

TEXTE

162/2024

Abschlussbericht

Chemische Umwandlungen in der anlagenbezogenen Ausbreitungsrechnung nach TA Luft

von:

Ulf Janicke
Ingenieurbüro Janicke GbR, Überlingen

Ralf Wolke, Kathrin Gatzsche, Andreas Tilgner
Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V., Leipzig

Helmut Lorentz, Ingo Düring
Lohmeyer GmbH, Dresden

Herausgeber:

Umweltbundesamt

TEXTE 162/2024

Ressortforschungsplan des Bundesministeriums für
Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und
Verbraucherschutz

Forschungskennzahl 3719 51 203 0
FB001451

Abschlussbericht

Chemische Umwandlungen in der anlagenbezogenen Ausbreitungsrechnung nach TA Luft

von

Ulf Janicke

Ingenieurbüro Janicke GbR, Überlingen

Ralf Wolke, Kathrin Gatzsche, Andreas Tilgner

Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V., Leipzig

Helmut Lorentz, Ingo Düring

Lohmeyer GmbH, Dresden

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

Durchführung der Studie:

Ingenieurbüro Janicke GbR
Hermann-Hoch-Weg 1
88662 Überlingen

Abschlussdatum:

September 2023

Redaktion:

Fachgebiet II 4.1 Grundsatzfragen der Luftreinhaltung
Alfred Trukenmüller

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, November 2024

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung: Chemische Umwandlungen in der anlagenbezogenen Ausbreitungsrechnung nach TA Luft

Im Rahmen der Ausbreitungsrechnung gemäß der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft, 2021) werden chemische Umwandlungen der emittierten Schadstoffe vernachlässigt, mit Ausnahme der Umwandlung von Stickstoffmonoxid nach Stickstoffdioxid. Hier kommen empirische, von der Stabilitätsklasse nach Klug/Manier abhängige Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 zum Einsatz. Die TA Luft sieht in Anhang 2 Nummer 3 vor, dass diese Umwandlungszeiten bei Vorliegen neuer Erkenntnisse aus der Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 abgelöst werden können. Das Vorhaben stellt hierfür die notwendigen Grundlagen bereit (Teil 1).

Daneben ergibt sich in der Anwendungspraxis der TA Luft die Frage, wie groß der Anteil sekundärer Sulfat-Aerosole innerhalb des Rechengebiets der TA Luft bei Ableitung von Abgasen über Kühltürme an der Gesamtkonzentration von Feinstaub ist. Das Fehlen einer expliziten Rechenmethode dieses Beitrags in der TA Luft wird durch eine Abschätzung, die in diesem Vorhaben erarbeitet wurde, ergänzt (Teil 2).

Die Vorgehensweisen und Zwischenergebnisse wurden im Rahmen von zwei Workshops mit externen Fachexpert*innen beraten.

Abstract: Chemical transformations in the plant-related dispersion calculation according to TA Luft

Within the framework of the dispersion calculation according to the Technical Instructions on Air Quality Control (TA Luft, 2021), chemical transformations of the emitted pollutants are neglected, with the exception of the transformation of nitrogen monoxide to nitrogen dioxide. Here, empirical conversion times according to the standard VDI 3782 Part 1, which depend on the stability class according to Klug/Manier, are used. Annex 2 No. 3 of TA Luft stipulates that these conversion times can be replaced if new findings are available based on the standard VDI 3783 Part 19. The project provides the necessary basis for this (Part 1).

In addition, the practical application of TA Luft raises the question of how large the share of secondary sulfate aerosols within the calculation area of TA Luft is in the total concentration of particulate matter when exhaust gases are discharged via cooling towers. The lack of an explicit calculation method for this contribution in TA Luft is supplemented by an estimation developed in this project (Part 2).

The procedures and interim results were discussed in two workshops with external experts.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	9
Tabellenverzeichnis.....	15
Abkürzungsverzeichnis.....	16
Zusammenfassung.....	17
Summary.....	20
1 Einführung.....	22
2 Umwandlung von NO nach NO ₂	23
2.1 Einleitung.....	23
2.2 Modellierungswerkzeuge.....	24
2.2.1 Analytische Lösungen.....	24
2.2.2 Box-Reaktor.....	24
2.2.3 LASREA.....	24
2.2.4 Einheiten.....	25
2.3 Reaktionsmechanismus M1.....	26
2.3.1 Kenngrößen.....	27
2.3.2 Beispielfahne.....	29
2.4 Reaktionsmechanismus M2.....	31
2.4.1 Relevanz für die TA Luft.....	31
2.4.2 Umwandlung nach HNO ₃	31
2.5 Effektive Umwandlungszeiten.....	33
2.5.1 Bestimmungsmethode.....	33
2.5.2 Kenngrößen.....	34
2.6 Vergleichsrechnungen.....	34
2.6.1 Festlegungen.....	35
2.6.1.1 Emissionsraten und Quellhöhen.....	35
2.6.1.2 Meteorologie und Reaktionsparameter für M1.....	36
2.6.1.3 Hintergrundkonzentrationen.....	37
2.6.2 Durchführung.....	38
2.6.3 Ergebnisse.....	38
2.7 Standardisierung und Übertragung in die Praxis.....	41
2.7.1 Kategorisierte Umwandlungszeiten.....	42
2.7.2 Einsatz in Jahresrechnungen.....	44
2.8 Validierung.....	47

2.9	Schlussfolgerungen	53
3	Potenzial zur Bildung sekundären Sulfat-Aerosols innerhalb des TA Luft-Rechengebiets bei Ableitung der Abgase über Kühltürme.....	54
3.1	Einleitung	54
3.2	Überblick zur betreffenden Kühlturmtechnik.....	54
3.3	Methodik und prinzipielle Vorgehensweise	58
3.3.1	Simulationsphasen und deren Verknüpfung	58
3.3.2	Modellsystem COSMO-MUSCAT.....	59
3.3.3	LAGRANTO	60
3.3.4	SPACCIM Luftpaketsimulationen	61
3.4	Ergebnisse	62
3.4.1	COSMO-MUSCAT	62
3.4.1.1	Übersicht der Szenarien.....	62
3.4.1.2	Modellsetup und Datenanalyse.....	64
3.4.1.3	Ausbreitung der Kühlturmfahne für SO ₂ als passivem Tracer	66
3.4.1.4	Ergebnisse für die Kühlturmfahne bei leicht stabiler Schichtung und Braunkohle- Emissionen	69
3.4.1.5	Ergebnisse für labile Schichtung	73
3.4.1.6	Vergleich unterschiedlicher Emissions-Quellen bei leicht stabiler Schichtung	75
3.4.1.7	Zusammenfassung	76
3.4.2	LAGRANTO	78
3.4.2.1	Vorgehensweise.....	78
3.4.2.2	Ergebnisse.....	79
3.4.3	SPACCIM.....	81
3.4.3.1	Übersicht der Szenarien.....	82
3.4.3.2	Anpassung des SPACCIM-Setups durch Simulationen mit idealisierten Trajektorien..	85
3.4.3.3	Luftpaket-Simulationen für verschiedene Emissionsszenarien	91
3.4.3.4	Sensitivität der Luftpaket-Simulationen für verschiedene Trajektorien	94
3.4.3.5	Auswertungen zur Sulfatbildung in Kühlturm-Trajektorien	99
3.4.3.6	Abschätzung der Zusatzbelastung	101
3.5	Zusammenfassung und Fazit.....	106
4	Workshops.....	108
4.1	Erster Workshop	108
4.2	Zweiter Workshop.....	117
5	Quellenverzeichnis	123

A	Anhang	127
A.1	Datensatz „Mittel“	127
A.2	Datensatz „Hoch“	128
A.3	Datensatz für alle Einzelsituationen	129

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Ergebnis der LASREA-Rechnung (LASAT-Ergebnisdateien) für einen Testfall mit einem abgeschlossenen Raumvolumen. Dargestellt sind die aufeinanderfolgenden 10-Minuten-Mittel der Konzentrationen. Reihenfolge der Substanzen innerhalb einer Tabelle: 0: NO, 1: NO ₂ , 2: O ₃ -Defizit, 3: NO _x27
Abbildung 2:	Charakteristische Zeit für das Erreichen des quasi-stationären Gleichgewichts als Funktion der NO _x -Konzentration und der anfänglichen O ₃ -Konzentration in einer Beispielrechnung mit dem Reaktionsmechanismus M1.28
Abbildung 3:	Verhältnis von NO ₂ zu NO _x im quasi-stationären Gleichgewicht als Funktion der NO _x -Konzentration und der anfänglichen O ₃ -Konzentration in einer Beispielrechnung mit dem Reaktionsmechanismus M1.....28
Abbildung 4:	Verhältnis von NO ₂ zu NO _x im quasi-stationären Gleichgewicht als Funktion der NO _x -Konzentration und der O ₃ -Konzentration im Gleichgewicht in einer Beispielrechnung mit dem Reaktionsmechanismus M1.....29
Abbildung 5:	Beispielrechnung, links mit LASREA und M1, rechts mit einer Umwandlungszeit von NO nach NO ₂ gemäß Richtlinie VDI 3782 Blatt 1. Oben: Bodennahe NO _x -Konzentration. Mitte: Bodennahe NO ₂ -Konzentration. Unten: Konzentrationsverhältnis NO ₂ zu NO _x30
Abbildung 6:	Bodennahe Konzentrationen von (von oben nach unten) NO, NO ₂ , HNO ₃ und des mitgeführten, chemisch inerten Teststoffs NO _x für eine quasi-stationäre Fahne aus einer 20 m hohen Quelle, berechnet mit LASREA unter Verwendung von M2.....32
Abbildung 7:	Typische NO _x -Emissionsraten und Bauhöhen aus Emissionserklärungen nach der 11. BImSchV (erhoben im Großraum Hamburg). Mit eingezeichnet (grün) ist der Verlauf, der sich aus einer einfachen Abschätzung auf Basis des S-Wertes von NO ₂ ergibt.35
Abbildung 8:	Auswertung der RLUS-Daten für das Prognosejahr 2025.....37
Abbildung 9:	Vergleich zwischen den Ergebnissen von LASREA mit M1 und dem vereinfachten Verfahren ChemTAL mit den zwei Umwandlungszeiten T_a und T_b . Die Farben kodieren die Stabilitätsklassen (rot: stabil, grün: stabil/indifferent, blau: labil).39
Abbildung 10:	Berechnete Umwandlungszeiten T_a (horizontal) und T_b (vertikal) für die Quellhöhe 20 m, stabile/indifferente Schichtung, die Kategorien Tag (untere Rautengruppe) und Nacht (obere Rautengruppe) und verschiedene Emissionsraten (farbkodiert).40

Abbildung 11:	Berechnete Umwandlungszeiten T_a (horizontal) und T_b (vertikal) für die Quellhöhe 100 m, stabile/indifferente Schichtung, die Kategorien Tag (untere Rautengruppe) und Nacht (obere Rautengruppe) und verschiedene Emissionsraten (farbkodiert).	40
Abbildung 12:	Einfluss des Hintergrunds (farbkodiert) für die mittlere Emissionsrate und indifferente Schichtung.....	41
Abbildung 13:	Einfluss der Schichtungsstabilität (farbkodiert) für die Quellhöhe 20 m, mittlere Emissionsrate und mittlere Hintergrundkonzentration.....	42
Abbildung 14:	Vergleich des Jahresmittels für die Quellhöhe 10 m für verschiedene Sätze von Umwandlungszeiten.	45
Abbildung 15:	Vergleich des Jahresmittels für die Quellhöhe 50 m für verschiedene Sätze von Umwandlungszeiten.	46
Abbildung 16:	Vergleich des Jahresmittels für die Quellhöhe 200 m für verschiedene Sätze von Umwandlungszeiten.	47
Abbildung 17:	Berechnetes (Hintergrund) und gemessenes (Quadrate) Wochenmittel der bodennahen NO_x -Konzentration für die zweite Messwoche.	48
Abbildung 18:	Streudiagramm mit den modellierten und gemessenen NO_x -Wochenmitteln für alle Messwochen und die Messstationen, die hauptsächlich vom Flugverkehr beeinflusst sind.	49
Abbildung 19:	Berechnetes (Hintergrund) und gemessenes (Quadrate) Wochenmittel der bodennahen NO_2 -Konzentration für die zweite Messwoche. In der Modellierung wurden die Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 verwendet.	50
Abbildung 20:	Streudiagramm mit dem Konzentrationsverhältnis von NO_2 zu NO_x . In der Modellierung wurden die Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 verwendet.	50
Abbildung 21:	Streudiagramm mit dem Konzentrationsverhältnis von NO_2 zu NO_x . In der Modellierung wurde der Datensatz „Mittel“ verwendet.	51
Abbildung 22:	Streudiagramm mit dem Konzentrationsverhältnis von NO_2 zu NO_x . In der Modellierung wurde der Datensatz „Hoch“ verwendet.	51
Abbildung 23:	Streudiagramm mit dem Konzentrationsverhältnis von NO_2 zu NO_x . In der Modellierung wurde der modifizierte Datensatz „Hoch“ verwendet (Ersatz der Umwandlungszeiten für stabile Schichtung durch die für indifferente Schichtung).....	51

Abbildung 24:	Berechnetes (Hintergrund) und gemessenes (Quadrate) Wochenmittel der bodennahen NO ₂ -Konzentration für die zweite Messwoche. In der Modellierung wurde der modifizierte Datensatz „Hoch“ verwendet.	52
Abbildung 25:	Schematische Darstellungen der vier Einleitungsmodelle (Abbildungen sind nicht maßstäblich).....	56
Abbildung 26:	Relative Konzentrationswerte von c* an der Kühlturmmündung des HKW Völklingen Fenne.....	57
Abbildung 27:	Lage der CO ₂ -Messpunkte an der Kühlturmkrone am Kraftwerk Jänschwalde sowie die gemessene Verdünnung (Heiting, 2021).....	58
Abbildung 28:	Schema der Simulationsphasen.	59
Abbildung 29:	Schematische Darstellung der Ausbreitung von Emissionen aus Schornsteinen bei unterschiedlichen atmosphärischen Schichtungen.	62
Abbildung 30:	Mittlere SO ₂ -Bodenkonzentrationen (µg/m ³) der Kühlturmfahne für das Szenario BK_u2z02_12h für unterschiedliche Eintragshöhen: a) Schatzmann & Policastro (1993), b) Stümke (1963), c) PLURIS, d) KT3 (450 m), e) KT4 (550 m), f) KT5 (650 m).....	67
Abbildung 31:	Mittlere SO ₂ -Bodenkonzentrationen (µg/m ³) der Kühlturmfahne für das Szenario BK_u3z02_16h für unterschiedliche Eintragshöhen: a) Schatzmann & Policastro (1993), b) Stümke (1963), c) PLURIS, d) KT3 (450 m), e) KT4 (550 m), f) KT5 (650 m).....	67
Abbildung 32:	Mittlere SO ₂ -Bodenkonzentrationen (µg/m ³) der Kühlturmfahne für PLURIS und die Szenarien BK_u2z02 (links) sowie BK_u3z02 (rechts) um 12:00, 16:00 und 21:00.....	68
Abbildung 33:	Mittlere SO ₂ -Bodenkonzentrationen (µg/m ³) der Kühlturmfahne für eine Eintragshöhe von 452m und die Szenarien BK_u2z02 (links) sowie BK_u3z02 (rechts) um 12:00, 16:00 und 21:00.....	68
Abbildung 34:	Mittlere PM _{KT} -Bodenkonzentrationen der Kühlturmfahne für PLURIS und die Szenarien BK_u2z02 (links) sowie BK_u3z02 (rechts) um 12:00, 16:00 und 21:00.	69
Abbildung 35:	Mittlere Bodenkonzentrationen (µg/m ³) für das Szenario BK_u2z02_12h: a) PM _{KT} , b) NO _x , c) Ozon, d) SO ₂ , e) PM _{>10} , f) AmmSulf.	71
Abbildung 36:	Mittlere Konzentrationen (µg/m ³) in der Kühlturmfahne für das Szenario BK_u2z02_12h (Vertikalschnitt): a) PM _{KT} , b) NO _x , c) Ozon, d) SO ₂	71

Abbildung 37:	Mittlere Bodenkonzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) für das Szenario BK_u3ms_z02_12h: a) PM_{KT} , b) NO_x , c) Ozon, d) SO_2 , e) $\text{PM}_{>10}$, f) AmmSulf.	71
Abbildung 38:	Mittlere Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in der Kühlturmfahne für das Szenario BK_u3ms_z02_12h (Vertikalschnitt): a) PM_{KT} , b) NO_x , c) Ozon, d) SO_2	72
Abbildung 39:	Mittlere Bodenkonzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) für das Szenario BK_u3ms_z02_16h: a) PM_{KT} , b) NO_x , c) Ozon, d) SO_2 , e) $\text{PM}_{>10}$, f) AmmSulf.	72
Abbildung 40:	Mittlere Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in der Kühlturmfahne für das Szenario BK_u3ms_z02_16h (Vertikalschnitt): a) PM_{KT} , b) NO_x , c) Ozon, d) SO_2	72
Abbildung 41:	Mittlere Bodenkonzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) für das Szenario BK_u2lab_12h mit labiler Schichtung: a) PM_{KT} , b) NO_x , c) Ozon, d) SO_2 , e) $\text{PM}_{>10}$, f) AmmSulf.	73
Abbildung 42:	Mittlere Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in der Kühlturmfahne für das Szenario BK_u2lab_12h mit labiler Schichtung (Vertikalschnitt): a) PM_{KT} , b) NO_x , c) Ozon, d) SO_2	74
Abbildung 43:	Mittlere Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in der Kühlturmfahne für das Szenario BK_u2lab_16h mit labiler Schichtung (Vertikalschnitt): a) PM_{KT} , b) NO_x , c) Ozon, d) SO_2 , e) $\text{PM}_{>10}$, f) AmmSulf.	74
Abbildung 44:	Mittlere Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in der Kühlturmfahne für das Szenario BK_u2lab_16h mit labiler Schichtung (Vertikalschnitt): a) PM_{KT} , b) NO_x , c) Ozon, d) SO_2	74
Abbildung 45:	Mittlere Bodenkonzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) für das Szenario SK_u3ms_z02_16h: a) PM_{KT} , b) NO_x , c) Ozon, d) SO_2 , e) $\text{PM}_{>10}$, f) AmmSulf.	75
Abbildung 46:	Mittlere Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in der Kühlturmfahne für Steinkohle und das Szenario SK_u3z02_16h (Vertikalschnitt): a) PM_{KT} , b) NO_x , c) Ozon, d) SO_2	75
Abbildung 47:	Mittlere Bodenkonzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) für Steinkohle mit Ammoniak und das Szenario NH_3 _u3ms_z02_16h: a) PM_{KT} , b) NO_x , c) Ozon, d) SO_2 , e) $\text{PM}_{>10}$, f) AmmSulf.	76
Abbildung 48:	Mittlere Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in der Kühlturmfahne für Steinkohle mit Ammoniak und das Szenario NH_3 _u3z02_16h (Vertikalschnitt): a) PM_{KT} , b) NO_x , c) Ozon, d) SO_2	76
Abbildung 49:	Trajektorien in der Kühlturmfahne für das Szenario BK_u2z02_12h: a) Projiziert in x-y-Ebene, b) Projiziert in x-z-Ebene, c) 5 ausgewählte Trajektorien für Luftpaket-Simulationen.	80

Abbildung 50:	Trajektorien in der Kühlturmfahne für das Szenario BK_u2z02_16h: a) Projiziert in x-y-Ebene, b) Projiziert in x-z-Ebene, c) 5 ausgewählte Trajektorien für Luftpaket-Simulationen.....	81
Abbildung 51:	Zeitreihe für idealisierte Trajektorien für unterschiedliche mikrophysikalische Bedingungen und KEMA-SK: Übersättigung (links) und Flüssigwassergehalt (rechts).....	88
Abbildung 52:	Zeitreihe für idealisierte Trajektorien für unterschiedliche mikrophysikalische Bedingungen und KEMA-SK: pH-Wert (links) und die SO ₂ Konzentration (rechts).....	88
Abbildung 53:	Zeitreihe für idealisierte Trajektorien für unterschiedliche mikrophysikalische Bedingungen und KEMA-SK: Photooxidantien Ozon (links) und H ₂ O ₂ (rechts).	89
Abbildung 54:	Zeitreihe für idealisierte Trajektorien für unterschiedliche mikrophysikalische Bedingungen und KEMA-SK: Sulfat (links) und Nitrat (rechts).	89
Abbildung 55:	Zeitreihen für das Szenario KEMA-KM1 und unterschiedliche Photolyse-Bedingungen: Flüssigwassergehalt (links) und pH-Wert (rechts).	90
Abbildung 56:	Zeitreihen für das Szenario KEMA-KM1 und unterschiedliche Photolyse-Bedingungen: SO ₂ (links) und HNO ₃ (rechts).	90
Abbildung 57:	Zeitreihen für das Szenario KEMA-KM1 und unterschiedliche Photolyse-Bedingungen: Photooxidantien Ozon (links) und H ₂ O ₂ (rechts).	90
Abbildung 58:	Zeitreihen für das Szenario KEMA-KM1 und unterschiedliche Photolyse-Bedingungen: Sulfat (links) und Nitrat (rechts).	90
Abbildung 59:	Vergleich der Luftpaket-Simulationen für die "Master"-Trajektorien T01 (ausgewählt aus BK_u3z02_16h) für unterschiedliche Emissionsflüsse: Flüssigwassergehalt (links) und pH-Wert (rechts).	93
Abbildung 60:	Vergleich der Luftpaket-Simulationen für die "Master"-Trajektorien T01 (ausgewählt aus BK_u3z02_16h) für unterschiedliche Emissionsflüsse: SO ₂ (links) und Ozon in µg/m ³ (rechts).....	93
Abbildung 61:	Vergleich der Luftpaket-Simulationen für die "Master"-Trajektorien T01 (ausgewählt aus BK_u3z02_16h) für unterschiedliche Emissionsflüsse: Sulfat (links) und Nitrat (rechts) in µg/m ³	93
Abbildung 62:	Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für KEMA-SK und 11 verschiedene Trajektorien: Flüssigwassergehalt in l/m ³	94
Abbildung 63:	Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für KEMA-SK und 11 verschiedene Trajektorien: pH-Wert.....	94

Abbildung 64:	Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für KEMA-SK und 11 verschiedene Trajektorien: SO ₂ -Konzentration in µg/m ³	95
Abbildung 65:	Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für KEMA-SK und 11 verschiedene Trajektorien: O ₃ -Konzentration in µg/m ³	95
Abbildung 66:	Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für KEMA-SK-Szenario und 11 verschiedene Trajektorien: Sulfat-Konzentration in µg/m ³	95
Abbildung 67:	Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für KEMA-SK und verschiedene Trajektorien: Nitrat-Konzentration in µg/m ³	96
Abbildung 68:	Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für Lipp-CA und 11 verschiedene Trajektorien: Flüssigwassergehalt in l/m ³	97
Abbildung 69:	Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für Lipp-CA und 11 verschiedene Trajektorien: pH-Wert	97
Abbildung 70:	Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für Lipp-CA und 11 verschiedene Trajektorien: SO ₂ -Konzentration in µg/m ³	97
Abbildung 71:	Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für Lipp-CA und 11 verschiedene Trajektorien: O ₃ -Konzentration in µg/m ³	98
Abbildung 72:	Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für Lipp-CA und 11 verschiedene Trajektorien: Sulfat-Konzentration in µg/m ³	98
Abbildung 73:	Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für Lipp-CA und 11 verschiedene Trajektorien: Nitrat-Konzentration in µg/m ³	99
Abbildung 74:	Chemische S(VI)-Bildungsrate (µg/m ³ /min) für die Simulationen KEMA-SK (links oben) und KEMA-NH ₃ (links Mitte), KEMA-SK-NO ₂ (links unten), Lipp-BK (rechts oben) und Lipp-CA (rechts Mitte).....	101

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Die in den LASREA-Ausbreitungsrechnungen betrachteten kategorisierten meteorologischen Situationen.....	36
Tabelle 2:	Hintergrundwerte für die LASREA-Rechnungen.....	38
Tabelle 3:	Über alle betrachteten Quellhöhen und Emissionsraten gemittelte charakteristische Umwandlungszeiten (NO ₂ -Hintergrund 10 µg/m ³), Datensatz „Mittel“.....	43
Tabelle 4:	Charakteristische Umwandlungszeiten, ermittelt aus den Ergebnissen für die Quellhöhe 20 m und die Emissionsrate 4,6 g/s NO _x (NO ₂ -Hintergrund 10 µg/m ³), Datensatz „Hoch“ .	43
Tabelle 5:	Übersicht über die verschiedenen Ausbreitungsclassen in der TA Luft und zu erwartende Häufigkeiten ihres Auftretens (Beispiele nach Tabelle B3 der VDI-Richtlinie 3782 Blatt 6 (Ausgabe April 2017)).	63
Tabelle 6:	Effektive Quellhöhen für einen 175 m hohen Kühlturm in Abhängigkeit von den meteorologischen Bedingungen.	64
Tabelle 7:	Massenströme zur Initialisierung der 3D-Simulationen.....	64
Tabelle 8:	Abschätzung der maximalen mittleren Konzentrationen am Boden in µg/m ³ und des jeweiligen horizontalen Abstands in Abhängigkeit von den meteorologischen Bedingungen. Die maximalen Konzentrationen für die Partikelmasse PM _{KT} und den Tracer Hg sind farbig gekennzeichnet (BK: Blau schattiert, NH ₃ : Orange schattiert).	77
Tabelle 9:	Gasphasenkonzentrationen molec/cm ³ zur Initialisierung der Luftpaket-Simulationen.....	84
Tabelle 10:	Vergleich der Luftpaket-Simulationen für die "Master"-Trajektorien T01 (ausgewählt aus BK_u3z02_16h) für unterschiedliche Emissionsflüsse.	102
Tabelle 11:	Vergleich der Luftpaket-Simulationen für ausgewählte Trajektorien (ausgewählt aus BK_u3z02_16h) und KEMA-SK-Emissionen nach 3 Stunden Flugzeit.	105
Tabelle 12:	Vergleich der Luftpaket-Simulationen für ausgewählte Trajektorien (ausgewählt aus BK_u3z02_16h) und Lipp-CA-Emissionen nach 3 Stunden Flugzeit.	105

Abkürzungsverzeichnis

AmmNitr	Ammoniumnitrat
AmmSulf	Ammoniumsulfat
AUSTAL	Ausbreitungsrechnung nach TA Luft
ChemTAL	Chemische Umsetzungen in der TA Luft
COSMO-MUSCAT	Consortium for Small Scale Modelling and Multi-Scale Chemistry Aerosol Transport
KEMA	Keuring van Elektrotechnische Materialen te Arnhem
LAGRANTO	Lagrangian parcel model
LASAT	Lagrange Simulation von Aerosol Transport
LASREA	LASAT mit chemischen Reaktionen höherer Ordnung
LES	Large Eddy Simulation
LfULG	Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie
M1, M2	Reaktionsmechanismen nach Richtlinie VDI 3783 Blatt 19
NO_x	Summe aus NO ₂ und NO, bei Massenangaben wird NO die Molmasse von NO ₂ zugewiesen
PLURIS	Plume Rise
QSSA	Quasi Stationary State Approximation
SCR	Selektive katalytische Reduktion
SNCR	Selektive nicht-katalytische Reduktion
SOA	Sekundäres organisches Aerosol
SPACCIM	Spectral Aerosol Cloud Chemistry Interaction Model
TA Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
TROPOS	Leibniz-Institut für Troposphärenforschung
UBA	Umweltbundesamt
VDI	Verein Deutscher Ingenieure

Zusammenfassung

Im Rahmen der Ausbreitungsrechnung gemäß der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) werden chemische Umwandlungen der emittierten Schadstoffe vernachlässigt, mit Ausnahme der Umwandlung von Stickstoffmonoxid nach Stickstoffdioxid. Hier kommen empirische, von der Stabilitätsklasse nach Klug/Manier abhängige Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 zum Einsatz. Die TA Luft 2021 sieht in Anhang 2 Nummer 3 vor, dass diese Umwandlungszeiten bei Vorliegen neuer Erkenntnisse aus der Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 abgelöst werden können. Das Forschungsprojekt stellt hierfür die notwendigen Grundlagen bereit (Teil 1).

Daneben ergibt sich in der Anwendungspraxis der TA Luft die Frage, wie groß der Anteil sekundärer Sulfat-Aerosole innerhalb des Rechengebiets der TA Luft bei Ableitung von Abgasen über Kühltürme an der Gesamtkonzentration von Feinstaub ist. Das Fehlen einer expliziten Rechenmethode dieses Beitrags in der TA Luft wird durch eine Abschätzung, die im Rahmen dieses Forschungsprojekts erarbeitet wurde, ergänzt (Teil 2).

Das dreijährige Forschungsprojekt mit der Forschungskennzahl 3719 51 203 0 (Kurzbezeichnung ChemTAL) startete am 01.06.2020 und endete am 30.09.2023. Es wurde von den Projektpartnern Ingenieurbüro Janicke (Überlingen), Leibniz-Institut für Troposphärenforschung (TROPOS, Leipzig) und Lohmeyer GmbH (Dresden) durchgeführt. Das Ingenieurbüro Janicke war maßgeblich für den Teil 1, TROPOS maßgeblich für den Teil 2 verantwortlich. Im Rahmen des Projektes wurden zwei Workshops mit externen Fachexpert*innen des Umweltbundesamtes durchgeführt. Die Organisation der Workshops sowie die Formatierung des Schlussberichtes lagen maßgeblich in der Verantwortung der Lohmeyer GmbH.

Teil 1

Zur Berechnung der Umwandlung von Stickstoffmonoxid (NO) nach Stickstoffdioxid (NO₂) kommen bisher in der TA Luft von der Stabilitätsklasse nach Klug/Manier abhängige Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 zum Einsatz. Diese empirisch festgelegten Werte basieren auf in den 1970er Jahren durchgeführten Flugzeugmessungen an industriellen Abgasfahnen. Schon seit längerem stellt sich die Frage, ob dieser Satz von Umwandlungszeiten die heute typischen Verhältnisse hinreichend beschreibt. Die TA Luft 2021 sieht daher im Anhang 2 Nummer 3 vor, dass die Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 bei Vorliegen neuer Erkenntnisse aus der Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 (Reaktionsmechanismus zur Bestimmung der Stickstoffdioxid-Konzentration) abgelöst werden können.

Die Reaktionsmechanismen M1 und M2 nach Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 wurden teils analytisch, in einem Reaktormodell (Box-Modell mit numerischer Lösung der Reaktionsgleichungen) und mit dem Werkzeug LASREA (Behandlung von Reaktionen höherer Ordnung mit dem Lagrange'schen Partikelmodell LASAT) behandelt. Es wurde gezeigt, dass für die typischen Anwendungsfälle der TA Luft die zusätzlichen Pfade des Mechanismus M2 vernachlässigt werden können.

Für die für den Anwendungsbereich der TA Luft typischen Ausbreitungssituationen wurden relevante Parameter und ihre Wertebereiche identifiziert und festgelegt. Hierzu gehörte die Freisetzungshöhe, die Emissionsrate, die Hintergrundbelastung, die Tageszeit und die Schichtungsstabilität. Für diese Situationen wurden stationäre Einzelfahnen mit LASREA berechnet. Für ein vereinfachtes Verfahren, das im Rahmen der TA Luft Anwendung finden kann, wurde ein Reaktionsschema erster Ordnung festgelegt mit effektiven Umwandlungszeiten zwischen NO und NO₂. Diese wurden durch Auswertung der mit LASREA berechneten Einzelfahnen bestimmt und hieraus zwei Datensätze von kategorisierten Umwandlungszeiten abgeleitet.

In Testrechnungen lieferten die Datensätze NO₂-Jahresmittel, die um einen Faktor 1,3 bis 3 bzw. 2 bis 5 höher sind als die, die sich mit den Werten der Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 ergeben. Validierungsrechnungen anhand von gemessenen Konzentrationen in der Umgebung eines großflächigen, komplexen NO_x-Emittenten zeigten, dass mit den Werten der Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 die NO₂-Konzentrationen meist unterschätzt werden, während die beiden hier erstellten Datensätze eine deutlich bessere Übereinstimmung lieferten.

In einer weiteren Untersuchung wurde für den Mechanismus M2 mit Hilfe von theoretischen Abschätzungen und Ausbreitungsrechnungen mit LASREA die Umwandlung von NO_x nach HNO₃ betrachtet. Es zeigte sich, dass dieser Austrittspfad erst in einem für die TA Luft nicht mehr relevanten Bereich von Transportzeiten deutlich über einer Stunde eine Rolle spielt.

Die in diesem Projekt erarbeiteten Werkzeuge und Methoden können auch in Zukunft genutzt werden, um Tests und Vergleiche durchzuführen, etwa für spezielle Emittenten und Reaktionspfade und im Rahmen weiterer Validierungen.

Teil 2

In der Ausbreitungsrechnung nach TA Luft wird die mögliche Umwandlung von Schwefel(IV)oxiden in Sulfat-Aerosol bei der Bestimmung der PM-Belastung nicht berücksichtigt. Die Frage ist, ob auch der Massenzuwachs durch die Flüssigphasenchemie bei der Ableitung von Abgasen über Kühltürme vernachlässigt werden kann. Solche Umwandlungen können, abhängig von den Randbedingungen, sehr schnell sein, so dass auch bei Transportzeiten im Schwaden deutlich unter einer Stunde die Bildung einer relevanten Konzentration von Sulfat-Aerosol denkbar ist. Außerdem enthalten die Schwefeloxide im Abgas von Kohlekraftwerken neben gasförmigem Schwefeldioxid einen Anteil an „freien“ Sulfationen in der Flüssigphase, die eine entscheidende Rolle bei der Bildung von Sulfat-Aerosol spielen können.

Die Relevanz für die Immissionsprognose ist dabei nicht am Emissionsmassenstrom der Schwefeloxide zu messen, sondern an der von der Anlage verursachten Zusatzbelastung durch Feinstaub einschließlich des sekundär gebildeten Sulfat-Aerosols. Die Frage, unter welchen Umständen dieser Anteil zur Überschreitung von Grenzwerten führen kann und ob er irrelevant im Sinne der Nummer 4.1 der TA Luft ist, lässt sich mit den hier durchgeführten Untersuchungen nicht beantworten. Die im Bericht vorgelegten atmosphärenchemischen Ergebnisse liefern aber wichtige Hinweise für eine quantitative Einordnung der Zusatzbelastung (im Vergleich mit gegenwärtigen und zukünftigen Grenzwerten für PM_{2,5} und PM₁₀ sowie in Bezug auf die in der TA Luft abgeleitete irrelevante Zusatzbelastung). Dafür wurden aus den Modellrechnungen konservative Abschätzungen über die Beiträge der Oxidation von Schwefeloxiden auf die Zusatzbelastung im Rechengebiet der TA Luft abgeleitet und deren möglicher Einfluss auf die Einhaltung der Grenzwerte diskutiert. Diese Beiträge sind für Reaktionen in der Flüssigphase im Kühlturm und im Schwaden sowie für Reaktionen in der Gasphase abgeschätzt und mit der PM_{2,5}- und PM₁₀-Belastung aufgrund der primären Feinstaubemissionen verglichen worden. Außerdem wurde die Sensitivität und Robustheit der Aussagen gegenüber wichtigen Einflussfaktoren (z. B. Emissionswerte, Zusammensetzungen der emittierten Flugstäube, Eigenschaften des Kühlturms, meteorologische Bedingungen) untersucht.

Die durchgeführten Studien zeigen vor allem, dass die sekundäre Sulfat-Bildung in der Abluftfahne eines Kühlturms durch das Einmischen wichtiger Oxidantien (wie H₂O₂) limitiert ist und stark durch NH₃-Emissionen beeinflusst werden kann. Dabei kann die schnelle Sulfatbildung in der Kühlturmwolke die effektive Verdünnung nicht kompensieren, was hohen PM-Zusatzbelastungen im Umfeld entgegenwirkt und diese verhindert. Außerdem sind die modellierten Zusatzbelastungen eher kurzzeitig. Ferner werden sie durch die Winddrehung und die atmosphärische Dynamik über eine größere Fläche und in die Höhe verteilt. Deshalb erscheinen Grenzwertüber-

schreitungen durch Kühlturmmissionen vor allem in bereits stark belasteten Gebieten möglich. Dies ist aber für Kraftwerke außerhalb urbaner Zentren und mit den derzeit geltenden PM-Grenzwerten, bei den hier modellierten kurzzeitigen sekundär gebildeten Massen von weniger als $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, eher unwahrscheinlich.

Summary

Within the framework of the dispersion calculation according to the Technical Instructions on Air Quality Control (TA Luft), chemical transformations of the emitted pollutants are neglected, with the exception of the transformation of nitrogen monoxide to nitrogen dioxide. Here, empirical conversion times according to the standard VDI 3782 Part 1, which depend on the stability class according to Klug/Manier, are used. The TA Luft 2021 states in Annex 2 No. 3 that these conversion times can be replaced if new findings are available from the standard VDI 3783 Part 19. This research project provides the necessary basis (Part 1).

In addition, practical applications of the TA Luft have raised the question of how large the share of secondary sulfate aerosols within the calculation area of TA Luft is in the total concentration of particulate matter when exhaust gases are discharged via cooling towers. In this research project, the lack of an explicit calculation method of this contribution in the TA Luft is supplemented by an estimate (Part 2).

The three-year research project with the code 3719 51 203 0 (abbreviated as "ChemTAL") started 01.06.2020 and ended 30.09.2023. It was carried out by the project partners Ingenieurbüro Janicke (Überlingen), Leibniz Institute for Tropospheric Research (TROPOS, Leipzig) and Lohmeyer GmbH (Dresden). Ingenieurbüro Janicke was mainly responsible for Part 1, TROPOS for Part 2. Within the framework of the project, two workshops were held with external experts from the Federal Environment Agency. The organisation of the workshops and the formatting of the final report were mainly the responsibility of Lohmeyer GmbH.

Part 1

For the calculation of the conversion of nitrogen monoxide (NO) to nitrogen dioxide (NO₂), conversion times according to the standard VDI 3782 Part 1, which depend on the stability class according to Klug/Manier, have been used so far in the TA Luft. These empirically determined values are based on aircraft measurements on industrial plumes carried out in the 1970s. Since a while the question has arisen as to whether this set of conversion times adequately describes today's typical conditions. Therefore, the TA Luft 2021 states in Annex 2 No. 3 that the conversion times according to the standard VDI 3782 Part 1 can be replaced if new findings are available from the standard VDI 3783 Part 19 (reaction mechanism for the determination of the nitrogen dioxide concentration).

The reaction mechanisms M1 and M2 according to the standard VDI 3783 Part 19 were treated partly analytically, in a reactor model (box model with numerical solution of the reaction equations), and with the tool LASREA (treatment of higher order reactions with the Lagrangian particle model LASAT). It was shown that for the typical use cases of TA Luft, the additional pathways of mechanism M2 can be neglected.

For dispersion situations typical in the scope of the TA Luft, relevant parameters and their value ranges were identified and defined. These included the emission height, the emission rate, the background concentration, the time of day, and the atmospheric stability. For these situations, stationary individual plumes were calculated with LASREA. For a simplified procedure that can be applied within the framework of the TA Luft, a first-order reaction scheme was defined with effective conversion times between NO and NO₂. These were determined by evaluating the individual plumes calculated with LASREA and two data sets of categorised conversion times were derived.

In test calculations, the two data sets yielded NO₂ annual averages that are higher by a factor of 1.3 to 3 and by a factor 2 to 5, respectively, than those obtained with the values of the standard VDI 3782 Part 1. Validation calculations based on measured concentrations in the vicinity of a

large-scale, complex NO_x emitter showed that, using the values of the standard VDI 3782 Part 1, the NO₂ concentrations are mostly underestimated, whereas the two data sets created here provided a significantly better agreement.

