

(Print) ISSN 1439–8222

(Internet) ISSN 1439–8303

Nummer/*Number* 3

Auflage/*Edition* 1

Berichte zur Umweltphysik

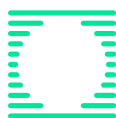
Reports on Environmental Physics

Auswaschen von NH_3 durch Regen:
Bestimmung einer effektiven Auswaschrates

Rainout of NH_3 :
Determination of an effective washout rate

Ulf Janicke

November/*November* 2000



Ingenieurbüro Janicke, Alter Postweg 21, 26427 Dunum, Germany

Autoren / *Authors* :

Dr. Ulf Janicke
Ing.-Büro Janicke
Alter Postweg 21
D - 26427 Dunum
(eMail: uj@janicke.de)

Berichte zur Umweltphysik (Print), ISSN 1439–8222

Berichte zur Umweltphysik (Internet), ISSN 1439–8303

Herausgeber:

Ingenieurbüro Janicke
Alter Postweg 21, 26427 Dunum
Deutschland
Internet: www.janicke.de

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

Publisher:

Janicke Consulting
Alter Postweg 21, 26427 Dunum
Germany
Internet: www.janicke.de

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



Auswaschen von NH_3 durch Regen: Bestimmung einer effektiven Auswaschrates

Ulf Janicke

November 2000

Zusammenfassung:

In der vorliegenden Arbeit wird das Auswaschen von atmosphärischem Ammoniak (NH_3) durch Regen untersucht. Die Beschreibung des Auswaschprozesses beruht auf den Arbeiten von HANNEMANN.¹ Insbesondere muß die gleichzeitige Aufnahme von CO_2 berücksichtigt werden. Es wird eine effektive Auswaschrates für NH_3 hergeleitet, wobei davon ausgegangen wird, daß die Ammoniak-Wolke durch eine vertikal homogene Schicht beschrieben wird. Die Ergebnisse werden mit experimentellen Messungen verglichen. Als Anwendung wird der Masseneintrag in den Erdboden aufgrund nasser Deposition für eine konkrete Störfallsituation berechnet.

Diese Untersuchung wurde im Oktober 1998 im Auftrag von IMA Röckle & Richter, Freiburg, durchgeführt.

¹HANNEMANN, A. (1995): Eine experimentelle und theoretische Untersuchung zur gekoppelten Aufnahme von SO_2 , NH_3 und CO_2 in Wassertropfen. Dissertation D77 an der Universität Mainz, Shaker Verlag, Aachen, 1997.



1 Größenspektrum und Fallgeschwindigkeit von Regentropfen

Regen besteht aus Regentropfen unterschiedlicher Größe mit unterschiedlicher Fallgeschwindigkeit. Die mittlere Niederschlagsintensität beträgt bei uns etwa 1 mm/h, d.h. wenn es regnet, dann regnet es im Mittel mit einer Intensität I von 1 mm/h oder 1 liter/(m² h). Der mittlere jährliche Gesamtniederschlag beträgt in unseren Breiten etwa 800 mm.

Die Größenverteilung der Regentropfen in einem Kubikmeter Luft wird durch die sogenannte Marshall–Palmer–Verteilung^{2,3} beschrieben:

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

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

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

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

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

Hierbei ist D der Tröpfendurchmesser in mm und I die Niederschlagsintensität. Die Größe $n(D)dD$ ist die Anzahl der Regentropfen mit einem Durchmesser zwischen D und $D+dD$. Größere Regentropfen ($D > 0.3$ mm) sind nicht mehr kugelförmig und D ist der Radius einer Kugel mit gleichem Volumen wie der betrachtete Tropfen. Um den Beitrag $w(D)$ der Tropfen unterschiedlicher Größe zum Gesamtvolumen des Niederschlags zu erhalten, muß $n(D)$ mit dem Volumen und der Fallgeschwindigkeit v_t der Tropfen multipliziert werden,

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

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

$$J(D) = \frac{\pi}{6} n_0 \int_0^D \exp(-\Lambda_D D') v_t(D') D'^3 dD' , \quad (7)$$

$$J(D \rightarrow \infty) = I . \quad (8)$$

Schließlich muß noch die Fallgeschwindigkeit in Abhängigkeit von dem Tropfenradius bestimmt werden. Tröpfchen mit einem Radius a von weniger als 0.1 mm brauchen beim Niederschlag wegen der geringen Fallgeschwindigkeit nicht berücksichtigt zu werden. Bei

² MARSHALL, J.S., PALMER, W.M. (1948): The distribution of raindrops with size. *J. Met.* **5**, 165-166.

³ PRUPPACHER, H.R., KLETT, J.D.: *Microphysics of clouds and precipitation*. Reidel, Nordrecht, 1978.



