80ps5g25	5923	80	0,025	0,128	4,92
80ps5g26	913	80	0,025	0,056	1,42
80ps5g26	2887	80	0,025	0,092	3,11
80ps5g26	2887	80	0,025	0,086	2,87
80ps5g26	5923	80	0,025	0,119	4,47
80ps5g27	913	80	0,026	0,050	1,06
80ps5g27	2887	80	0,025	0,088	2,94
80ps5g27	2887	80	0,025	0,091	3,07
80ps5g27	5923	80	0,025	0,116	4,35
80ps5g2h	913	80	0,201	0,353	0,88
80ps5g2h	2887	80	0,200	0,834	3,66
80ps5g2h	5923	80	0,200	1,161	5,60

Messung	Umdrehung [min ⁻¹]	rel. Feuchte [%]	SO ₂ -Konz. Ausgang [ppm]	SO ₂ -Konz. Eingang [ppm]	v _d [cm/s]
80ps5g60	913	80	0,061	0,119	1,09
80ps5g60	2887	80	0,060	0,214	2,99
80ps5g60	5923	80	0,060	0,288	4,43
80ps5g61	913	80	0,061	0,137	1,47
80ps5g61	2887	80	0,060	0,243	3,58
80ps5g61	2887	80	0,060	0,216	3,02
80ps5g61	5923	80	0,059	0,332	5,43
95ps5g60	913	95	0,060	0,117	1,09
95ps5g60	2887	95	0,060	0,244	3,59
95ps5g60	5923	95	0,059	0,371	6,26

Tab. XII: Depositionsgeschwindigkeiten [cm/s] auf Passivsammler Typ H (Na_2CO_3), Einzelwerte aus den Kammermessungen

Messung	Umdrehung [min^{-1}]	rel. Feuchte [%]	SO_2 -Konz. Ausgang [ppm]	SO_2 -Konz. Eingang [ppm]	v_d [cm/s]
0ps5h60	913	0	0,060	0,077	0,33
0ps5h60	2887	0	0,060	0,097	0,71
0ps5h60	2887	0	0,060	0,075	0,29
0ps5h60	5923	0	0,061	0,096	0,68
15ps5h60	913	15	0,060	0,134	1,45
15ps5h60	2887	15	0,060	0,200	2,75
15ps5h60	2887	15	0,059	0,208	2,92
15ps5h60	5923	15	0,060	0,274	4,15
45ps5h60	913	45	0,060	0,143	1,60
45ps5h60	2887	45	0,059	0,239	3,51
45ps5h60	2887	45	0,060	0,213	2,97
45ps5h60	5923	45	0,060	0,261	3,90
60ps5h60	913	60	0,060	0,142	1,58
60ps5h60	2887	60	0,060	0,215	3,00
60ps5h60	2887	60	0,060	0,245	3,57
60ps5h60	5923	60	0,062	0,304	4,58
80ps5h1h	2843	80	0,100	0,375	3,22
80ps5h1h	2843	80	0,099	0,374	3,24
80ps5h26	2843	80	0,025	0,173	3,47
80ps5h60	913	80	0,060	0,149	1,74
80ps5h60	2887	80	0,060	0,238	3,49
80ps5h60	2887	80	0,060	0,218	3,06
80ps5h60	5923	80	0,060	0,317	5,04
80ps5h61	2887	80	0,060	0,252	3,71
80ps5h62	2843	80	0,059	0,207	2,94
80ps5h62	2843	80	0,060	0,210	2,93
95ps5h60	913	95	0,061	0,174	2,17
95ps5h60	2887	95	0,059	0,236	3,47
95ps5h60	2887	95	0,060	0,270	4,09
95ps5h60	5923	95	0,062	0,370	5,77

Tab. XIII: Depositionsgeschwindigkeiten [cm/s] auf Passivsammler Typ I (K_2CO_3); Einzelwerte aus den Kammermessungen