In a further investigation, the conversion of NO_x to HNO₃ was considered for mechanism M2 with the help of theoretical estimates and dispersion calculations with LASREA. It was shown that this exit path only plays a role in a range of transport times significantly above one hour, which is beyond the relevant range for the TA Luft.

The tools and methods developed in this project can also be used in the future to carry out tests and comparisons, for example for special emission sources and reaction paths and in the context of further validations.

Part 2

In the dispersion calculation according to TA Luft, the possible conversion of sulfur (IV) oxides into sulfate aerosol is not taken into account when determining the PM burden. The question is whether the mass increase due to aqueous-phase chemistry can also be neglected when exhaust gases are discharged via cooling towers. Depending on the boundary conditions, such conversions can be very rapid, so that the formation of a relevant concentration of sulfate aerosol mass is conceivable even with transport times in the plume of less than one hour. In addition to gaseous sulfur dioxide, the sulfur oxides in the exhaust gas from coal-fired power plants also contain a proportion of "free" sulfate ions in the liquid phase, which can play a decisive role in the formation of sulfate aerosol.

The relevance for the air quality forecast is not to be measured by the emission mass flow of sulfur oxides, but by the additional pollution caused by the plant due to particulate matter including the secondarily formed sulfate aerosol. The question of the circumstances under which this proportion can lead to limit values being exceeded and whether it is irrelevant in the sense of number 4.1 of TA Luft cannot be answered with the investigations carried out here. However, the atmospheric chemistry results presented in the report provide important information for a quantitative classification of the additional pollution (in comparison with current and future limit values for PM_{2.5} and PM₁₀ and in relation to the irrelevant additional pollution derived in the TA Luft). For this purpose, conservative estimates of the contributions of the oxidation of sulfur oxides to the additional pollution in the calculation area of TA Luft were derived from the model calculations and their possible influence on compliance with the limit values was discussed. These contributions are estimated for reactions in the aqueous phase in the cooling tower and in the exhaust plume as well as for reactions in the gas phase and compared with the PM_{2.5} and PM₁₀ pollution due to the primary particulate matter emissions. In addition, the sensitivity and robustness of the statements to important influencing factors (e. g. emission values, composition of the emitted fly ash, properties of the cooling tower, meteorological conditions) were examined.

The studies carried out show in particular that the secondary sulfate formation in the exhaust plume of a cooling tower is limited by the mixing in of important oxidants (such as H₂O₂) and can be strongly influenced by NH₃ emissions. The amount of rapidly formed sulfate cannot compensate for the effective atmospheric dilution, which counteracts and prevents high additional PM burden in the surrounding area. Furthermore, the modeled additional loads are rather short-term. They are also distributed over a larger area and higher up due to wind rotation and atmospheric dynamics. Therefore, limit value exceedances due to cooling tower emissions appear possible, especially in areas that are already heavily polluted. However, this is rather unlikely for power plants outside urban centers and with the currently applicable PM limit values, with the short-term secondary masses of less than 2 µg/m³ modeled here.

1 Einführung

Im Rahmen der Ausbreitungsrechnung gemäß der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft, 2021) werden chemische Umwandlungen der emittierten Schadstoffe vernachlässigt, mit Ausnahme der Umwandlung von Stickstoffmonoxid nach Stickstoffdioxid. Hier kommen empirische, von der Stabilitätsklasse nach Klug/Manier abhängige Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 (VDI-3782-1, 2016) zum Einsatz. Die TA Luft 2021 sieht in Anhang 2 Nummer 3 vor, dass diese Umwandlungszeiten bei Vorliegen neuer Erkenntnisse aus der Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 (VDI-3783-19, 2017) abgelöst werden können. Das Forschungsprojekt soll hierfür die notwendigen Grundlagen und Empfehlungen bereitstellen (Teil 1).

Daneben ergibt sich in der Anwendungspraxis der TA Luft die Frage, wie groß der Anteil sekundärer Sulfat-Aerosole innerhalb des Rechengebiets der TA Luft bei Ableitung von Abgasen über Kühltürme an der Gesamtkonzentration von Feinstaub ist. Das Fehlen einer expliziten Rechenmethode dieses Beitrags in der TA Luft soll durch eine geeignete Abschätzung, die im Rahmen dieses Forschungsprojekts erarbeitet wird, ergänzt werden (Teil 2).

Das dreijährige Forschungsprojekt mit der Forschungskennzahl 3719 51 203 0 (Kurzbezeichnung ChemTAL) startete am 01.06.2020 und endete am 30.09.2023. Es wurde von den Projektpartnern Ingenieurbüro Janicke (Überlingen), Leibniz-Institut für Troposphärenforschung (TROPOS, Leipzig) und Lohmeyer GmbH (Dresden) durchgeführt. Das Ingenieurbüro Janicke war maßgeblich für den Teil 1 (siehe Abschnitt 2) und TROPOS maßgeblich für den Teil 2 (siehe Abschnitt 3) verantwortlich.

Im Rahmen des Projektes wurden zwei Workshops mit externen Fachexpert*innen sowie mit Fachexpert*innen des Umweltbundesamtes durchgeführt (siehe Abschnitt 3.1). Die Organisation der Workshops sowie die Formatierung des Schlussberichtes lagen maßgeblich in der Verantwortung der Lohmeyer GmbH.

2 Umwandlung von NO nach NO₂

2.1 Einleitung

Zur Berechnung der Umwandlung von Stickstoffmonoxid (NO) nach Stickstoffdioxid (NO₂) kommen bisher in der TA Luft (TA Luft, 2021) von der Stabilitätsklasse nach Klug/Manier abhängige Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 (VDI-3782-1, 2016) zum Einsatz. Eine solche Umwandlung erster Ordnung kann relativ einfach in dem Ausbreitungsmodell nach TA Luft (Partikelmodell nach Richtlinie VDI 3945 Blatt 3, VDI-3945-3, 2020) berücksichtigt werden. Die empirisch festgelegten Umwandlungszeiten basieren auf in den 1970er Jahren durchgeführten Flugzeugmessungen an industriellen Abgasfahnen (Beilke et al., 1981; Biniaris, 1982). Sie hängen von der Stabilitätsklasse nach Klug/Manier ab (VDI-3782-6, 2017) mit Halbwertszeiten zwischen 12 Minuten bei sehr labiler Schichtung (Klug/Manier-Klasse V) und 2 Stunden bei sehr stabiler Schichtung (Klug/Manier-Klasse I).

Schon seit längerem stellt sich die Frage, ob dieser Satz von Umwandlungszeiten die realen Verhältnisse hinreichend genau beschreibt. Zum einen ist fraglich, ob die aus Industriefahnen der 1970er Jahre erhobenen Daten auf Konzentrationsverhältnisse in heutigen Abgasfahnen und auf Quellen mit deutlich kleineren Emissionsmassenströmen anwendbar sind. Zum anderen sind die Verhältnisse in der Fahne nicht unbedingt für die im Rahmen der TA Luft relevanten Verhältnisse am Erdboden repräsentativ. Schließlich scheinen Umwandlungszeiten von der Größenordnung einer Stunde auf den ersten Blick in starkem Kontrast zu der wesentlich kürzeren charakteristischen Zeit des photostationären Gleichgewichts der Reaktion von NO, NO₂ und O₃ (Ozon) nach Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 (VDI-3783-19, 2017) zu stehen.

Die TA Luft 2021 sieht daher im Anhang 2 Nummer 3 vor, dass die Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 bei Vorliegen neuer Erkenntnisse aus der Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 abgelöst werden können. Die in diesem Forschungsvorhaben durchgeführten und im Folgenden dargestellten Untersuchungen geben hierfür die notwendigen Grundlagen.

Um Umwandlungen höherer Ordnung zu untersuchen, sind Modelle und Ansätze nötig, die über die TA Luft hinausgehen. Diese Modelle und Ansätze bilden den Kern der hier vorgestellten Arbeiten. Aus den Ergebnissen werden vereinfachte Ansätze entwickelt, die sich ohne großen Zusatzaufwand in das Modellierungskonzept der TA Luft eingliedern lassen.

Abschnitt 2.2 gibt eine Einführung in die eingesetzten Modellwerkzeuge (analytische Lösungen, Box-Reaktor und LASREA). Abschnitt 2.3 beschreibt den vereinfachten Lösungsmechanismus M1 nach Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 (Oxidation von NO mit O₃ zu NO₂, Photolyse von NO₂ zu NO), Abschnitt 0 geht auf Aspekte des erweiterten Mechanismus M2 ein. Abschnitt 2.5 erläutert das Konzept effektiver Umwandlungszeiten, mit denen die Ergebnisse von LASREA in das Modellierungskonzept der TA Luft (Umwandlungen erster Ordnung) überführt werden. Die dazu durchgeführten Vergleichsrechnungen und Auswertungen sind in den Abschnitten 2.6 und 2.7 beschrieben. Abschnitt 2.8 erläutert die Validierung der erarbeiteten, kategorisierten Umwandlungszeiten anhand eines komplexen NO_x-Emittenten (Flughafen Los Angeles Airport), Abschnitt 2.9 fasst die Ergebnisse und Schlussfolgerungen zusammen.

Ergänzend zu den hier aufgeführten Darstellungen gibt es eine ausführlichere technische Beschreibung in Ausgabe Nummer 11 der Schriftenreihe *Berichte zur Umweltphysik* (ISSN 1439-830). Der Bericht (Janicke, 2023a) ist sowohl auf den Internetseiten des Ingenieurbüros Janicke (www.janicke.de) als auch im Internet bei der Deutschen Nationalbibliothek (www.dnb.de) abrufbar.

2.2 Modellierungswerkzeuge

Bei der Behandlung komplexer Umwandlungsprozesse, insbesondere im Rahmen einer dreidimensionalen Ausbreitungsrechnung mit Konzentrationsverteilungen mehrerer zusammenwirkender Substanzen, stellt sich die Frage, wie die berechneten Ergebnisse verifiziert werden können, wie man also prüfen kann, ob wirklich das modelliert wurde, was gewollt war.

Hierzu wurden mehrere Hilfsmittel eingesetzt. Für einfache chemische Umwandlungen von Substanzen in einem abgeschlossenen Volumen können oft analytische Lösungen angegeben werden. Für komplexe chemische Umwandlungen in einem abgeschlossenen Volumen können die zeitlichen Differentialgleichungen numerisch integriert werden (Box-Reaktor). Schließlich kann für komplexe chemische Umwandlungen in zeitabhängigen, dreidimensionalen Ausbreitungsprozessen das vom Ingenieurbüro Janicke entwickelte Werkzeug LASREA, in dem das Ausbreitungsmodell LASAT (Lagrange'sches Partikelmodell nach Richtlinie VDI 3945 Blatt 3) zum Einsatz kommt, eingesetzt werden.

Für einfache Fälle kann dann das Ergebnis des Box-Reaktors anhand der analytischen Lösung verifiziert werden. Für komplexere Fälle kann LASREA im Box-Modus (periodische Randbedingungen für die Simulationspartikel) betrieben und anhand des Ergebnisses aus dem Box-Reaktor (und gegebenenfalls der analytischen Lösung) verifiziert werden. LASREA setzt dabei dasselbe Lösungsverfahren für die chemischen Reaktionen ein wie das Box-Modell (QSSA, *quasi stationary state approximation*). Hat man so Vertrauen in die Ergebnisse von LASREA gewonnen, können die periodischen Randbedingungen aufgehoben und LASREA für die Rechnung einer dreidimensionalen Konzentrationsfahne einschließlich Transport und Diffusion in der Umgebungsluft eingesetzt werden.

Nähere Details zu den analytischen Lösungen, dem Box-Reaktor und LASREA sind in der zuvor erwähnten Ausgabe Nummer 11 der *Berichte zur Umweltphysik* ausgeführt.

2.2.1 Analytische Lösungen

Der Reaktionsmechanismus M1 der Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 lässt sich vollständig analytisch lösen. Hierzu werden die Reaktionsgleichungen in zeitliche Differentialgleichungen für NO, NO₂ und O₃ überführt und analytisch gelöst. Das Ergebnis ist der zeitliche Verlauf der drei Substanzen für vorgegebene Anfangswerte. Zusätzlich können die charakteristische Zeitkonstante der Umwandlung (charakteristische Zeit) und die Gleichgewichtskonzentrationen bestimmt werden.

2.2.2 Box-Reaktor

Für vorgegebene Reaktionsgleichungen können die zeitlichen Differentialgleichungen der beteiligten Substanzen aufgestellt werden. Sie sind ein System gekoppelter Differentialgleichungen erster Ordnung in der Zeit, das numerisch mit dem QSSA-Verfahren integriert werden kann. Diese Methode wird hier als Box-Reaktor bezeichnet, da bei der Lösung der Differentialgleichungen keine Zumischung von Substanzmengen berücksichtigt wird, das zeitliche Verhalten also dem der Substanzen in einem abgeschlossenen Raumvolumen (Box) entspricht. Das hier gewählte QSSA-Verfahren basiert auf Dabdub und Seinfeld (Dabdub und Seinfeld, 1995).

2.2.3 LASREA

Das Werkzeug LASREA dient dazu, mit dem Ausbreitungsmodell LASAT chemische Reaktionen höherer Ordnung zu behandeln. LASAT (Janicke & Janicke, 2007) ist ein Partikelmodell nach Richtlinie VDI 3945 Blatt 3 und das Muttermodell von AUSTAL (Janicke et al., 2017), dem

Referenzmodell der TA Luft. LASAT kann konform zu den Vorgaben der TA Luft betrieben werden.

In allen Rechnungen wurde die Ausbreitung ohne Berücksichtigung von Deposition durchgeführt und das Grenzschichtmodell wurde konform zur TA Luft nach Richtlinie VDI 3783 Blatt 8 (VDI-3783-8, 2017) festgelegt. Es wurde ohne Fahnenüberhöhung gerechnet, die verwendeten Quellhöhen sind näherungsweise als effektive Quellhöhen (Bauhöhe plus Überhöhung) zu interpretieren.

LASAT und AUSTAL können von Hause aus mit chemischen Reaktionen erster Ordnung umgehen. Hierbei ändert sich die Menge eines Stoffes mit jedem Zeitschritt um einen festen Bruchteil der vorhandenen Menge, so dass die Umwandlung für jedes Simulationsteilchen, das eine bestimmte Menge des Stoffs trägt, unabhängig von den anderen Simulationsteilchen ist, und die Simulationspartikel damit, wie bei der Berechnung ihrer Bewegung auch, unabhängig voneinander behandelt werden können. Bei Reaktionen höherer Ordnung dagegen hängt der Bruchteil von der Konzentration anderer Stoffe ab, so dass erst die lokalen Konzentrationen aus den Beiträgen aller Simulationsteilchen in einem gegebenen Raumvolumen berechnet werden müssen.

Daher wird LASAT für den Transport der Substanzen verwendet und die chemischen Umwandlungen werden mit dem separaten Modul LASREA berechnet, das auch die gesamte Steuerung der Ausbreitungsrechnung übernimmt. Um ein Zeitintervall der Länge T zu simulieren, werden folgende Schritte durchgeführt:

1. LASAT simuliert den Zeitraum von 0 bis $T/2$.
2. LASAT schreibt die Teilchentabellen und die zeitlich gemittelten Konzentrationsfelder aus und endet.
3. LASREA liest die Teilchentabellen ein und berechnet auf dem von LASAT verwendeten Rechengitter die momentanen Konzentrationsverteilungen der einzelnen Stoffe.
4. LASREA berechnet für jede Zelle des Rechengitters die chemischen Umwandlungen für den Zeitraum 0 bis T .
5. LASREA verteilt in jeder Zelle die Stoffmengen auf die in dieser Zelle befindlichen Simulationsteilchen und schreibt die Teilchentabellen wieder aus.
6. LASAT wird neu gestartet, liest die (modifizierten) Teilchentabellen ein und simuliert den Zeitraum von $T/2$ bis T .
7. Falls erforderlich, schreibt LASAT die zeitlich gemittelten Konzentrationsfelder und die Teilchentabellen aus.

LASREA setzt ein normales LASAT-Projekt und die Beschreibung der chemischen Reaktionen in einer zusätzlichen Datei voraus, erzeugt daraus neue Eingabedateien für LASAT, ruft das Programm LASAT auf, berechnet die chemischen Umwandlungen und summiert schließlich mit einem Hilfsprogramm die Teilergebnisse derart, dass das Ergebnis in der Form vorliegt, wie man es von einer normalen LASAT-Rechnung erwartet.

2.2.4 Einheiten

Im Folgenden wird die Substanzmenge meist in der Einheit Mol angegeben. Ein Mol sind $N = 6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen (Atome oder Moleküle), N ist die sogenannte Avogadro-Konstante. Die Molmasse (Masse von N Teilchen) von NO ist 30 g, von NO₂ 46 g und von O₃ 48 g.

Die Konzentration wird in mol/m³ angegeben. Gegenüber einer Massenkonzentration hat diese Mengenangabe den Vorteil, dass bei der Umwandlung von zum Beispiel NO nach NO₂ nicht die unterschiedlichen Molmassen berücksichtigt werden müssen. Gegenüber der Anzahlkonzentration wie in Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 hat sie den Vorteil, dass man durch Multiplikation mit

der Molmasse schnell auf die Massenkonzentration schließen kann: $1 \mu\text{mol}/\text{m}^3 \text{NO}_2$ entsprechen $46 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Die in Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 angegebenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten müssen entsprechend umgerechnet werden. Beispielsweise geht die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $1,97 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ in den Wert $1,97 \cdot 10^{-14} \cdot N \cdot 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{mol s}) = 11863 \text{ m}^3/(\text{mol s})$ über. Die Photolysefrequenzen bleiben unverändert.

2.3 Reaktionsmechanismus M1

Der Reaktionsmechanismus M1 der Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 (dort Reaktionen R1 bis R3) berücksichtigt die Photolyse von NO_2 zu NO und (über einen Zwischenschritt) O_3 sowie die Oxidation von NO mit O_3 zu NO_2 . Maßgebliche Parameter sind die Photolysefrequenz von NO_2 und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Oxidation von NO . Das System ist vollständig analytisch lösbar.

Als Beispiel für einen Verifikationstest wird ein geschlossenes Raumvolumen mit den Anfangskonzentrationen $1 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ für NO und O_3 und $0 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ für NO_2 betrachtet. Die Photolysefrequenz ist $j_1 = 3,2\text{E-}3 \text{ 1/s}$ und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_3 = 11888 \text{ m}^3/(\text{mol s})$. Die folgende Auflistung zeigt die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen von NO und NO_2 zu aufeinanderfolgenden Zeitpunkten (10-Sekunden-Schritte) entsprechend dem Box-Reaktor (QSS) und der analytischen Lösung (ANA):

0.00:00:00	QSS	1.00000e-06	0.00000e+00	ANA	1.00000e-06	0.00000e+00
0.00:00:10	QSS	8.95909e-07	1.04091e-07	ANA	8.95909e-07	1.04091e-07
0.00:00:20	QSS	8.14411e-07	1.85589e-07	ANA	8.14410e-07	1.85590e-07
0.00:00:30	QSS	7.49344e-07	2.50656e-07	ANA	7.49344e-07	2.50656e-07
0.00:00:40	QSS	6.96583e-07	3.03418e-07	ANA	6.96582e-07	3.03418e-07
0.00:00:50	QSS	6.53257e-07	3.46744e-07	ANA	6.53256e-07	3.46744e-07
0.00:01:00	QSS	6.17311e-07	3.82690e-07	ANA	6.17310e-07	3.82690e-07

Man sieht, dass das Boxmodell die analytische Lösung mit hoher Genauigkeit wiedergibt. Für einen Vergleich mit LASREA müssen Mittelwerte über die in der LASAT-Ausbreitungsrechnung verwendeten Mittelungsintervalle gebildet werden. Für diesen Test mit 10- Minuten-Intervallen lauten die Mittelwerte:

0.00:10:00	QSS	4.64742e-07	5.35259e-07	ANA	4.64577e-07	5.35423e-07
0.00:20:00	QSS	4.02296e-07	5.97705e-07	ANA	4.02295e-07	5.97705e-07
0.00:30:00	QSS	4.02271e-07	5.97730e-07	ANA	4.02271e-07	5.97729e-07
0.00:40:00	QSS	4.02271e-07	5.97730e-07	ANA	4.02271e-07	5.97729e-07

Diese Werte können mit den Werten von LASREA (Betrieb im Box-Modus mit periodischen Randbedingungen und eine einzige Gitterzelle) verglichen werden, die in den LASAT-Ergebnisdateien ausgewiesen werden, siehe Abbildung 1. Abweichungen von analytisch bestimmten Mittelwerten sind kleiner als 0,5 Prozent und vermutlich durch den endlichen Zeitschritt für die Abarbeitung der chemischen Reaktionen in LASREA (hier 10 Sekunden) bedingt.

Abbildung 1: Ergebnis der LASREA-Rechnung (LASAT-Ergebnisdateien) für einen Testfall mit einem abgeschlossenen Raumvolumen. Dargestellt sind die aufeinanderfolgenden 10-Minuten-Mittel der Konzentrationen. Reihenfolge der Substanzen innerhalb einer Tabelle: 0: NO, 1: NO₂, 2: O₃-Defizit, 3: NO_x.

	Con	Dev
0	4.6732e-07	0.050
1	5.3530e-07	0.051
2	-5.3530e-07	-0.051
3	1.0026e-06	0.049

	Con	Dev
0	4.0229e-07	0.044
1	5.9776e-07	0.044
2	-5.9776e-07	-0.044
3	1.0000e-06	0.044

	Con	Dev
0	4.0224e-07	0.045
1	5.9762e-07	0.045
2	-5.9762e-07	-0.045
3	9.9986e-07	0.045

	Con	Dev
0	4.0229e-07	0.048
1	5.9776e-07	0.048
2	-5.9776e-07	-0.048
3	1.0001e-06	0.048

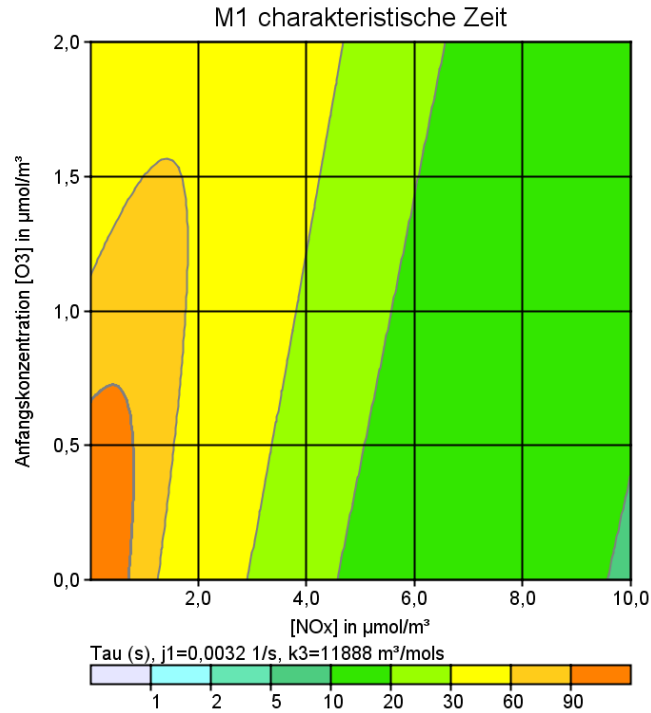
Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

2.3.1 Kenngrößen

Im Folgenden sind ein paar Kenngrößen für den Reaktionsmechanismus M1 aufgeführt (für die Werte $j_1 = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ 1/s}$, $k = 11888 \text{ m}^3/(\text{mol s})$, Anfangsverhältnis $[\text{NO}_2]/[\text{NO}_x] = 0,1$).

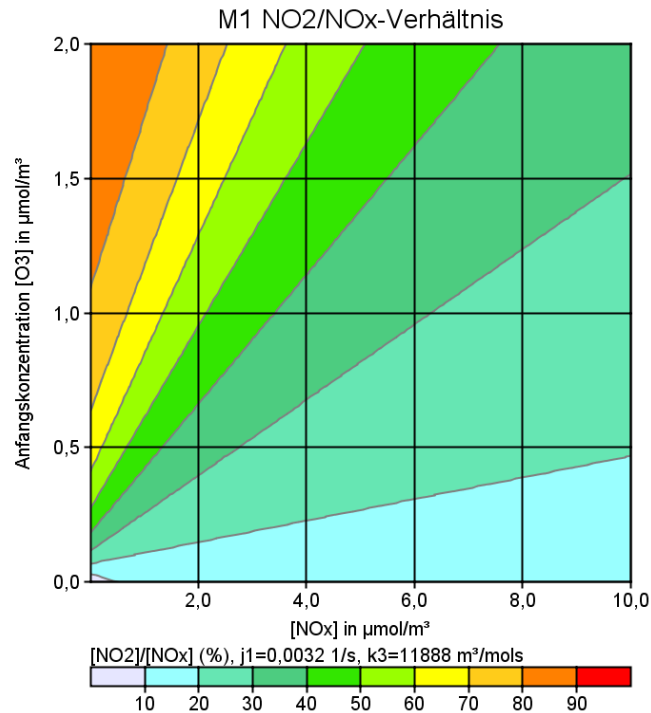
- ▶ Abbildung 2 zeigt die charakteristische Zeit (Zeitkonstante) für das Erreichen des quasi-stationären Gleichgewichts in einem abgeschlossenen Raumvolumen für verschiedene Konzentrationen von NO_x und Anfangskonzentrationen von O₃. Außer bei sehr niedrigen Konzentrationen von NO_x und O₃ stellt sich in wenigen 10 Sekunden ein quasi-stationäres Gleichgewicht ein.
- ▶ Abbildung 3 zeigt für dieselbe Situation das Verhältnis von NO₂ zu NO_x im Gleichgewichtszustand. Für NO_x im Bereich 1 μmol/m³ (46 μg/m³) und anfänglicher O₃-Konzentration im Bereich 1 μmol/m³ (48 μg/m³) liegen 60 bis 70 Prozent des NO_x als NO₂ vor. Für sehr kleine NO_x-Konzentrationen und hohe O₃-Konzentrationen liegt NO_x fast vollständig als NO₂ vor, da genug O₃ vorhanden ist, um NO zu oxidieren.
- ▶ Abbildung 4 zeigt das Verhältnis von NO₂ zu NO_x als Funktion der Konzentrationen von NO_x und O₃ im Gleichgewichtszustand. Das Verhältnis hängt nur von der O₃-Konzentration im Gleichgewichtszustand ab und liegt für Konzentrationen von 1 μmol/m³ (48 μg/m³) bei knapp 80 Prozent.

Abbildung 2: Charakteristische Zeit für das Erreichen des quasi-stationären Gleichgewichts als Funktion der NO_x-Konzentration und der anfänglichen O₃-Konzentration in einer Beispielrechnung mit dem Reaktionsmechanismus M1.



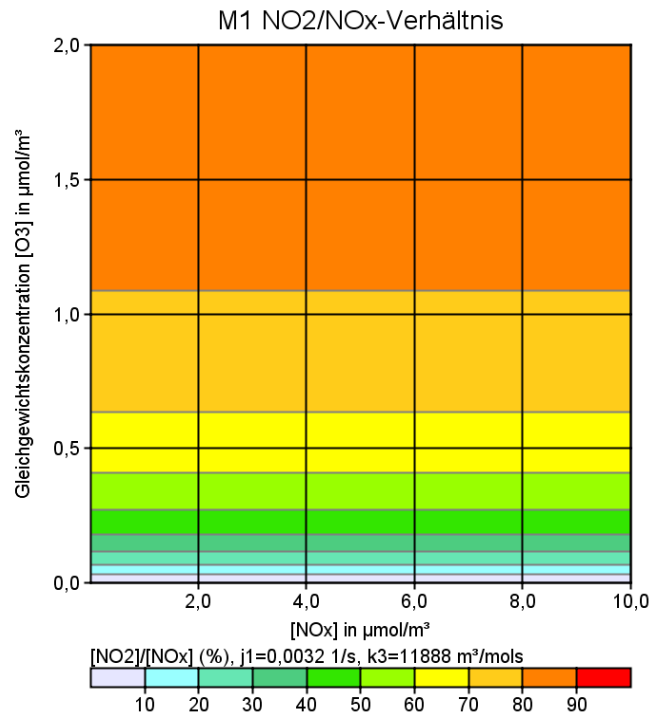
Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

Abbildung 3: Verhältnis von NO₂ zu NO_x im quasi-stationären Gleichgewicht als Funktion der NO_x-Konzentration und der anfänglichen O₃-Konzentration in einer Beispielrechnung mit dem Reaktionsmechanismus M1.



Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

Abbildung 4: Verhältnis von NO₂ zu NO_x im quasi-stationären Gleichgewicht als Funktion der NO_x-Konzentration und der O₃-Konzentration im Gleichgewicht in einer Beispielrechnung mit dem Reaktionsmechanismus M1.



Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

2.3.2 Beispielfahne

Als Beispiel zeigt Abbildung 5 die quasi-stationären Konzentrationsfahnen einmal aus einer Rechnung mit LASREA und dem Mechanismus M1 und einmal aus einer Rechnung mit einer Reaktion erster Ordnung von NO nach NO₂ nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1. Die LASREA-Fahnen zeigen die Konzentrationsdifferenz zum Hintergrund.

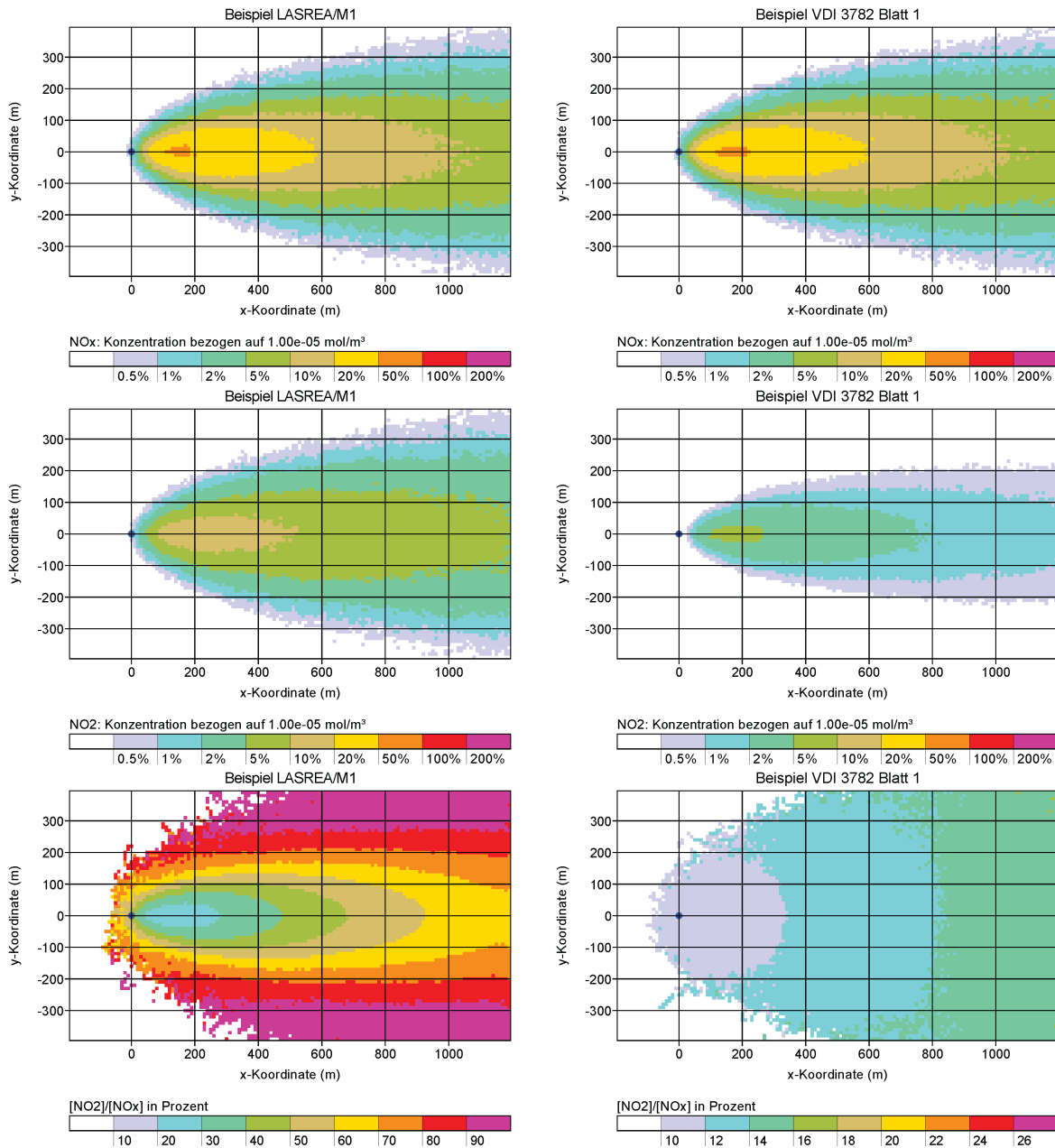
Die Quellhöhe beträgt 20 m, die NO_x-Emissionsrate 0,1 mol/s (4,6 g/s) mit einem Anfangsanteil von 10 % NO₂, die Stabilitätsklasse III/1 und die Windgeschwindigkeit in 13 m Höhe 3,6 m/s. Für M1 wurde eine Ozon-Hintergrundkonzentration von rund 1 µmol/m³ (50 µg/m³) und eine NO₂-Hintergrundkonzentration von rund 0,2 µmol/m³ (10 µg/m³) angenommen, die NO-Hintergrundkonzentration wurde aus dem chemischen Gleichgewicht bestimmt (ebenfalls rund 0,2 µmol/m³), es wurden die Werte $j_1 = 0,0032$ 1/s und $k_3 = 11888$ m³/mol s verwendet. Die Umwandlungszeit nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 beträgt 1,9 h.

Die Konzentrationsverteilung von NO_x ist erwartungsgemäß dieselbe in beiden Rechnungen, Unterschiede sind in der statistischen Unsicherheit der Ergebnisse begründet. Die Konzentrationsverteilung von NO₂ unterscheidet sich dagegen deutlich, da mit LASREA/M1 insgesamt eine schnellere Umwandlung von NO nach NO₂ erfolgt als mit der Umwandlungszeit nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1.

Besonders deutlich wird die unterschiedliche Behandlung der chemischen Dynamik in der Darstellung des Konzentrationsverhältnisses NO₂ zu NO_x. Während es bei der Reaktion erster Ordnung (Bild rechts unten) lediglich von der Transportzeit abhängt, variiert es mit dem Mechanismus M1 (Bild links unten) deutlich innerhalb der Fahne: Am Rand beträgt das Verhältnis (Konzentrationen jeweils relativ zum Hintergrund) aufgrund der niedrigeren Konzentration und der

Einmischung von Ozon aus der Umgebungsluft 70 % oder mehr, im Zentrum der Fahne im Bereich des Maximums wird die Umwandlung dagegen durch das vorhandene Ozon limitiert und nur rund 20 % des NO_x der Fahne liegen als NO_2 vor.

Abbildung 5: Beispielrechnung, links mit LASREA und M1, rechts mit einer Umwandlungszeit von NO nach NO_2 gemäß Richtlinie VDI 3782 Blatt 1. Oben: Bodennahe NO_x -Konzentration. Mitte: Bodennahe NO_2 -Konzentration. Unten: Konzentrationsverhältnis NO_2 zu NO_x .



Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

Diese aus den LASREA-Fahnen abgelesenen Verhältnisse können mit den theoretischen Werten in Abbildung 4 verglichen werden, wobei hierzu die Summe aus Fahne und Hintergrund gebildet werden muss. Im Bereich des Maximums beträgt die NO_x -Zusatzkonzentration rund $5 \mu\text{mol}/\text{m}^3$, zusammen mit dem Hintergrund sind es etwa $5,4 \mu\text{mol}/\text{m}^3$. Die NO_2 -Konzentration beträgt etwa $1,5 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ plus $0,2 \mu\text{mol}/\text{m}^3$, das ergibt ein Verhältnis von $1,7/5,4$ oder rund 30 %. Die Gesamtkonzentration von Ozon in diesem Bereich (nicht gezeigt) liegt bei etwa $0,2 \mu\text{mol}/\text{m}^3$. In

Abbildung 4 lässt sich ein theoretisches Verhältnis von etwa 40 % ablesen. Vermutlich ist der beobachtete Wert etwas kleiner, weil die Transportzeit bis zu dieser Entfernung (rund 60 Sekunden) noch nicht viel größer ist als die charakteristische Zeit von M1 (siehe Abbildung 2), so dass sich hier noch kein chemisches Gleichgewicht eingestellt hat.

2.4 Reaktionsmechanismus M2

In Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 werden charakteristische Zeiten für Reaktionspfade in den Mechanismen M1 und M2 hergeleitet. Sie können für eine Prüfung herangezogen werden, welche Prozesse für eine gegebene Transportdauer von Relevanz sind und welche demgegenüber so langsam verlaufen, dass sie näherungsweise vernachlässigbar sind.

2.4.1 Relevanz für die TA Luft

Die für Ausbreitungsrechnungen nach TA Luft relevante Zeit ist die typische Transportzeit bis zum bodennahen Maximum der Konzentration (Entfernung, die typischerweise bei etwa dem 10-Fachen der effektiven Quellhöhe, also der Summe aus Bauhöhe und Überhöhung, liegt) und bis zum Rand des Betrachtungsgebietes (üblicherweise in einer Entfernung, die dem 50-Fachen der Bauhöhe der Quelle entspricht). Für vertikal gemittelte Windgeschwindigkeiten zwischen 2 m/s und 5 m/s und effektive Quellhöhen zwischen 10 m und 400 m ergeben sich damit Transportzeiten von in der Regel unter einer Stunde.

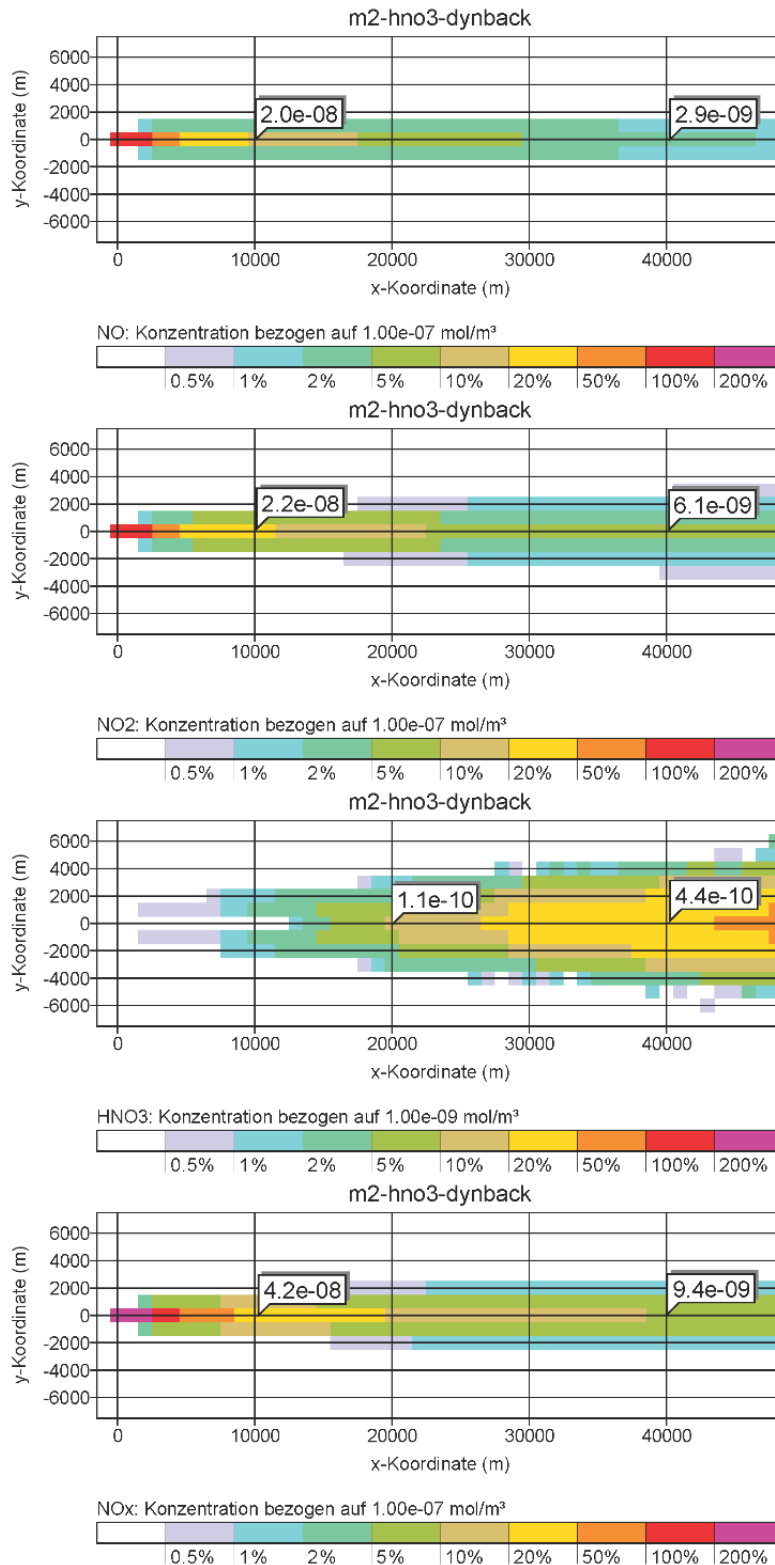
Eine systematische Untersuchung der charakteristischen Zeiten des Mechanismus M2, soweit er über den Mechanismus M1 hinausgeht, ergab, dass diese Zeiten in aller Regel bei deutlich über einer Stunde liegen. Dagegen liegt die charakteristische Zeit des Mechanismus M1 bei deutlich unter einer Stunde, siehe voriger Abschnitt. Damit ist es für den Rahmen der TA Luft ausreichend, die Untersuchungen auf den Mechanismus M1 zu beschränken.