Tropfen mit $a > 0.1$ mm zeigen sich schon deutliche Abweichungen vom Stokeschen Gesetz (Reynolds-Zahl $N_{Re} > 10$). Es gilt:

$$v_t = \frac{\eta_a N_{Re}}{2\rho_a a} \quad (9)$$

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

$$\rho_a = \frac{p\mu_a}{RT} \quad (11)$$

$$\mu_a = 28.9644 \text{ g/mol} \quad (12)$$

$$R = 0.0821 \text{ atm liter/(mol K)} \quad (13)$$

$$T_0 = 273.15 \text{ K} \quad (14)$$

Hierbei ist η_a die dynamische Viskosität der Luft, ρ_a ihre Dichte, μ_a ihr mittleres Molekulargewicht, T die Temperatur in Kelvin, R die universelle Gaskonstante und p der Luftdruck. Nach PRUPPACHER wird die Reynolds-Zahl in Abhängigkeit vom Tropfenradius a wie folgt festgelegt:

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

$$N_{Re} = \exp(Y) \quad (15)$$

$$Y = \sum_0^6 b_i X^i \quad (16)$$

$$X = \ln(C_D N_{Re}^2) \quad (17)$$

$$C_D N_{Re}^2 = \frac{32a^3(\rho_w - \rho_a)\rho_a g}{3\eta_a^2} \quad (18)$$

$$(19)$$

Hierbei ist $\rho_w = 1000 \text{ kg/m}^3$ die Dichte von Wasser und $g = 9.8066 \text{ m/s}^2$ die Beschleunigung aufgrund der Schwerkraft. Die Entwicklungskoeffizienten sind definiert als:

i	b_i
0	-0.318657e+1
1	+0.992696e+0
2	-0.153193e-2
3	-0.987059e-3
4	-0.578878e-3
5	+0.885176e-4
6	-0.327815e-5

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

In diesem Bereich wirken sich die Verformung des Tropfens und Oszillationen auf die



Fallgeschwindigkeit aus, so daß auch die Oberflächenspannung σ über die sogenannte Bond-Zahl N_{Bo} und die *physical-property*-Zahl N_P einget:

$$N_{Re} = N_P^{1/6} \exp(\tilde{Y}) \quad (20)$$

$$\tilde{Y} = \sum_0^5 \tilde{b}_i \tilde{X}^i \quad (21)$$

$$\tilde{X} = \ln\left(\frac{16}{3} N_{Bo} N_P^{1/6}\right) \quad (22)$$

$$N_P = \frac{\sigma^3 \rho_a}{\eta_a^4 g (\rho_w - \rho_a)} \quad (23)$$

$$N_{Bo} = \frac{g (\rho_w - \rho_a) a^2}{\sigma} \quad (24)$$

$$\sigma = 7.3 \cdot 10^{-2} \text{ N m}^{-1} \text{ (bei } 20^\circ \text{ Celsius)} \quad (25)$$

Die Entwicklungskoeffizienten lauten:

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

Überprüft man mit den angegebenen Werten für die Fallgeschwindigkeit Gl. (7), dann stellt sich heraus, daß das Integral für Niederschlagsintensitäten von der Ordnung 1 mm/h etwa 14% über dem vorgegebenen Wert liegt. Eine entsprechende Korrektur wurde bei den folgenden Rechnungen berücksichtigt. Die folgende Tabelle listet für einige Tröpfchengrößen die zugehörige Fallgeschwindigkeit für eine Temperatur von 15° C auf:

D (mm)	v_t (m/s)
0.1	0.25
0.2	0.70
0.3	1.15
0.5	2.02
0.7	2.85
1.0	4.00
1.5	5.07
2.0	6.10
3.0	7.56
4.0	8.29
5.0	8.56
6.0	8.60
7.0	8.60