Messung	Umdrehung [min ⁻¹]	rel. Feuchte [%]	SO ₂ -Konz. Ausgang [ppm]	SO ₂ -Konz. Eingang [ppm]	v _d [cm/s]
0ps5i60	913	0	0,060	0,123	1,22
0ps5i60	2887	0	0,060	0,143	1,60
0ps5i60	2887	0	0,060	0,154	1,81
0ps5i60	5923	0	0,061	0,181	2,32
15ps5i60	913	15	0,061	0,127	1,26
15ps5i60	2887	15	0,061	0,213	2,90
15ps5i60	2887	15	0,060	0,208	2,85
15ps5i60	5923	15	0,060	0,294	4,58
45ps5i60	913	45	0,060	0,143	1,60
45ps5i60	2887	45	0,060	0,228	3,26
45ps5i60	2887	45	0,059	0,237	3,47
45ps5i60	5923	45	0,061	0,334	5,27
60ps5i60	913	60	0,059	0,137	1,57
60ps5i60	2887	60	0,060	0,257	3,81
60ps5i60	2887	60	0,060	0,235	3,38
60ps5i60	5923	60	0,060	0,354	5,72
80ps5i1x	893	80	0,150	0,265	0,89
80ps5i1x	2843	80	0,150	0,527	2,92
80ps5i1x	2843	80	0,150	0,654	3,91
80ps5i1x	5740	80	0,150	0,766	4,79
80ps5i60	913	80	0,060	0,138	1,53
80ps5i60	2887	80	0,060	0,258	3,82
80ps5i60	2887	80	0,060	0,230	3,29
80ps5i60	5923	80	0,060	0,337	5,38
95ps5i60	913	95	0,060	0,137	1,48
95ps5i60	2887	95	0,058	0,215	3,16
95ps5i60	2887	95	0,060	0,223	3,17
95ps5i60	5923	95	0,059	0,305	4,85

Tab. XIV: Depositionsgeschwindigkeiten [cm/s] auf Passivsammler Typ J (K₂CO₃/TEA); Einzelwerte aus den Kammermessungen

Messung	Umdrehung [min ⁻¹]	rel. Feuchte [%]	SO ₂ -Konz. Ausgang [ppm]	SO ₂ -Konz. Eingang [ppm]	v _d [cm/s]
0ps5j60	893	0	0,060	0,097	0,72
0ps5j60	2843	0	0,060	0,118	1,12
0ps5j60	2843	0	0,060	0,119	1,14
0ps5j60	5740	0	0,059	0,133	1,44
15ps5j60	913	15	0,059	0,098	0,76
15ps5j60	2887	15	0,060	0,168	2,10
15ps5j60	2887	15	0,060	0,155	1,83
15ps5j60	5923	15	0,060	0,188	2,49
45ps5j60	913	45	0,060	0,097	0,72
45ps5j60	2887	45	0,060	0,169	2,09
45ps5j60	2887	45	0,060	0,181	2,33
45ps5j60	5923	45	0,061	0,228	3,19
60ps5j60	913	60	0,060	0,155	1,84
60ps5j60	2887	60	0,060	0,210	2,90
60ps5j60	5923	60	0,058	0,319	5,26
80ps5j60	913	80	0,060	0,123	1,23
80ps5j60	1990	80	0,060	0,173	2,19
80ps5j60	2887	80	0,060	0,207	2,85
80ps5j60	2887	80	0,060	0,215	3,03
80ps5j60	4540	80	0,060	0,268	4,04
80ps5j60	5923	80	0,060	0,293	4,58
80ps5j61	2843	80	0,060	0,244	3,60
95ps5j60	893	95	0,056	0,144	1,84
95ps5j60	2843	95	0,060	0,259	3,86
95ps5j60	2843	95	0,061	0,230	3,22
95ps5j60	5740	95	0,059	0,308	4,88

Tab. XV: Depositionsmessungen im Windkanal mit Passivsammler Typ F, 60 ppbV SO₂ und 80% r.H.