2.4.2 Umwandlung nach HNO₃

Für Transportzeiten deutlich über einer Stunde kann sich mit dem Mechanismus M2 die Umwandlung von NO_x nach Salpetersäure (HNO₃) bemerkbar machen. Dieser Fall wurde in einer Testrechnung mit LASREA und dem Mechanismus M2 betrachtet.

Abbildung 6 zeigt das Ergebnis für eine Fahne bis zu einer Entfernung von mehreren 10 km (Quellhöhe 20 m, NO_x-Emission 0,1 mol/s bzw. 4,6 g/s, Emissionsverhältnis 10 % NO₂ in NO_x, Hintergrund im Gleichgewicht nach M1 mit NO₂-Konzentration 5 µg/m³, O₃-Konzentration 55 µg/m³ und NO-Konzentration 4 µg/m³, Zenitwinkel 0 Grad ohne Bewölkung, indifferente Schichtung, ohne Windrichtungsrotation mit der Höhe). Dargestellt sind die Konzentrationen von NO, NO₂, HNO₃ und des zusätzlich mitgeführten, chemisch passiven Teststoffs NO_x, der mit 0,1 mol/s freigesetzt wurde. In 40 km Entfernung (Transportzeit etwa 2 Stunden) ist die Summe aus NO und NO₂ kleiner als die Konzentration des Teststoffs NO_x, die Differenz entspricht in etwa der gebildeten HNO₃-Konzentration. Aus dem Konzentrationsvergleich zwischen der Summe aus NO und NO₂ und dem chemisch passiven Teststoff NO_x lässt sich eine charakteristische Zeit für die Umwandlung nach HNO₃ von rund 40 Stunden abschätzen.

Abbildung 6: Bodennahe Konzentrationen von (von oben nach unten) NO, NO₂, HNO₃ und des mitgeführten, chemisch inerten Teststoffs NO_x für eine quasi-stationäre Fahne aus einer 20 m hohen Quelle, berechnet mit LASREA unter Verwendung von M2.



Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

2.5 Effektive Umwandlungszeiten

Mit dem Programmsystem LASREA unter Verwendung des Reaktionsmechanismus M1 können NO₂-Einzelfahnen bestimmt und hieraus vereinfachte Umwandlungszeiten abgeleitet werden, die in Ausbreitungsrechnungen mit AUSTAL und LASAT verwendet werden können. Dabei sind folgende Randbedingungen zu beachten:

- ▶ Die Umwandlungen müssen linear sein (Umwandlung erster Ordnung), damit sie wie das bisherige Verfahren direkt in einem Partikelmodell nach Richtlinie VDI 3945 Blatt 3 anwendbar sind.
- ▶ Neben der Umwandlung von NO nach NO₂ sollte die Rückumwandlung von NO₂ nach NO berücksichtigt werden, damit sich in größerer Entfernung ein quasi-stationäres Gleichgewicht zwischen NO und NO₂ einstellt, ähnlich wie in den Reaktionsmechanismen M1 und M2. Dies wird durch zwei Umwandlungsraten r_a (NO nach NO₂) und r_b (NO₂ nach NO) erreicht, der Anteil von NO₂ an NO_x in großer Entfernung ist dann $r_a/(r_a + r_b)$. Alternativ zu den Umwandlungsraten r_a und r_b wird im Folgenden auch auf ihre Inversen, die Umwandlungszeiten $T_a = 1/r_a$ und $T_b = 1/r_b$ Bezug genommen.
- ▶ Die Umwandlungszeiten können zeitabhängig vorgegeben werden, so können insbesondere Abhängigkeiten von der Tageszeit berücksichtigt werden.
- ▶ Die Umwandlungszeiten sollten unabhängig von der Quelle und der Emissionsrate sein. Sonst müsste in der Ausbreitungsrechnung für jede Quelle ein eigener Satz Substanzen mit Wertesätzen für T_a und T_b definiert werden, was nicht praktikabel erscheint.

Diese grundsätzlichen Randbedingungen wurden von den externen Fachexperten im zweiten Workshop bestätigt. Insbesondere wurde empfohlen, keine zusätzlichen meteorologischen Parameter als notwendige, zeitabhängige Eingangsgrößen vorzusehen, da dies den standardisierten Vollzug in der Praxis und auch Übertragbarkeitsprüfungen meteorologischer Daten erheblich erschweren würde.

2.5.1 Bestimmungsmethode

Ein einfacher Reaktionsmechanismus, der die Umwandlung zwischen NO und NO₂ mit den Umwandlungszeiten T_a und T_b beschreibt, liefert für gegebene Anfangsbedingungen das Konzentrationsverhältnis von NO₂ zu NO_x als analytische Funktion der Zeit und der beiden Parameter T_a und T_b . Nähere Details sind in der zuvor erwähnten Ausgabe Nummer 11 der *Berichte zur Umweltphysik* ausgeführt.

Die Werte von T_a und T_b wurden dann durch einen Vergleich mit dem Konzentrationsverhältnis, das sich bei einer LASREA-Rechnung in einer stationären Einzelfahne einstellt, festgelegt. Hierbei wurde zum einen das Verhältnis im Unendlichen betrachtet, das in den Rechnungen mit dem Mechanismus M1 dem quasi-stationären Gleichgewicht des vorgegebenen Hintergrunds aus NO, NO₂ und O₃ entspricht. Zum anderen wurde, basierend auf weiteren Tests, das Konzentrationsverhältnis nach einer Transportzeit von 3 Minuten herangezogen. Dies ist in etwa der Bereich, in dem die Fahne den Boden berührt.

Als Konzentrationen wurden die quer zur Fahne integrierten Konzentrationen in Höhe der Quelle herangezogen. Die quer zur Fahne integrierte Konzentration ist eine robustere Kenngröße als beispielsweise die maximale Konzentration auf der Fahnenachse, insbesondere in Bezug auf die statistische Unsicherheit der Werte in Ausbreitungsrechnungen mit einem Partikelmodell. Die Betrachtung in Quelhöhe statt am Erdboden hat den Vorteil, dass auch das Verhal-

ten von Fahnen bei stabiler Schichtung untersucht werden kann, die bei großer Quellhöhe gar nicht oder erst in sehr großer Entfernung zum Boden gelangen.

Die Transportzeit wurde nicht aus der Entfernung zur Quelle abgeschätzt, da diese Schätzung aufgrund des Vertikalprofils der Windgeschwindigkeit ungenau wäre. Stattdessen wurde sie durch Mitführung von zwei Teststoffen bestimmt, von denen der eine mit einer vorgegebenen Zeitkonstanten abgebaut wurde.

Damit ergab sich zu jeder LASREA-Einzelfahnenrechnung ein Paar von Werten T_a und T_b , die dann in einer einfachen Standardrechnung mit LASAT mit Umwandlungsraten zwischen NO und NO₂ eingesetzt wurden. Beide Fahnen wurden dann miteinander verglichen.

2.5.2 Kenngrößen

Um die mit LASREA und die mit der einfachen LASAT-Rechnung bestimmten Fahnen miteinander zu vergleichen, wurden folgende Kenngrößen bestimmt:

- ▶ Maximalwert der skalierten bodennahen NO₂-Konzentration auf der Fahnenachse, $C_m(x) = (u_a H^2 / Q) c_m(x)$ und $C_{\max} = \max(C_m)$, mit der Windgeschwindigkeit in Anemometerhöhe u_a , der effektiven Quellhöhe H , der Emissionsrate Q und der maximalen Konzentration in Bodennähe in der Entfernung x (Mittelwert zwischen 0 und 3 m Höhe über Grund nach TA Luft) $c_m(x)$.
- ▶ Skalierte, quer zur Fahne integrierte bodennahe NO₂-Konzentration in unterschiedlichen Entfernungen x , $C_y(x) = (u_a H / Q) c_y(x)$, mit der quer zur Fahne integrierte Konzentration in Bodennähe $c_y(x)$. Es wurden die Entfernungen $10H$ und $50H$ betrachtet.

2.6 Vergleichsrechnungen

Der Reaktionsmechanismus M1 wurde in LASREA implementiert. Es wurden verschiedene Einzelrechnungen (stationäre Einzelfahnen) durchgeführt und ausgewertet. Die betrachteten Situationen richteten sich nach den für die chemische Umwandlung relevanten Parametern und ihren Wertebereichen. Die für die Ausbreitung und Umwandlung nach M1 zentralen Parameter sind:

- ▶ (effektive) Quellhöhe
- ▶ Emissionsraten von NO_x, NO₂
- ▶ Windgeschwindigkeit und Oberflächenrauigkeit
- ▶ Schichtungsstabilität (Maß für die Durchmischung von Fahne und Umgebungsluft)
- ▶ Temperatur (Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten)
- ▶ Photolysefrequenz (bzw. Sonnenstand, optische Wolkendicke und weiteres)
- ▶ Hintergrundkonzentrationen von NO_x, NO₂ und O₃

Das sind 11 Parameter. Betrachtet man für jeden Parameter 4 Werte, dann ergeben sich 4 Millionen (4¹¹) mögliche Kombinationen, was im Rahmen einzelner Ausbreitungsrechnungen nicht abbildbar ist. Daher wurde eine kleinere Zahl von physikalisch plausiblen und praxisrelevanten Kombinationen festgelegt.

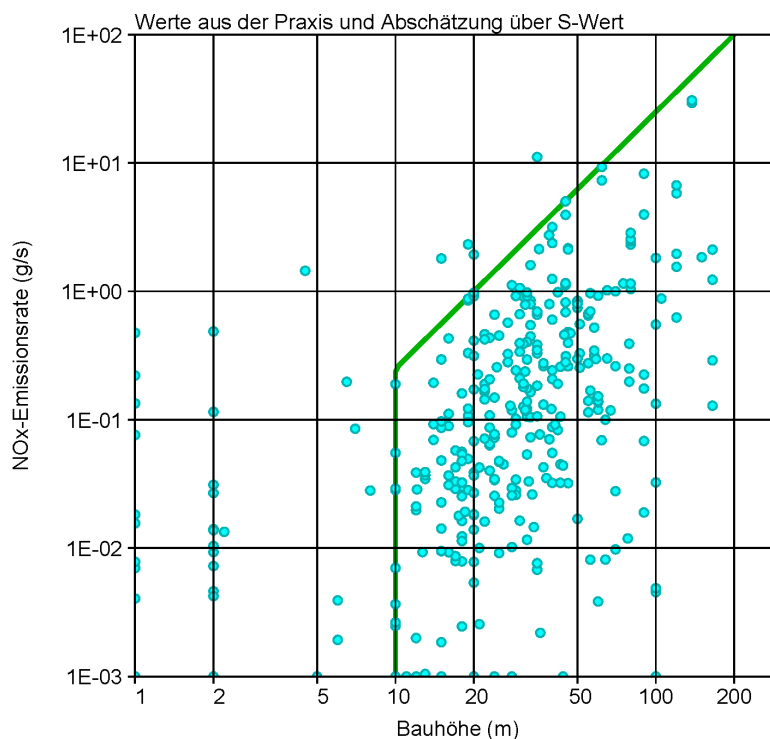
2.6.1 Festlegungen

2.6.1.1 Emissionsraten und Quellhöhen

Die Emissionsraten für O₃ wurden auf 0 gesetzt, da typischerweise keine Ozon-Emission bei Verbrennungsprozessen vorliegt.

Für eine Einschätzung der Emissionsraten von NO_x und der Quellhöhen wurden aus vorliegenden Emissionserklärungen nach der 11. BImSchV (bereitgestellt von der Lohmeyer GmbH für den Großraum Hamburg) Werte extrahiert und grafisch dargestellt, siehe Abbildung 7. Mit eingezeichnet in grün ist der Verlauf, der sich aus dem S-Wert für NO₂ und einer einfachen Abschätzung der Maximalkonzentration ergibt.

Abbildung 7: Typische NO_x-Emissionsraten und Bauhöhen aus Emissionserklärungen nach der 11. BImSchV (erhoben im Großraum Hamburg). Mit eingezeichnet (grün) ist der Verlauf, der sich aus einer einfachen Abschätzung auf Basis des S-Wertes von NO₂ ergibt.



Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

Die NO_x-Emissionsraten streuen über einen weiten Bereich von etwa 0,01 bis 10 g/s. Typische Bauhöhen liegen zwischen 10 und 100 m, effektive Quellhöhen (Bauhöhe plus Überhöhung), soweit abschätzbar, etwas darüber (nicht eingezeichnet). Ein klarer Zusammenhang zwischen Emissionsrate und Bauhöhe ist nicht zu erkennen, allerdings scheint die Abschätzung über den S-Wert eine Obergrenze für die Emissionsrate bzw. Untergrenze für die Bauhöhe darzustellen.

Die Emissionsraten sind zumeist kleiner als der Bagatellmassenstrom nach TA Luft von 15 kg/h bzw. 4,2 g/s. Bei seinem Unterschreiten ist nach Nummer 4.6.1.1 der TA Luft keine Bestimmung der Immissionskenngrößen, d. h. keine Ausbreitungsrechnung erforderlich. Allerdings gilt dieser Bagatellwert für eine Gesamtanlage und nicht für einzelne Emittenten der Anlage, für diffuse Emissionen gelten 10 % dieses Wertes und nach Anhang 8 der TA Luft sind auch für kleinere Emissionsraten Ausbreitungsrechnungen durchzuführen, um den Bodeneintrag von Stickstoff zu

bestimmen. Daher spielen in der Praxis auch Emissionsraten unterhalb des Bagatellmassenstroms eine wesentliche Rolle und werden im Folgenden betrachtet. Unter Umständen sind für einzelne, starke Emittenten gesonderte Betrachtungen erforderlich.

2.6.1.2 Meteorologie und Reaktionsparameter für M1

Die Rauigkeitslänge spielt in diesen Betrachtungen eine untergeordnete Rolle. Analog zur Festlegung in BESTAL (siehe TA Luft, Nummer 5.5 sowie Anhang 2, Nummer 14) wurde sie auf 0,5 m, die Verdrängungshöhe auf 3,0 m und die Anemometerhöhe auf 13,0 m gesetzt.

Eine wichtige meteorologische Einflussgröße für den Mechanismus M1 ist die Photolysefrequenz. Nachts ist die Photolysefrequenz null oder nahe null, am Mittag bei wolkenfreiem Himmel nimmt sie in der Regel ihren größten Wert an. Die Änderung der Photolysefrequenz mit dem Sonnenzenitwinkel ist am größten kurz vor Sonnenuntergang bzw. kurz nach Sonnenaufgang, wenn der Zenitwinkel von Werten größer als etwa 70 Grad auf den Wert 90 Grad abnimmt. Es wurden die Fälle 0 Grad (Tag) und 85 Grad (Nacht) betrachtet. Testrechnungen zeigten, dass sich die Ergebnisse für die effektiven Umwandlungszeiten nur geringfügig ändern, wenn statt 0 Grad der Winkel 30 Grad und statt 85 Grad der Winkel 90 Grad verwendet wird. Die Photolysefrequenzen wurden mit dem *Photolysis Frequency Browser* (aktuelle Version) des Forschungszentrums Jülich (PFB, 2023), der die Vorgaben der Richtlinie VDI 3783 Blatt 18 umsetzt, für eine mittlere Aerosolbelastung, die optische Wolkendicke 30 und die Ozonsäulendichte 330 DU bestimmt.

Die Temperatur hat einen gewissen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstanten, der aber nicht allzu groß ist. Die Temperatur wurde daher fest mit 10 °C vorgegeben.

Die Stärke der Durchmischung von Fahne und Umgebungsluft hat einen Einfluss auf die über den Fahnenquerschnitt umgesetzte Menge von NO nach NO₂. In der Ausbreitungsmodellierung hängt sie von den Turbulenzprofilen ab. Die meteorologischen Profile wurden wie in der TA Luft konform mit der Richtlinie VDI 3783 Blatt 8 festgelegt. Die typischen Windgeschwindigkeiten wurden aus einer Analyse von AKTerm-Daten an unterschiedlichen Standorten in Niedersachsen ermittelt (Datensätze aus dem RESTNI-Projekt, Forschungskennzahl 3710422182).

Um die Anzahl der zu betrachtenden Situationen auf ein praktikables Maß zu beschränken, wurden die beiden Ausbreitungsklassen II und IV und die in der Regel am häufigsten vorkommende Klasse III/1 betrachtet. Die Ergebnisse für Klasse II können näherungsweise auch für Klasse I verwendet werden, analog die Ergebnisse von Klasse III/1 für Klasse III/2 und von Klasse IV für Klasse V. Auf dieser Grundlage wurden die in Tabelle 1 aufgelisteten meteorologische Situationen festgelegt.

Tabelle 1: Die in den LASREA-Ausbreitungsrechnungen betrachteten kategorisierten meteorologischen Situationen.

Fall	Stabilitätsklasse (Klug/Manier)	Windgeschwindigkeit (m/s)	Zenitwinkel (Grad)	Bedeckungsgrad (Achtel)
1	II	1,4	0	0
2	II	1,4	85	0
3	III/1	3,6	0	5
4	III/1	3,6	85	5
5	IV	2,6	0	0

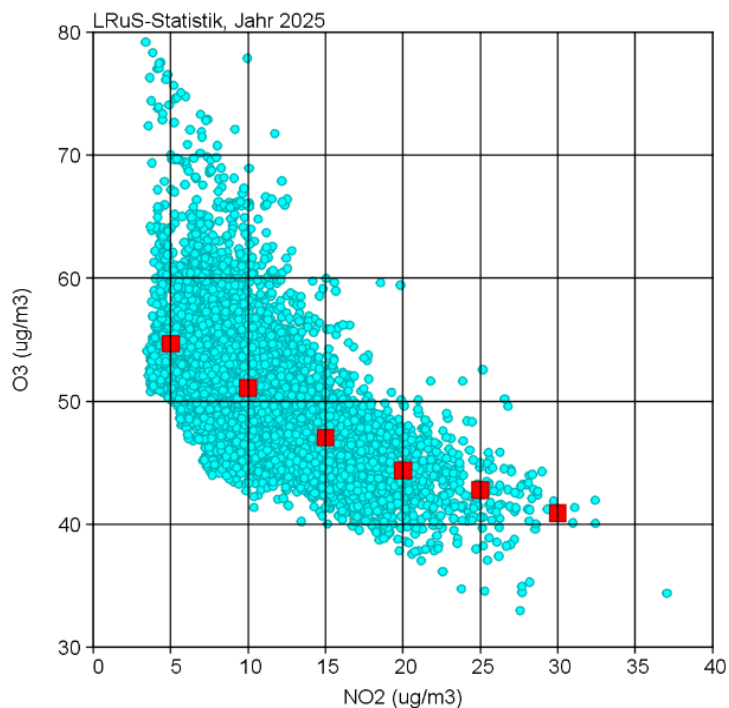
Fall	Stabilitätsklasse (Klug/Manier)	Windgeschwindigkeit (m/s)	Zenitwinkel (Grad)	Bedeckungsgrad (Achtel)
6	IV	2,6	85	0

2.6.1.3 Hintergrundkonzentrationen

Bei der Anwendung in LASREA ist es wichtig, dass die Hintergrundkonzentrationen von NO, NO₂ und O₃ im - dem verwendeten Mechanismus entsprechenden - chemischen Gleichgewicht sind. Sonst würde eine Änderung des Hintergrunds einer Konzentrationsänderung der Fahne zugeschlagen, da diese im Rahmen von LASREA als Differenz zum vorgegebenen Hintergrund definiert ist.

Daher wurden die Konzentrationen von NO₂ und O₃ vorgegeben und daraus die Konzentration von NO_x (bzw. NO) anhand des M1-Gleichgewichtes festgelegt. Hierzu wurden die RLuS-Datensätze der Bundesanstalt für Straßenwesen (Forschungsprojekt 02.0375) herangezogen, die in Form von Jahresmitteln für alle Stadt- und Landkreise zur Verfügung standen. Abbildung 8 zeigt die Korrelation des Jahresmittels von O₃ mit dem Jahresmittel von NO₂, die roten Quadrate kennzeichnen die Mittelwerte für NO₂-Intervalle der Breite 5 µg/m³.

Abbildung 8: Auswertung der RLuS-Daten für das Prognosejahr 2025.



Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

Auf Basis dieser Auswertung wurden für 4 Klassen der NO₂-Konzentration die dazugehörigen O₃-Konzentrationen festgelegt und hieraus für jeweils zwei Werte des Sonnenzenitwinkels als Unterscheidung zwischen Tag und Nacht die NO- bzw. NO_x-Konzentration bestimmt (Temperatur 10 °C, Wolkendicke 30, Ozonsäulendichte 330 DU), siehe Tabelle 2.

Tabelle 2: Hintergrundwerte für die LASREA-Rechnungen.

NO ₂ (µg/m ³)	O ₃ (µg/m ³)	Zenitwinkel (Grad)	NO _x (µg/m ³)	NO ₂ /NO _x
5	55	0	9,2	0,54
5	55	85	5,2	0,97
10	50	0	19,3	0,52
10	50	85	10,3	0,97
20	45	0	40,6	0,49
20	45	85	20,8	0,96
30	40	0	64,8	0,49
30	40	85	31,3	0,96

2.6.2 Durchführung

Es wurden folgende Einzelsituationen betrachtet:

- ▶ Quellhöhe 20 m und 100 m, keine Überhöhung.
- ▶ NO_x-Emissionsraten 0,001, 0,01 und 0,1 mol/s, entsprechend 0,046, 0,46 und 4,6 g/s.
- ▶ Anfangsverhältnis 10 % NO₂ in NO_x.
- ▶ Meteorologische Situationen wie in Abschnitt 2.6.1.2 aufgeführt (6 Situationen).
- ▶ Hintergrundkonzentrationen wie in Abschnitt 2.6.1.3 aufgeführt (4 Hintergrund-Datensätze).

Das ergibt 144 Einzelsituationen, die mit LASREA gerechnet wurden. Für jede Rechnung wurden dann die Umwandlungszeiten T_a und T_b bestimmt und mit ihnen eine vereinfachte LASAT-Rechnung durchgeführt (Kennung ChemTAL). Die beiden Sätze von jeweils 144 Einzelfahnen wurden dann anhand der Kenngrößen evaluiert und miteinander verglichen.

2.6.3 Ergebnisse

Abbildung 9 zeigt als Streudiagramm den Vergleich der Kenngrößen:

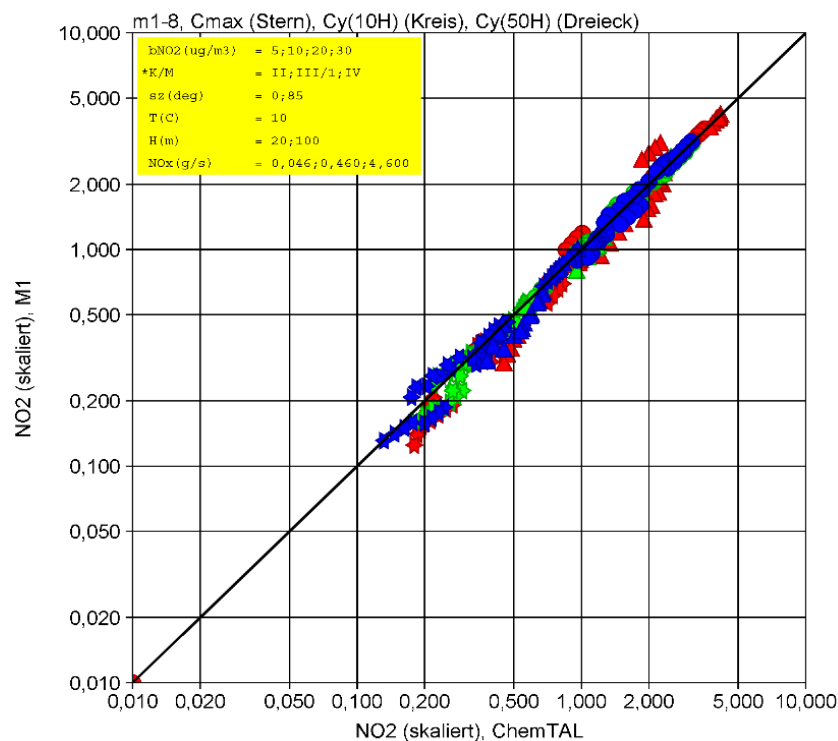
- ▶ Skalierte, bodennahe, maximale NO₂-Konzentration (Sterne)
- ▶ Skalierte, bodennahe, quer zur Fahne integrierte NO₂-Konzentration in der Entfernung 10H (Kreise)
- ▶ Skalierte, bodennahe, quer zur Fahne integrierte NO₂-Konzentration in der Entfernung 50H (Dreiecke)

Für eine Situation, in der die NO₂-Maximalkonzentration nach LASREA oder nach ChemTAL größer als 200 µg/m³ (2-facher S-Wert) oder kleiner als 0,4 µg/m³ (1 % des Grenzwertes für das Jahresmittel) ist, sind alle drei Symbole (Stern, Kreis, Dreieck) ohne Füllung gezeichnet.

Die Farbkodierung bezieht sich auf den Parameter, der im Inlet mit einem Stern gekennzeichnet ist, und hat die Reihenfolge rot, grün, blau. Rot kennzeichnet in Abbildung 9 also die Ergebnisse

für stabile Schichtung (Klug/Manier-Klasse II), grün die für stabile/indifferente Schichtung (III/1) und blau die für labile Schichtung (IV). Man sieht, dass die gewählte Methode von effektiven Umwandlungszeiten T_b und T_a geeignet ist, die mit LASREA berechneten, bodennahen NO_2 -Konzentrationen hinreichend genau zu reproduzieren.

Abbildung 9: Vergleich zwischen den Ergebnissen von LASREA mit M1 und dem vereinfachten Verfahren ChemTAL mit den zwei Umwandlungszeiten T_a und T_b . Die Farben kodieren die Stabilitätsklassen (rot: stabil, grün: stabil/indifferent, blau: labil).



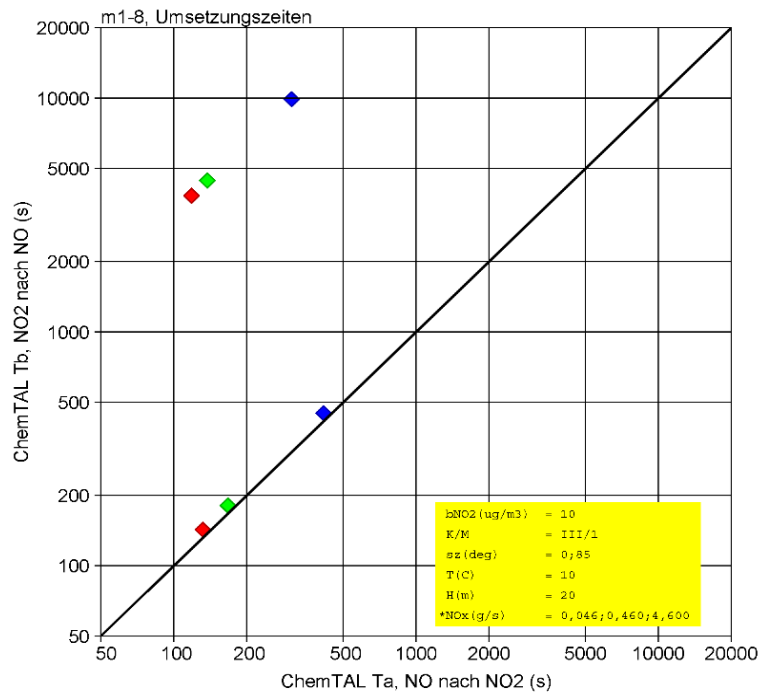
Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

Abbildung 10 zeigt die Umwandlungszeiten für die Kategorien Tag und Nacht, stabile/indifferente Schichtung, eine moderate NO_2 -Hintergrundkonzentration von $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, die Quellhöhe 20 m und alle drei Emissionsraten (farbkodiert). Die Rautengruppe bei höheren Werten von T_b (oben) zeigt die Werte für Nacht, die andere Rautengruppe die Werte für Tag. Für die Situation Nacht ist die Photolysefrequenz sehr klein, daher ist die Umwandlung von NO_2 nach NO stark gebremst und es ergibt sich eine lange Umwandlungszeit T_b . Die Umwandlung von NO nach NO_2 wird durch das Angebot von Ozon bestimmt; dieses ist in der hier verwendeten Parametrisierung des Hintergrunds für Tag und für Nacht gleich groß und daher ergeben sich ähnliche Werte für T_a .

In Abbildung 10 ist auch der Einfluss der Emissionsrate erkennbar (Farbfolge rot, grün, blau). Je größer die Emissionsrate, desto größer ist die Umwandlungszeit, desto langsamer nimmt (bei gleichem Ozon-Angebot) also das Verhältnis von NO_2 zu NO_x in der Fahne zu. Der Unterschied der Umwandlungszeiten ist für die Emissionsraten 0,046 und 0,46 g/s relativ klein, nach 4,6 g/s ist der Sprung größer. Abbildung 11 zeigt dieselbe Auswertung für die Quellhöhe 100 m.

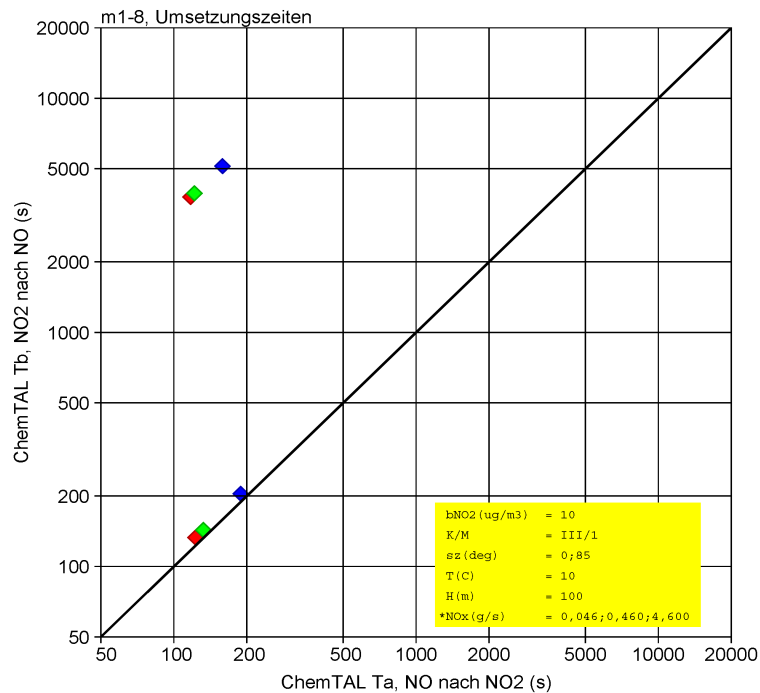
Abbildung 12 zeigt den Einfluss des Hintergrunds auf die Umwandlungszeiten für die mittlere Emissionsrate und indifferente Schichtung. Je belasteter der Hintergrund, desto weniger Ozon steht zur Verfügung und desto langsamer erfolgt der Anstieg des Verhältnisses von NO_2 zu NO_x in der Fahne.

Abbildung 10: Berechnete Umwandlungszeiten T_a (horizontal) und T_b (vertikal) für die Quellhöhe 20 m, stabile/indifferente Schichtung, die Kategorien Tag (untere Rautengruppe) und Nacht (obere Rautengruppe) und verschiedene Emissionsraten (farbkodiert).



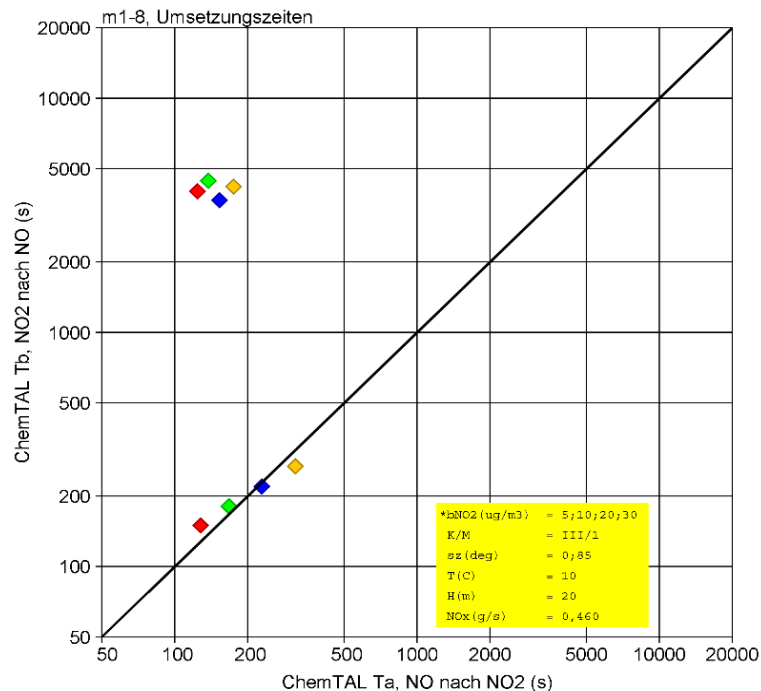
Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

Abbildung 11: Berechnete Umwandlungszeiten T_a (horizontal) und T_b (vertikal) für die Quellhöhe 100 m, stabile/indifferente Schichtung, die Kategorien Tag (untere Rautengruppe) und Nacht (obere Rautengruppe) und verschiedene Emissionsraten (farbkodiert).



Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

Abbildung 12: Einfluss des Hintergrunds (farbkodiert) für die mittlere Emissionsrate und indifferente Schichtung.



Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

Abbildung 13 zeigt den Einfluss der Schichtungsstabilität für die Quellhöhe 20 m und die mittlere Emissionsrate, hier vor allem die Durchmischung der Fahne mit Umgebungsluft. Während sich die Zeiten für indifferente und labile Schichtung nur wenig unterscheiden, nehmen sie für stabile Schichtung zu.

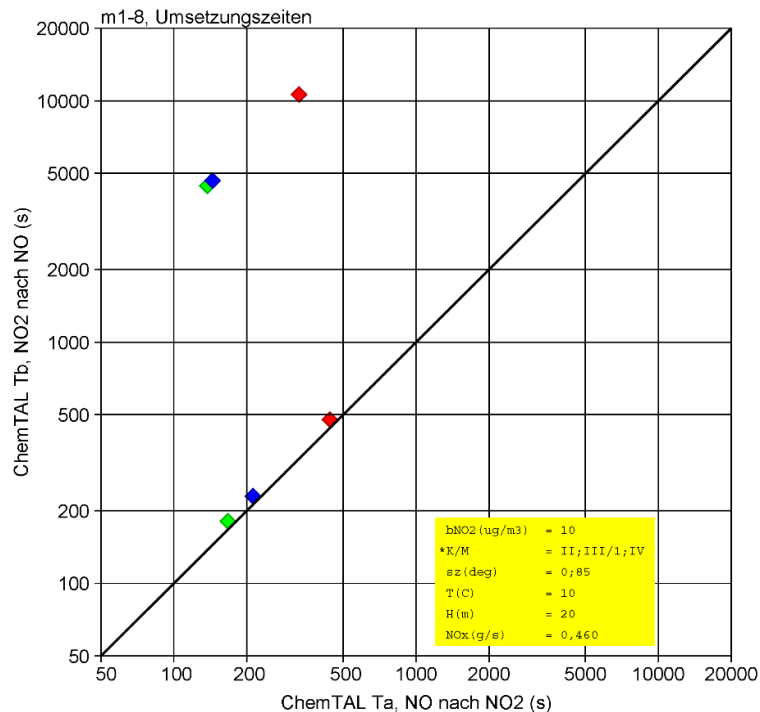
2.7 Standardisierung und Übertragung in die Praxis

In den betrachteten Szenarien wurden Festlegungen und Konventionen getroffen. Zusätzlich muss betrachtet werden, ob und wie eine Variation von Parameterwerten im Rahmen einer standardisierten Ausbreitungsrechnung nach TA Luft möglich, praktikabel und wünschenswert ist:

- ▶ Es erscheint praktikabel, in der Anwendung eine Auswahl für den Hintergrund zu treffen, zum Beispiel aufgrund einer gutachterlichen Einschätzung oder standardisiert anhand von Karten der Hintergrundbelastung von NO₂.
- ▶ Die Stabilitätsklasse als indirektes Maß für den Grad der Durchmischung zwischen Fahne und Umgebungsluft kann unmittelbar berücksichtigt werden, wie auch jetzt schon in Rechnungen auf Basis einer meteorologischen Zeitreihe oder Ausbreitungsklassenstatistik.
- ▶ Der Sonnenzenitwinkel kann je nach Standort berechnet werden und als Zeitreihe vorgegeben werden. Mit der hier gewählten einfachen Kategorisierung ist nur eine Unterscheidung zwischen Tag- und Nachtstunden erforderlich. Eine Ausbreitungsrechnung für NO₂ auf Basis einer Ausbreitungsklassenstatistik ist mit Berücksichtigung von Tag und Nacht nicht mehr ohne weiteres möglich.
- ▶ Die Temperatur kann fest mit zum Beispiel 10 °C vorgegeben werden, diese Konvention wird auch in der Überhöhungsrechnung nach TA Luft getroffen.

- Kritisch sind die Parameter Quelhöhe und Emissionsrate. Einerseits unterscheiden sich die hergeleiteten Umwandlungszeiten je nach Wert dieser Parameter, andererseits erscheint es nicht praktikabel, in Rechnungen mit unter Umständen vielen unterschiedlichen Quellen für jede Quelle eigene Sätze von Umwandlungszeiten und zugeordneten Stoffen zu verwenden.

Abbildung 13: Einfluss der Schichtungsstabilität (farbkodiert) für die Quelhöhe 20 m, mittlere Emissionsrate und mittlere Hintergrundkonzentration.



Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

2.7.1 Kategorisierte Umwandlungszeiten

Aus praktischer Sicht erscheint es notwendig, Umwandlungszeiten festzulegen, die zwar vom Hintergrund, der Stabilitätsklasse und der Unterscheidung Tag/Nacht abhängen, nicht jedoch von Quelhöhe und Emissionsrate.