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

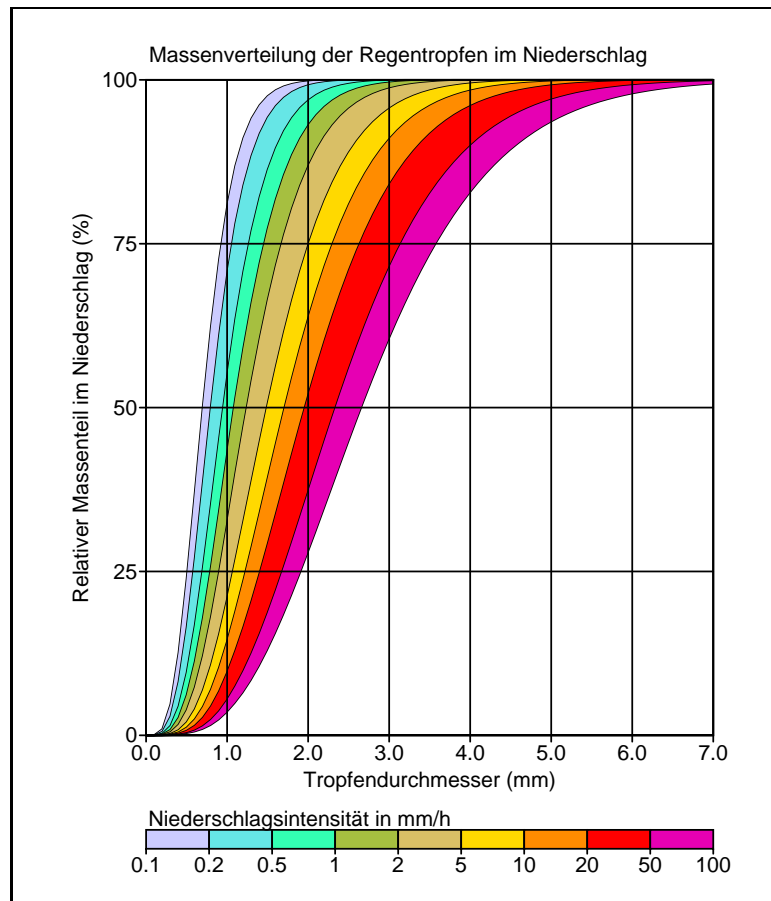


BILD 1: Verteilungsfunktion der Tropfendurchmesser bei einer Marshall–Palmer–Verteilung: Für verschiedene Niederschlagsintensitäten ist angegeben, welcher Anteil des Niederschlags aus Tropfen besteht, deren Durchmesser kleiner ist als ein vorgegebener Wert.

2 Lösung von NH_3 in Wasser

NH_3 ist relativ gut in Wasser löslich. Zwischen dem Partialdruck p_1 (im folgenden steht der Index 1 für NH_3) in der Gasphase und der molaren Konzentration im Wasser $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ besteht die Beziehung

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = H_1 p_1 \quad (26)$$

mit der Henry–Konstanten H_1 . Das physikalisch gelöste Gas dissoziiert mit einer Gleichgewichtskonstanten K_1 ,

$$[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+] = K_1[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] . \quad (27)$$



Aus der Kombination dieser Gleichungen ergibt sich die Konzentration von dissoziiertem Ammoniak in Abhängigkeit vom Ammoniak-Partialdruck zu

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{H_1 K_1}{[\text{OH}^-]} p_1 \quad (28)$$

$$= \frac{H_1 K_1 [\text{H}^+]}{k_w} p_1 \quad (29)$$

mit der Dissoziationskonstanten von Wasser $k_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$. Mit der dimensionslosen Henry-Konstanten $h_1 = H_1 RT$ und der Gaskonzentration $C_{1,g}$ ist

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{K_1 [\text{H}^+]}{k_w} h_1 C_{1,g} . \quad (30)$$

Der gesamte Ammoniak-Gehalt im Gleichgewicht ist damit

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+] = h_1 \left(\frac{K_1 [\text{H}^+]}{k_w} + 1 \right) C_{1,g} \quad (31)$$

$$= h_1^* C_{1,g} \quad (32)$$

mit der dimensionslosen, modifizierten Henry-Konstanten h_1^* .

Die Dissoziation von NH_3 ist pH-abhängig. Ein wichtiger Faktor, der den pH-Wert im Regenwasser bestimmt, ist die CO_2 -Konzentration. Ein CO_2 -Gehalt in der Atmosphäre von typischerweise 350 ppmv führt in reinem Wasser auf einen pH-Wert von 5.6 (bei 15° Celsius). Durch die Aufnahme von NH_3 kann der pH-Wert auf einen Wert von bis zu 10 erhöht werden. Für eine realistische Beschreibung der NH_3 -Aufnahme ist daher die Berücksichtigung der Kopplung mit CO_2 notwendig.