<i>Messung</i>	<i>Position</i>	<i>Dauer</i> [h]	<i>Windgeschw.</i> [m/s]	<i>v_d</i> [cm/s]
02ps021o	1 o	46,5	2	1,115
02ps021u	1 u	46,5	2	1,448
02ps022o	2 o	46,5	2	0,962
02ps022u	2 u	46,5	2	0,891
02ps041o	1 o	100,2	2	1,173
02ps041u	1 u	100,2	2	1,435
02ps042o	2 o	100,2	2	0,933
02ps042u	2 u	100,2	2	0,897
03ps011o	1 o	24,6	3	1,691
03ps011u	1 u	24,6	3	1,993
03ps011u	1 u	24,6	3	1,990
03ps011u	1 u	24,6	3	1,967
03ps012o	2 o	24,6	3	1,413
03ps012u	2 u	24,6	3	1,426
03ps021o	1 o	45,2	3	1,580
03ps021u	1 u	45,2	3	1,902
03ps022o	2 o	45,2	3	1,360
03ps022u	2 u	45,2	3	1,293
03ps031o	1 o	64,5	3	1,684
03ps031u	1 u	64,5	3	2,015
03ps032o	2 o	64,5	3	1,362
03ps032u	2 u	64,5	3	1,341
03ps051o	1 o	139,5	3	1,552
03ps051u	1 u	139,5	3	1,999
03ps051u	1 u	139,5	3	1,996
03ps052o	2 o	139,5	3	1,429
03ps052u	2 u	139,5	3	1,293
03ps121u	1 u	44,7	3	1,944
03ps122u	2 u	44,7	3	1,364
03ps221o	1 o	51,6	3	1,628
03ps221u	1 u	51,6	3	1,919
03ps222o	2 o	51,6	3	1,369
03ps222u	2 u	51,6	3	1,268
03ps331o	1 o	66,5	3	1,437
03ps331u	1 u	66,5	3	1,976
03ps332o	2 o	66,5	3	1,325
03ps332u	2 u	66,5	3	1,219
03ps432o	2 o	44,2	3	1,430
03ps432u	2 u	44,2	3	1,277
04ps021o	1 o	46,3	4	2,091
04ps021u	1 u	46,3	4	1,857
04ps022o	2 o	46,3	4	1,711
04ps022u	2 u	46,3	4	2,375

<i>Messung</i>	<i>Position</i>	<i>Dauer</i> [h]	<i>Windgeschw.</i> [m/s]	<i>V_d</i> [cm/s]
04ps022u	2 u	46,3	4	2,384
04ps031o	1 o	80,7	4	2,234
04ps031u	1 u	80,7	4	1,690
04ps031u	1 u	80,7	4	2,440
04ps031u	1 u	80,7	4	2,368
04ps032o	2 o	80,7	4	1,776
04ps032u	2 u	80,7	4	1,784
05ps021o	1 o	51,0	5	2,529
05ps021u	1 u	51,0	5	2,791
05ps022o	2 o	51,0	5	2,163
05ps022o	2 o	51,0	5	1,783
05ps022u	2 u	51,0	5	2,304
05ps031o	1 o	67,7	5	2,420
05ps031u	1 u	67,7	5	2,832
05ps032o	2 o	67,7	5	2,169
05ps032u	2 u	67,7	5	2,565
06ps021o	1 o	48,6	6	2,867
06ps021u	1 u	48,6	6	3,130
06ps022o	2 o	48,6	6	2,552
06ps022u	2 u	48,6	6	2,696
06ps031o	1 o	68,1	6	3,020
06ps031u	1 u	68,1	6	3,509
06ps032o	2 o	68,1	6	2,924
06ps032u	2 u	68,1	6	2,792

Lebenslauf

Name	Utz Winfried Wiese
geboren	14. September 1962 in Hamburg
Familienstand	ledig

Schulausbildung

1969-1982	Grundschule und Gymnasium in Hamburg
26.5.1982	Allgemeine Hochschulreife

Studium

Okt. 1986 – Sept. 1988	Grundstudium „Diplom-Chemie“, FB Chemie, Universität Hamburg
Okt. 1990 - Nov. 1995	Hauptstudium „Diplom-Chemie“, FB Chemie, Universität Hamburg
Feb – Nov. 1995	Diplom-Arbeit „Verbesserung der spektrometrischen Meßverfahren durch selektive Meßgastrocknung“ im Arbeitskreis Prof. Dannecker, FB Chemie, Universität Hamburg
April 1996 – Sept. 2000	Promotionsstudium im gleichen Arbeitskreis

Berufs- und sonstige Tätigkeiten

1.8.1983 - 29.1.1986	Berufsausbildung zum Maschinenschlosser
13.6.86- 31.8.1986	Maschinenschlosser bei der Fa. Pasit
Okt. 1986 - Nov. 1987	wiss. Hilfskraft an der Technischen Universität Hamburg-Harburg
25.2.1988 - 25.3.1988	Maschinenschlosser bei der Fa. Hundeshagen
2.11.1988 -1.7.1990	Zivildienst in der Evangelischen Stiftung Alsterdorf
6.11.1990 - 31.12.95	Teilzeit-Anstellung in Tätigkeit eines Erziehers in der Evangelischen Stiftung Alsterdorf
Feb. 1997 - Juni 1999	wiss. Angestellter im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg
Juli 1999 - Sept. 2000	Lehrbeauftragter am FB Chemie der Universität Hamburg