In Tabelle 3 sind für die NO₂-Hintergrundbelastung 10 µg/m³ die Umwandlungszeiten aufgeführt, die sich ergeben, wenn jeweils über die betrachteten 2 Quelhöhen und 3 Emissionsraten gemittelt wird (Datensatz „Mittel“). Die Werte für die anderen Hintergrundkategorien sind ähnlich, wobei sie mit zunehmender Hintergrundkonzentration zunehmen. Die Mittelung wird über die Raten durchgeführt, da sie die eigentlichen Eingangsgrößen für den Umwandlungsprozess sind. Nachts ist die Umwandlungszeit T_b (Umwandlung von NO₂ nach NO) erheblich größer als tags, da die Photolyse von NO₂ unterdrückt ist.

Tabelle 3: Über alle betrachteten Quellhöhen und Emissionsraten gemittelte charakteristische Umwandlungszeiten (NO₂-Hintergrund 10 µg/m³), Datensatz „Mittel“.

Stabilitätsklasse (Klug/Manier)	Zenitwinkel (Grad)	T _a (min)	T _b (min)
I, II	0	6	6
III/1, III/2	0	3	3
IV, V	0	3	4
I, II	85	4	127
III/1, III/2	85	2	77
IV, V	85	2	78

Die Auswertungen im vorigen Abschnitt zeigen, dass sich die größten Zeiten (d.h. die kleinsten Umwandlungsraten) für die Kombination von niedriger Quelle und hoher Emissionsrate ergeben, hier 20 m und 4,6 g/s NO_x. Die dazugehörigen Umwandlungszeiten sind in Tabelle 4 aufgeführt (Datensatz „Hoch“). Die vollständigen Listen der Umwandlungszeiten sind im Anhang A aufgeführt.

Ein Einsatz dieser kategorisierten Umwandlungszeiten in den 144 Einzelfahnenrechnungen zeigt, dass dem Datensatz „Mittel“ die niedrigen Konzentrationen gut getroffen und die hohen Konzentrationen eher überschätzt werden. Mit dem Datensatz „Hoch“ werden die niedrigen Konzentrationen eher unterschätzt und die hohen Konzentrationen gut getroffen.

Tabelle 4: Charakteristische Umwandlungszeiten, ermittelt aus den Ergebnissen für die Quellhöhe 20 m und die Emissionsrate 4,6 g/s NO_x (NO₂-Hintergrund 10 µg/m³), Datensatz „Hoch“.

Stabilitätsklasse (Klug/Manier)	Zenitwinkel (Grad)	T _a (min)	T _b (min)
I, II	0	37	40
III/1, III/2	0	7	7
IV, V	0	8	9
I, II	85	28	898
III/1, III/2	85	5	165
IV, V	85	6	181

Es ist zu beachten, dass die hier aufgeführten, relativ langen Umwandlungszeiten für stabile Schichtung auf Ausbreitungsrechnungen für eine passive Quelle ohne Hindernisstrukturen basieren, wo die Einmischung von Umgebungsluft entsprechend den meteorologischen Grenzschichtprofilen sehr langsam verläuft. Im Nahbereich von Gebäuden sowie für Quellen mit starker abluftbedingter Zusatztrübelenz kann die Durchmischung der Fahne größer sein. Als Behelfslösung könnten in solchen Fällen reduzierte Umwandlungszeiten oder diejenigen Umwandlungszeiten für indifferente Schichtung angesetzt werden.

2.7.2 Einsatz in Jahresrechnungen

Um die kategorisierten Umwandlungszeiten in Jahresrechnungen einzusetzen, ist ein Präprozessor erforderlich, der für eine vorgegebene Hintergrundkategorie und eine vorgegebene meteorologische Zeitreihe die Zeitreihen der Umwandlungsraten erzeugt. Soweit in den Ausbreitungsrechnungen die Stoffmenge als Masse angegeben wird, sind hierbei die unterschiedliche Molmassen von NO und NO₂ zu berücksichtigen.

Konkret müssen in einer Ausbreitungsrechnung nach TA Luft mit dem Programm AUSTAL oder LASAT für jede Stunde des betrachteten Zeitraums folgende Raten erster Ordnung festgelegt werden:

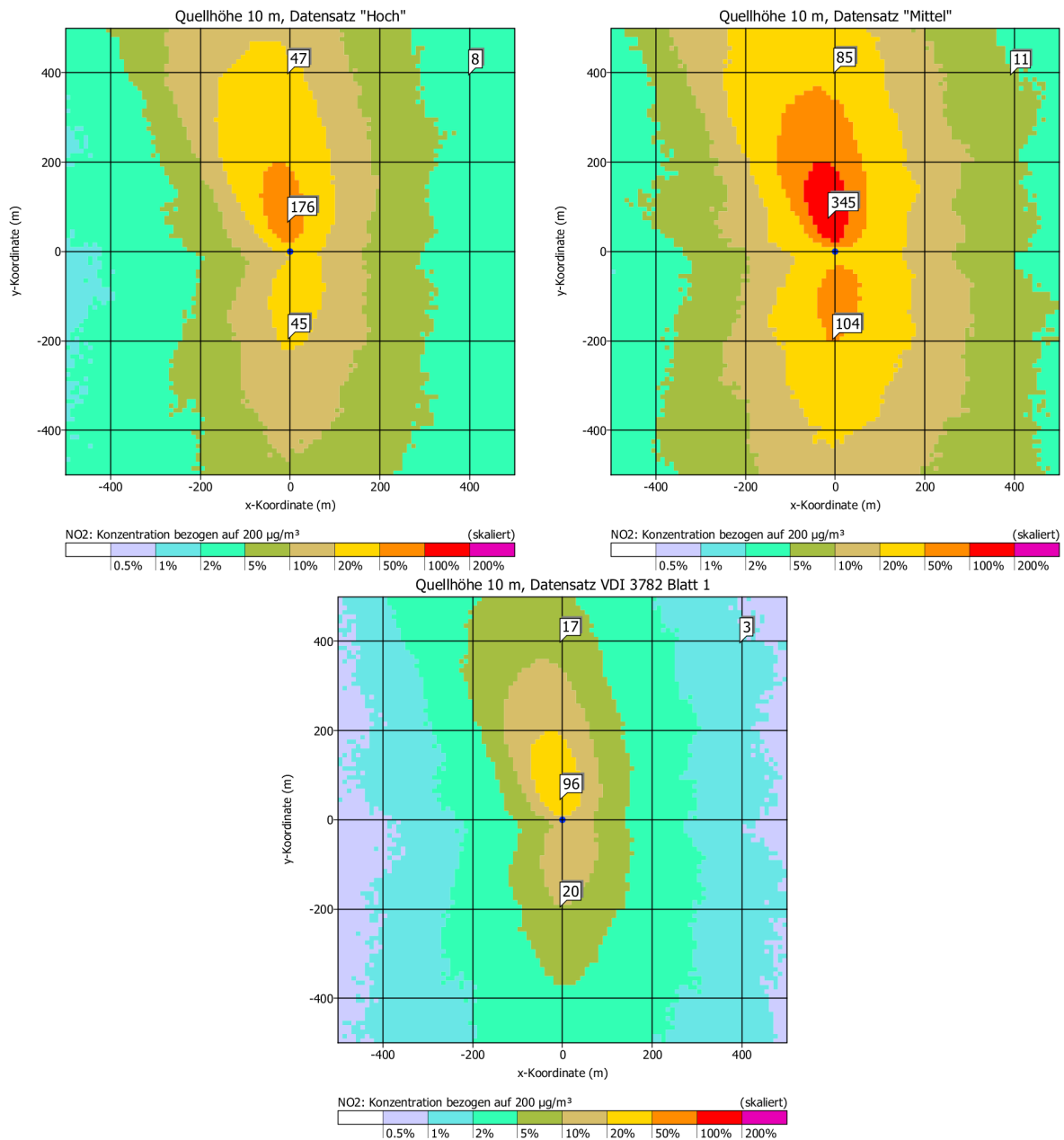
- ▶ Abbau von NO : $-1/T_a$
- ▶ Erzeugung von NO₂ aus NO : $(46/30)(1/T_a)$
- ▶ Abbau von NO₂ : $-1/T_b$
- ▶ Erzeugung von NO aus NO₂ : $(30/46)(1/T_b)$

Die kategorisierten Umwandlungszeiten „Mittel“ (Tabelle 3) und „Hoch“ (Tabelle 4) wurden in Jahresrechnungen nach TA Luft mit der AKTerm anno11.akterm eingesetzt. Zusätzlich wurde jeweils eine Rechnung mit den Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 durchgeführt.

Betrachtet wurde eine Quelle mit den Emissionsraten 2,70 g/s NO und 0,46 g/s NO₂, was einer NO_x-Emissionsrate von 4,6 g/s entspricht. Die Rauigkeitslänge betrug 0,5 m, die Quellhöhe wurde variiert und betrug 10 m, 50 m und 200 m.

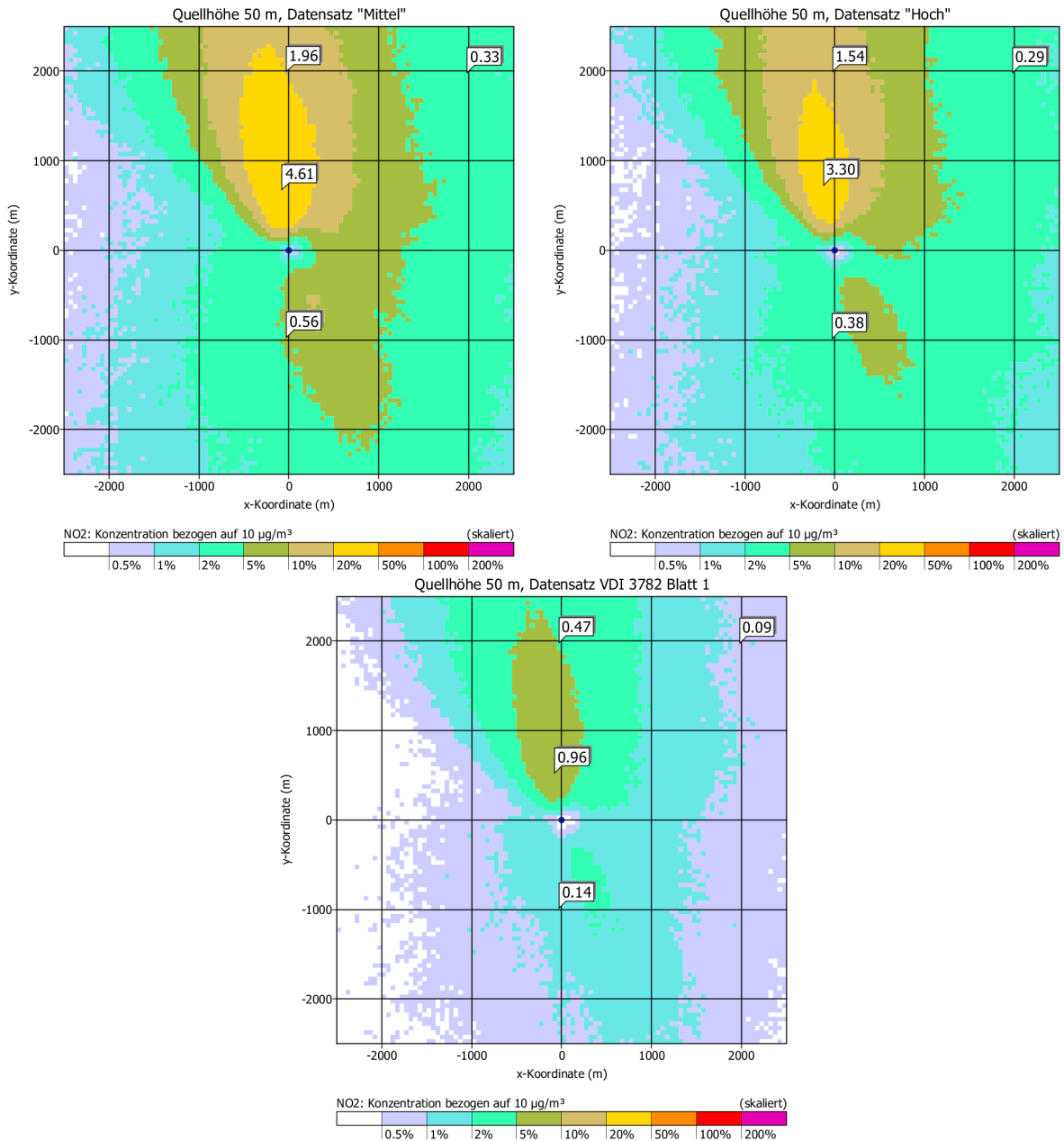
Abbildung 14 bis Abbildung 16 zeigt die Jahresmittel der bodennahen NO₂-Konzentration. Die Ergebnisse lassen sich direkt auf andere Emissionsraten übertragen, da die Umwandlung (im Gegensatz zu M1 und M2) linear und somit die Konzentration exakt proportional zur Emission ist. Im Vergleich zu den Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 führt der Datensatz „Mittel“ auf zwischen einem Faktor 2 und 5 höhere Werte, beim Datensatz „Hoch“ liegt der Faktor zwischen etwa 1,5 und 3.

Abbildung 14: Vergleich des Jahresmittels für die Quellhöhe 10 m für verschiedene Sätze von Umwandlungszeiten.



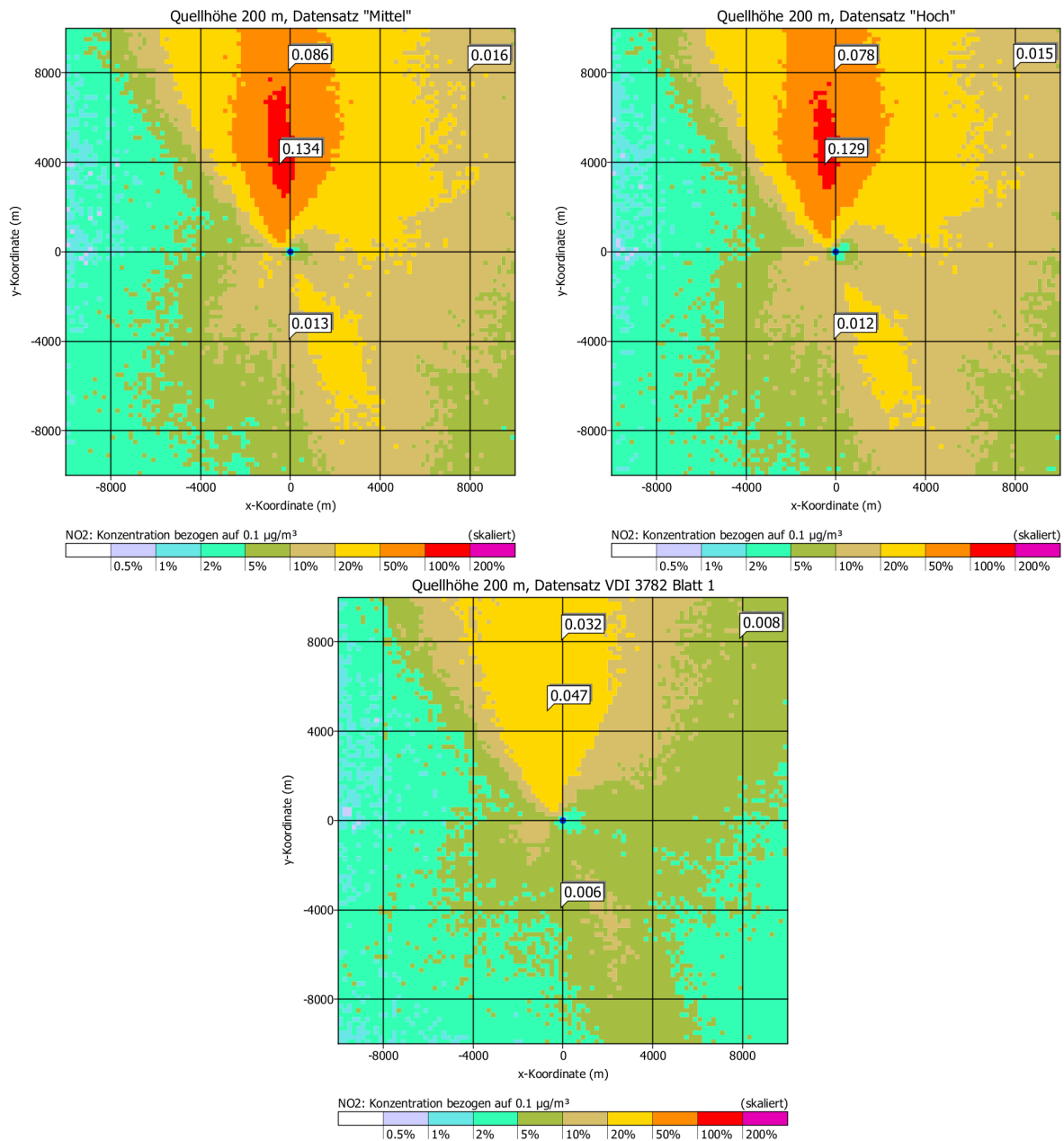
Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

Abbildung 15: Vergleich des Jahresmittels für die Quellhöhe 50 m für verschiedene Sätze von Umwandlungszeiten.



Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

Abbildung 16: Vergleich des Jahresmittels für die Quellhöhe 200 m für verschiedene Sätze von Umwandlungszeiten.



Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

2.8 Validierung

Im Rahmen eines Projekts (Janicke, 2023b) standen Messungen der NO_x - und NO_2 -Konzentration zur Verfügung, die im Sommer 2012 an mehreren Stationen in der Umgebung eines großen Verkehrsflughafens (Los Angeles International Airport, LAX) erhoben wurden. Hierzu wurden detaillierte Ausbreitungsrechnungen mit dem Programmsystem LASPORT (ICAO, 2010; Janicke et al., 2007) durchgeführt. LASPORT verwendet als Ausbreitungsmodul ebenfalls LASAT.

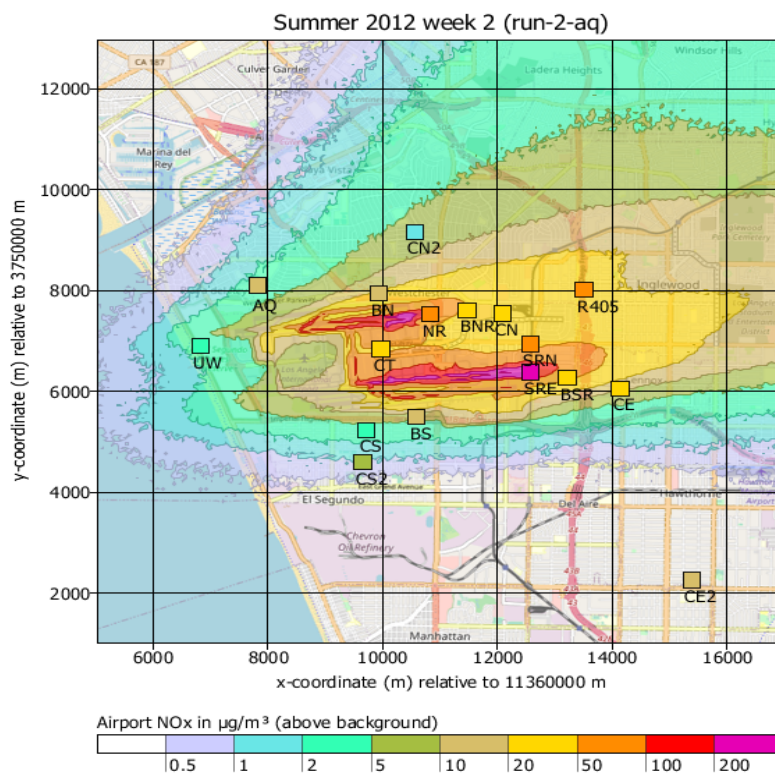
Ein Flughafen ist keine genehmigungsbedürftige Anlage der TA Luft und die Emittenten haben auf den ersten Blick nur wenig mit Emittenten der TA Luft gemeinsam. Auf der anderen Seite sind die NO_x -Hauptemittenten die Triebwerke, für die sehr detaillierte Mengengerüste (Flugta- gebuch einschließlich Triebwerkskennungen und Laufzeiten) sowie NO_x -Emissionsinventare

(ICAO Engine Emissions Databank, EEDB, 2023) zur Verfügung stehen. Der Anteil von primär freigesetztem NO_2 in NO_x liegt bei höheren Laststufen in der Größenordnung von 10 %, ist also vergleichbar mit typischen Verbrennungsemissionen im Rahmen der TA Luft. Schließlich deckt das System aus Anflug- und Abfluggpfaden, Rollbewegungen und Aufweitungen aufgrund der Abluftdynamik einen großen Bereich von Emissionsraten und effektiven Freisetzungshöhen ab.

Daher erscheint es gerechtfertigt, mindestens jedoch interessant, die Datensätze der ermittelten Umwandlungszeiten auf diesen Fall anzuwenden. Eine detaillierte Erläuterung der Datensätze und Modellierung mit LASPORT befindet sich in der Ausgabe Nummer 11 der *Berichte zur Umweltphysik*. Weitere Validierungen mit möglichst genau bekannten Randbedingungen sind wünschenswert.

Abbildung 17 zeigt die modellierte und gemessene NO_x -Konzentrationsverteilung für die zweite von insgesamt 6 Messwochen. Man erkennt eine ähnliche Verteilung im Bereich des Flughafens, weiter entfernt auch größere Unterschiede, beispielsweise an der Station R405 und CE2, die vermutlich deutlich von naheliegenden Verkehrsstraßen und der Wohnbebauung beeinflusst wurden.

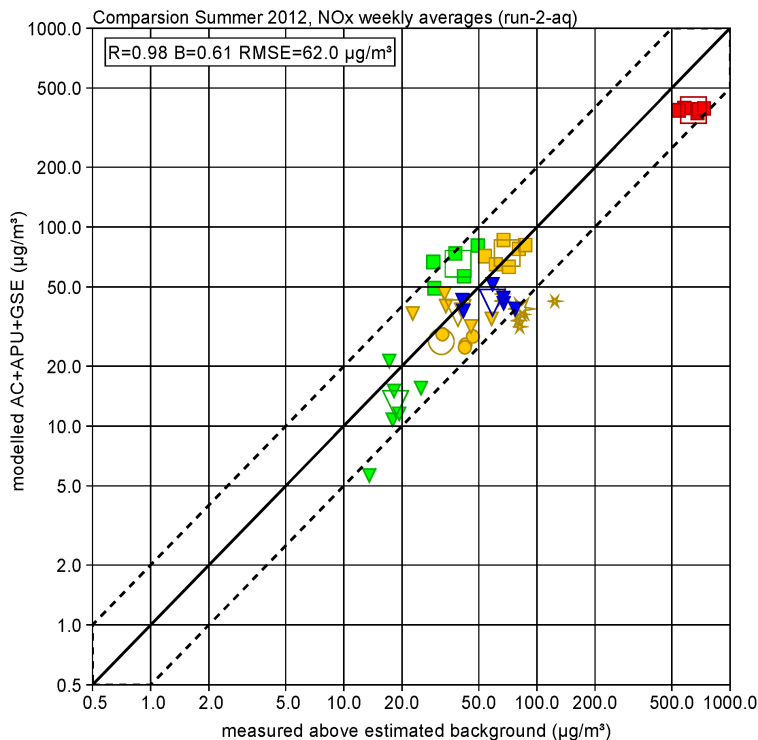
Abbildung 17: Berechnetes (Hintergrund) und gemessenes (Quadrate) Wochenmittel der bodennahen NO_x -Konzentration für die zweite Messwoche.



Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

In Abbildung 18 sind die modellierten und gemessenen NO_x -Wochenmittel für alle Messwochen in einem Streudiagramm aufgetragen. Die großen Symbole bilden das Mittel über die 6 Wochen ab. Es wurden nur die Messstationen eingetragen, bei denen davon ausgegangen werden kann, dass sie hauptsächlich von Emissionen aus dem Flugverkehr beeinflusst sind (Stationen NR, BNR, CN, SRN, BS, CT, SRE, BSR).

Abbildung 18: Streudiagramm mit den modellierten und gemessenen NO_x-Wochenmitteln für alle Messwochen und die Messstationen, die hauptsächlich vom Flugverkehr beeinflusst sind.



Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

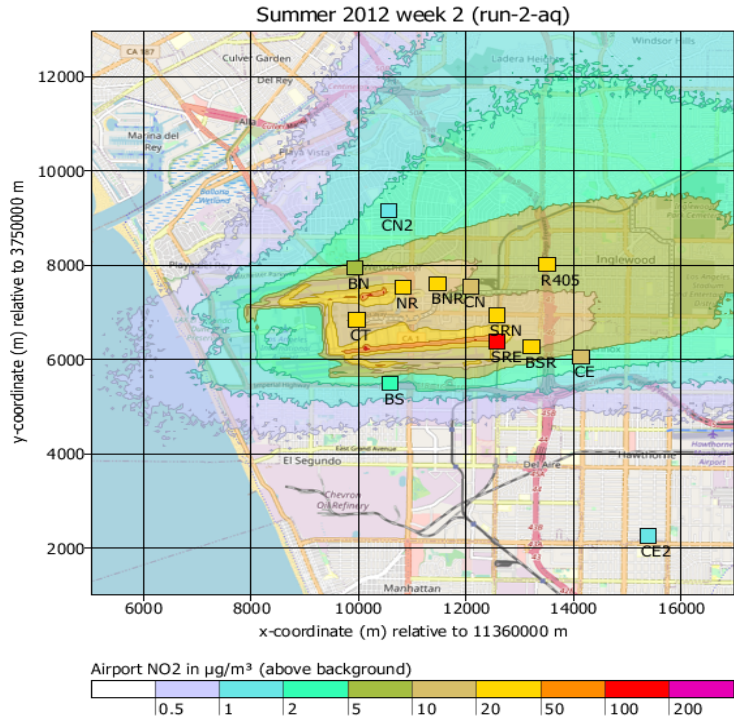
Abbildung 19 zeigt die NO₂-Konzentrationsverteilung für die zweite Messwoche, wenn in der Modellierung die Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 verwendet werden (Kennung run-2). Man erkennt eine systematische Unterschätzung im Vergleich zu den Messwerten. Dies wird noch deutlicher, wenn man das Verhältnis von NO₂ zu NO_x aufträgt (bei den Messwerten ohne Abzug des Hintergrunds), siehe Abbildung 20.

Abbildung 21 und Abbildung 22 zeigen die Streudiagramme für Rechnungen, in denen die hier entwickelten Umwandlungszeiten, Datensatz „Mittel“ (Kennung run-3) bzw. Datensatz „Hoch“ (Kennung run-4), eingesetzt wurden.

Abbildung 23 zeigt das Ergebnis für den Datensatz „Hoch“, wenn für die stabilen Schichtungen ersatzweise die Umwandlungszeiten der indifferenten Schichtung verwendet werden (siehe Anmerkung am Ende von Abschnitt 2.7.1, die Triebwerksabluft erzeugt eine starke Turbulenz und damit Anfangsverdünnung). Für den modifizierte Datensatz „Hoch“ zeigt Abbildung 24 die Konzentrationsverteilung von NO₂ für die zweite Woche.

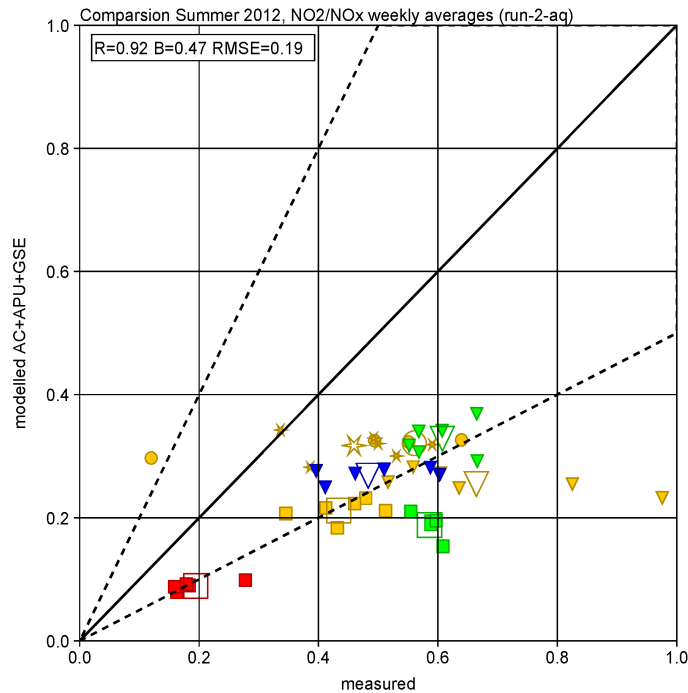
Die Übereinstimmung mit den Messungen fällt für alle Datensätze deutlich besser aus als bei Verwendung der Umwandlungszeiten aus Richtlinie VDI 3782 Blatt 1. Mit dem modifizierten Datensatz „Hoch“ wird das gemessene Verhältnis der 6-Wochen-Mittel von NO₂ und NO_x an den 7 ausgewählten Messstationen mit einer Abweichung von maximal 50 % richtig wiedergegeben.

Abbildung 19: Berechnetes (Hintergrund) und gemessenes (Quadrate) Wochenmittel der bodennahen NO₂-Konzentration für die zweite Messwoche. In der Modellierung wurden die Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 verwendet.



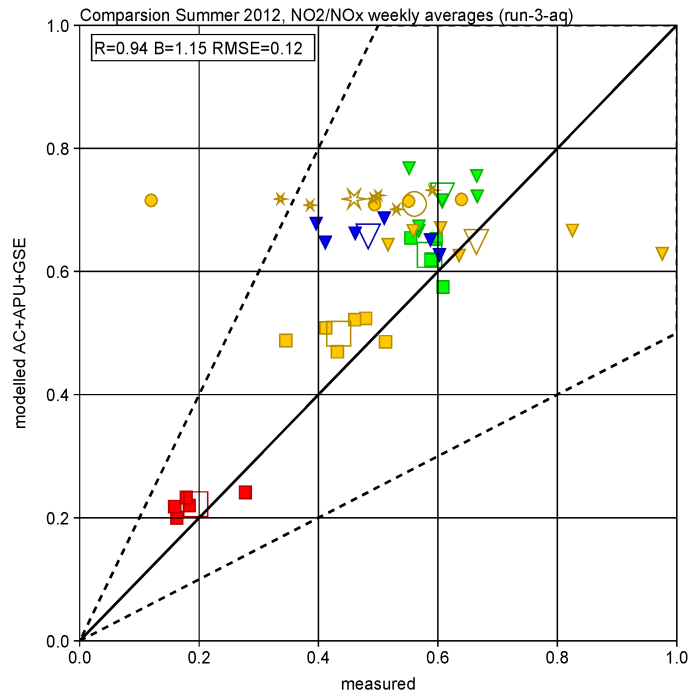
Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

Abbildung 20: Streudiagramm mit dem Konzentrationsverhältnis von NO₂ zu NO_x. In der Modellierung wurden die Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 verwendet.



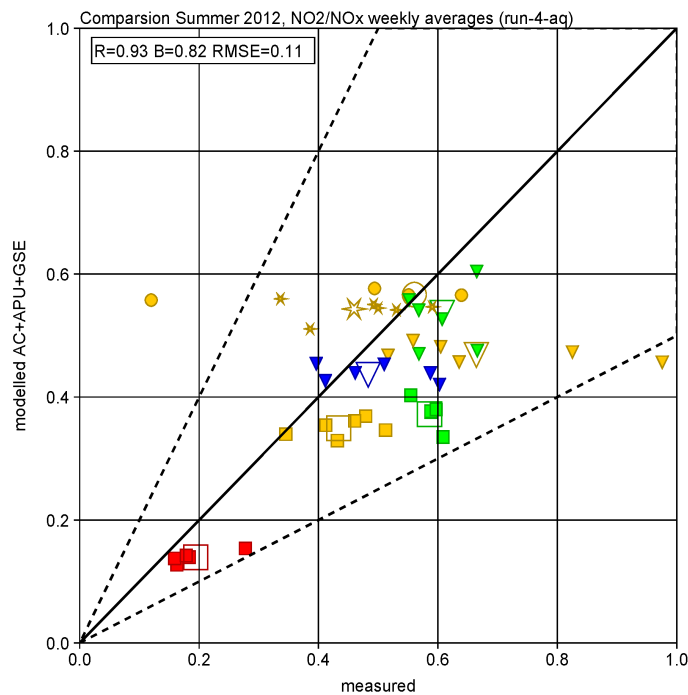
Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

Abbildung 21: Streudiagramm mit dem Konzentrationsverhältnis von NO₂ zu NO_x. In der Modellierung wurde der Datensatz „Mittel“ verwendet.



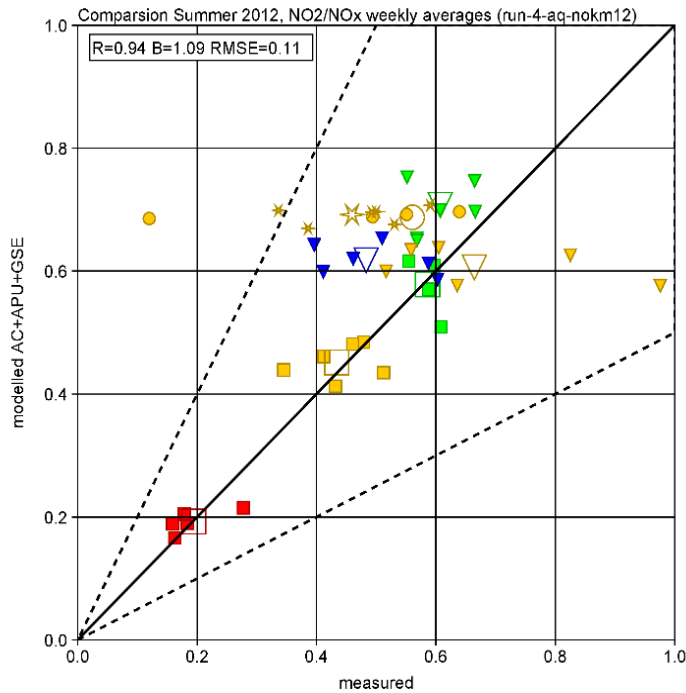
Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

Abbildung 22: Streudiagramm mit dem Konzentrationsverhältnis von NO₂ zu NO_x. In der Modellierung wurde der Datensatz „Hoch“ verwendet.



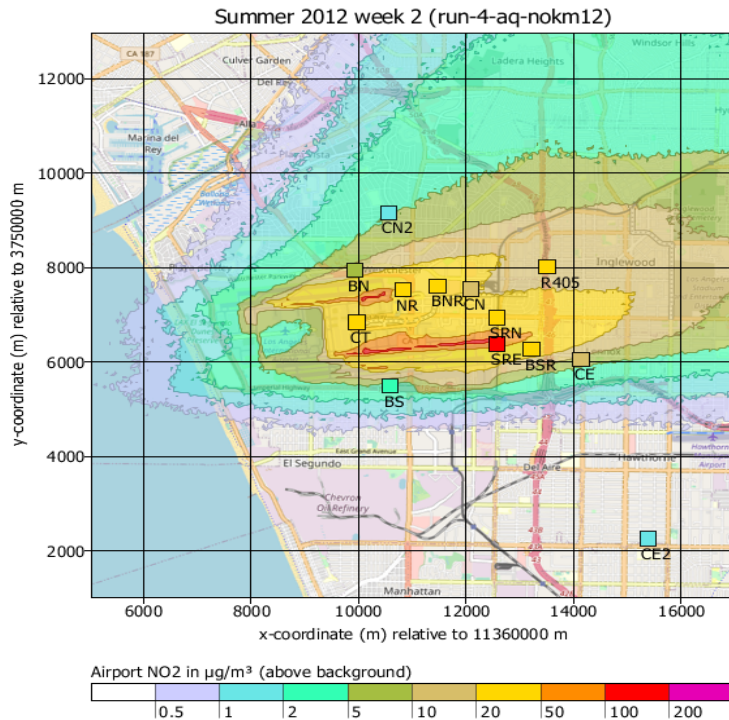
Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

Abbildung 23: Streudiagramm mit dem Konzentrationsverhältnis von NO₂ zu NO_x. In der Modellierung wurde der modifizierte Datensatz „Hoch“ verwendet (Ersatz der Umwandlungszeiten für stabile Schichtung durch die für indifferente Schichtung).



Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

Abbildung 24: Berechnetes (Hintergrund) und gemessenes (Quadrate) Wochenmittel der bodennahen NO₂-Konzentration für die zweite Messwoche. In der Modellierung wurde der modifizierte Datensatz „Hoch“ verwendet.



Quelle: Eigene Darstellung, Ingenieurbüro Janicke.

2.9 Schlussfolgerungen

Die theoretischen Abschätzungen, unterstützt von expliziten Rechnungen im Box-Reaktor und mit LASREA, zeigen, dass für die Fragestellungen der TA Luft der Mechanismus M1 der Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 ausreichend ist und demgegenüber zusätzliche Reaktionspfade in M2 vernachlässigt werden können.

Es wurde gezeigt, dass mit dem Ansatz und der Kalibrierung von zwei effektiven Umwandlungszeiten T_a für die Umwandlung von NO nach NO₂ und T_b für die Umwandlung von NO₂ nach NO die mit LASREA und dem Reaktionsmechanismus M1 bestimmten bodennahen NO₂-Verteilungen für quasi-stationäre Einzelfahnen gut reproduziert werden können.

Die Kategorisierung der Umwandlungszeiten sollte für den praktischen Einsatz im Rahmen der TA Luft keinen expliziten Bezug auf die Quellhöhe oder die Emissionsrate nehmen, da sonst für jede Quelle eigene Stoffe und Umwandlungsraten definiert werden müssten. Es wurden zwei Datensätze erstellt: Einmal durch Mittelung der Umwandlungsraten über alle betrachteten Quellhöhen und Emissionsraten (Datensatz „Mittel“) und einmal durch Auswahl der Situation (aus den hier betrachteten) mit den tendenziell kleinsten Umwandlungsraten bzw. größten Umwandlungszeiten (Datensatz „Hoch“).

Im Vergleich zu den Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 sind die hier ermittelten Umwandlungszeiten in der Regel deutlich kleiner. Der Grund liegt vermutlich vor allem darin, dass die Situationen, die den empirischen Werten der Richtlinie zugrunde lagen, von denen abweichen, die heute typischerweise in der TA Luft betrachtet werden (geringere Hintergrundbelastung, häufig geringere Emissionsraten). Die ermittelten Umwandlungszeiten sind andererseits deutlich größer als die charakteristische Zeit des Mechanismus M1, soweit die Durchmischung der Fahne mit Umgebungsluft der limitierende Faktor für die Oxidation von NO nach NO₂ ist.

Die kategorisierten Umwandlungszeiten hängen von der Kategorie der Hintergrundbelastung, von der Stabilitätsklasse und von der Tageshälfte Tag/Nacht ab und können als Zeitreihen für eine Ausbreitungsrechnung vorgegeben werden. In Vergleichsrechnungen lieferte der Datensatz „Mittel“ NO₂-Jahresmittel, die um einen Faktor 2 bis 5 höher sind als die, die sich mit den Zeiten der Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 ergeben. Für den Datensatz „Hoch“ liegt der Faktor zwischen 1,5 und 3.

Validierungsrechnungen anhand von gemessenen NO_x- und NO₂-Konzentrationen (Wochenmittel) in der Umgebung eines großflächigen, komplexen NO_x-Emittenten zeigen, dass mit den Werten der Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 die NO₂-Konzentrationen meist unterschätzt werden, während die Datensätze „Mittel“ und „Hoch“ eine deutlich bessere Übereinstimmung liefern.

In dem Projekt wurde ein Modellsystem entwickelt, das auch in Zukunft genutzt werden kann, um Tests und Vergleiche durchzuführen, etwa für spezielle Emittenten und Reaktionspfade oder im Rahmen weiterer Validierungen.