2 Lösung von CO_2 in Wasser

Gasförmiges CO_2 löst sich gut in Wasser. Es ist

$$[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = H_2 p_2 \quad (33)$$

mit der Henry-Konstanten H_2 und dem Index 2 für CO_2 . Das gelöste CO_2 bildet sehr langsam Kohlensäure (H_2CO_3), die schnell zu HCO_3^- dissoziiert. Der zweite Dissoziationsschritt zu CO_3^{2-} kann für die weitere Diskussion vernachlässigt werden. Die kinetisch gehemmte Bildung von Kohlensäure und die schnelle Dissoziation kann zusammengefaßt werden und man erhält für die zeitliche Änderung von dissoziiertem CO_2

$$\frac{d}{dt} [\text{HCO}_3^-] = k_f [\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] - k_b [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] \quad (34)$$



mit den Raten k_f und k_b . Für die bei der Aufnahme von Ammoniak auftretenden hohen pH-Werte kann HCO_3^- auch durch die Reaktion von gelöstem CO_2 mit OH^- -Ionen gebildet werden mit den entsprechenden Reaktionsraten k'_b und k'_f . Damit ist

$$\frac{d}{dt}[\text{HCO}_3^-] = k_f[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] - k_b[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] + k'_f[\text{OH}^-][\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] - k'_b[\text{HCO}_3^-] . \quad (35)$$

3 Gleichzeitige Aufnahme von NH_3 und CO_2

Die gelösten Gase liegen bei gleichzeitiger Aufnahme vorwiegend in dissoziierter Form vor. Die Aufnahme von NH_3 wird durch eine Rate κ bestimmt, die sich aus der Lösung der Diffusionsgleichung für die Diffusion von NH_3 von der Gasphase durch die Oberfläche des Regenropfens und in seinem Innern ergibt. Es ist

$$\kappa = \frac{3D_g^* \bar{f}_v}{a^2} \quad (36)$$

mit der effektiven Diffusionskonstanten D_g^* und dem Ventilationskoeffizienten \bar{f}_v . Der Ventilationskoeffizient berücksichtigt die Tatsache, daß die Gaskonzentration aufgrund der Tropfenbewegung nicht gleichmäßig um den Tropfen herum verteilt ist. Die Diffusionskonstante setzt sich in Form eines Ohmschen Gesetzes aus einem diffusiven Widerstand D_g und einem Oberflächenwiderstand $(\gamma \bar{v}_{\text{th}} a)/4$ zusammen,

$$\frac{1}{D_g^*} = \frac{1}{D_g} + \frac{4}{\gamma \bar{v}_{\text{th}} a} \quad (37)$$

mit dem Massenakkommodationskoeffizienten γ und der mittleren thermischen Geschwindigkeit \bar{v}_{th} von NH_3 .

Der Ventilationskoeffizient \bar{f}_v hat mit der Schmidt-Zahl $N_{\text{Sc}} = \eta_a/(D_g \rho_a)$ die Form

$$\bar{f}_v = \begin{cases} 1 + 0.108 \left(N_{\text{Re}}^{1/2} N_{\text{Sc}}^{1/3} \right)^2 & \text{für } N_{\text{Re}}^{1/2} N_{\text{Sc}}^{1/3} \leq 1.4 \\ 0.78 + 0.308 N_{\text{Re}}^{1/2} N_{\text{Sc}}^{1/3} & \text{für } N_{\text{Re}}^{1/2} N_{\text{Sc}}^{1/3} > 1.4 \end{cases} . \quad (38)$$

Damit ergibt sich für $C_1 = [\text{NH}_4^+]$

$$\frac{d}{dt} C_1 = \kappa \left(C_{1,g} - C_1 \frac{k_w}{h_1 K_1 [\text{H}^+]} \right) . \quad (39)$$

Für das dissoziierte Kohlendioxid $C_2 = [\text{HCO}_3^-]$ gilt näherungsweise

$$\frac{d}{dt} C_2 \approx k_f[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] - k_b[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] \quad (40)$$

$$\approx k_f h_2 C_{2,g} - k_b[\text{H}^+] C_2 . \quad (41)$$



Schließlich ergibt sich die Protonenkonzentration aus der Forderung nach Elektroneutralität

$$C_1 + [\text{H}^+] = C_2 + \frac{k_w}{[\text{H}^+]} \quad (42)$$

zu

$$[\text{H}^+] \approx \frac{k_w}{C_1 - C_2} . \quad (43)$$

Hieraus folgt

$$\frac{d}{dt}C_1 = \kappa \left[C_{1,g} - \frac{C_1}{h_1 K_1} (C_1 - C_2) \right] , \quad (44)$$

$$\frac{d}{dt}C_2 = k_f h_2 C_{2,g} - k_b k_w \frac{C_2}{C_1 - C_2} . \quad (45)$$

4 Zeitliche Entwicklung der NH_4^+ -Konzentration

Nach einer kurzen Anfangsphase (einige Sekunden oder weniger bei einer NH_3 -Konzentration von mindestens 10 ppbv) bleibt die Protonen-Konzentration näherungsweise konstant, so daß aus Gl. (43)

$$C_1 - C_2 \approx \text{const.} \quad (46)$$

folgt. Für die Konstante ergibt sich aus den Sättigungswerten für $t \rightarrow \infty$ der Wert⁴

$$C_1 - C_2 = \sqrt{C_{1,g} h_1 K_1 \left(\frac{k_f h_2 C_{2,g}}{k_b k_w} + 1 \right)^{-1}} . \quad (47)$$

Damit ist die zeitliche Änderung der NH_4^+ -Konzentration

$$\frac{d}{dt}C_1 = \kappa \left(C_{1,g} - C_1 \sqrt{\alpha C_{1,g}/C_0} \right) , \quad (48)$$

$$\alpha = \frac{C_0}{h_1 K_1} \left(\frac{k_f h_2 C_{2,g}}{k_b k_w} + 1 \right)^{-1} , \quad (49)$$

mit $C_0 = 1$ mol/liter. Die charakteristische Aufnahmezeit von NH_3 bis zur Sättigung ist proportional zu $1/\alpha^{1/2}$. Für eine Temperatur von 15° Celsius und einen typischen

⁴Eine Berücksichtigung der Reaktionsraten k'_b und k'_f in Gl. (40) führt auf eine kubische Bestimmungsgleichung für C_1 und ergibt für die Differenz der Sättigungswerte $C_1 - C_2$ bei einer CO_2 -Konzentration von 350 ppmv und NH_3 -Konzentrationen im Bereich einiger 100 ppmv einen um maximal 25% größeren Wert. Bei NH_3 -Konzentrationen im ppbv-Bereich ist der Unterschied vernachlässigbar.



Kohlendioxid-Gehalt $C_{2,g}$ entsprechend 350 ppmv ist $\alpha^{1/2} = 0.176$, ohne Anwesenheit von Kohlendioxid dagegen $\alpha^{1/2} = 6.41$. Das atmosphärische Kohlendioxid führt also zu einer 36-fachen Vergrößerung der Aufnahmezeit von NH_3 . Ein typischer Wert für die Rate κ ist 600 s^{-1} bei einem Tropfenradius von 1 mm.

Die Konzentration von gasförmigem Ammoniak, $C_{1,g}$, ist in einer Schadstoffwolke im allgemeinen höhenabhängig. Ein Regentropfen, der aus einer Höhe Z durch die Schadstoffwolke mit einer Geschwindigkeit v_t nach unten fällt, erfährt somit eine effektiv zeitabhängige Konzentration $C_{1,g}((Z - z)/v_t)$. Modelliert man die Schadstoffwolke als eine vertikal homogene Schicht mit Dicke Δz und mittlerer Konzentration $\bar{C}_{1,g}$, so läßt sich Gl. (48) analytisch lösen und man erhält für die NH_4^+ -Konzentration im Tropfen, nachdem er die Schadstoffwolke durchflogen hat,

$$C_1 \approx \frac{\bar{C}_{1,g}}{\sqrt{\alpha \bar{C}_{1,g}/C_0}} \left[1 - \exp \left(-\kappa \frac{\Delta z}{v_t} \sqrt{\alpha \frac{\bar{C}_{1,g}}{C_0}} \right) \right]. \quad (50)$$

Da bei der Anwesenheit von Kohlendioxid die Desorption von NH_3 aus dem Tropfen nur sehr langsam verläuft (Zeitkonstante von einigen Minuten), ist dies auch näherungsweise die Ammoniak-Konzentration, die der Tropfen beim Auftreffen auf die Erdoberfläche enthält.

5 Bestimmung einer effektiven Auswaschrates

Die Konzentration an gelöstem NH_3 , Gl. (50), ist über die Größen κ und v_t abhängig von dem Tropfendurchmesser D . Der Depositionsfluß dF_w aufgrund von Tropfen mit einem Durchmesser zwischen D und $D + dD$ ist gegeben durch

$$dF_w = \frac{\pi}{6} D^3 C_1(D) v_t(D) n(D) dD. \quad (51)$$

Der totale Depositionsfluß F_w ergibt sich durch Integration über alle Tropfendurchmesser D ,

$$F_w = f_I \int_0^\infty \frac{\pi}{6} D^3 C_1(D) v_t(D) n(D) dD \quad (52)$$

mit dem Korrekturfaktor $f_I = 0.88$. Die Auswaschrates Λ ist definiert durch

$$F_w = \Lambda \int_0^\infty C_{1,g}(z) dz. \quad (53)$$

Für eine homogenen Schadstoffwolke ist daher

$$\Lambda = \frac{F_w}{\bar{C}_{1,g} \Delta z} \quad (54)$$



und mit den Gln. (50) und (52) folgt

$$\Lambda = \frac{f_1 \pi n_0}{6 \Delta z \sqrt{\alpha \bar{C}_{1,g} / C_0}} \int_0^\infty D^3 v_t(D) e^{-\Lambda_D D} \left[1 - \exp \left(-\frac{\kappa(D) \Delta z}{v_t(D)} \sqrt{\alpha \frac{\bar{C}_{1,g}}{C_0}} \right) \right] dD . \quad (55)$$