3 Potenzial zur Bildung sekundären Sulfat-Aerosols innerhalb des TA Luft-Rechengebiets bei Ableitung der Abgase über Kühltürme

3.1 Einleitung

Chemische Umwandlungen in der Atmosphäre haben einen großen Einfluss auf die Luftqualität in Deutschland. Die chemische Umwandlung der emittierten Schadstoffe, mit Ausnahme der Umwandlung von NO nach NO₂, wird jedoch in der Ausbreitungsrechnung nach TA Luft wegen der kurzen Transportzeiten vernachlässigt, insbesondere auch die Umwandlung von Schwefeldioxid in Sulfat-Aerosol. Die Frage ist, ob auch der Massenzuwachs durch die Flüssigphasenchemie bei der Ableitung von Abgasen über Kühltürme vernachlässigt werden kann.

Nach Seinfeld und Pandis (Seinfeld & Pandis, 2016) können solche Umwandlungen abhängig von den Randbedingungen (pH-Wert, O₃- und H₂O₂-Konzentration, Anwesenheit katalytisch wirksamer Übergangsmetallionen, etc.) sehr schnell sein, so dass auch bei Transportzeiten im Schwaden deutlich unter einer Stunde die Bildung einer relevanten Konzentration von Sulfat-Aerosol denkbar ist. Außerdem enthalten die Schwefeloxide im Abgas von Kohlekraftwerken neben gasförmigem Schwefeldioxid einen Anteil an Sulfationen in der Flüssigphase, die eine entscheidende Rolle bei der Bildung von Sulfat-Aerosol spielen können.

Dabei wird die Relevanz für die Immissionsprognose nicht am Emissionsmassenstrom der Schwefeloxide gemessen, sondern an der von der Anlage durch das Sulfat-Aerosol verursachten Zusatzbelastung an Feinstaub. Die quantitative Einordnung des zusätzlich gebildeten sekundären Aerosols im Vergleich mit der Belastung durch die Primäremissionen war Gegenstand der im Folgenden dargestellten modellgestützten Untersuchungen. Aus den Modellrechnungen werden konservative Abschätzungen über die Beiträge der Multiphasenoxidation von Schwefeldioxid zur Zusatzbelastung im Rechengebiet abgeleitet und ihr möglicher Einfluss auf die Einhaltung der Grenzwerte diskutiert. Diese Beiträge werden für Umwandlungen im Kühlturm und im Schwaden sowie für Reaktionen in der Gasphase abgeschätzt und mit der PM_{2,5}- und PM₁₀-Belastung aufgrund der primären Feinstaubemissionen verglichen. Außerdem wird die Sensitivität und Robustheit der Abschätzungen gegenüber wichtigen Einflussfaktoren (z. B. Emissionswerte, Zusammensetzungen der emittierten Flugstäube, Eigenschaften des Kühlturms, meteorologische Bedingungen) untersucht.

3.2 Überblick zur betreffenden Kühlturmtechnik

In Deutschland gibt es vier grundlegende Bauformen für Kühltürme: Naturzug-Kühlturm, Naturzug-Kühlturm mit kombinierter Nutzung als Schornstein (Reingaseinleitung), Ventilatorkühlturm und Hybridkühlturm. Für die vorliegende Studie waren die Naturzug-Kühltürme mit kombinierter Nutzung als Schornstein (Reingaseinleitung) von Relevanz, da hier der Kühlturm die Funktion des Schornsteins übernimmt.

Da das Reingas oberhalb der Verrieselungsebene (ca. auf einem Drittel der Kühlturmhöhe) in der Kühlturmmitte eingeströmt wird, vermischt es sich mit der feuchten und warmen Luft der Dampfschwaden. Einerseits ist von Vorteil, dass die Kühlturmschwaden einen wesentlich stärkeren Auftrieb gewährleisten als das Reingas. Dadurch kann bei niedrigeren Bauhöhen als für konventionelle Schornsteine eine Verteilung der Emissionen in höhere Schichten erreicht werden. Dies ist insbesondere für Anlagen mit abgekühlten Reingasen nach der Reinigung in einer Rausgasentschwefelungsanlage (REA) von Vorteil. Andererseits ist durch die Vermischung der

feuchtwarmen Schwaden mit dem Reingasstrom ein Potenzial für chemische Umwandlungen in der wässrigen Phase gegeben. Diese Kühltürme werden sowohl für die Ableitung von Reingasen von Braunkohlen- als auch für Steinkohlenkraftwerke genutzt.

Erstmals wurde die Reingaseinleitung 1982 beim Modellkraftwerk Völklingen (MKV) bautechnisch realisiert, dabei wurden vielfältige Messungen durchgeführt (Ernst et al., 1986). Für die Naturzug-Nasskühltürme mit Reingaseinleitung existieren seitdem vier Varianten (siehe Abbildung 25).

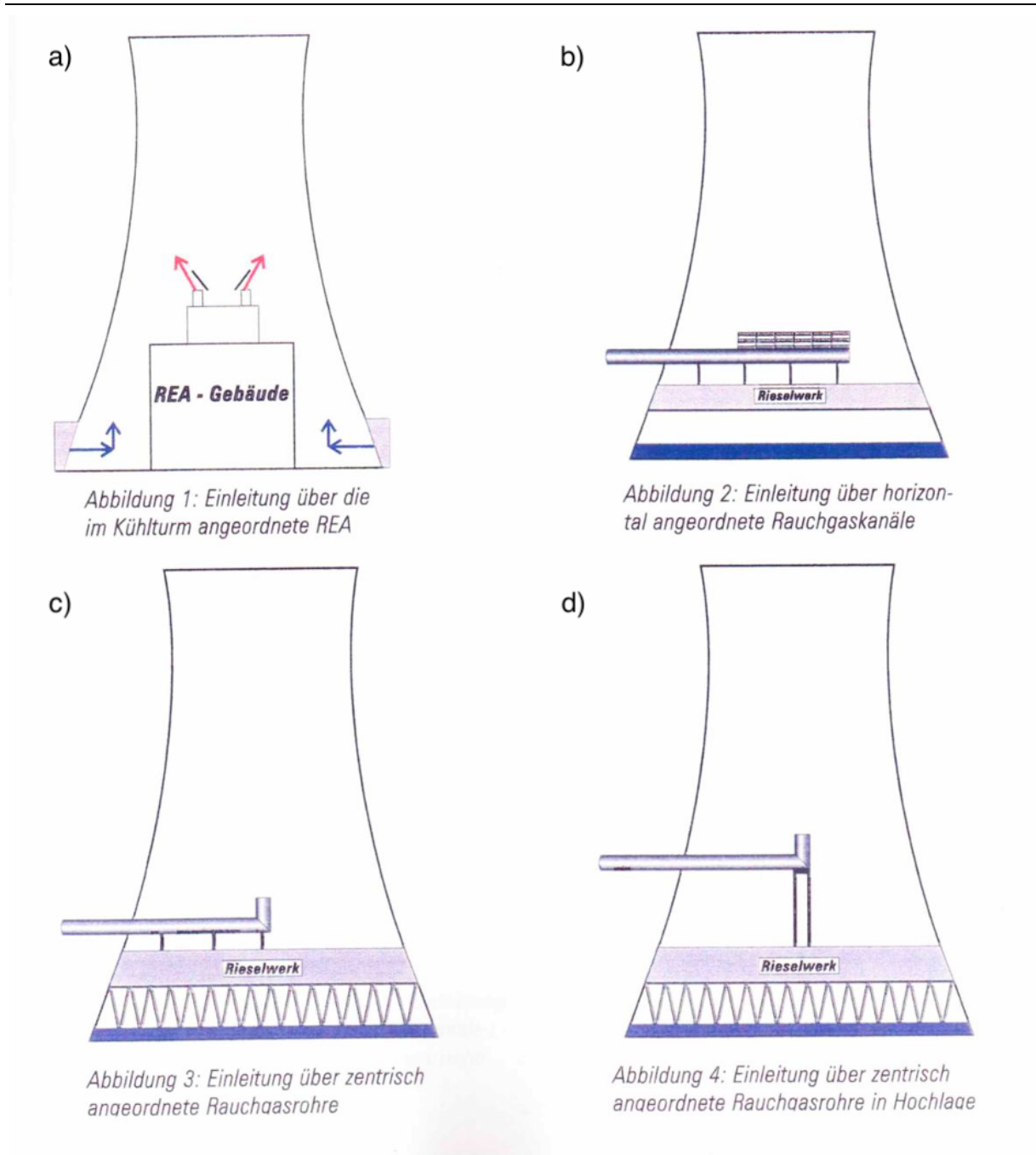
Im MKV stand die REA noch direkt im unteren Bereich des Kühlturms und die Verdünnung der Reingase mit den Kühlturmschwaden wurden mittels sogenannter Deltaflügel arretiert (vgl. Abbildung 25 a). Für die Einleitvariante 2 (bis 1992 verbaut) zeigt sich, dass die REA nicht mehr im Kühlturm steht, aber die Reingase noch über den gesamten Querschnitt mittels eines horizontalen Einleitungsrohrs mit obenliegenden, quer zur Schwadenrichtung angeordneten Verteilkästen ausgeströmt werden (vgl. Abbildung 25 b). Für die Varianten 3 und 4 (vgl. Abbildung 25 c und d) wurden die Reingase zentriert und punktuell eingeleitet, wobei der Austrittspunkt überhöht zu den austretenden Schwaden installiert wurde und eine Umlenkung der Reingase um 90° erfolgte.

Bauform 3 (vgl. Abbildung 25 c) wurde erstmals im Kraftwerk Jänschwalde realisiert und die Rauchgaseinleitung erfolgte zentrisch in Tieflage direkt oberhalb der Rieseleinbauten (bei 30 m Höhe). Diese Einleitung wurde von 1992 bis 1994 bei deutschen Kraftwerken umgesetzt und nachgerüstet. Für die in Abbildung 25 d gezeigte Einleitvariante 4 erfolgt eine zentrische Einleitung in Hochlage (bei 60 m Höhe). Diese Bauform wurde erstmalig im KW Lippendorf und im KW Niederaußem BoA (Braunkohlekraftwerk mit optimierter Anlagentechnik) Block K verbaut. Diese Kühltürme sind auch höher als der Kühlturm des Kraftwerkes Jänschwalde. Es wird davon ausgegangen, dass eine höhere Homogenisierung der Verdünnung von Reingasen mit den Kühlturmschwaden für die höheren Kühltürme erreicht wird.

Mit den zur Verfügung stehenden Modellen am TROPOS kann die Dynamik und die Durchmischung im Kühlturminnen nicht simuliert/abgebildet werden. Aus diesem Grund wird von einer gleichmäßigen Durchmischung im Kühlturm ausgegangen. Die Konzentrationen im Kühlturm ergeben sich dann aus den Verdünnungsverhältnissen zwischen dem Reingas und der Umgebungsluft.

Die zu betrachtenden Verdünnungsverhältnisse des Reingases wurden für die Einleitungsmodelle 1-3 in Kühltürme durch Ruscheweyh (vgl. Heiting (2021)) mittels CO₂-Messungen bestimmt. Für die Einleitungsvariante 1 gibt es Messungen am Modellkraftwerk Völklingen (Ernst et al., 1986). Befinden sich die Deltaflügel in Anfahrsstellung wird eine nahezu gleichmäßige Verteilung des Reingases über den Kühlturmquerschnitt erreicht. Nur im Randbereich fällt die NO-Konzentration ab. Bei den Flügelstellungen Betriebsstellung und Segelstellung befindet sich ein ausgeprägtes Maximum für NO (ca. 35 bis 40 ppm) im Randbereich der Kühlturmmündung, während in der Mitte nur 15 bis 20 ppm NO gemessen werden. Diese höhere NO-Konzentration im Randbereich ist die Ursache für höhere Reingaskonzentrationen im Kühlturmschwaden an der Kühlturmwand und könnte dann zur Schädigung der Kühlturmschale geführt haben (Heiting, 2021).

Abbildung 25: Schematische Darstellungen der vier Einleitungsmodelle (Abbildungen sind nicht maßstäblich).



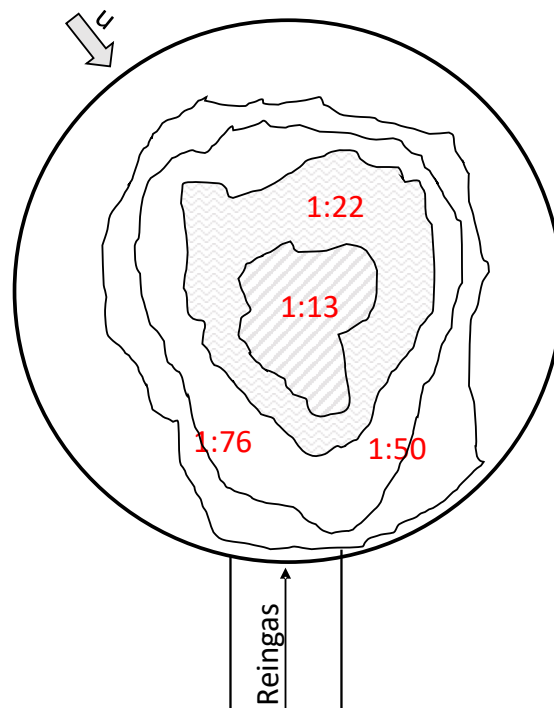
Quelle: Heiting Consulting UG (Heiting, 2021).

Für die Einleitungsvariante 2 gibt es CO₂-Messungen von Ruscheweyh (vgl. Heiting, 2021) am Kraftwerk Völklingen (HKW Völklingen Fenne, vgl. Abbildung 26) und für die Einleitungsvariante 3 liegen Messungen für das Kraftwerk Jänschwalde (vgl. Abbildung 27) vor, die durch Heiting (2021) zur Verfügung gestellt wurden. Zur besseren Übersicht der Verdünnungsverhältnisse wurden diese mit rot in den vorhandenen Abbildungen kenntlich gemacht. In Abbildung 26 lässt sich eine relativ gleichmäßige Verteilung der Reingase über den Kühlturmquerschnitt mit 1:15 (Reingas: Schwadenluft) als mittlere Verdünnung erkennen. In einem Innenbereich von 28 % (schraffierte Fläche in Abbildung 26) liegt eine geringere Verdünnung mit einem

Verhältnis von 1:13 vor. Im äußeren Bereich sinkt die Verdünnung erst auf 1:22 (Reingas: Schwadenluft) ab und dann auf Werte von 1:50 bzw. 1:76.

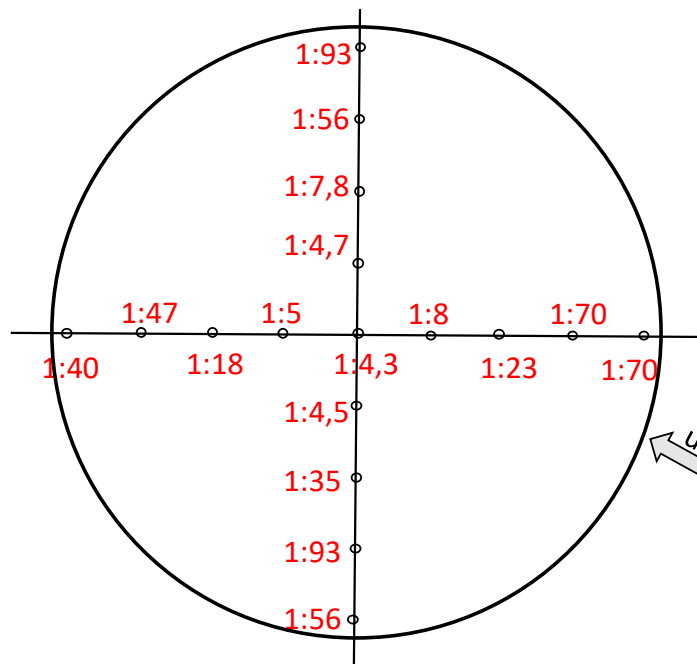
Bei dieser Einleitungsvariante 2 besteht jedoch bei Windschieflagen die Gefahr, dass sich das Reingas in Teilen an die Kühlturmwand legt. Abbildung 27 zeigt für die Verdünnungsverhältnisse der Einleitungsvariante 3 eine mittlere Verdünnung von 1:15 (Reingas: Schwadenluft) (bzw. 1:18,75 für Steinkohlekraftwerke aufgrund des geringeren Reingasvolumenstroms). In einem Mittenbereich von 15 m an der Kühlturmkrone (Gesamtdurchmesser 50 m) zeigt sich eine höhere Konzentration des Reingases mit einem Verdünnungsverhältnis von 1:5 (Reingas: Schwadenluft). Am Rand wurden Verdünnungsverhältnisse von 1:20 bis 1:30 gemessen. Aufgrund der Einleitung über ein zentrales Einleitrohr und 90°-Umlenkung bei dieser 3. Einleitvariante werden die Reingase in der Kühlturmkrone in einem Mittelfeld stärker aufkonzentriert (Heiting, 2021). Für die Einleitungsvariante 4 (z. B. Lippendorf, Niederaußem Block K) liegen keine Messwerte über die Verdünnung vor. Da diese Kühltürme (Lippendorf: 175 m und Niederaußem Block K: 200 m) verglichen mit dem Kraftwerk in Jämschwalde (113 m) wesentlich höher sind, wird eine gleichmäßigere Durchmischung aufgrund des Höhenunterschieds von 50 % erwartet. Die Einleitvariante 4 mit der zentrischen Einleitung in Hochlage und 90°-Krümmer wurde erstmals ab 1999 in den Kraftwerken Lippendorf und Niederaußem Block K realisiert (Heiting, 2021).

Abbildung 26: Relative Konzentrationswerte von c^* an der Kühlturmmündung des HKW Völklingen Fenne.



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS basierend auf Daten von Heiting (2021).

Abbildung 27: Lage der CO₂-Messpunkte an der Kühlturmkrone am Kraftwerk Jänschwalde sowie die gemessene Verdünnung (Heiting, 2021).



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS basierend auf Daten von Heiting (2021).

In SPACCIM können zur Initialisierung des Modells verschiedene Verdünnungsverhältnisse zwischen Reingas und Schwadenluft simuliert werden, um die Konzentrationsunterschiede über den Kühlturmquerschnitt in Sensitivitätsstudien berücksichtigen zu können. Weitergehende Informationen zu den unterschiedlichen Kühlturmvarianten sind in Heiting (2021) dokumentiert.

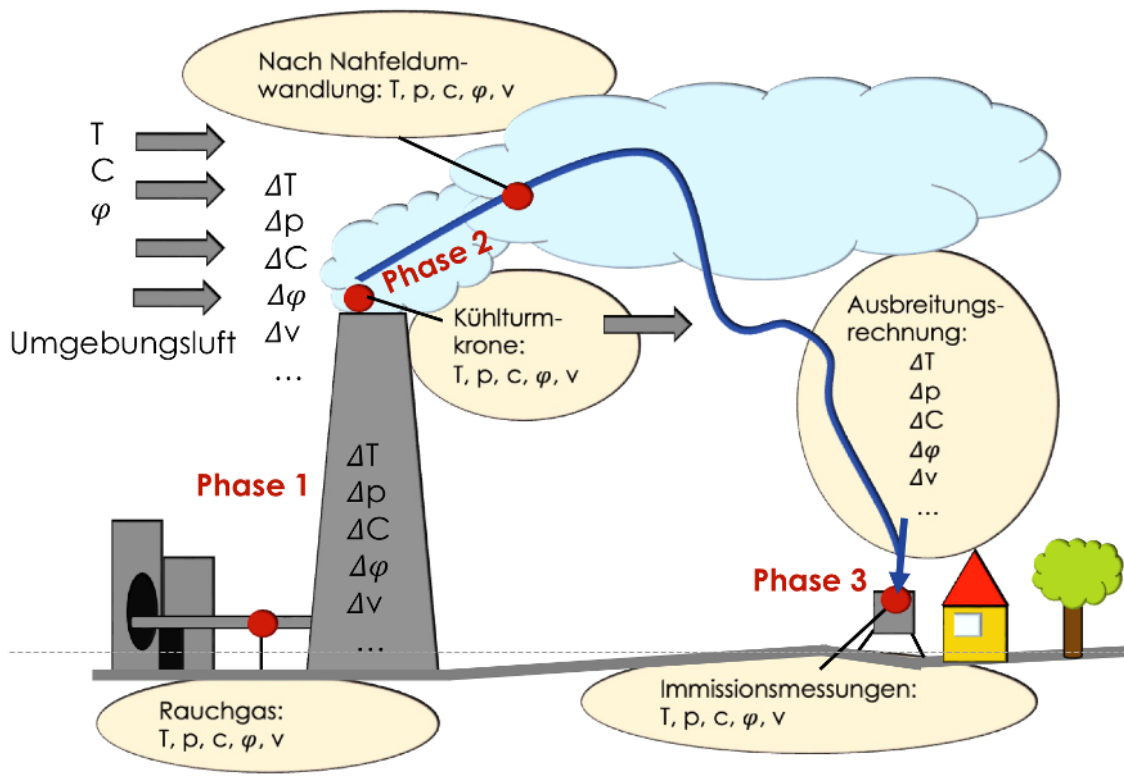
3.3 Methodik und prinzipielle Vorgehensweise

3.3.1 Simulationsphasen und deren Verknüpfung

Die Simulation der Ausbreitung der Kühlturmmissionen wird in 3 Phasen unterteilt. Diese 3 Phasen sind in Abbildung 28 schematisch dargestellt.

In Phase 1 werden die Emissionen innerhalb des Kühlturms betrachtet und das Partikelwachstum simuliert. Dabei wird der Reingasstrom im Inneren des Kühlturms mit der Umgebungsluft verdünnt und es kommt zu einer gleichmäßigen Durchmischung. Des Weiteren stellt sich eine adiabatische Tropfenbildung bis zur Sättigung an der Kühlturmkrone ein. In dieser ersten Phase werden die chemischen Umwandlungen und Prozessierungen innerhalb des Kühlturms im Modell dargestellt, wobei von keiner zusätzlichen Einmischung der Umgebungsluft ausgegangen wird.

Abbildung 28: Schema der Simulationsphasen.



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS

In Phase 2 wird der Nahbereich des Kühlturms simuliert. Dazu wird die Aufweitung der Kühlturmfahne und die Einmischung von Umgebungsluft in diese gemäß dem Überhöhungsmodell PLURIS (Janicke & Janicke, 2001; Janicke, 2019) dargestellt. Dabei wurde die Chemie und die Thermodynamik in der Fahne mittels adiabatischer Trajektorien beschrieben.

Die Phase 3 enthält Simulationen der Kühlturmfahne mittels COSMO-MUSCAT für verschiedene Ausbreitungsklassen, Windgeschwindigkeiten und Turbulenzmodelle sowie unterschiedliche Emissionsstärken und Umgebungskonzentrationen. Daraus können dann Trajektorien und Umgebungskonzentrationen für die Luftpaketsimulationen mit SPACCIM abgeleitet werden.

SPACCIM-Simulationen erfolgen über alle 3 Phasen und beinhalten die Chemie und Thermodynamik entlang modellierter Trajektorien. Anhand dieser Simulationen kann der Massenzuwachses innerhalb der Fahne abgeschätzt werden sowie chemische Umwandlungen detailliert untersucht werden.

3.3.2 Modellsystem COSMO-MUSCAT

Für die Untersuchungen wurden im ersten Schritt „idealisierte“ 3D-Simulationen zur Modellierung des Kühlturmschwadens in Hauptwindrichtung mit dem Modellsystem COSMO-MUSCAT (COnsortium for Small-scale MOdeling und MUlti-Scale Chemistry Aerosol Transport, Schättler et al., 2019; Wolke et al., 2012) durchgeführt. Das Modellsystem wurde in den letzten 20 Jahren am TROPOS in Leipzig zur Untersuchung von Chemie-Transport-Prozessen in der Atmosphäre entwickelt. Es wird für detaillierte Prozessstudien sowie die Vorhersage von Schadstoffbelastungen in lokalen und regionalen Gebieten eingesetzt. Das Modellsystem besteht aus dem online gekoppelten Vorhersagemodell COSMO des Deutschen Wetterdienstes und dem Chemie-Transport-Modell MUSCAT. Dabei kommt ein Kopplungsschema zur Anwendung, das die von MUSCAT benötigten meteorologischen Felder aus dem simultan mitlaufenden meteorologischen Modell

in Zeit und Raum approximiert, wobei die Massenerhaltung gewährleistet wird. COSMO-MUSCAT beschreibt den Transport sowie die chemischen und mikrophysikalischen Umwandlungsprozesse von Spurengasen und Partikelpopulationen. Die Transportprozesse umfassen Advektion, Diffusion, Sedimentation der Partikel, trockene und nasse Deposition. Zum Modell gehören Module zur Beschreibung von Aerosol sowie chemischen Prozessen in der Multiphase. Dabei wird der jeweils verwendete chemische Mechanismus in einer definierten Syntax aus einer Datei eingelesen. Für eine kurze Modellbeschreibung sei auf Wolke et al. (2012) sowie die entsprechende [Webseite](#) verwiesen.

Für urbane oder regionale Untersuchungen wird das meteorologische Modell COSMO üblicherweise durch Reanalyse- oder Vorhersagedaten von größerskaligen Modellen angetrieben. Für die Kühlturmstudien im Rahmen dieses Projektes wurde COSMO im sogenannten „artificialen“ Mode betrieben, bei dem das Modell mit idealisierten Anfangs- und Randdaten angetrieben wird. Dieser Modus bietet eine Vielzahl von Wahlmöglichkeiten zur Konfiguration idealisierter Läufe, wie z. B. die Definition von künstlichen Orographien (idealisierte Hügel oder vom Benutzer bereitgestellte ASCII-Dateien), die Spezifizierung von Atmosphären- und Bodenprofilen für Anfangs- und Randbedingungen sowie künstliche Konvektionsauslöser (Warmluftblasen, lokale Aufheizung am Boden). Für die Studien wurde eine Konfiguration auf ebenem Gelände gewählt, bei der der Kühlturm mit einem von COSMO berechneten Windfeld angeströmt wird. Die Grenzschicht wird dabei in Abhängigkeit vom jeweiligen meteorologischen Szenario über die Anfangsprofile (Wind, Temperatur, Feuchte, Druck, ...) und die Bedingungen am Einströmrand definiert. Solche idealisierten 2D/3D-Prozessstudien wurden in der Vergangenheit schon sehr erfolgreich in unterschiedlichen Projekten eingesetzt (Schrödner et al., 2014; Hoffmann et al., 2020). Zur Beschreibung der Abluftfahne des Kühlturms wurde im Rahmen eines früheren Projektes das Kühlturmmodell von Schatzmann and Policastro (1984) in COSMO-MUSCAT integriert. Dieses Modell wird mit dem in der TA Luft verwendeten Modell PLURIS [Janicke & Janicke, 2001; Janicke, 2019] verglichen. Die Partikel- und Gasphasenemissionen werden mit Hilfe des Kühlturmmodells in MUSCAT eingetragen, mit der Abluftfahne in Windrichtung transportiert, mit der Umgebungsluft vermischt, weiter prozessiert und teilweise deponiert. Die chemischen Umwandlungen werden durch einen Multiphasenmechanismus beschrieben, der die Hauptkomponenten sowie die für die Sulfatbildung wichtigsten Reaktionen sowohl in der Gasphase als auch in der Partikelphase beschreibt. In Abhängigkeit von den in der Abluftfahne emittierten gasförmigen und partikulären Stoffen wird dafür in diesem Projekt der bereits in mehreren Studien erprobte RACM-MIM2 (Karl et al., 2006; Stockwell et al., 1997) Mechanismus mit Erweiterungen zur Sulfatbildung (H_2O_2 , NH_3 , SO_4^{2-} von Ammoniumsulfat und mit einer Parametrisierung über die relative Feuchte) verwendet. Zur Analyse der Verdünnung innerhalb der Fahne und der Durchmischung wird außerdem ein passiver gasförmiger Tracer emittiert und mittransportiert. Der Vergleich mit reaktiven Spezies gibt dann wertvolle Hinweise auf die Auswirkungen einzelner Prozesse.

Die COSMO-MUSCAT Simulationen stellen die Hintergrundkonzentrationen für die Einmischung bei der Modellierung mit dem Luftpaketmodell SPACCIM im Abschnitt 3.4.3 bereit. Außerdem wurden mit den Ergebnissen der COSMO-Läufe die Trajektorien mittels LAGRANTO (siehe Abschnitt 3.4.2) berechnet. Angemerkt sei hier, dass bei der Modellierung der meteorologischen Strömung mit COSMO keine Kühlturmeffekte (z. B. Umströmung, thermodynamische Quelle) berücksichtigt werden.

3.3.3 LAGRANTO

Zur Bestimmung von realen Trajektorien aus den COSMO-MUSCAT Simulationen wurde das "Lagrangian parcel model" (LAGRANTO; Miltenberger et al., 2013) verwendet. Zur Initialisierung

von LAGRANTO wurden die stündlichen COSMO-Ausgabedateien zur Offline-Berechnung von Vorwärtstrajektorien genutzt. Die Startpunkte für diese Trajektorien wurden dabei in Form eines Rechtecks um die Position des Kühlturms im Modellgebiet gelegt und es wurden 5 Höhenlevel im Bereich der effektiven Quellhöhe aus PLURIS variiert. Die Simulationszeit für die Trajektorien beträgt 3 h, damit das 44 km lange Modellgebiet bei der vorgegebenen Windgeschwindigkeit durchquert werden kann. Für die Simulationen mit einer horizontalen Windgeschwindigkeit von $u = 1 \text{ m/s}$ wurde die Simulationszeit wegen der kleineren Strömungsgeschwindigkeit auf 5 h erhöht. Damit ergaben sich 159 simulierte Vorwärtstrajektorien für jeden untersuchten 3D-Simulationslauf.

3.3.4 SPACCIM Luftpaketsimulationen

Zur detaillierten Untersuchung der chemischen Prozesse in der Kühlturmflamme und damit einhergehenden Sulfatbildung wurde das adiabatische Luftpaketmodell SPACCIM (SPectral Aerosol Cloud Chemistry Interaction Model; Wolke et al., 2005) angewendet. Das betrachtete Luftpaket kann dabei realen oder künstlichen Trajektorien folgen. Das spektrale Luftpaket-Modell SPACCIM wurde zur Untersuchung und numerischen Beschreibung der miteinander in Wechselwirkung stehenden mikrophysikalischen und chemischen Multiphasenprozesse in der Troposphäre in der Abteilung Modellierung des TROPOS entwickelt (SPACCIM, 2020). SPACCIM kombiniert ein komplexes größen aufgelöstes Multiphasenchemie-Modell und ein mikrophysikalisches Wolkenmodell. Das verwendete Kopplungsschema realisiert die Berücksichtigung der wechselseitigen Einflüsse zwischen mikrophysikalischen und chemischen Prozessen, erlaubt aber beiden Modellen weitgehend unabhängig voneinander zu arbeiten und eigene Zeitschrittweiten zu nutzen. Für die numerische Integration des chemischen Multiphasensystem wird ein implizites Schema höherer Ordnung angewendet, welches die spezielle Struktur des großen schwach-besetzten Modellgleichungssystems ausnutzt (Wolke and Knoth, 2002).

Das Mikrophysik-Modell basiert hauptsächlich auf der Arbeit von Simmel and Wurzler (2006). Neben dem Wachstum und Schrumpfen von Aerosolpartikeln durch Kondensation bzw. Verdampfung von Wasserdampf, werden darin mikrophysikalische Prozesse wie die Aktivierung und Verdunstung von Wolkentropfen sowie die Kollision/Koaleszenz von Tropfen und Partikeln explizit beschrieben. Sowohl die Wachstumsraten durch Kondensations-/Verdunstungsprozesse als auch die Tropfenaktivierung basieren auf der Köhlertheorie (Seinfeld & Pandis, 2016). Die Bildung, Entwicklung und Verdunstung von Wolkentropfen wurden unter Nutzung einer 1-dimensionalen sektionalen Mikrophysik implementiert, welche sowohl gelöste Partikel als auch Wolkentropfen betrachtet. Für die Beschreibung der Multiphasenchemie benötigte meteorologische Größen, wie Temperatur und Feuchte, sowie wolkenmikrophysikalische Parameter, wie der Flüssigwassergehalt, werden vom Mikrophysik-Modell bereitgestellt. Andererseits beeinflussen chemische Prozesse die Partikelmassen sowie die Anteile der gelösten Stoffe und damit die Mikrophysik. Die zeitliche Interpolation der Größen sowie die Mittelung der durch mikrophysikalische Prozesse verursachten Massenflüsse wird durch das Kopplungsschema realisiert.

Neben der Beschreibung von Wolkenprozessen wurden dabei auch chemische Umwandlungen in deliqueszenten Partikeln betrachtet, wie beispielsweise die Bildung organischer Masse aus gasförmigen Vorläufersubstanzen und die Prozessierung von Staubpartikeln mineralischen Ursprungs. In diesem Zusammenhang wurde ein Aktivitätskoeffizienten-Modell in SPACCIM implementiert, welches die Nicht-Idealität der Lösungen und die damit zusammenhängenden Auswirkungen auf die Multiphasenchemie berücksichtigt (Rusumdar et al., 2020). Chemische Mechanismen unterschiedlichster Komplexität können eingebunden werden, um die Multiphasenchemie sowohl in deliqueszenten Partikeln als auch in Wolkentropfen zu modellieren. So wie in COSMO-MUSCAT erfolgt auch hier die Eingabe des Reaktionsmechanismus über eine Text-Datei. Daraus

werden alle Quell- und Senkenterme zur Beschreibung des Reaktionssystems und die zugehörigen Jacobimatrizen für die verwendeten impliziten Integrationsverfahren automatisch generiert. Dabei können chemische Mechanismen unterschiedlichster Komplexität eingebunden werden. Für die Simulationen in diesem Projekt wurde der RACM-MIM2-Mechanismus (Karl et al., 2006; Stockwell et al., 1997) mit dem CAPRAM3.0red*-Mechanismus (Rusumdar et al., 2020) für die Flüssigphasenchemie kombiniert. Der gesamte Mechanismus umfasst ca. 800 Prozesse zur Beschreibung einer komplexen Multiphasenchemie.

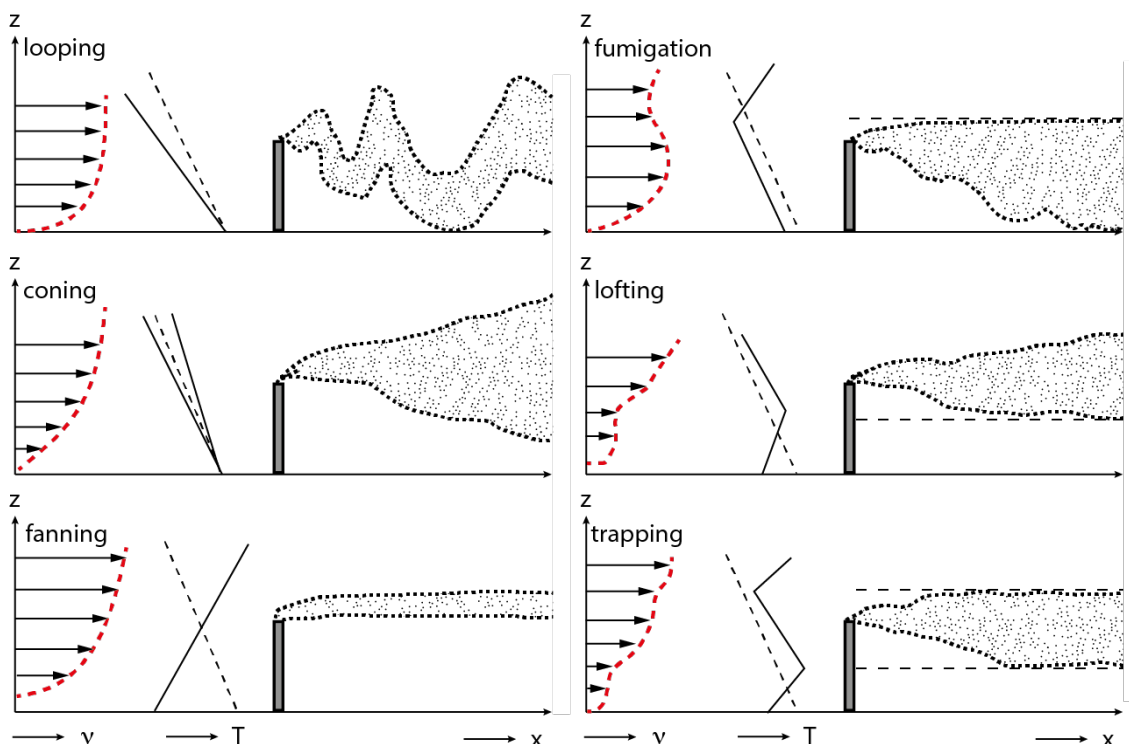
3.4 Ergebnisse

3.4.1 COSMO-MUSCAT

3.4.1.1 Übersicht der Szenarien

Für die Untersuchungen wurden die meteorologischen Parameter und die Emissionen variiert. Dabei wurden unterschiedliche Windgeschwindigkeiten ($u = 1 \text{ m/s}, 2 \text{ m/s}, 3 \text{ m/s}, 5 \text{ m/s}$), Rauigkeitslängen ($z_0 = 0,1 \text{ m}, 0,2 \text{ m}, 0,5 \text{ m}$) und atmosphärische Stabilitäten (stabil, indifferent, labil) im Modell gewählt. Abbildung 29 zeigt schematisch den Einfluss der atmosphärischen Schichtung auf die Ausbreitung der Schornsteinemissionen. Es ist zu erwarten, dass im Fall einer abgehobenen Inversion ("fumigation") oder einer labilen Schichtung ("looping") die größten Auswirkungen auf die Konzentrationen in Bodennähe auftreten. Aus diesem Grund wurden diese Fälle auch für die 3D-Simulationen ausgewählt.

Abbildung 29: Schematische Darstellung der Ausbreitung von Emissionen aus Schornsteinen bei unterschiedlichen atmosphärischen Schichtungen.



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Der Typ der **Fumigation** stellt sich bei einer labilen Schichtung unterhalb und einer abgehobenen Inversion oberhalb der effektiven Quellhöhe ein. Dies ist die für die Luftreinhaltung ungünstigste Situation, da die abgehobene Inversion eine turbulente Mischung nach oben verhindert und die Abgase über die gesamte Länge der Abgasfahne auf den Boden

gelangen. Die Konzentrationen in der Nähe des Schornsteins (hier: Kühlturms) sind deutlich höher als bei den Typen Looping oder Coning (Beschreibung nach Jenne, 1957).

Beim Typ **Looping** herrschen schwacher Wind und labile Schichtung. Zwar erreichen in der Nähe des Schornsteins (hier: Kühlturms) einzelne Schwaden mit relativ hohen Abgaskonzentrationen den Boden, aber die turbulente Mischung findet sowohl oberhalb als auch unterhalb der Schornsteinmündung bzw. Kühlturmkrone statt, sodass am Boden in der Regel keine gefährlichen Konzentrationen von Luftschadstoffen entstehen (nach Jenne, 1957).

Eine Übersicht über die verschiedenen Ausbreitungsklassen, die damit verbunden Wetterlagen und die dabei auftretenden möglichen Ausbreitungstypen ist in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Übersicht über die verschiedenen Ausbreitungsklassen in der TA Luft und zu erwartende Häufigkeiten ihres Auftretens (Beispiele nach Tabelle B3 der VDI-Richtlinie 3782 Blatt 6 (Ausgabe April 2017)).