Für große Argumente der Exponentialfunktion

$$\epsilon = \frac{\kappa \Delta z}{v_t} \sqrt{\alpha \frac{\bar{C}_{1,g}}{C_0}} \gg 1 \quad (56)$$

wird der Depositionsfluß Gl. (53) unabhängig von der Schichtdicke Δz , d.h. die Tropfen gehen in Sättigung. Für kleine Argumente $\epsilon \ll 1$ sind die Tropfen ungesättigt. In diesem Fall kann die Exponentialfunktion entwickelt werden und man erhält

$$\Lambda_{\epsilon \ll 1} = \frac{f_1 \pi n_0}{6} \int_0^\infty D^3 \kappa(D) e^{-\Lambda_D D} dD . \quad (57)$$

Mit den Näherungen

$$\kappa(D) \approx \kappa_* \left(\frac{D}{D_*} \right)^{-5/4} \quad \text{mit} \quad v_t(D) \approx v_* \left(\frac{D}{D_*} \right)^{1/2} \quad (58)$$

und $D_* = 1.5 \text{ mm}$ (typischer Regentropfendurchmesser bei einer Niederschlagsintensität von $I = 1 \text{ mm/h}$), $\kappa_* = 803 \text{ s}^{-1}$, $v_* = 5.2 \text{ m/s}$ läßt sich das Integral analytisch lösen mit dem Ergebnis

$$\Lambda_{\epsilon \ll 1} = 1.63 \cdot 10^{-4} \kappa_0 \left(\frac{I}{I_0} \right)^{0.58} \quad (59)$$

mit $\kappa_0 = 1 \text{ s}^{-1}$. Eine exakte numerische Auswertung des Integrals ergibt in guter Übereinstimmung hiermit

$$\Lambda_{\epsilon \ll 1} = 1.67 \cdot 10^{-4} \kappa_0 \left(\frac{I}{I_0} \right)^{0.58} . \quad (60)$$

Die Auswaschraten, die sich bei Sättigung einstellen, sind immer kleiner als $\Lambda_{\epsilon \ll 1}$. Im Rahmen der gemachten Näherungen wird daher als Rechenwert

$$\Lambda^{(c)} = 1.70 \cdot 10^{-4} \kappa_0 \left(\frac{I}{I_0} \right)^{0.6} \quad (61)$$

vorgeschlagen, der eine konservative Abschätzung in Hinsicht auf den zu erwartenden Bodeneintrag darstellt.

Was bedeutet die Bedingung, daß die Regentropfen nicht gesättigt sind, $\epsilon \ll 1$, für die Ammoniak-Quellstärke einer punktförmigen Emissionsquelle? Modelliert man die



Ammoniak-Wolke in Form einer stationären Gauß-Fahne, so ist mit der Windgeschwindigkeit u , der Aufweitung σ_y quer zur Windrichtung, der vertikalen Aufweitung σ_z und der Quellstärke Q_0 die Maximalkonzentration gegeben durch

$$C_{g,\max} = \frac{Q_0}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} . \quad (62)$$

Für die Aufweitungen gilt nach VDI 3782/1 für indifferente bis labile Schichtung näherungsweise $\sigma_y \approx (0.66/0.17)\sigma_z$. Mit den Werten $\kappa = 800 \text{ s}^{-1}$, $v_t = 6 \text{ m/s}$, $\alpha^{1/2} = 0.176$, $u = 1 \text{ m/s}$, $\Delta z = (2\pi)^{1/2}\sigma_z$, $\bar{C}_{1,g} = C_{g,\max}$ folgt aus der Bedingung $\epsilon \ll 1$

$$Q_0 \ll 120 \text{ g/s} . \quad (63)$$

6 Vergleich mit Experimenten

In verschiedenen Arbeiten wurden Ammoniak-Konzentrationen in der Luft $C^{(e)} = \bar{C}_{1,g}$ und nasse Depositionsflüsse $F_w^{(e)}$ gemessen. Aus diesen Angaben läßt sich über

$$\Lambda^{(e)} = \frac{F_w^{(e)}}{C^{(e)} \Delta z} \quad (64)$$

eine Abschätzung der Auswaschrates gewinnen, wobei die Dicke Δz der Ammoniak-Wolke geschätzt werden muß. Die Messungen fanden in der Regel über eine Fläche von mehreren 100 km² statt, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die Ammoniak-Wolke mehr oder weniger gleichmäßig über die gesamte Mischungsschicht (bis in etwa 1 km Höhe) ausgedehnt war. Auf der anderen Seite werden typische Regenwolken nicht immer bis zu einer Höhe von 1 km reichen, so daß für Δz ein Wert von 500 m angenommen wird.

Die mittlere, jährliche Niederschlagsmenge beträgt in unseren Breiten etwa 800 mm. Die mittlere Niederschlagsintensität beträgt etwa 1 mm/h, d.h. wenn es regnet, dann regnet es im Schnitt mit einer Niederschlagsintensität von 1 mm/h. Aus der Angabe eines jährlichen Depositionsmenge $M_w^{(e)} = x \text{ kg/ha}$ wurde daher der Depositionsfluß auf $F_w^{(e)} = x/(8 \cdot 3.6) \mu\text{g}/(\text{m}^2 \text{ s})$ geschätzt.

MÖLLER & SCHIEFERDECKER⁵ berichten über mittlere Ammoniak-Konzentrationen und nasse Depositionsflüsse in der ehemaligen DDR. Dabei wird zwischen Bereichen in der Nähe von Stallungen und ausgedehnten Ackerlandflächen unterschieden. Für die Messungen in der Nähe der Stallungen wurde $\Delta z = 50 \text{ m}$ angenommen. Von FEKETE UND GYENES⁶ werden mittlere Werte für Ungarn, von HARRISON UND ALLEN⁷ mittlere Werte für Ost-England angegeben. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

⁵ MÖLLER, D., SCHIEFERDECKER, H. (1989): Ammonia emission and deposition of NH_x in the G.D.R.. *Atmospheric Environment* **23**, 1183-1193.

⁶ FEKETE, K.E., GYENES, L. (1993): Regional scale transport model for ammonia and ammonium. *Atmospheric Environment* **27**, 1099-1104.

⁷ HARRISON, R.M., ALLEN, A.G. (1991): Scavenging ratios and deposition of sulphur, nitrogen and chlorine species in eastern England. *Atmospheric Environment* **25**, 1719-1723.



Quelle	$C^{(e)}$ $\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$	$M_w^{(e)}$ $\frac{\text{kg}}{\text{ha}}$	$F_w^{(e)}$ $\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^2 \text{ s}}$	Δz m	$\Lambda^{(e)}$ Gl. (64) 10^{-4} s^{-1}	$\epsilon(D_*)$ Gl. (56) 1	Λ Gl. (55) 10^{-4} s^{-1}	$\Lambda_{\epsilon \ll 1}$ Gl. (60) 10^{-4} s^{-1}
MÖLLER ET AL.	50.0	18.2	0.63	50	2.52	0.08	1.13	1.67
MÖLLER ET AL.	5.0	13.4	0.46	500	1.84	0.25	0.79	1.67
FEKETE ET AL.	0.85	6.4	0.22	500	5.18	0.10	1.06	1.67
HARRISON ET AL.	2.9	5.0	0.17	500	1.17	0.19	0.87	1.67

In allen Fällen ist die Bedingung $\epsilon \ll 1$ nur noch schwach erfüllt, d.h. die Tropfen nähern sich der Sättigung. Daher fallen die theoretischen Auswaschraten Λ kleiner aus als der Näherungswert $\Lambda_{\epsilon \ll 1}$.

Die experimentell bestimmten Auswaschraten sind durchweg größer als die entsprechenden Werte von Λ . Eine mögliche Ursache liegt darin, daß die gemessenen Depositionsflüsse teilweise Beiträge von ausgewaschenen Ammoniak-Aerosolen enthalten, was auf eine entsprechend kleinere Auswaschraten für gasförmiges Ammoniak allein führt. Über die Konzentration von Ammoniak-Aerosolen in der Luft werden allerdings nur von FEKETE ET AL. Angaben gemacht, die eine Konzentrationen von $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ beobachteten. Mit einer Aerosol-Auswaschraten⁸ von etwa $4.0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ liefern Aerosole und gasförmiger Ammoniak für diesen Fall vergleichbare Beiträge zum nassen Depositionsfluß.

7 Anwendung auf eine konkrete Problemstellung

Es wird ein Ventilator betrachtet, der in einer Störfallsituation gasförmiges Ammoniak der Konzentration 10 000 ppmv mit einem Volumenstrom von 11 000 m^3/h aus einem Raum ins Freie bläst. Die gesamte Ammoniakmenge beträgt 1000 kg. Gefragt ist, wieviel Ammoniak in einem Umkreis von 1 km durch nasse Deposition in den Boden eingebracht wird. Aus den Werten ergibt sich eine Ammoniak-Quellstärke Q_0 von 79.1 kg/h bzw. 22 g/s (1 ppbv Ammoniak entspricht $0.719 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bei 15°C). Nach Gl. (63) ist man bei dieser Quellstärke noch im ungesättigten Bereich.