Stabilität der Atmosphäre	Ausbreitungs-klasse	Häufigkeit	Ausbreitungs-typ	Wetterlage
sehr stabil	I	3,28 %	Fanning	geringe Windgeschwindigkeiten, klar bis mäßig bewölkt, Nachtstunden
stabil	II	14,06 %	Fanning	geringe Windgeschwindigkeiten, stark bewölkt bis bedeckt, Nachtstunden
stabil bis indifferent	III/1	59,90 %	Fumigation oder Coning	höhere und hohe Windgeschwindigkeiten, Tag- oder Nachtstunden
indifferent bis labil	III/2	14,30 %	Fumigation oder Coning	mittlere und höhere Windgeschwindigkeiten, Tagstunden
labil	IV	5,64 %	Looping	geringe Windgeschwindigkeiten, Tagstunden
sehr labil	V	2,82 %	Looping	geringe Windgeschwindigkeiten, klar bis mäßig bewölkt, Tagstunden im Sommer

Davon ausgehend wurden 8 verschiedene meteorologische Szenarien näher untersucht, modelliert und analysiert. Die dabei verwendeten meteorologischen Eingangsparameter und die sich dabei ergebenden effektiven Quellhöhen werden in Tabelle 6 angegeben. Mit den entsprechenden Parametersätzen sind dann die Grenzschichtprofile für die Initialisierung und Randbedingungen der COSMO-MUSCAT-Simulationen erstellt worden.

Zusätzlich zu den meteorologischen Variationen wurden noch die Emissionsunterschiede zwischen Braun- und Steinkohle in den Simulationen berücksichtigt. Für Steinkohle gibt es Kraftwerke, die unter Einleitung von Ammoniak gefahren werden. Ammoniak wird im Reingas von Steinkohlekraftwerken in geringen Mengen gefunden (sogenannter NH₃-Schlupf), die mittels SCR ("Selective catalytic reduction") oder SNCR ("Selective non-catalytic reduction") die Emissionen von Stickoxiden reduzieren. Da nicht alle Steinkohlekraftwerke in Deutschland mit einer solchen Technik ausgestattet sind, wurden Szenarien für Steinkohlekraftwerke mit und ohne NH₃-Schlupf für die Untersuchungen berücksichtigt. Des Weiteren wurde Braunkohle als dritte Variation des Reingases modelliert. Die für diese drei Szenarien berücksichtigten Massenströme der gasförmigen Verbindungen und Stäube sind in Tabelle 7 aufgeführt. Sie sind für Steinkohle aus KEMA-Messungen (vgl. Heiting (2021) sowie Meij and Te Winkel (2007)) abgeleitet und für Braunkohle aus Angaben des LfULG Sachsen erstellt worden.

Tabelle 6: Effektive Quellhöhen für einen 175 m hohen Kühlturm in Abhängigkeit von den meteorologischen Bedingungen.

Meteorologisches Szenario	u2z02	u2lab	u1z02	u3z02	u5z02	u2z01	u2z05	u3z05
Windgeschwindigkeit in m/s	2	2	1	3	5	2	2	3
Rauigkeitslänge in m	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,5	0,5
Temperatur in °C	10	10	10	10	10	10	10	10
Obukhov-Länge in m	1160	-20	1160	1160	1160	842	1893	1893
Überhöhung in m	626	626	626	492	412	626	626	626
Horizontale Verschiebung in m	1837	679	367	2968	5619	1487	2801	3801
Effektive Quellhöhe in m	800	800	800	666	587	800	800	800
Mischungsschichthöhe in m	438	1100	276	537	640	344	640	850

Tabelle 7: Massenströme zur Initialisierung der 3D-Simulationen.

Massenstrom	Steinkohle (SK)	Steinkohle mit NH ₃ (NH3)	Braunkohle (BK)
SO ₂ in mol/s	1,04	1,04	3,16
NO in mol/s	3,22	3,22	4,86
NO ₂ in mol/s	0,36	0,36	0,35
CO ₂ in mol/s	3207,07	3207,07	4003,0
CO in mol/s	0,23	0,23	0,29
HCl in mol/s	0,015	0,015	0,023
HF in mol/s	0,015	0,015	5,31·10 ⁻³
Hg in mol/s	2,5·10 ⁻⁶	2,5·10 ⁻⁶	4,75·10 ⁻⁵
NH ₃ in mol/s	0,0	0,02	0,0
PM _{2,5} in g/s	0,79	0,79	1,10
PM _{2,5-10} in g/s	0,43	0,43	0,60
PM _{>10} in g/s	0,21	0,21	0,30

3.4.1.2 Modellsetup und Datenanalyse

Für die Untersuchungen wurden „idealisierte“ 3D-Simulationen zur Modellierung des Kühlturmschwadens in Hauptwindrichtung mit dem Modellsystem COSMO-MUSCAT durchgeführt. Dabei wurde ein Modellgebiet von 44,5 km mal 3 km (400 mal 27 Gitterzellen) mit einer Auflösung von 110 m genutzt. Die Domainhöhe beträgt 3 km und ist in 65 Schichten unterteilt. Der Wind wurde auf eine Richtung von 270° eingestellt, um eine Einströmung parallel zur geografischen Breite zu gewährleisten. Die Initialisierung erfolgte mit meteorologischen Profilen gemäß VDI 3783 Blatt 8, damit die Grenzschichtparametrisierung gewissen Stabilitätsklassen entspricht. Des Weiteren wurden periodische Randbedingungen gewählt, um diese Stabilitäten über längere Zeiträume sicherstellen zu können.

Zur Erstellung dieser idealisierten Läufe ist die „ARTIFCTL“-Option des COSMO-Modells verwendet worden (vgl. Abschnitt 3.3.2). Dabei werden die sphärische Geometrie des Gitters und die Corioliskraft auf dem Modellgebiet vernachlässigt. Zudem ist für die Untersuchungen eine 3D-Schließung verwendet worden, die eine Parametrisierung von subgrid-skaligen turbulenten Prozessen ermöglicht, um die hochaufgelösten LES-ähnlichen Modellsimulationen durchzuführen. Zur Überprüfung der atmosphärischen Stabilität wurde die Obukhov-Länge in MUSCAT implementiert und protokolliert. Die Obukhov-Länge (L) wird wie folgt in MUSCAT berechnet:

$$L = -\frac{\rho c_p \theta u_*^3}{\kappa g H} \quad (1)$$

dabei ist ρ die Luftdichte, c_p die Wärmekapazität der Luft (14,24 kJ/kg K), θ die Temperatur, u_*^3 die Schubspannungsgeschwindigkeit, κ die von Karman-Konstante (0,4), g die Schwerebeschleunigung (9,81 m²/s) und H der fühlbare Wärmestrom. Die Obukhov-Länge dient neben der potenziellen Temperatur und deren Gradienten als Indikator für die vorherrschende atmosphärische Schichtung.

Für die durchgeführten Untersuchungen wurden die effektiven Quellhöhen aus dem Schornsteinüberhöhungsmodell PLURIS [Janicke, 2019] verwendet, um die Eintragshöhe der Kühlturmmissionen zu bestimmen. Die ermittelten Höhen wurden mit dem Kühlturmmodell von Schatzmann und Policastro (1984) verglichen, das bereits in MUSCAT verfügbar war. Neben diesen beiden Ansätzen wird für den Vergleich auch eine in MUSCAT implementierte Überhöhungsformel nach Stümke (1963)

$$\Delta h = 1,5 \frac{d_s v_s}{u} + 65 \frac{d_s^{1,5}}{u} \left(\frac{T_s - T}{T_s} \right)^{0,25} \quad (2)$$

genutzt. Dabei bezeichnet Δh die Schornsteinüberhöhung, u die Windgeschwindigkeit, T die Umgebungstemperatur, v_s die vertikale Geschwindigkeit der Emission, d_s den Durchmesser der Quelle und T_s die Temperatur der Quelle. Bei beiden bereits implementierten Ansätzen werden die Überhöhungen jeweils in Abhängigkeit von den modellierten aktuellen meteorologischen Bedingungen (Wind, Feuchte, Temperatur, Stabilität) für jeden Zeitschritt neu berechnet. Das führt zu zeitlichen Änderungen der Eintragshöhen in Abhängigkeit von der atmosphärischen Dynamik.

Das Modellsetup wurde für unterschiedliche Modellkonfigurationen und Beispiele getestet. Dabei wurden neben verschiedenen Szenarien auch mehrere Modelleinstellungen für die meteorologischen und dynamischen Parametrisierungen in COSMO verglichen. Die Modellsimulationen wurden jeweils für 30 Stunden durchgeführt und um Mitternacht gestartet. Die Auswertung erfolgte für einen vollen Tag beginnend um 6:00 Uhr. Die Einstrahlung folgte dem Tagesgang und wurde sowohl in COSMO für den dynamischen Antrieb als auch in MUSCAT für die Photolyse verwendet. Für die hier im Bericht dargestellten Simulationen war das der 21. März. Wie bei LES-Simulationen üblich, zeigte sich in den Ergebnissen erwartungsgemäß eine große zeitliche und räumliche Variabilität sowohl in den berechneten meteorologischen als auch in den Konzentrationsfeldern. Deshalb wurde zunächst untersucht, ob die Modellergebnisse die jeweils angestrebte Grenzschicht und den Tagesgang auch richtig abbilden. Hierzu wurden die meteorologischen Felder analysiert, insbesondere die potentielle Temperatur, der Wind, die Feuchte und die Austauschkoeffizienten, und das Modellsetup angepasst. Mit dem adjustierten Setup konnten alle in Tabelle 6 aufgelisteten Grenzschichten mit den entsprechenden Tagesgängen reproduziert werden. Dabei kam es in allen betrachteten Fällen zu keiner Wolkenbildung.

Aufgrund der hohen Fluktuationen in den Konzentrationsfeldern ist ein direkter Vergleich schwer möglich. Deshalb werden nachfolgend zeitlich gemittelte Felder dargestellt und verglichen. Bei den durchgeführten Tests erwies sich hierfür ein Zeitintervall von 3 h als gut geeignet. Das berücksichtigt einerseits die zeitliche Variabilität, trägt aber auch der Tagesdynamik Rechnung. Nachfolgend werden dafür drei verschiedene Zeitperioden betrachtet: 12–15 h, 16–19 h, 21–24 h. Sie bilden die unterschiedliche Dynamik zu den verschiedenen Tageszeiten ab (vgl. z. B. Abbildung 32 bis Abbildung 34). Bei Mittelung über die gesamte Periode würde hier die Ansammlung der maximalen Bodenkonzentrationen in unterschiedlichen horizontalen Entfernungen in Abhängigkeit von der Tageszeit herausgemittelt.

Nachfolgend werden die unterschiedlichen modellierten Szenarien in folgender Weise bezeichnet: *EMISSION_METEOROLOGIE_ZEIT*. Dabei steht *EMISSION* für die in Tabelle 7 definierten Massenströme für unterschiedliche Brennstoffe, *METEOROLOGIE* für die verschiedenen in Tabelle 6 definierten meteorologischen Bedingungen und *ZEIT* für die Startzeit des jeweiligen 3-stündigen Mittelungsintervalls. Beispielsweise bezeichnet „BK_u3z02_12h“ das indifferent-stabile meteorologische Szenario u3z02 mit einer mittleren Windgeschwindigkeit von 3 m/s und einer Rauigkeit von $z_0 = 0,2$ m, mit Braunkohle-Emissionen und einer zeitlichen Mittelung zwischen 12–15 h.

3.4.1.3 Ausbreitung der Kühlturmflamme für SO₂ als passivem Tracer

Um in einem ersten Schritt die Ausbreitung der Kühlturmflamme und die Belastung in Bodennähe im Nahbereich für verschiedene meteorologische Situationen und Eintragungshöhen zu untersuchen, sind eine Vielzahl von COSMO-MUSCAT-Simulationen mit den in Tabelle 6 definierten meteorologischen Bedingungen mit einem passiven Tracer durchgeführt und verglichen worden. Dabei stellte sich heraus, dass für die Szenarien u2z02 und u3z02 die Bodenkonzentrationen im Modellgebiet am größten waren. Deshalb werden die Ergebnisse dieser Fälle im vorliegenden Bericht detaillierter beschrieben. Daneben wird in Abschnitt 3.4.1.5 zusätzlich das labile Szenario u2lab betrachtet, um die Effekte beim "Looping" abzuschätzen.

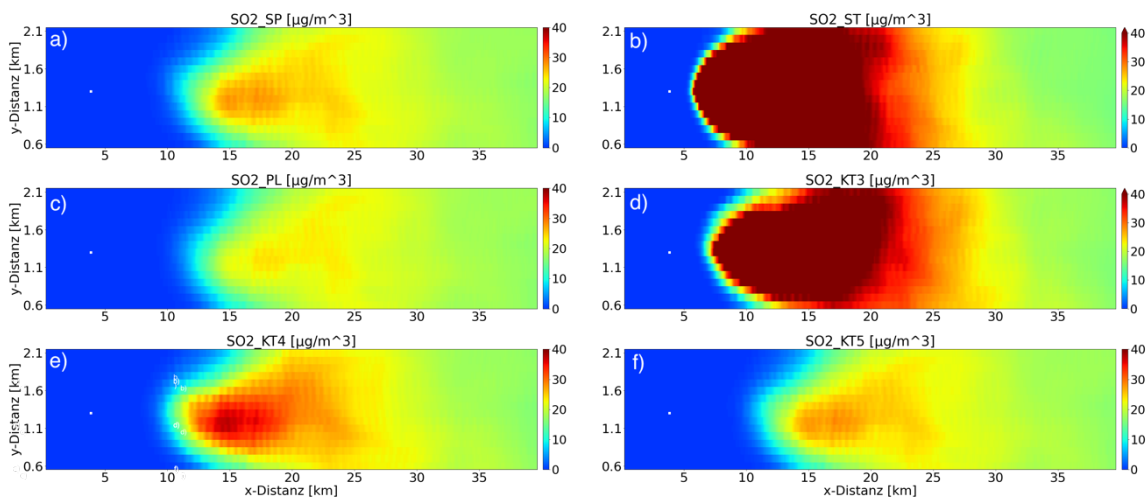
Exemplarisch sind in den Abbildung 30 bis Abbildung 33 mittlere Bodenkonzentrationen für die u2z02- und u3z02-Szenarien mit mittleren Windgeschwindigkeiten von 2 bzw. 3 m/s für unterschiedliche Zeitscheiben und Eintragungshöhen dargestellt. Als passiver Tracer wurde dabei SO₂ verwendet, das jeweils mit der Quellstärke entsprechend des Braunkohle-Emissionsszenarios emittiert wurde und chemisch nicht reagiert. Die Abbildungen zeigen sehr deutlich die Abhängigkeit der Ausbreitung vom Grenzschichtregime und der Tagesdynamik. Für die unterschiedlichen Eintrittshöhen der Kühlturmmissionen zeigen sich deutliche Unterschiede für die horizontale Ausbreitung der Kühlturmflamme in der Atmosphäre. Je höher die effektive Quellhöhe aus PLURIS desto geringer ist die Konzentration der Tagesmittelwerte von SO₂ in der Bodenschicht und desto weiter entfernt vom Kühlturm erfolgt der Eintrag von SO₂ in diese Schicht.

Die Test- und Vergleichsrechnungen der gekoppelten Modelle PLURIS und COSMO-MUSCAT haben gezeigt, dass die mit PLURIS berechneten Überhöhungen mit einer ausreichend großen zeitlichen Auflösung zur Eingabe in COSMO-MUSCAT zur Verfügung gestellt werden müssen. Die zeitliche Mittelung und die Berechnung der Überhöhung mit PLURIS für die nachfolgend dargestellten Ergebnisse erfolgte jeweils für Perioden von 3 Stunden. Das führt im Tagesverlauf unter veränderten meteorologischen Bedingungen zu Abweichungen der mit COSMO-MUSCAT berechneten Überhöhungen mit dem S/P-Modell (Schatzmann and Policastro, 1984), die online in Abhängigkeit von den meteorologischen Bedingungen erfolgte. Die im Wesentlichen durch die unterschiedliche Strahlung verursachte Änderung der meteorologischen Bedingungen im Tagesverlauf wird aber bei den COSMO-MUSCAT-Simulationen auch für PLURIS im Mittel berücksichtigt. Der Vergleich von Mittelwerten für die SO₂-Tracern unter Verwendung von der durch

PLURIS und das S/P-Modell berechneten Überhöhung zeigte relativ gute Übereinstimmungen für den frühen Nachmittag und bei kleineren Windgeschwindigkeiten (vgl. Abbildung 30). Dagegen sind die Abweichungen bei höheren Windgeschwindigkeiten und der sich gegen Abend ändernden Mischungsschicht in Abhängigkeit von der Dynamik zeitweilig erheblich (vgl. z. B. Abbildung 31). In beiden Modellen ist die Endüberhöhung zwar auf eine maximale Höhe der Fahnenachse von 800 m über Grund beschränkt. Aber während sich die Eintragshöhen für das online gekoppelte S&P-Modell dynamisch an die jeweilige Grenzschicht anpassen, wird die PLURIS-Höhe für den Simulationszeitraum nur einmalig berechnet und kann somit nicht immer der Grenzschichtentwicklung folgen. Deshalb wäre eine zeitlich angepasste Änderung der PLURIS-Eintragshöhen oder eine online-Einbindung notwendig, um dem Rechnung zu tragen. In Anbetracht der Zielstellung des Projektes, den Einfluss der mehrphasenchemischen Prozesse auf die Bildung partikulärer Masse abzuschätzen, wurde aber an dem relativ langen Mittelungszeitraum von 3 Stunden festgehalten. Der Stümke-Ansatz wurde für Emissionen entwickelt, bei denen das Abgas mit einer relativ hohen Eigengeschwindigkeit emittiert wird. Die relative Feuchte des Abgases wird dabei nicht berücksichtigt. Da die Kühlturmdurchmesser relativ groß sind, ist die Austrittsgeschwindigkeit des Kühlturmschwadens vergleichsweise klein. Hier spielt der Auftrieb durch die thermodynamischen Prozesse eine wesentlich größere Rolle. Deshalb wird die Überhöhung beim Stümke-Ansatz in allen Szenarien stark unterschätzt. Das entsprechende Eintragsmodell ist für die im Projekt betrachteten Kühltürme ungeeignet.

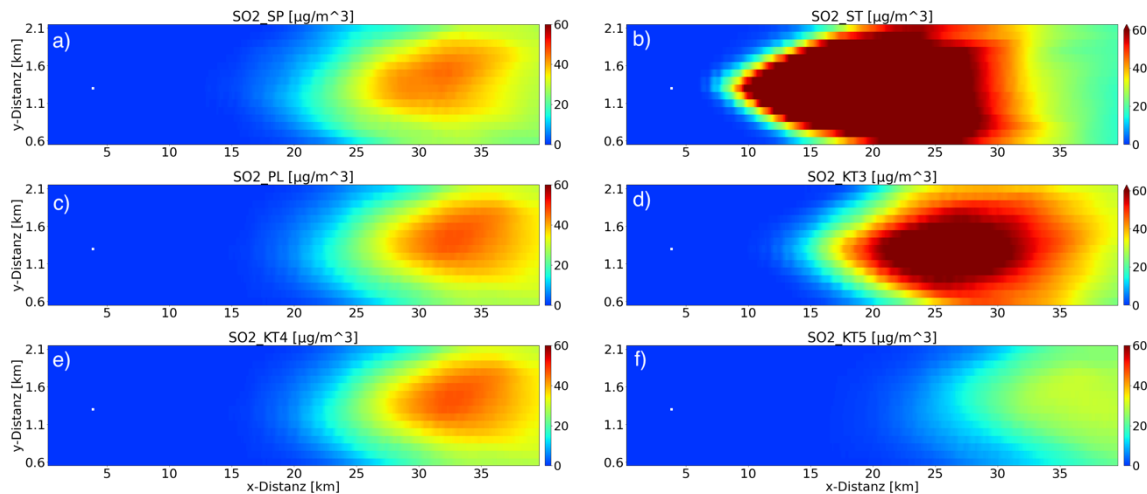
Erwartungsgemäß hängt die Lage und Höhe der Bodenkonzentrationen sowohl von der Eintragshöhe als auch von der Windgeschwindigkeit ab. Je höher die Einträge erfolgen und je größer die Windgeschwindigkeit ist, umso weiter entfernt findet man die Zone der maximalen Bodenkonzentrationen (vgl. Abbildung 30 und Abbildung 31).

Abbildung 30: Mittlere SO₂-Bodenkonzentrationen (µg/m³) der Kühlturm-fahne für das Szenario BK_u2z02_12h für unterschiedliche Eintragshöhen: a) Schatzmann & Policastro (1993), b) Stümke (1963), c) PLURIS, d) KT3 (450 m), e) KT4 (550 m), f) KT5 (650 m).



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 31: Mittlere SO₂-Bodenkonzentrationen (µg/m³) der Kühlturmfabne für das Szenario BK_u3z02_16h für unterschiedliche Eintragshöhen: a) Schatzmann & Policastro (1993), b) Stümke (1963), c) PLURIS, d) KT3 (450 m), e) KT4 (550 m), f) KT5 (650 m).

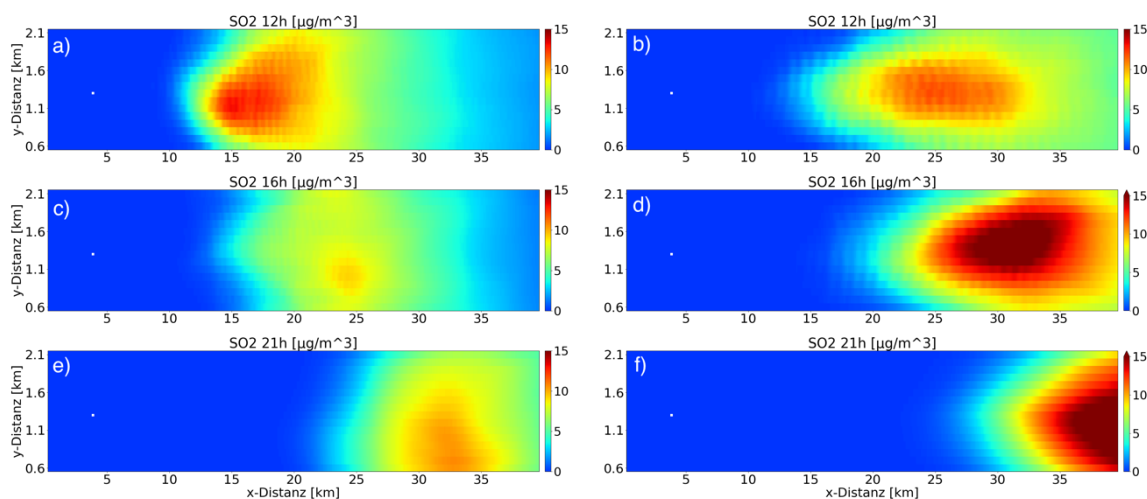


Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Das sieht man auch besonders deutlich beim Vergleich der Abbildung 32 mit Abbildung 33, in der eine Quellhöhe von 452 m verwendet wurde. Zu beachten ist hier zusätzlich die Änderung der Skala wegen der unterschiedlichen Größenordnung der dargestellten Konzentrationsfelder. Im Hinblick auf die PM-Bildung erhöht sich mit wachsender Entfernung auch die entsprechende Reaktionszeit in der Kühlturmfabne. Die mit PLURIS berechneten Überhöhungen und die entsprechenden horizontalen Verschiebungen in x-Richtung sind für unterschiedliche meteorologische Bedingungen in Tabelle 6 angegeben.

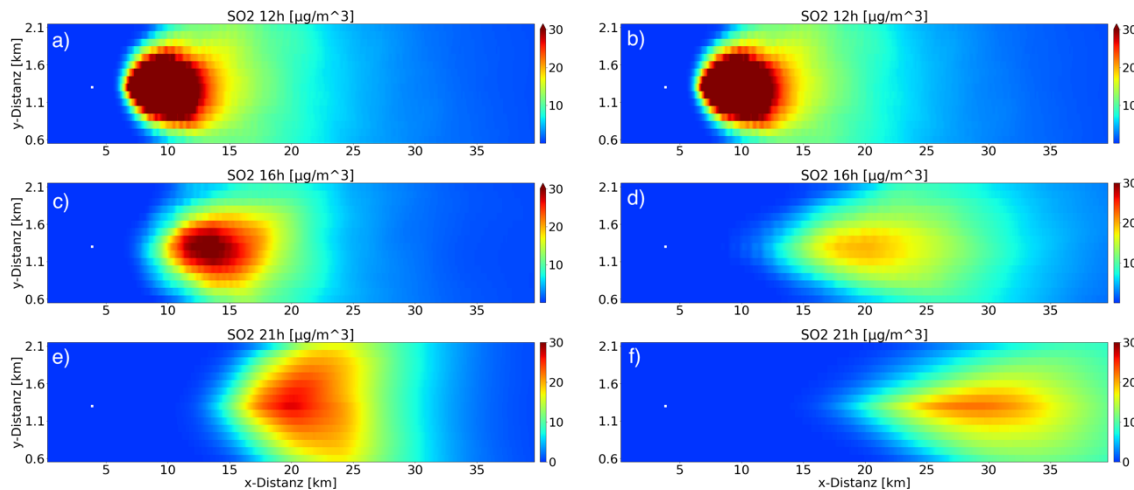
Tabelle 6 enthält ebenfalls Informationen zu den gemittelten Monin-Obukhov-Längen und Abschätzungen für die Mischungsschichthöhen. Für den in dieser Studie betrachteten Beispiel-Kühlturm mit einer Bauhöhe von 175 m ergibt sich für das indifferent-stabile meteorologische Szenario u3z02 mit einer mittleren Windgeschwindigkeit von 3 m/s eine effektive Quellhöhe von 666 m und für das Szenario u2z02 mit 2 m/s wird eine effektive Quellhöhe von 800 m erreicht.

Abbildung 32: Mittlere SO₂-Bodenkonzentrationen (µg/m³) der Kühlturmfabne für PLURIS und die Szenarien BK_u2z02 (links) sowie BK_u3z02 (rechts) um 12:00, 16:00 und 21:00.



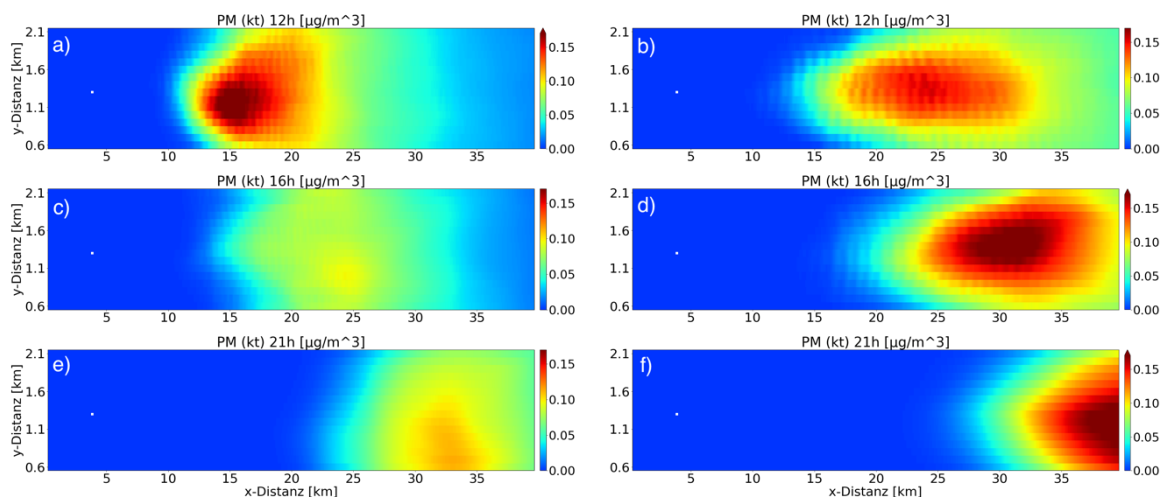
Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

**Abbildung 33: Mittlere SO₂-Bodenkonzentrationen (µg/m³) der Kühlturmfabne für eine Eintrags-
höhe von 452m und die Szenarien BK_u2z02 (links) sowie BK_u3z02 (rechts) um
12:00, 16:00 und 21:00.**



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

**Abbildung 34: Mittlere PM_{KT}-Bodenkonzentrationen der Kühlturmfabne für PLURIS und die Szena-
rien BK_u2z02 (links) sowie BK_u3z02 (rechts) um 12:00, 16:00 und 21:00.**



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

3.4.1.4 Ergebnisse für die Kühlturmfabne bei leicht stabiler Schichtung und Braunkohle-Emissionen

Nachfolgend wird die Ausbreitung der Kühlturmfabne im Zusammenspiel mit der Einmischung und den chemischen Umwandlungen exemplarisch für den Fall der Braunkohle-Emissionen diskutiert. Die Untersuchungen sind zunächst für Braunkohle durchgeführt worden, da hierfür die größten Belastungen erwartet werden. Im Unterabschnitt 3.4.1.6 werden dann drei verschiedene Emissionsszenarien miteinander verglichen. Für den Vergleich, der hier ausgewählten Szenarien, werden jeweils in einer Abbildung die über 3h-gemittelten Bodenkonzentrationen und in einer weiteren Abbildung die x-z-Vertikalschnitte entlang der Ausbreitungsrichtung des Kühlturmes geplottet. Da die Konzentrationen bei Eintritt in die Atmosphäre sehr groß sind und dann stark verdünnt werden, wird in den Vertikalschnitten eine logarithmische Skalierung verwendet. Es werden die vom Kühlturm verursachte zusätzlichen partikuläre Masse PM_{KT}

sowie die NO_x -, SO_2 und Ozon-Konzentrationen gezeigt. In der Bodenschicht werden außerdem die Konzentrationen des gebildeten Ammoniumsulfates und der partikulären Masse der großen Partikel $\text{PM}_{>10\mu\text{m}}$ dargestellt.

Neben den direkt im Modell berechneten Gasphasenkonzentrationen wird für die Diskussion auch die Konzentration der durch den Kühlturm verursachten zusätzlichen partikulären Masse PM_{KT} abgeschätzt. Neben den primär emittierten partikulären Massen (vgl. Tabelle 7) werden dabei auch die sekundär gebildeten Partikelmassen berücksichtigt. In der Kühlturmfahne ist das vor allem Sulfat, das als Bestandteil von Ammoniumsulfat (AmmSulf), aber auch über einen von der Feuchte abhängigen zusätzlichen Bildungsweg direkt aus SO_2 gebildet wird. Das insbesondere über die Umgebungsluft sekundär gebildete Ammoniumnitrat (AmmNitr) und sekundäres organisches Aerosol (SOA) wird ebenfalls berücksichtigt, spielt dabei aber nur eine geringe Rolle. Dargestellt werden die Konzentrationen der durch den Kühlturm verursachten partikulären Masse PM_{KT} sowie die NO_x -, SO_2 - und Ozon-Konzentrationen. Für die Bodenschicht werden außerdem die Konzentrationen des gebildeten Ammoniumsulfates und der partikulären Masse der großen Partikel $\text{PM}_{>10\mu\text{m}}$ dargestellt. Auf Grund der höheren Fallgeschwindigkeit der größeren Partikel liegt die Maximalkonzentration in der Bodenschicht näher am Kühlturm (vgl. auch Abbildung 37 und Abbildung 39).

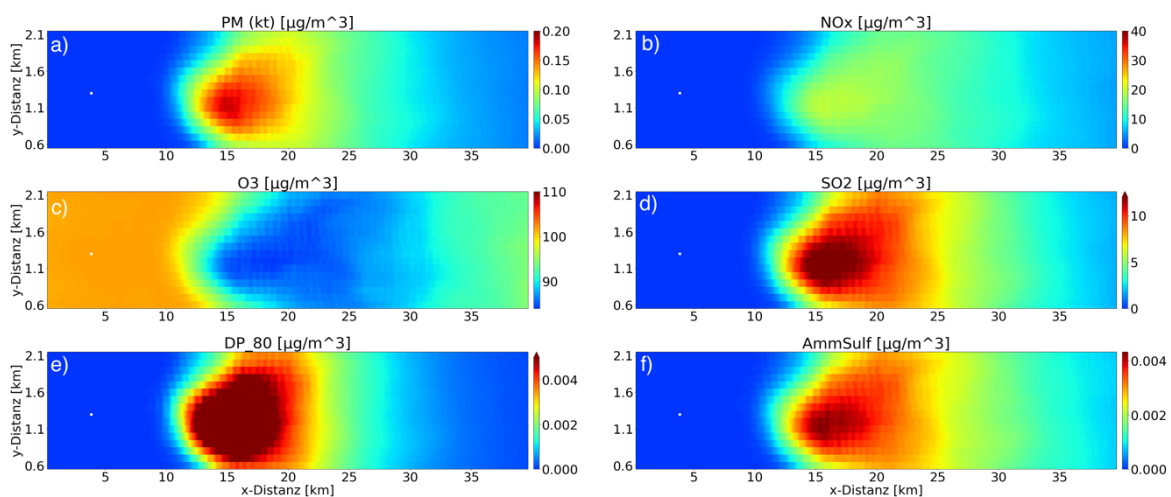
Für die Diskussion der verschiedenen Ausbreitungsszenarien in Abhängigkeit von der meteorologischen Situation werden in diesem Abschnitt die Braunkohle-Emissionen verwendet, bei denen dreimal soviel SO_2 emittiert wird wie bei Steinkohle (vgl. Tabelle 7). Außerdem wurden die Szenarien u2z02 und u3z02 ausgewählt, bei denen die höchsten SO_2 -Konzentrationen am Boden auftraten (vgl. Abbildung 31). Da Sulfat aus SO_2 gebildet wird, kann hier erwartet werden, dass die Sulfatbildung dort am größten ist. Um diese Abhängigkeit deutlich zu machen, sind in Abbildung 34 nochmal die abgeschätzten, durch den Kühlturm gebildeten partikulären Massen für u2z02 und u3z02 für 3 verschiedene Zeitscheiben dargestellt. Der Vergleich mit Abbildung 32 zeigt aber, dass die räumlichen Verteilungen der Bodenkonzentrationen nicht gleich sind. Das wird besonders beim u3z02-Szenario deutlich, bei dem die Maximalkonzentrationen weiter vom Kühlturm entfernt liegen und somit längere Reaktionszeiten auftreten.

Die Sulfatbildung hängt von der Verfügbarkeit von Oxidantien (wie O_3 , H_2O_2) ab, die nicht emittiert werden und deshalb nicht in der Kühlturmfahne enthalten sind. Sie müssen von außen eingemischt werden. Deshalb spielt die genaue Beschreibung der Einmischung in den Kühlturmschwaden und die Verdünnung des Schwadens so eine zentrale Rolle. Durch die Kühlturmmissionen kommt es zu einem signifikanten Abbau des Ozons innerhalb der Kühlturmfahne (vgl. z. B. Abbildung 35 und Abbildung 39). Aufgrund der Reduktion von O_3 innerhalb der Kühlturmfahne spielt die Einmischung der Umgebungsluft eine wichtige Rolle, um Oxidationsmittel zur Sulfatbildung in der Kühlturmfahne heranzutransportieren. Daher bilden sich die Sulfataerosole in den COSMO-MUSCAT Simulationen nicht unmittelbar hinter dem Kühlturm, sondern erst nach dem Einmischen von Oxidationsmitteln aus der Umgebungsluft (vgl. Abbildung 35 bis Abbildung 40). Die Sulfat-Bildung vollzieht sich dabei über den gesamten Transportweg also vor allem in höheren Schichten und ist eng an die SO_2 -Konzentration gekoppelt. Wegen dieser engen Kopplung müssen die Maxima am Boden auch miteinander korrelieren. Das Defizit an Oxidantien, die eingemischt werden müssen, wirkt vor allem im ersten Teil des Kühlturmschwadens nach dem Austritt. Das sieht man auch gut in den Ergebnissen der SPACCIM-Simulationen in Abschnitt 3.4.3. In Sensitivitätsstudien wurde herausgefunden, dass die NH_3 -Konzentration im Reingas eine entscheidende Rolle bei der Bildung von Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat in der Kühlturmfahne spielt. Deshalb ist die Kenntnis der Konzentration des NH_3 -Schlupfes notwendig, um den Einfluss dieser Komponente auf die Sulfat- und Nitratpartikelbildung in den

Sensitivitätsstudien besser abschätzen zu können. Aus diesem Grund werden im Abschnitt 3.4.1.6 weitere Steinkohle-Szenarien mit erhöhten Ammoniak-Emissionen (SK-NH3 oder kurz NH3) untersucht, vgl. auch Tabelle 7.

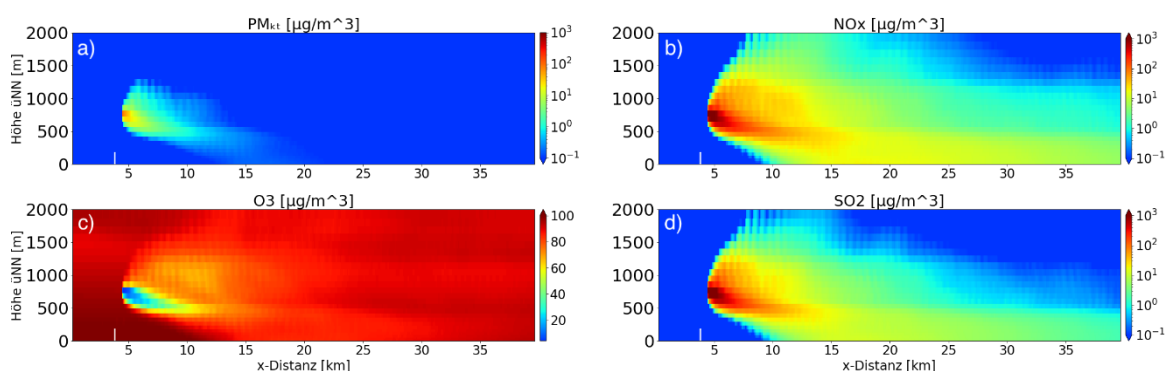
Beim Szenario BK_u3z02_16h ist O₃ am Boden mit ca. 60 µg/m³ besonders niedrig (vgl. Abbildung 39 und Abbildung 40). Hier wurde besonders viel Sulfat gebildet. Das erkennt man aus dem Vergleich mit den anderen beiden gezeigten Szenarien. Bei BK_u2z02_12h und BK_u3z02_16h ist die O₃-Konzentration wesentlich höher. Wie man aber an den Vertikalschnitten erkennt (vgl. Abbildung 36 und Abbildung 38) wird hier nicht soviel SO₂ und NO nach unten gemischt, was zu einem verminderten O₃-Verbrauch am Boden führt. Dabei ist die Reaktion „NO + O₃ → NO₂ + O₂“ die Hauptsenke für den beobachteten O₃-Abbau.

Abbildung 35: Mittlere Bodenkonzentrationen (µg/m³) für das Szenario BK_u2z02_12h: a) PM_{KT}, b) NO_x, c) Ozon, d) SO₂, e) PM_{>10}, f) AmmSulf.



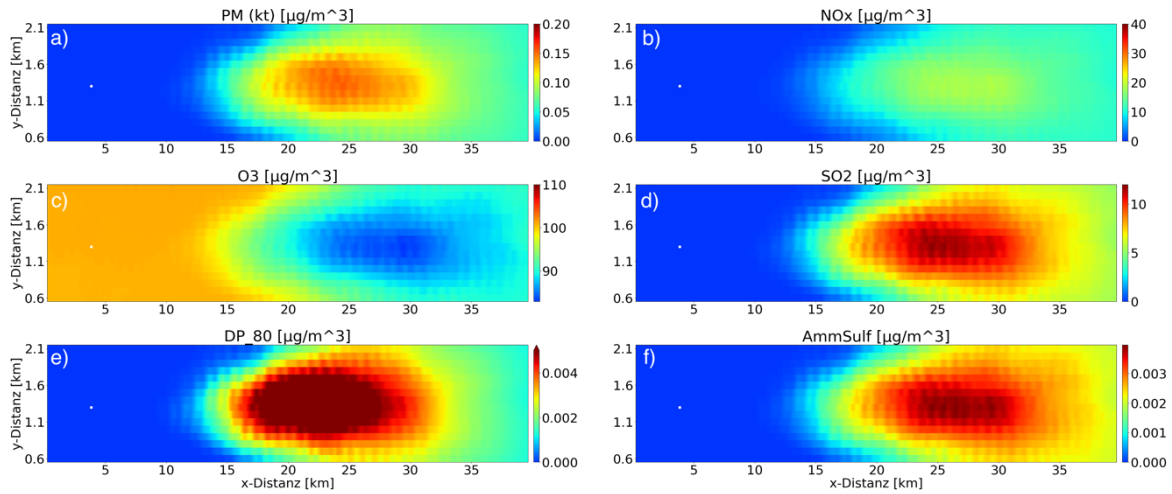
Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 36: Mittlere Konzentrationen (µg/m³) in der Kühlturmfahne für das Szenario BK_u2z02_12h (Vertikalschnitt): a) PM_{KT}, b) NO_x, c) Ozon, d) SO₂.



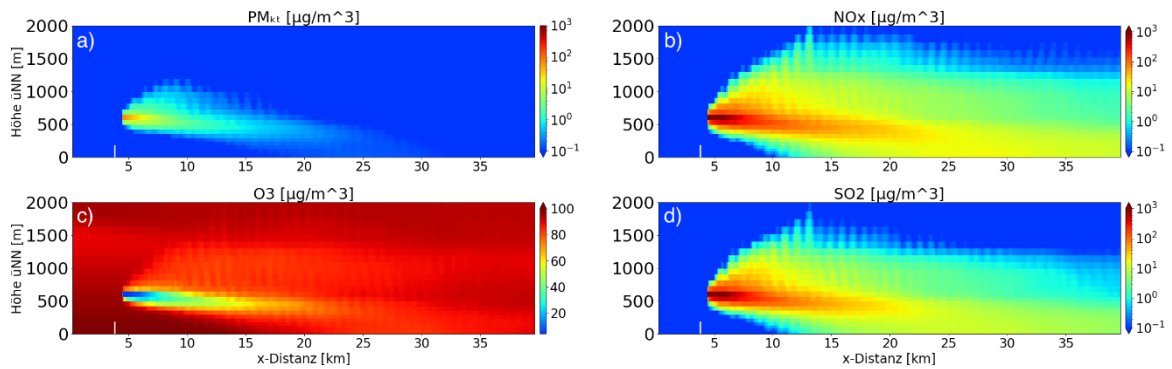
Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 37: Mittlere Bodenkonzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) für das Szenario BK_u3ms_z02_12h: a) PM_{KT} , b) NO_x , c) Ozon, d) SO_2 , e) $\text{PM}_{>10}$, f) AmmSulf.



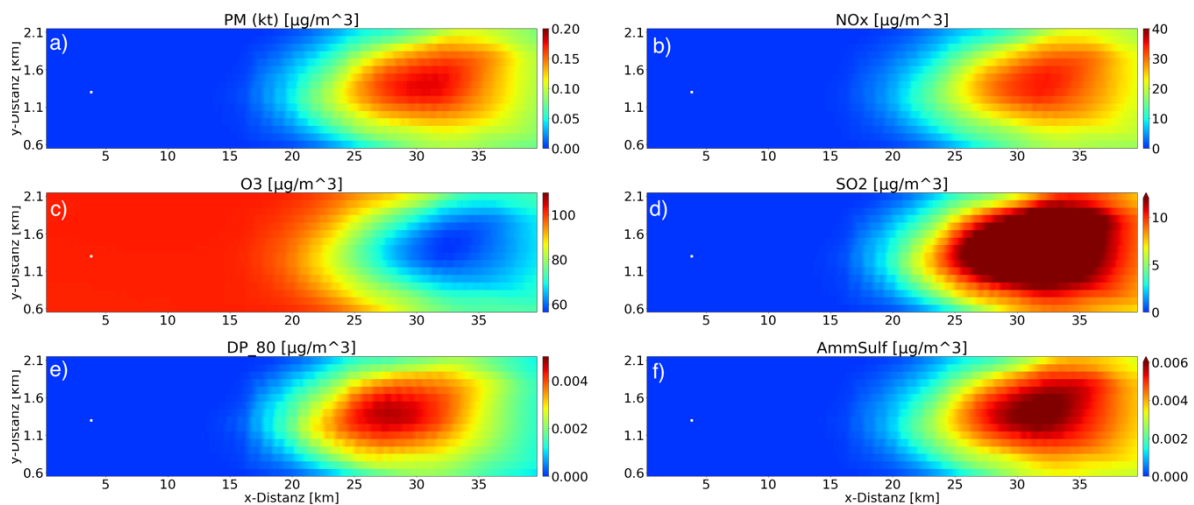
Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 38: Mittlere Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in der Kühlturmfanne für das Szenario BK_u3ms_z02_12h (Vertikalschnitt): a) PM_{KT} , b) NO_x , c) Ozon, d) SO_2 .



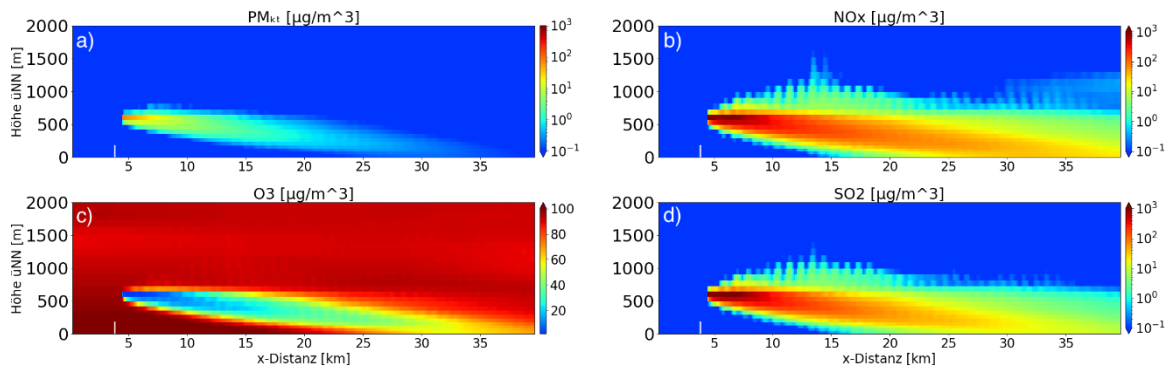
Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 39: Mittlere Bodenkonzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) für das Szenario BK_u3ms_z02_16h: a) PM_{KT} , b) NO_x , c) Ozon, d) SO_2 , e) $\text{PM}_{>10}$, f) AmmSulf.



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 40: Mittlere Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in der Kühlturmfahne für das Szenario BK_u3ms_z02_16h (Vertikalschnitt): a) PM_{KT} , b) NO_x , c) Ozon, d) SO_2 .

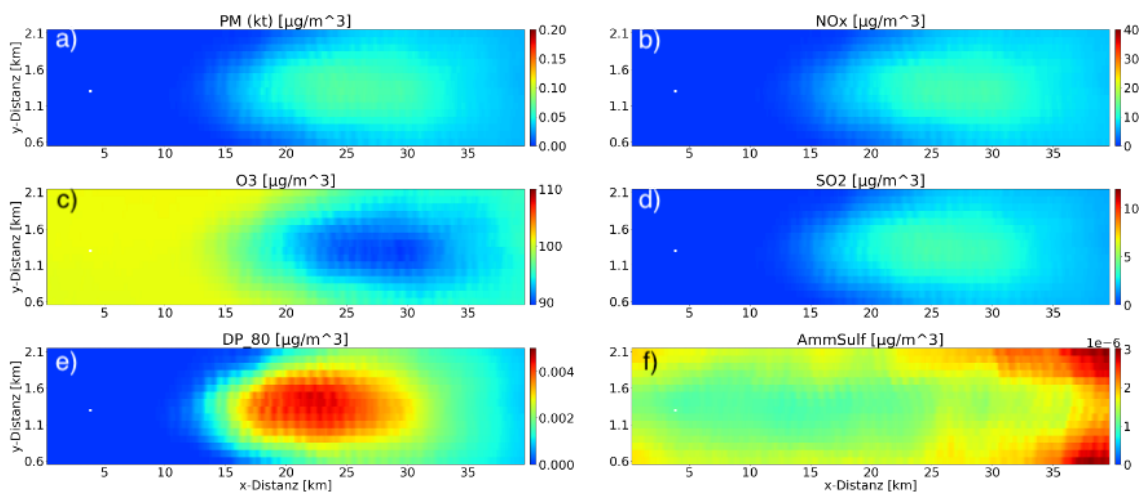


Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

3.4.1.5 Ergebnisse für labile Schichtung

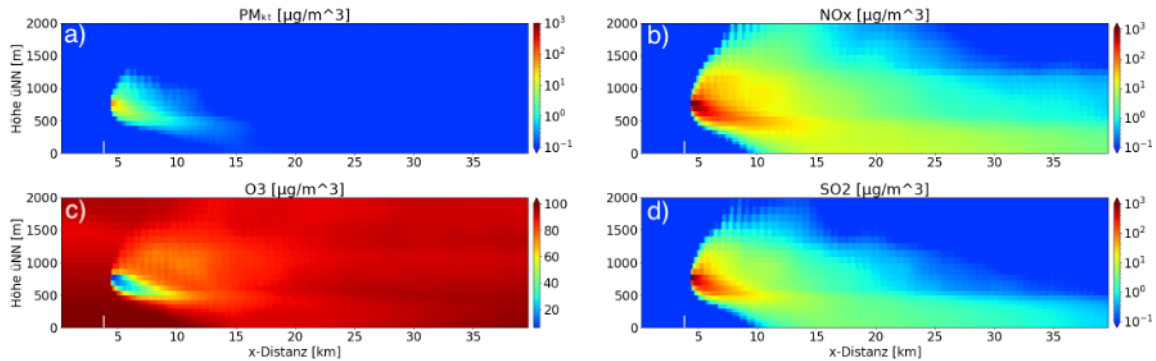
Das Szenario u2lab beschreibt für eine leicht bis mittelstarke labile Schichtung ein anderes Ausbreitungsregime (Looping, vgl. Abschnitt 3.4.1.1). Auch diese Grenzschicht wurde von COSMO-MUSCAT reproduziert. Dabei breiten sich die Luftschadstoffe schleifenförmig aus. Dadurch kann zwar die Abluftfahne bereits nach kurzer Zeit den Boden berühren, was kurzzeitig in relativ geringer Nähe vom Kühlturm zu einer großen Schadstoffbelastung führen kann. Sie lässt dann jedoch schnell nach und ist bei mittelgroßen Entfernungen recht gering. Wie die Simulationen zeigen, treten die größeren Konzentrationen auch nur kurzzeitig auf und sind im 3h-Mittel nur noch schwach zu sehen (vgl. Abbildung 41 bis Abbildung 44). Insgesamt zeigen die Simulationen, dass für dieses Szenario nicht mit hohen PM_{KT} -Konzentrationen zu rechnen ist. Deshalb werden die Ergebnisse dieser Szenarien hier nicht weiter dargestellt.

Abbildung 41: Mittlere Bodenkonzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) für das Szenario BK_u2lab_12h mit labiler Schichtung: a) PM_{KT} , b) NO_x , c) Ozon, d) SO_2 , e) $\text{PM}_{>10}$, f) AmmSulf.



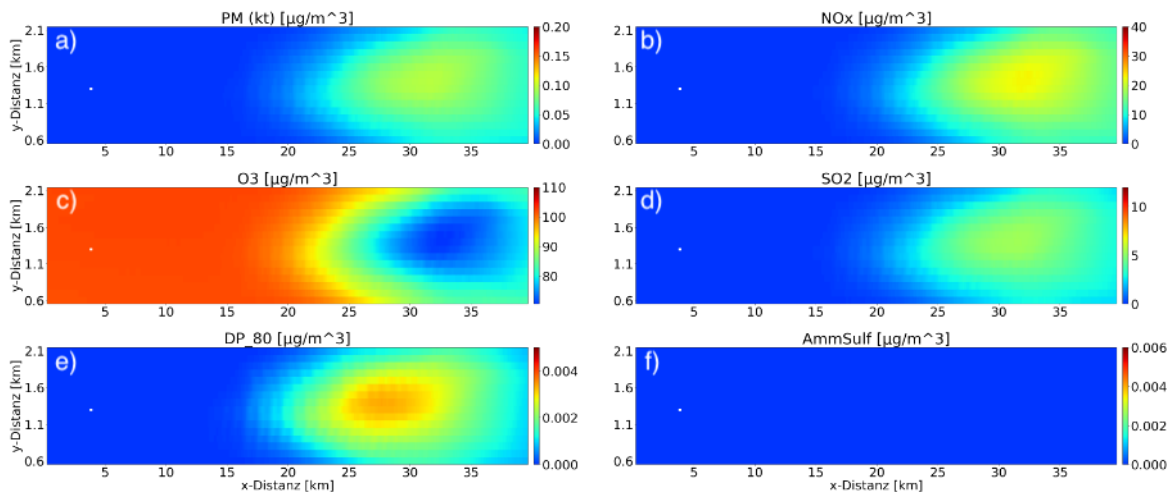
Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 42: Mittlere Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in der Kühlturmfahne für das Szenario BK_u2lab_12h mit labiler Schichtung (Vertikalschnitt): a) PM_{KT} , b) NO_x , c) Ozon, d) SO_2 .



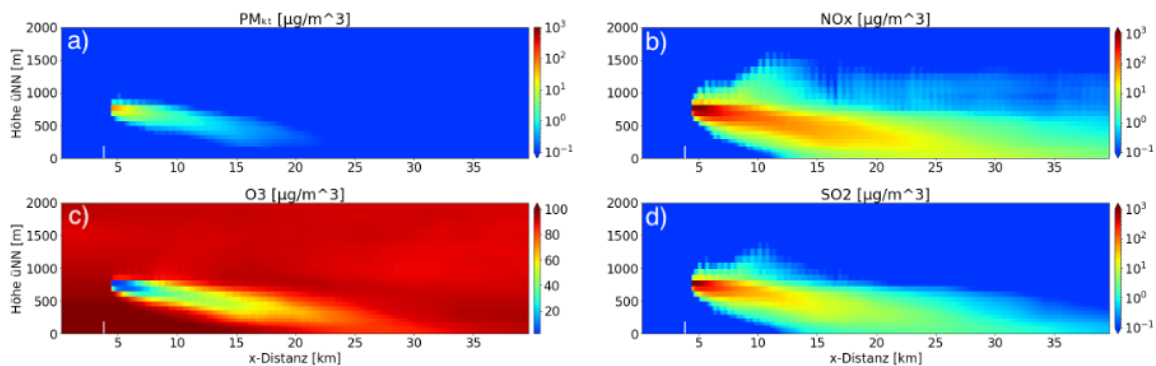
Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 43: Mittlere Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in der Kühlturmfahne für das Szenario BK_u2lab_16h mit labiler Schichtung (Vertikalschnitt): a) PM_{KT} , b) NO_x , c) Ozon, d) SO_2 , e) $\text{PM}_{>10}$, f) AmmSulf.



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 44: Mittlere Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in der Kühlturmfahne für das Szenario BK_u2lab_16h mit labiler Schichtung (Vertikalschnitt): a) PM_{KT} , b) NO_x , c) Ozon, d) SO_2 .



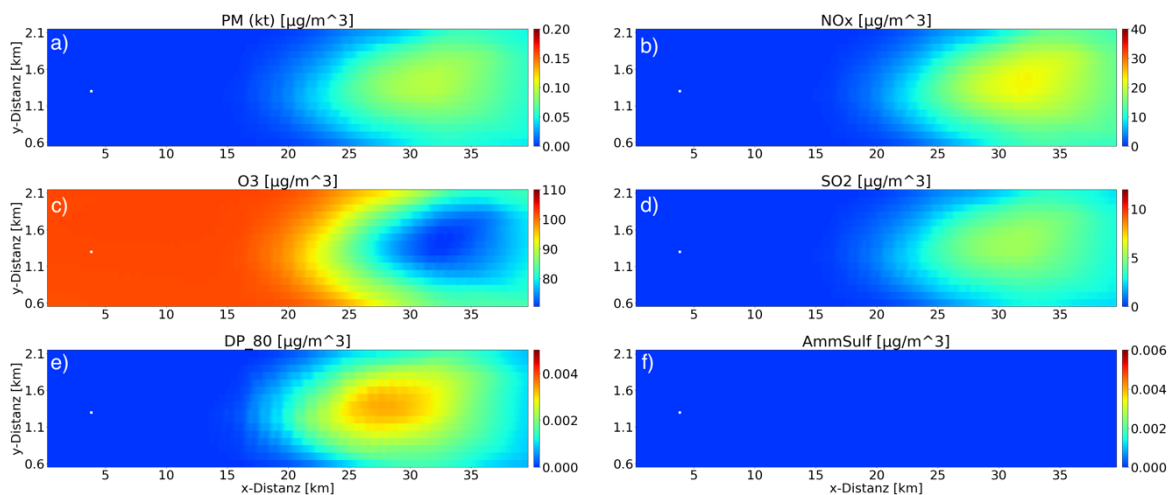
Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

3.4.1.6 Vergleich unterschiedlicher Emissions-Quellen bei leicht stabiler Schichtung

In diesem Unterabschnitt sollen die Kühlturm-fahren für drei unterschiedliche Emissionsszenarien (vgl. Tabelle 7) miteinander verglichen werden. Für Steinkohle gibt es Kraftwerke, die unter Einleitung von Ammoniak gefahren werden. Ammoniak wird dabei im Reingas von Steinkohlekraftwerken in geringen Mengen gefunden (sogenannter NH₃-Schlupf), die mit einer SCR- oder einer SNCR-Einrichtung die Emissionen von Stickoxiden reduzieren. Da nicht alle Steinkohlekraftwerke in Deutschland mit einer solchen Technik ausgestattet sind, wurden Szenarien für Steinkohlekraftwerke mit und ohne NH₃-Schlupf für die Untersuchungen berücksichtigt. Des Weiteren wurde Braunkohle als dritte Variation des Reingases untersucht. Exemplarisch wird hierfür das Szenario mit leicht stabiler Schichtung und einer Windgeschwindigkeit von 3 m/s verwendet. Die korrespondierenden Simulationsergebnisse für Braunkohle (BK) sind in Abbildung 40 dargestellt. Außerdem findet man die relevanten Kenngrößen und Konzentrationen auch in der zusammenfassenden Tabelle 8.

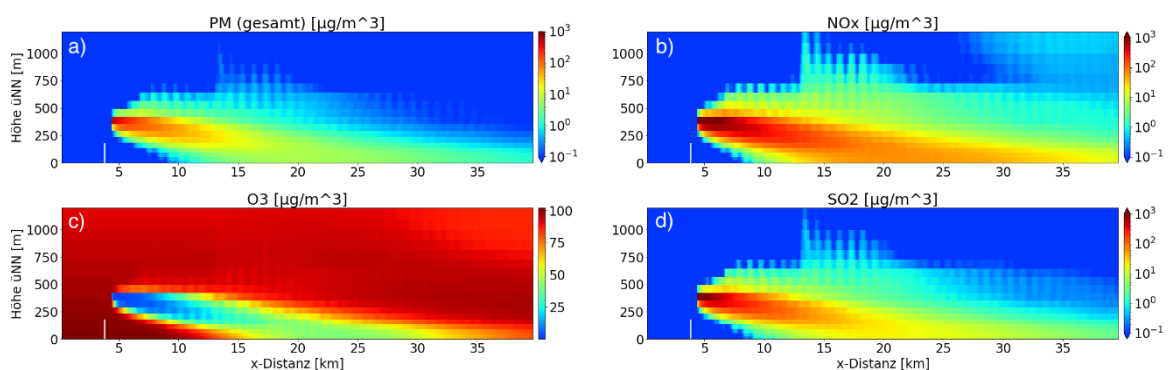
Die modellierten Konzentrationen für Braunkohle sind substantiell höher als die für Steinkohle (ohne NH₃-Schlupf, Abbildung 45 und Abbildung 46).

Abbildung 45: Mittlere Bodenkonzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) für das Szenario SK_u3ms_z02_16h: a) PM_{KT}, b) NO_x, c) Ozon, d) SO₂, e) PM_{>10}, f) AmmSulf.



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

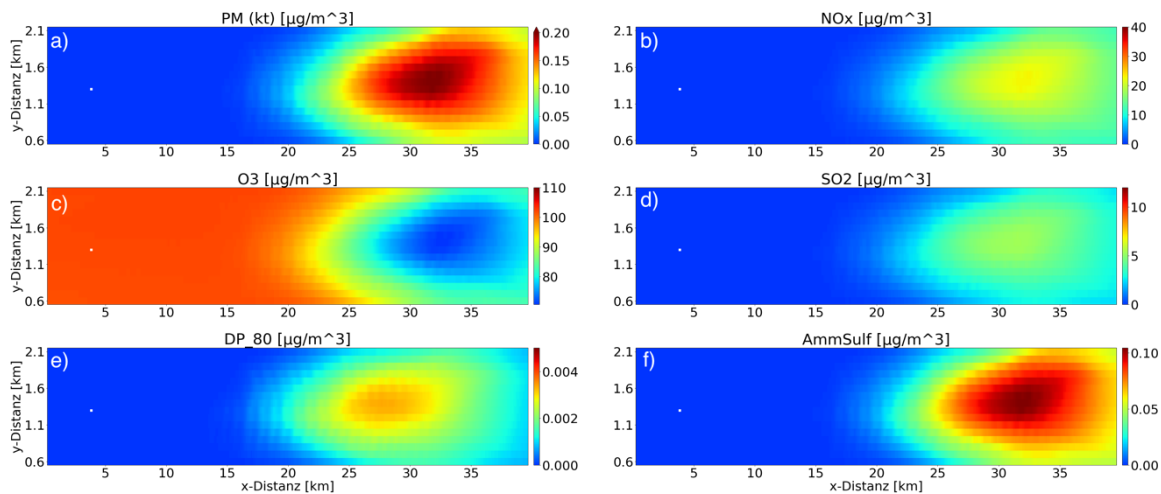
Abbildung 46: Mittlere Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in der Kühlturm-fahne für Steinkohle und das Szenario SK_u3z02_16h (Vertikalschnitt): a) PM_{KT}, b) NO_x, c) Ozon, d) SO₂.



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

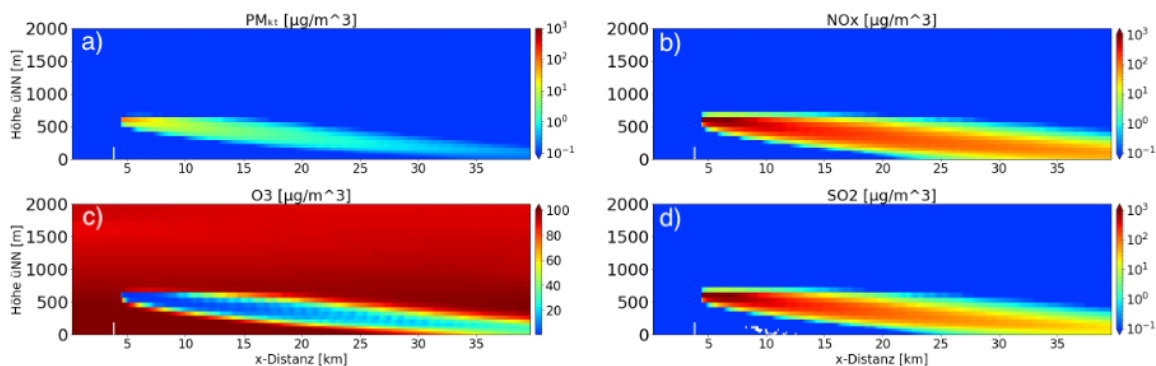
Die Zugabe von NH₃ bei Steinkohle-Kühltürmen führt allerdings zu wesentlich größeren Konzentrationen, die fast vergleichbar mit Braunkohle sind (Abbildung 47 und Abbildung 48). Eine mögliche Ursache hierfür ist die Ammoniumsulfat-Bildung in der Abluftfahne.

Abbildung 47: Mittlere Bodenkonzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) für Steinkohle mit Ammoniak und das Szenario NH₃_u3ms_z02_16h: a) PM_{KT}, b) NO_x, c) Ozon, d) SO₂, e) PM_{>10}, f) AmmSulf.



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 48: Mittlere Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in der Kühlturmfahne für Steinkohle mit Ammoniak und das Szenario NH₃_u3z02_16h (Vertikalschnitt): a) PM_{KT}, b) NO_x, c) Ozon, d) SO₂.



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

3.4.1.7 Zusammenfassung

Relevante Kenngrößen und Konzentrationen der im Abschnitt 3.4.1 diskutierten Simulationen sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Die höchsten zusätzlichen durch den Kühlturm verursachten Einträge an partikulärer Masse ergeben sich für BK_u3z02_16h mit geschätzten $0,206 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und für NH₃_u3z02_16h mit modellierten $0,201 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Aber auch für BK_u2z02_12h sind die modellierten Bodenkonzentrationen vergleichsweise hoch. Erwartungsgemäß liegen sie näher am Kühlturm. Während bei den reinen Steinkohle-Emissionen nur wenig partikuläre Masse gebildet wird, erhöht sich durch die Zugabe von NH₃ die sekundäre Massenbildung und erreicht für NH₃_u3z02 fast das Niveau der Braunkohle. Deshalb wurden diese Fälle auch für die SPACCIM-Untersuchungen in Abschnitt 3.4.3 ausgewählt.

Insgesamt sind die Massenkonzentrationen in Bodennähe bei Kühltürmen relativ gering. Das liegt an der Einleitung in den Kühlturmschwaden und dem damit verbundenen vertikal Transport (Uplifting) der Rauchgase durch den thermodynamischen Auftrieb. Wie bereits diskutiert, kommt es aber im Schwaden zur Bildung sekundärer partikulärer Masse durch Flüssigphasenreaktionen, die in den 3D-Simulationen nicht bzw. nur in stark vereinfachter parametrisierter Form berücksichtigt sind. Zur Abschätzung der hierbei gebildeten Masse werden im Abschnitt 3.4.3 Luftpaket-Simulationen mit SPACCIM durchgeführt. Zur Bereitstellung realistischer Umgebungsbedingungen sind die COSMO-MUSCAT-Simulationen aber eine wichtige Voraussetzung, denn die Simulationen zeigen, dass die Einmischung und Ausmischung der Umgebungsluft in die Kühlturmfahne möglichst gut beschrieben werden müssen.

Die Bedeutung der Mischungsvorgänge zeigt sich auch beim Vergleich der Gasphasenkonzentrationen zwischen den verschiedenen Szenarien. Hier gibt es deutliche Unterschiede zwischen dem emittierten SO₂, das chemisch reagiert und ausgemischt wird, und dem Oxidationsmittel O₃, das in die Fahne eingemischt wird. Die Vorgänge hängen stark von der atmosphärischen Grenzschicht und der Windgeschwindigkeit ab.

Wie gezeigt wurde, erreicht die Fahne nur bei bestimmten Stabilitätsbedingungen den Boden und der Auftreffpunkt variiert stark sowohl mit der Windgeschwindigkeit und durch die atmosphärische Dynamik mit dem Tagesgang. Das lässt erwarten, dass durch die zusätzlichen Einträge durch den Kühlturm nur kurzzeitig kritische Situationen im Sinne der TA Luft auftreten können, wenn die Umgebungskonzentrationen bereits am Limit sind oder es zu einer Akkumulation der Emissionen durch eine ungünstige orographische Lage oder Bebauungsstruktur kommt. Diese Thematik muss dann standortabhängig untersucht werden.

Tabelle 8: Abschätzung der maximalen mittleren Konzentrationen am Boden in µg/m³ und des jeweiligen horizontalen Abstands in Abhängigkeit von den meteorologischen Bedingungen. Die maximalen Konzentrationen für die Partikelmasse PM_{KT} und den Tracer Hg sind farbig gekennzeichnet (BK: Blau schattiert, NH₃: Orange schattiert).

Szenario	BK-u2z02	BK-u3z02	NH3-u2z02	NH3-u3z02	SK-u2z02	SK-u3z02
12h–15h: PM _{KT}	0,166	0,155	0,133	0,135	0,118	0,069
Abstand (in km)	11,55	20,65	11,55	20,75	11,55	20,75
16h–19h: PM _{KT}	0,097	0,206	0,115	0,201	0,067	0,096
Abstand (in km)	19,85	26,70	21,15	27,85	20,45	27,85
12h–15h: NO ₂	15,92	15,45	11,12	10,66	11,16	10,66
Abstand (in km)	12,03	25,55	12,05	25,55	12,05	25,55
16h–19h: NO ₂	19,83	22,11	13,34	22,11	13,34	22,11
Abstand (in km)	21,25	28,55	21,25	28,55	21,25	28,55

Szenario	BK-u2z02	BK-u3z02	NH3-u2z02	NH3-u3z02	SK-u2z02	SK-u3z02
12h–15h: SO ₂	13,31	11,84	4,35	3,873	4,35	3,87
Abstand (in km)	11,55	21,75	11,55	21,75	11,55	21,75
16h–19h: SO ₂	9,24	5,36	3,02	5,36	3,02	5,35
Abstand (in km)	20,55	27,75	20,55	27,75	20,55	27,75
12h–15h: O ₃ (Minimum)	83,90	82,86	90,19	89,50	90,19	89,50
Abstand (in km)	14,95	25,55	13,25	25,55	13,25	25,55
16h–19h: O ₃ (Minimum)	71,22	70,51	81,64	70,55	81,64	70,51
Abstand (in km)	21,45	28,65	21,35	28,65	21,35	28,65
12h–15h: AmmSulf	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$
AmmNitr	$2,8E \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$
Hg (Tracer)	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
Abstand (in km)	11,55	21,75	11,55	21,75	11,55	21,75
16h–19h: AmmSulf	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$
AmmNitr	$6,7 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$1,9 \cdot 10^{-11}$
Hg (Tracer)	$9,8 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$7,7 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$7,7 \cdot 10^{-7}$
Abstand (in km)	24,90	26,95	31,90	28,55	13,25	21,65

3.4.2 LAGRANTO

3.4.2.1 Vorgehensweise

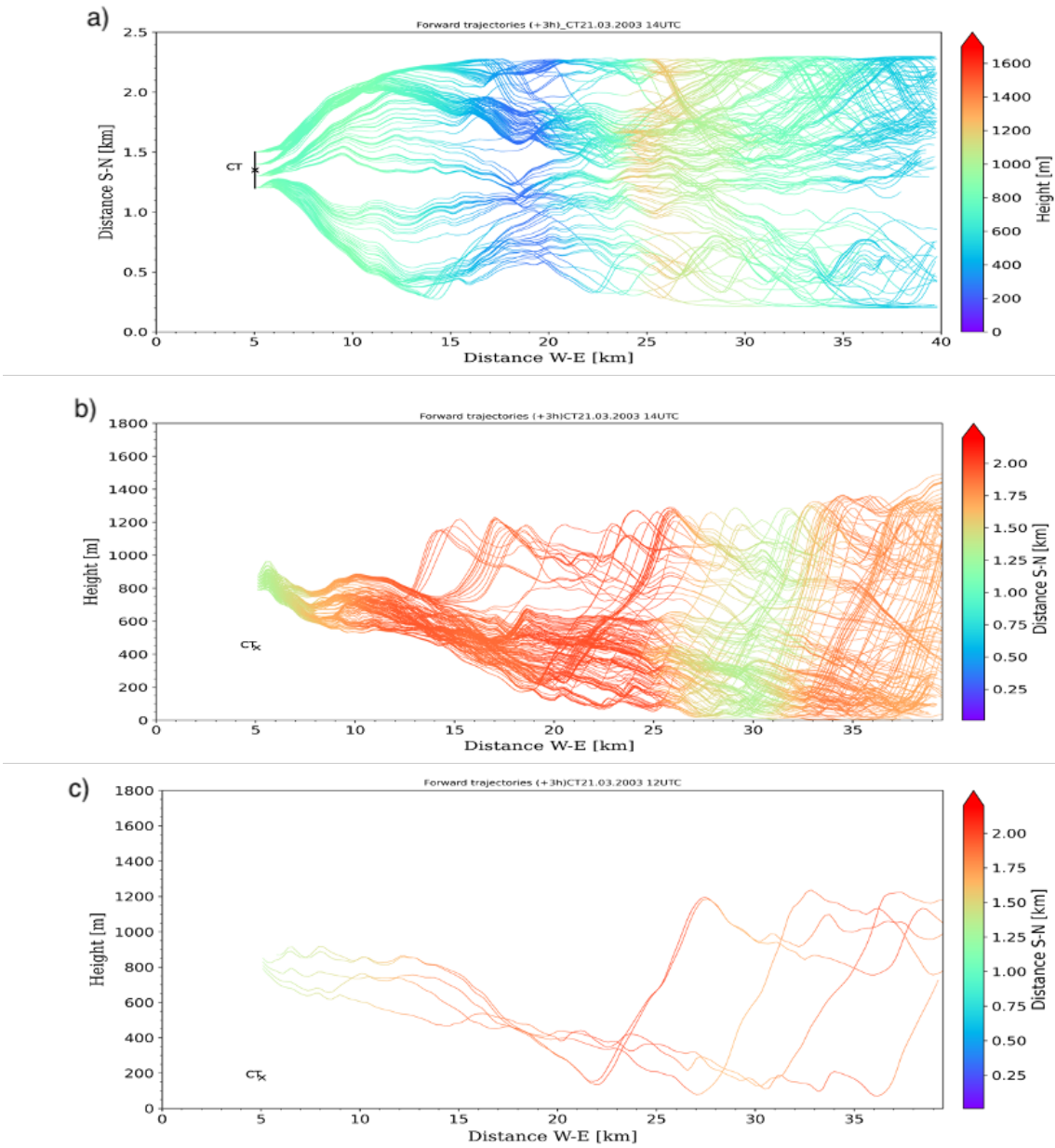
Wie bereits beschrieben (vgl. Abschnitt 3.3), erfolgte die Untersuchung der mikrophysikalischen Prozesse und der multiphasenchemischen Umwandlungen innerhalb der Kühlturmfahne nach der Einmischung mittels PLURIS durch Luftpaketssimulationen mit SPACCIM entlang von Trajektorien, die mit COSMO-MUSCAT berechnet wurden. Zur Bestimmung dieser Trajektorien wurde das "Lagrangian parcel model" (LAGRANTO, (Miltenberger et al., 2013)) verwendet. Zur Initialisierung von LAGRANTO sind dabei die stündlichen COSMO-Ausgabedateien zur Offline-Berechnung von Vorwärtstrajektorien genutzt worden, wobei die Startpunkte nach einem vorgegebenen Schema (vgl. Abschnitt 3.3.3.) gewählt worden sind. Insgesamt ergaben sich 159 simulierte Vorwärtstrajektorien pro untersuchtem 3D-Modelllauf für jede Startzeit.

Für die im Abschnitt 3.3 ausgewählten Szenarien (vgl. Tabelle 8) sind für die untersuchten Startzeiten mit dem Modell LAGRANTO jeweils 159 Vorwärtstrajektorien generiert worden, aus denen dann wiederum Trajektorien für die SPACCIM-Simulationen gezielt ausgewählt wurden. Bei der Auswahl wurde berücksichtigt, dass die Trajektorien möglichst viele Bereiche der Kühlturmfanne mit unterschiedlicher Einmischung repräsentieren (Zentrums- und Randbereiche). Bei den Fällen mit einer erwarteten hohen Belastung in Bodennähe sind dabei mindestens zwei Trajektorien enthalten, die den Bereich der Maximalkonzentrationen erreichen. Außerdem sind Trajektorien einbezogen worden, die den Randbereich und damit die Einmischzone des Kühlturmschwadens durchlaufen. Für die ausgewählten Trajektorien sind dann aus den stündlich gemittelten COSMO-MUSCAT-Ergebnissen Datensätze mit mikrophysikalischen Parametern und Umgebungskonzentrationen für die Luftpaket-Modellrechnungen generiert worden. Für die Auswertung, Aufbereitung und Auswahl der Daten wurde ein Paket mit Python-Programmen implementiert und verwendet.

3.4.2.2 Ergebnisse

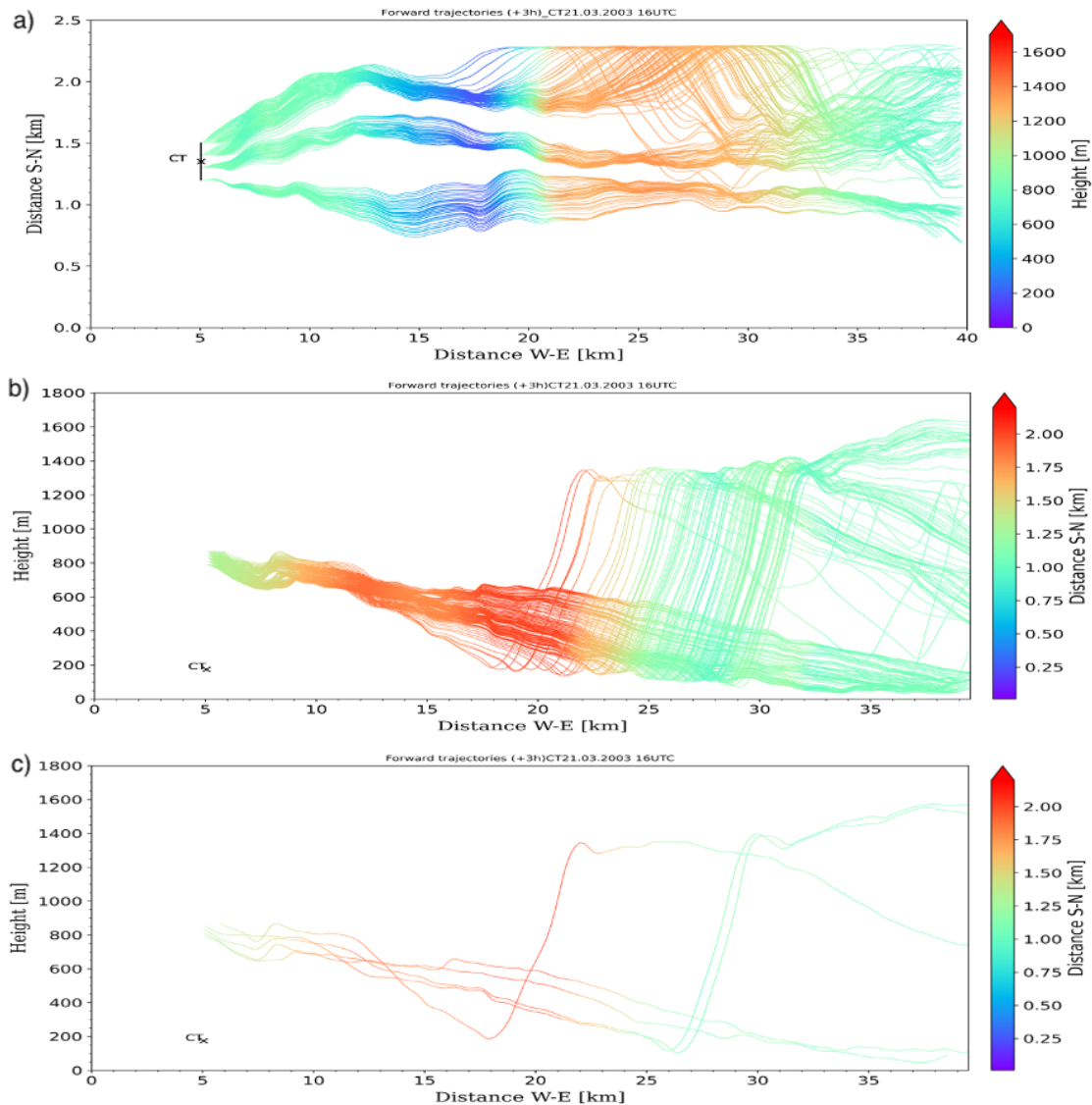
Exemplarisch sind in Abbildung 49 und Abbildung 50 die mit LAGRANTO berechneten Trajektorien für die Fälle u2z02_12h und u2z02_16h dargestellt. Die jeweilige Höhe ist in Teil a) beider Abbildungen (Projektion in x-y-Ebene) durch eine unterschiedliche Farbgebung gekennzeichnet. Man sieht die relativ breite Streuung der Flugbahnen, die z. T. auch die Grenzschicht verlassen. Es ist aber auch deutlich zu erkennen, dass es für die beiden Fälle eine Akkumulation in Bodennähe gibt. In Teil c) beider Abbildungen (ganz unten) sind jeweils 5 nach den oben beschriebenen Kriterien ausgewählte Trajektorien abgebildet. Für diese Trajektorien werden dann die Umgebungskonzentrationen entlang der Flugbahn des SPACCIM-Luftpaketes aus den COSMO-MUSCAT-Modellergebnissen ausgelesen. Sie werden in SPACCIM für das Entrainment genutzt. Dafür wurden Stundenmittel der Konzentrationsfelder aus den Ergebnissen für Braunkohle BK_u3z02_16h und dem Steinkohle-Lauf mit mehr Ammoniak NH3_u3z02_16h gebildet. Der Vergleich der verschiedenen Emissionsszenarien (vgl. Tabelle 9) und die Abschätzungen der Zusatzbelastung bei der SPACCIM-Modellierung im Abschnitt 3.4.3.3 wird für eine "Master"-Trajektorie (T01) durchgeführt, die zunächst im Zentrum der Kühlturmfanne und dann nach ca. 3 Stunden am Ort der erwarteten maximalen Belastung (vgl. Tabelle 8) in Bodennähe verläuft. Danach wird die Abhängigkeit von der verwendeten Trajektorie und die Robustheit der Abschätzung bezüglich der Zusatzbelastung für 10 weitere Trajektorien untersucht (vgl. Abschnitt 3.4.3.4).