Es wird angenommen, daß die Ammoniak-Konzentration durch den Wind mit einer mittleren Geschwindigkeit u in x -Richtung fortgeführt wird und die Form einer stationären Gauß-Fahne $C(x, y, z)$ hat. In diesem Fall ist der quer zur Fahne integrierte Depositionsfluß

$$F_w(x) = \Lambda \int \int C(x, y, z) dy dz = \Lambda \frac{Q(x)}{u} \quad (65)$$

mit dem Massenfluß $Q(x)$ in x -Richtung. Aufgrund der Massenerhaltung ist

$$Q(x) = Q_0 - \int_0^x F(x') dx' , \quad (66)$$

⁸ SCOTT, B.C. (1982): Theoretical estimates of the scavenging coefficient for soluble aerosol particles as a function of precipitation type, rate and altitude. *Atmospheric Environment* **16**, 1753-1762.



woraus $Q(x) = Q_0 \exp(-\Lambda x/u)$ folgt. Die gesamte, im Bereich $0 \leq x' \leq x$ pro Zeiteinheit deponierte Ammoniak-Masse ist damit

$$Q_0 - Q(x) = Q_0 (1 - e^{-\Lambda x/u}) . \quad (67)$$

Für den Fall, daß es von Beginn der Emission an während einer Zeit $T > x/u$ mit konstanter Niederschlagsintensität regnet, ist die in dieser Zeit deponierte Ammoniak-Masse

$$M = TQ_0 (1 - e^{-\Lambda x/u}) . \quad (68)$$

Bei einer Quellstärke von $Q = 79.1 \text{ kg/h}$ ist die Menge von 1000 kg Ammoniak nach etwa 12.6 Stunden verbraucht. Nimmt man an, daß es während dieser Zeit mit $I = 1 \text{ mm/h}$ regnet, so ergibt sich mit $x = 1000 \text{ m}$, $u = 1 \text{ m/s}$, und $\Lambda = \Lambda^{(c)} = 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ eine deponierte Masse von

$$M = 1000 \text{ kg} (1 - e^{-0.17}) = 156 \text{ kg} . \quad (69)$$

Für kürzere Zeiten und gleichzeitig größere Niederschlagsintensitäten ergeben sich in der Regel kleinere Werte.

**Anhang Verwendete Konstanten**

$$D_g = 2.21 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \left(\frac{T}{T_*} \right)^{1.94} \frac{p_0}{p} \sqrt{\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_g}} \quad (70)$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol} \quad (71)$$

$$M_{\text{NH}_3} = 17 \text{ g/mol} \quad (72)$$

$$p_0 = 1013.25 \text{ hPa} \quad (73)$$

$$T_* = 293.15 \text{ K} \quad (74)$$

$$\gamma_{\text{NH}_3} = 0.04 \quad (75)$$

$$\bar{v}_{\text{th}} = 599.86 \text{ m/s} \quad (76)$$

$$H_{\text{NH}_3} = 62 \exp \left(-4113.5 \left[\frac{1}{298} - \frac{T_0}{T} \right] \right) \text{ mol/(liter atm)} \quad (77)$$

$$H_{\text{CO}_2} = 3.4 \cdot 10^{-2} \exp \left(-2439.9 \left[\frac{1}{298} - \frac{T_0}{T} \right] \right) \text{ mol/(liter atm)} \quad (78)$$

$$K_{\text{NH}_4^+} = 1.709 \cdot 10^{-5} \exp \left(4355.2 \left[\frac{1}{298} - \frac{T_0}{T} \right] \right) \text{ mol/liter} \quad (79)$$

$$k_w = 1.008 \cdot 10^{-14} \exp \left(6719 \left[\frac{1}{298} - \frac{T_0}{T} \right] \right) \text{ mol}^2/\text{liter}^2 \quad (80)$$

$$k_f = 3.0 \cdot 10^{-2} \exp \left(7578 \left[\frac{1}{298} - \frac{T_0}{T} \right] \right) \text{ s}^{-1} \quad (81)$$

$$k_b = 7.0 \cdot 10^4 \exp \left(6659 \left[\frac{1}{298} - \frac{T_0}{T} \right] \right) \text{ liter}/(\text{mol s}) \quad (82)$$

$$T_0 = 1 \text{ K} \quad (83)$$

$$k'_b = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad (84)$$

$$k'_f = 1.4 \cdot 10^4 \text{ liter}/(\text{mol s}) \quad (85)$$