Abbildung 49: Trajektorien in der Kühlturmfabne für das Szenario BK_u2z02_12h: a) Projiziert in x-y-Ebene, b) Projiziert in x-z-Ebene, c) 5 ausgewählte Trajektorien für Luftpaket-Simulationen.



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 50: Trajektorien in der Kühlturm-fahne für das Szenario BK_u2z02_16h: a) Projiziert in x-y-Ebene, b) Projiziert in x-z-Ebene, c) 5 ausgewählte Trajektorien für Luftpaket-Simulationen.



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

3.4.3 SPACCIM

Wie bereits in Abschnitt 3.3.4 beschrieben, wurde zur detaillierten Untersuchung der chemischen Prozesse in der Kühlturm-fahne und insbesondere der damit einhergehenden Sulfatbildung das adiabatische Luftpaketmodell SPACCIM (SPectral Aerosol Cloud Chemistry Interaction Model; Wolke et al., 2005) angewandt. Das betrachtete Luftpaket kann dabei realen oder künstlichen Trajektorien folgen. Die Eingabe des Reaktionsmechanismus erfolgt über eine Text-Datei in SPACCIM. Für die Simulationen in diesem Projekt wurde der RACM-MIM2ext-Mechanismus (Karl et al., 2006; Stockwell et al., 1997) mit dem CAPRAM3.0red*-Mechanismus (Rusumdar et al., 2020) für die Flüssigphasenchemie kombiniert. Der erweiterte RACM-MIM2ext-Mechanismus beinhaltet 277 Gasphasenreaktionen und CAPRAM3.0red* umfasst 519 Prozesse (395 Flüssigphasenreaktionen, 82 Gleichgewichtsreaktionen und 42 Phasentransfers) zur Beschreibung einer erweiterten Multiphasenchemie.

Neben den chemischen Umwandlungsprozessen beschreibt das Modell das gleichzeitige Ein- bzw. Ausmischen von Gasphasenspezies und Partikeln in das Luftpaket in Abhängigkeit von der unmittelbaren Umgebungsluft. Diese Austauschprozesse hängen von den Differenzen der zugehörigen Konzentrationen ab und werden in parametrisierter Form beschrieben. Die Mischungsparameter repräsentieren die Turbulenz in der Umgebung des Luftpaketes, variieren im zeitlichen Verlauf der Flugphase und wurden so angepasst, dass verfügbare Messungen im Kühlturmschwaden und der Abluftfahne reproduziert werden. In der ersten Flugphase (vgl. Abbildung 28) werden hierfür die Konzentrationen innerhalb des Kühlturms verwendet, die im gewählten Ansatz als konstant und gut durchmischt mit der Umgebungsluft des Kühlturms angenommen werden. In der 2. Phase sind dafür die im jeweiligen Szenario definierten Hintergrundkonzentrationen direkt genutzt worden. In der 3. Phase werden für die Parametrisierung der Austauschvorgänge mit dem Luftpaket zeitlich gemittelte Konzentrationen derjenigen Zelle verwendet, in der sich das Luftpaket entlang der Flugbahn gerade befindet. Wie bereits beschrieben, werden die Flugbahnen mit LAGRANTO berechnet und die jeweiligen gemittelten Konzentrationen der Zellwerte aus den dreidimensionalen COSMO-MUSCAT-Simulationen herausgeschrieben. Diese Vorgehensweise führt dazu, dass die Ein- und Ausmischung in Abhängigkeit von den jeweiligen Umgebungskonzentrationen für die einzelnen Stoffe unterschiedlich sein kann und in Abhängigkeit von der jeweiligen Trajektorie entlang der Flugbahn variiert. Um die Massenflüsse mit der Umgebung zu diagnostizieren, müssten deshalb die zeitlichen Integrale für die einzelnen Austauschterme numerisch berechnet werden. Dies ist im Moment in SPACCIM aber nur für die Massenflüsse durch chemische Umwandlungen implementiert (vgl. Abschnitt 3.4.3.5).

3.4.3.1 Übersicht der Szenarien

In den Luftpaketsimulationen muss zusätzlich zu den Variationen der Reingasarten (Braunkohle, Steinkohle und Steinkohle mit NH_3) und den meteorologischen Bedingungen noch die Einleitungsvariante in den Szenarien berücksichtigt werden. Wie zuvor beschrieben gibt es innerhalb des Kühlturms in Abhängigkeit von der Lage auf dem Kühlturmdurchmesser und der Einleitungsvariante unterschiedliche Verdünnungsverhältnisse mit der angesaugten Umgebungsluft. Dies wurde innerhalb der Luftpaketsimulation mit SPACCIM zur Ermittlung der Emissionsfaktoren herangezogen. Tabelle 9 enthält die Gasphasenkonzentrationen der berücksichtigten Spezies für ein Mischungsverhältnis von 1:15 für Reingas zu Schwadenluft. Für die Konzentrationen der Umgebungsluft wurde dabei das "Remote"-Szenario einer weniger belasteten Atmosphäre verwendet, das am TROPOS als ein Standardszenario für die Mechanismus-Entwicklung genutzt wird (vgl. z. B. Ervens et al., 2003; Rusumdar et al., 2020) und auf Arbeiten von Poppe et al. (2001) zurückgeht. Eine weniger belastete Atmosphäre wird dabei gewählt, weil die Sulfatbildung für weniger saure atmosphärische Bedingungen effektiver abläuft (Tilgner et al., 2021). Bei durchgeführten Testrechnungen mit dem am TROPOS auch verwendeten Standardszenario "Urban", das eine stark belastete Atmosphäre abbildet, hat sich dies bestätigt.

Da es nur wenige Messungen zu den Zusammensetzungen der emittierten Flugstäube für die verschiedenen Kraftwerkstypen gibt, wurde die Startzusammensetzung so modifiziert, dass die gemessenen Werte an der Kühlturmkrone reproduziert werden. Als Basis hierfür dienten die KEMA-Messungen (vgl. Tabellen 13 und 14 in Heiting (2021)). Wegen der fehlenden Informationen wurde zunächst für Stein- und Braunkohle dieselbe angepasste Startzusammensetzung verwendet. Durch die unterschiedlichen Gasphasenkonzentrationen (vgl. Tabelle 9) und die fast instantane Aufnahme in die Flüssigphase ändert sich die Zusammensetzung und damit auch das chemische Verhalten aber bereits in der Startphase recht schnell. Für die Steinkohlekraftwerke wird außerdem noch der Einfluss des NH_3 -Schlupfes mit erhöhten Ammoniak-Emissionen untersucht. Für die Braunkohle wird von Heiting (2021) der hohe Anteil von Freikalk (CaO) in der

Flugasche diskutiert. Deshalb wird ein zweites Braunkohle-Szenario modelliert, bei dem 20 Massenprozent Freikalk hinzugefügt worden sind. Außerdem wurde hier die HCl-Konzentration gegenüber der vom LfULG kommunizierten Anfangskonzentration für Lippendorf um eine Größenordnung reduziert. Insgesamt werden die vier Emissionsszenarien KEMA-SK (Steinkohle), KEMA-NH₃ (Steinkohle mit NH₃-Schlupf), Lipp-BK (Braunkohle) und Lipp-CA (Braunkohle mit Freikalk) betrachtet. Die Startkonzentrationen für die Gasphase werden in Tabelle 9 aufgelistet. Die Unterschiede zwischen Steinkohle und Braunkohle sind blau und die Änderungen für KEMA-NH₃ bzw. Lipp-CA rot markiert.

Die SPACCIM-Anfangskonzentrationen Lipp-BK und KEMA-SK wurden für Braunkohle aus vorliegenden Emissionsdaten für Lippendorf (LfULG, BUBE Daten für 2016) und für ein Steinkohle-Referenzkraftwerk (KEMA, Meij und te Winkel, 2007) abgeleitet. Die Konzentrationen im Rauchgas lagen dabei jeweils in mg/m³ vor. Sie wurden dann mit den angenommenen REMOTE-Umgebungskonzentrationen (vgl. Tabelle 9) im Verhältnis 1:14 gemischt. Sie sind damit etwa höher konzentriert als bei dem in Möller (2007) angenommenen Mischungsverhältnis von 1:14,4. Im Unterschied dazu wurde bei der Initialisierung in MUSCAT direkt auf die Massenflüsse zurückgegriffen, welche in den beiden verwendeten Referenzen (LfULG, BUBE Daten für Lippendorf; KEMA, Meij und te Winkel, 2007) in kg/h gegeben sind. Die entsprechenden Massenflüsse werden dann durch MUSCAT in die mit PLURIS bestimmten Gitterzellen eingetragen und verdünnt. Die modellierten Szenarien Lipp-BK und KEMA-SK bilden typische Betriebsbedingungen für Braunkohle- und Steinkohlekraftwerke ab. Die Szenarien Lipp-CA und KEMA-NH₃ wurden dann entsprechend modifiziert, um den Einfluss von Reinkalk und NH₃-Schlupf auf die Sulfatbildung zu untersuchen. Ziel war es aber nicht, einzelne Kraftwerksblöcke direkt zu simulieren. Dazu wären weitere technologische Parameter und Messungen erforderlich. Bei den Simulationen wird Hg als ein nicht-reaktiver Tracer emittiert, um die Transport- und Mischungseinflüsse zu beschreiben und zu vergleichen. Dafür wird bei den Steinkohle-Szenarien ein Anfangswert von $0,2 \cdot 10^8$ molec/cm³ und bei Braunkohle von $2,44 \cdot 10^9$ gewählt. Diese Werte ergaben sich bei der Adjustierung des Modell-Setups und dem Vergleich mit den Hg-Messungen für Lippendorf in Weigelt et al. (2016). Die Umgebungskonzentration wird jeweils auf null gesetzt, um die Verdünnungseffekte direkt zu quantifizieren. Die Modellergebnisse für die vier verschiedenen Emissionsszenarien werden im Abschnitt 3.4.3.3 miteinander verglichen und ihr Einfluss auf den pH-Wert, die gebildete Partikelmasse sowie den Sulfat- bzw. Nitratanteil analysiert.

Die Einmischung der Umgebungsluft in SPACCIM wurde zunächst für die ersten 500 s für eine Tracer-Spezies kalibriert, um die nach PLURIS berechnete Verdünnung der Emissionen für die Anfangsphase nach dem Verlassen des Kühlturms zu erreichen. Aus dem Gutachten von Möller (2007) sind ergänzende Messungen bekannt, wie u. a. der Flüssigwassergehalt und pH-Wert an der Kühlturmkrone, die Ammoniakkonzentration im Reingas und an der Kühlturmkrone sowie Vergleichswerte für Spurengase und den Staubgehalt. Aus diesen Informationen wurde ein Szenario für SPACCIM erstellt, welches die Verhältnisse im Kühlturm abbildet. Dabei wird von einer bereits verdünnten Luftmasse bestehend aus 1 Teil Reingas und 14 Teilen Umgebungsluft ausgegangen.

Vom Austritt des Reingases im Inneren des Kühlturms bis zum Erreichen der Kühlturmkrone wurde eine maximale Dauer von einer Minute angenommen (Bsp. Lippendorf: Eintritt des Reingases bei 60 m und Erreichen der Kühlturmkrone bei 174 m sowie eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit von 2 bis 3 m/s). Mit dem SPACCIM-Modell wird die Übersättigung im Kühlturm, d.h. die Bildung der kondensierten Wolkenphase, simuliert. Mit dem Aufsteigen des Luftpakets und der damit verbundenen Druckabnahme wird eine adiabatische Temperaturabnahme des Luftpakets simuliert, welche zu einer relativ hohen Übersättigung (0,753 %) und zu einem Flüssigwassergehalt von 1,551 g/m³ (vgl. Abbildung 51 und Tabelle 10) an der Kühlturmkrone führt.

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit Messwerten einer TÜV-Referenz (1,5 g/m³) sowie dem durch Möller (2007) simulierten Wert (2,0 g/m³).

Tabelle 9: Gasphasenkonzentrationen molec/cm³ zur Initialisierung der Luftpaket-Simulationen.

Gasphasen- verbindung	Hintergrund (REMOTE)	Steinkohle (SK)	Steinkohle mit NH ₃ (SK-NH3)	Braunkohle (BK)	Braunkohle mit Freikalk (BK- CA)
SO ₂	2,55·10 ¹⁰	7,77·10 ¹³	7,77·10 ¹³	1,63·10 ¹⁴	1,63·10 ¹⁴
NO	3,83·10 ¹⁰	2,41·10 ¹⁴	2,41·10 ¹⁴	2,24·10 ¹⁴	2,24·10 ¹⁴
NO ₂	3,83·10 ¹⁰	1,75·10 ¹³	1,75·10 ¹³	1,63·10 ¹³	1,63·10 ¹³
CO ₂	9,01·10 ¹⁵	2,48·10 ¹⁷	2,48·10 ¹⁷	2,20·10 ¹⁷	2,20·10 ¹⁷
CO	3,83·10 ¹²	3,57·10 ¹²	3,57·10 ¹²	1,69·10 ¹³	1,69·10 ¹³
HCl	0	5,90·10 ¹⁰	5,90·10 ¹⁰	1,21·10 ¹²	1,21·10 ¹¹
HF	0	1,16·10 ¹²	1,16·10 ¹²	2,81·10 ¹¹	2,81·10 ¹¹
Hg	0	2,00·10 ⁸	2,00·10 ⁸	2,44·10 ⁹	2,44·10 ⁹
NH ₃	3,83·10 ¹⁰	3,57·10 ¹⁰	1,22·10 ¹²	3,57·10 ¹⁰	3,57·10 ¹⁰
O ₃	1,02·10 ¹²	9,52·10 ¹¹	9,52·10 ¹¹	9,52·10 ¹¹	9,52·10 ¹¹
HNO ₃	7,65·10 ⁹	7,14·10 ⁹	7,14·10 ⁹	7,14·10 ⁹	7,14·10 ⁹
H ₂ O ₂	2,55·10 ¹⁰	2,38·10 ¹⁰	2,38·10 ¹⁰	2,38·10 ¹⁰	2,38·10 ¹⁰
HCHO	1,28·10 ¹⁰	1,19·10 ¹⁰	1,19·10 ¹⁰	1,19·10 ¹⁰	1,19·10 ¹⁰
H ₂	1,28·10 ¹³	1,19·10 ¹³	1,19·10 ¹³	1,19·10 ¹³	1,19·10 ¹³
CH ₄	4,33·10 ¹³	4,04·10 ¹³	4,04·10 ¹³	4,04·10 ¹³	4,04·10 ¹³
ETH	3,83·10 ¹⁰	3,57·10 ¹⁰	3,57·10 ¹⁰	3,57·10 ¹⁰	3,57·10 ¹⁰
HC3	2,55·10 ¹⁰	2,38·10 ¹⁰	2,38·10 ¹⁰	2,38·10 ¹⁰	2,38·10 ¹⁰
HC5	1,02·10 ¹⁰	9,51·10 ⁹	9,51·10 ⁹	9,51·10 ⁹	9,51·10 ⁹
PAA	2,55·10 ⁷	2,38·10 ⁷	2,38·10 ⁷	2,38·10 ⁷	2,38·10 ⁷
ETE	1,28·10 ¹⁰	1,19·10 ¹⁰	1,19·10 ¹⁰	1,19·10 ¹⁰	1,19·10 ¹⁰
OLT	2,55·10 ⁹	2,38·10 ⁹	2,38·10 ⁹	2,38·10 ⁹	2,38·10 ⁹
ISO	2,55·10 ¹⁰	2,38·10 ¹⁰	2,38·10 ¹⁰	2,38·10 ¹⁰	2,38·10 ¹⁰
TOL	2,55·10 ⁸	2,38·10 ⁸	2,38·10 ⁸	2,38·10 ⁸	2,38·10 ⁸
CSL	2,55·10 ⁷	2,38·10 ⁷	2,38·10 ⁷	2,38·10 ⁷	2,38·10 ⁷
XYL	2,55·10 ⁸	2,38·10 ⁸	2,38·10 ⁸	2,38·10 ⁸	2,38·10 ⁸
ALD	1,20·10 ⁹	1,12·10 ⁹	1,12·10 ⁹	1,12·10 ⁹	1,12·10 ⁹

Gasphasen- verbindung	Hintergrund (REMOTE)	Steinkohle (SK)	Steinkohle mit NH ₃ (SK-NH3)	Braunkohle (BK)	Braunkohle mit Freikalk (BK- CA)
KET	1,15·10 ⁹	1,07·10 ⁹	1,07·10 ⁹	1,07·10 ⁹	1,07·10 ⁹
GLY	2,55·10 ⁹	2,38·10 ⁹	2,38·10 ⁹	2,38·10 ⁹	2,38·10 ⁹
MGLY	2,55·10 ⁹	2,38·10 ⁹	2,38·10 ⁹	2,38·10 ⁹	2,38·10 ⁹
PAN	2,55·10 ⁸	2,38·10 ⁸	2,38·10 ⁸	2,38·10 ⁸	2,38·10 ⁸
OP1	2,55·10 ⁷	2,38·10 ⁷	2,38·10 ⁷	2,38·10 ⁷	2,38·10 ⁷
OP2	2,55·10 ⁹	2,38·10 ⁹	2,38·10 ⁹	2,38·10 ⁹	2,38·10 ⁹
LIM	5,10·10 ⁸	4,76·10 ⁸	4,76·10 ⁸	4,76·10 ⁸	4,76·10 ⁸
API	1,20·10 ⁹	1,12·10 ⁹	1,12·10 ⁹	1,12·10 ⁹	1,12·10 ⁹
SQT	1,20·10 ⁸	1,12·10 ⁸	1,12·10 ⁸	1,12·10 ⁸	1,12·10 ⁸

Neben den mikrophysikalischen Prozessen werden durch SPACCIM auch die parallel ablaufenden chemischen Reaktionen in der Gas- und Wolkenphase zusammen mit den auftretenden Phasentransferprozessen modelliert.

Eine wichtige Einflussgröße für die Schwefel(IV)-Oxidation ist der pH-Wert des Schwadenwassers, der durch die basischen Kationen und Säureanionen im Kühlturmschwaden bestimmt wird. Verschiedene chemische Reaktionen und Prozesse in der Flüssigphase sind stark pH-abhängig. Im Gutachten von Möller (2007) wurde ein pH-Wert von 4 an der Kühlturmkrone genannt. Dieser Wert ist dabei etwas größer als der für das Modellkraftwerk Völklingen bei 100 % Kühlturmlast (pH = 3,5; siehe Ernst et al., 1986). In einem weiteren Gutachten von Möller (2010) wurden die Flugstäube eines Braunkohlekraftwerkes zu 30 % als löslich angegeben, wobei die gelösten Verbindungen als Natrium-Magnesium-Sulfatverbindungen charakterisiert werden. Dabei wurde auch der pH-Wert (hier 4,1) des Schwadenwassers, die SO₄²⁻-Konzentration (60 mg/l) sowie zusätzlich die Ca²⁺-Ionen (16 mg/l) an der Kühlturmkrone bestimmt. Das entspricht bei einem angenommenen Flüssigwassergehalt von 1,5 g/m³ einer Konzentration von 90 µg/m³ für Sulfat und 24 µg/m³ für die Ca²⁺-Konzentration. Damit liegen die Werte noch über den mit SPACCIM in Abschnitt 3.4.3.3 (vgl. auch Tabelle 10) modellierten Werten von 63,86 µg/m³ für Sulfat und 16,13 µg/m³ für die Ca²⁺-Ionen für das Lipp-CA-Szenario mit zugesetztem Freikalk.

3.4.3.2 Anpassung des SPACCIM-Setups durch Simulationen mit idealisierten Trajektorien

In einem ersten Schritt wurden die Modellergebnisse im Nahbereich für die beiden ersten Phasen der Trajektorie (Durchmischung im Kühlturm und Ausbreitung im Nahbereich mit PLURIS) untersucht und an verfügbare Messergebnisse angepasst. Hierzu sind eine Reihe unterschiedlicher Modellsimulationen mit verschiedenen Anfangsbedingungen und mikrophysikalischen Einstellungen durchgeführt und analysiert worden. Die adjustierte Anfangsphase wird dann nachfolgend mit der Modellierung entlang realer Trajektorien gekoppelt. Die Trajektorien wurden mit Hilfe von COSMO-LAGRANTO berechnet, mit Python-Tools ausgewertet und die Umgebungskonzentrationen für repräsentative Szenarien aus den COSMO-MUSCAT-Ergebnissen ausgelesen. In der Zusammenfassung des Abschnittes 3.4.1.7 mit der Tabelle 8 ist bereits herausgearbeitet worden, dass für das Szenario BK_u3z02_16h die größte mittlere Belastung erwartet werden kann. Aus den für dieses Szenario berechneten Trajektorien wurde deshalb für den Vergleich

der unterschiedlichen Emissionsszenarien und die Abschätzung der mittleren Belastung am Boden eine Trajektorie ausgewählt, die zunächst im Zentrum der Kühlturmfahne und dann nach ca. 3 Stunden am Ort der erwarteten maximalen Belastung (vgl. Tabelle 8) in Bodennähe verläuft. Zur Bewertung der Sensitivität und Robustheit der Modellergebnisse für diese Trajektorie wurden weiteren Modellsimulationen mit unterschiedlichen Umgebungsbedingungen durchgeführt, die hier aber nicht im Detail beschrieben werden.

In Abbildung 51 erkennt man die Zunahme des Wasserdampfgehaltes während des adiabatischen Aufstiegs des Luftpaketes im Kühlturm bis hin zur Übersättigung. Dies führt zur Kondensation und damit zur Tropfenbildung im oberen Teil und im Nahbereich des Kühlturms. Durch die Verdünnung und die Erwärmung beim Absinken des Kühlturmschwadens kommt es dann zur Verdunstung der Tropfen. Der Phasentransfer zwischen Gas- und Flüssigphase sowie die chemischen Umsetzungen in der Flüssigphase finden dabei sowohl in den relativ gut verdünnten Tropfen als auch auf den hochkonzentrierten deliqueszenten Partikeln statt. Wie bereits beschrieben, kann die Flugbahn des modellierten Luftpaketes dabei in 3 unterschiedliche Phasen unterteilt werden, wobei sich die Länge der einzelnen Phasen nach den jeweiligen meteorologischen und mikrophysikalischen Umgebungsbedingungen richtet. In Phase 1 (bis ca. 60 s) steigt das Luftpaket im Kühlturminnenen auf, in Phase 2 (bis ca. 500 s) wird es während seines Aufstiegs und Transports in die Atmosphäre verdünnt und in Phase 3 sinkt das Luftpaket bei den hier für die Adjustierung der Anfangsphase genutzten „idealisierten“ Trajektorien zum Erdboden ab. Wie bereits beschrieben, werden für die erste Phase innerhalb des Kühlturms gut durchmischte Umgebungsbedingungen für die Gas- und Partikelphase angenommen. Die Einmischung in die Atmosphäre aus dem Kühlturm während der 2. Phase erfolgt dann entsprechend PLURIS. Die „idealisierten“ Trajektorien werden dann für die Untersuchungen in den Abschnitten 3.4.3.3 und 3.4.3.4 durch reale mit COSMO-MUSCAT und LAGRANTO berechnete Trajektorien ersetzt. Zum Vergleich und für die Analyse werden die Zeitverläufe einiger mikrophysikalischen Parameter (Übersättigung, Flüssigwassergehalt), wichtige Gasphasenkonzentrationen (SO_2 , NO_2 , O_3 , NH_3), der pH-Wert und relevante Aerosolkonzentrationen (Sulfat, Nitrat, trockene Aerosolmasse) geplottet. Zusätzlich werden in Tabelle 10 die entsprechenden Werte jeweils nach den einzelnen Phasen (60 s, 500 s, 10800 s) aufgelistet. Zusätzlich sind die Werte auch nach Verdampfen des Schwadens (nach 1800 s) angegeben. In den Abbildungen ist der Zeitraum, in dem Wolkentropfen vorhanden sind (Wolkenphase), hellblau gekennzeichnet. Das bezieht sich immer auf die jeweilige Master-Trajektorie, falls Unterschiede zwischen den einzelnen Trajektorien auftreten.

Wie bereits kurz beschrieben, steigt der Flüssigwassergehalt im Luftpaket durch das Absinken des Luftdruckes und durch den Temperaturabfall in den ersten beiden Aufstiegsphasen (vgl. Abbildung 51). An der Kühlturmkrone wird dann ein Flüssigwassergehalt von $1,551 \text{ g/m}^3$ verzeichnet (vgl. Tabelle 10). Dies ist in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen eines TÜV-Gutachtens und mit Möller (2007), in dem Werte von ca. $1,5 \text{ g/m}^3$ angegeben sind. Im Vergleich zu natürlichen Wolken mit $0,3 \text{ g/m}^3$ für stratiforme und $1,0 \text{ g/m}^3$ für Cumulus-Wolken ist der Flüssigwassergehalt der Kühlturmschwaden damit relativ hoch. Durch den Aufstieg des Luftpaketes steigt der Flüssigwassergehalt auf bis zu 3 g/m^3 an (vgl. Abbildung 51), und erst mit der Absinkbewegung verdunstet Wasser von den Partikeln. Damit wird eine Wolkenphase von bis zu 1400 s simuliert (vgl. Abbildung 51). Bei Heiting (2021) und Möller (2007) werden kürzere Perioden (300–600 s) bis zum Verdunsten der Tropfen im Schwaden angegeben. Bei den regionalen Simulationen in Sachsen mit dem S/P-Modell (Hinneburg et al., 2009) wurden aber Kühlturmschwaden mit bis zu einer halben Stunde Lebenszeit beobachtet. Um den Einfluss von Länge und Flüssigwassergehalt auf die Modellergebnisse abzuschätzen, wurden deshalb Modellrechnungen mit 6 verschiedenen mikrophysikalischen Szenarien durchgeführt. Als Emissionsszenario wurde KEMA-SK verwendet. Bei allen Läufen wird jeweils mit dem adjustierten Setup für die ersten beiden Flugphasen des Luftpaketes gestartet und dann werden

die mikrophysikalischen Parameter entlang der idealisierten Trajektorien variiert. Es wurde eine Stunde simuliert. Die Übersättigungen und der jeweils resultierende Flüssigwassergehalt sind in Abbildung 51 dargestellt. Die Länge der Wolkenphasen variiert zwischen 800 s und 1400 s. Als Wolke gekennzeichnet ist hier die längste Wolkenperiode für die Parametereinstellungen im Szenario KM1. Der maximale Flüssigwassergehalt liegt zwischen 2 g/m^3 und 3 g/m^3 .

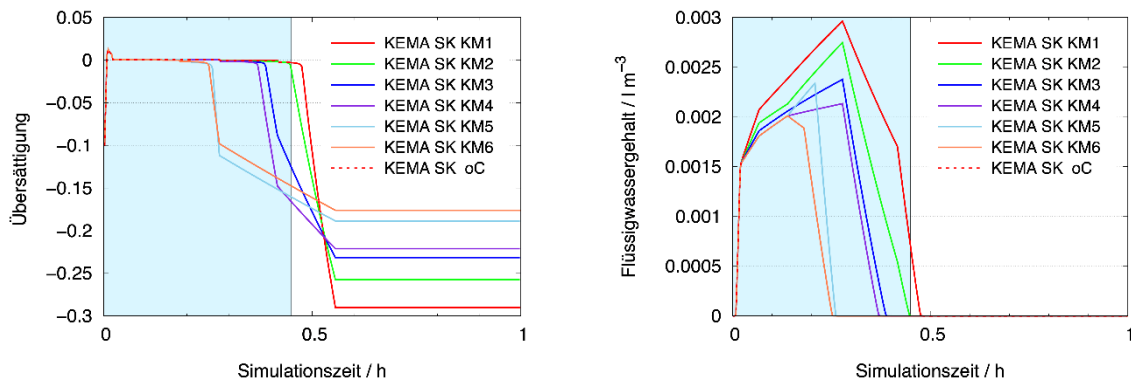
Das Verhalten in den ersten beiden Phasen entspricht erwartungsgemäß dem adjustierten Setup. Die pH-Werte sind in Abbildung 52 (links) dargestellt. Während der Wolkenphase stimmt er bei allen Szenarien fast überein und liegt im Bereich von 4–4,2. Dies ist in guter Übereinstimmung zu den bekannten Messungen (Möller, 2007; Ernst et al., 1986). Danach verringert sich der pH-Wert u. a. durch das Verdunsten des Wassers beim Absinken des Luftpakets zum Erdboden und die damit verbundene Aufkonzentration an Sulfat. Dadurch wird die Azidität der Aerosolpartikel substanziell erhöht (Abbildung 52, links). Die SO_2 -Konzentration in der Gasphase ist in Abbildung 52 (rechts) dargestellt. Zum Vergleich wurde die Konzentration für eine Simulation ohne chemische Umwandlungen und Phasentransfer (oC) gestrichelt eingezeichnet. Da die Konzentrationen sehr groß sind, ist kaum ein Unterschied zu erkennen. Das heißt, dass relativ wenig SO_2 in die Flüssigphase geht (vgl. hierzu auch Tabelle 10). Der durch den Phasentransfer in die Tropfen aufgenommene SO_2 -Anteil reagiert in der Flüssigphase unter anderem zu Sulfat (vgl. hierzu Abschnitt 3.4.3.5) und wird über die Zeit akkumuliert. Dieser Transfer findet vor allem in der ersten Phase statt (Abbildung 54). An der Kühlturmkrone haben sich bereits $45,66 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ Sulfat gebildet (Tabelle 10: KEMA-SK nach 60 s). Bei Lipp-CA sind es sogar $63,86 \text{ } \mu\text{g/m}^3$. Das liegt aber noch unter dem von Möller (2010) im Schwadenwasser gemessenen Wert von $90 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ für Sulfat. Angemerkt sei hier auch, dass die Partikelmasse bereits mit einem gewissen Sulfatanteil initialisiert wird, der bereits im Rauchgas oder unmittelbar beim Einlass in den Kühlturm gebildet wird. Die Nitratbildung findet auch über die Flüssigphase statt, ist aber bei weitem nicht so effektiv (Abbildung 54 (rechts)).

Der pH-Wert beeinflusst auch die Bildung von Sulfat im wässrigen Aerosol. Die Analysen der Bildungsraten für Sulfat zeigen jedoch, dass nur zu Beginn signifikante Beiträge der Umwandlung S(IV) zu S(VI) u. a. aufgrund von H_2O_2 zu verzeichnen sind (vgl. Abschnitt 3.4.3.5). Andere Oxidantien wie das Ozon (O_3) werden relativ schnell durch das auch in hoher Konzentration vorliegende NO abgebaut (vgl. Abbildung 53 (links)). Die Simulationen mit SPACCIM haben die Ergebnisse von COSMO-MUSCAT bzgl. der Reduktion von O_3 im Luftpaket bestätigt (vgl. Abschnitt 3.4.3.3) und dadurch müssen diese Verbindungen durch Einmischung aus der Umgebungsluft der Kühlturmfahne zugeführt werden. Aufgrund der Zusammensetzung der Kühlturmfahne und den sauren Bedingungen, sind die S(IV)-Oxidationsprozesse limitiert. Die Oxidationsprozessen werden zusätzlich noch limitiert, da die typischen atmosphärischen Oxidantien (wie H_2O_2 und O_3) nicht in der Abluftfahne vorhanden sind und aus der Umgebung eingemischt werden müssen (vgl. Abbildung 53 und Abschnitt 3.4.1.4).

Die Sulfatmasse in Abbildung 54 (links) wird durch das Einmischen der Außenluft in die Kühlturmfahne anfänglich etwas reduziert. Jedoch erfolgt durch die von der Einmischung induzierten Bildungsprozesse eine Kompensation der Sulfatmasse. Dabei hängt die insgesamt gebildete Sulfatmasse von der Länge der Wolkenphase und weniger vom Flüssigwassergehalt ab. Das heißt aber, dass die Bildung bei weniger Flüssigwasser zwar in einem kleineren Medium aber effektiver abläuft. Durch die höhere Verdünnung laufen die Reaktionen langsamer ab, produzieren aber eine vergleichbare Sulfatmenge. Je länger die Wolkenphase dauert, um so mehr Sulfat wird gebildet. Nach einer Stunde liegen die Massenunterschiede im Bereich von $5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$. Das sind ca. 25 % der maximal modellierten Gesamtmenge von ca. $20 \text{ } \mu\text{g/m}^3$. Beim Nitrat kann man ein ähn-

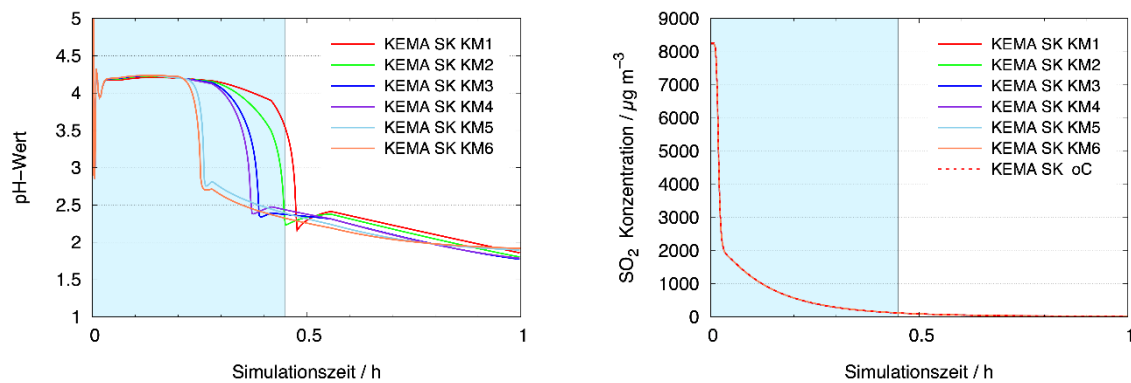
liches Verhalten beobachten. Auch hier hängt die Ausbeute innerhalb der Wolke nicht vom Flüssigwassergehalt, sondern nur von der Länge der Wolkenphase ab.

Abbildung 51: Zeitreihe für idealisierte Trajektorien für unterschiedliche mikrophysikalische Bedingungen und KEMA-SK: Übersättigung (links) und Flüssigwassergehalt (rechts).



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 52: Zeitreihe für idealisierte Trajektorien für unterschiedliche mikrophysikalische Bedingungen und KEMA-SK: pH-Wert (links) und die SO₂ Konzentration (rechts).

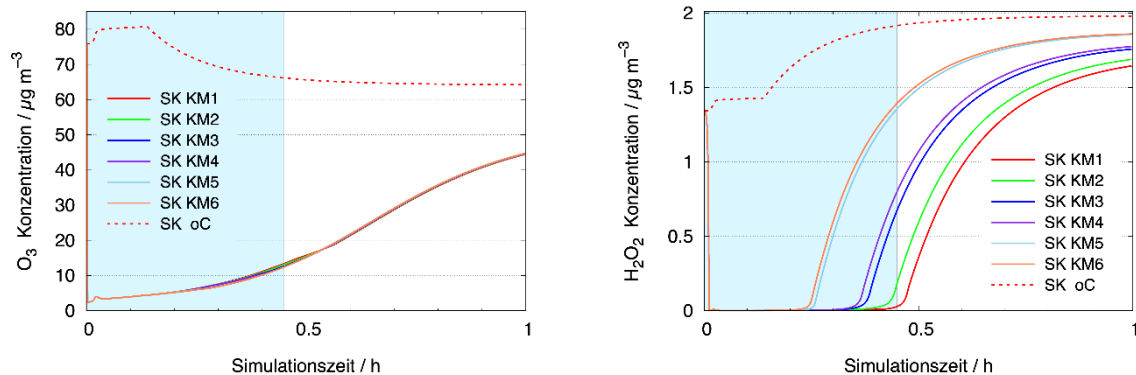


Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Im Unterschied zum Sulfat wird ein Großteil des Nitrats aber nach der Verdunstung der Tropfen wieder zurück in die Gasphase transferiert. Insgesamt werden in allen Fällen weniger als 0,5 µg/m³ Nitrat gebildet. Das Ziel des Projektes ist es die mögliche maximale Bildung von sekundärem Sulfat im Kühlturm abzuschätzen. Aus diesem Grund wurde für alle nachfolgenden Betrachtungen und Abschätzungen die mikrophysikalische Parametereinstellung aus dem Szenario KM1 verwendet.

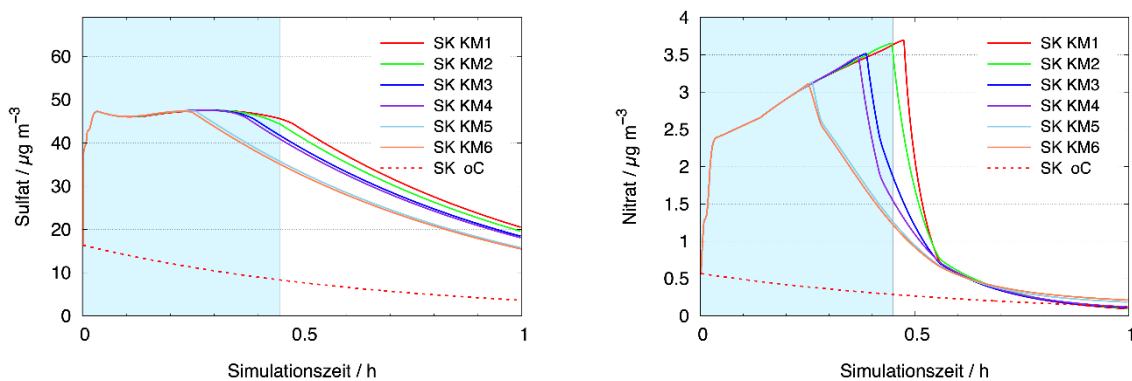
Nachfolgend soll ebenso der Einfluss der Photolyse auf die Sulfatbildung untersucht werden. Um hierfür die maximalen Bildungsraten abzuschätzen, wurde das Szenario KM1 für unterschiedliche photolytische Bedingungen verglichen (Abbildung 55 bis Abbildung 58).

Abbildung 53: Zeitreihe für idealisierte Trajektorien für unterschiedliche mikrophysikalische Bedingungen und KEMA-SK: Photooxidantien Ozon (links) und H₂O₂ (rechts).



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 54: Zeitreihe für idealisierte Trajektorien für unterschiedliche mikrophysikalische Bedingungen und KEMA-SK: Sulfat (links) und Nitrat (rechts).



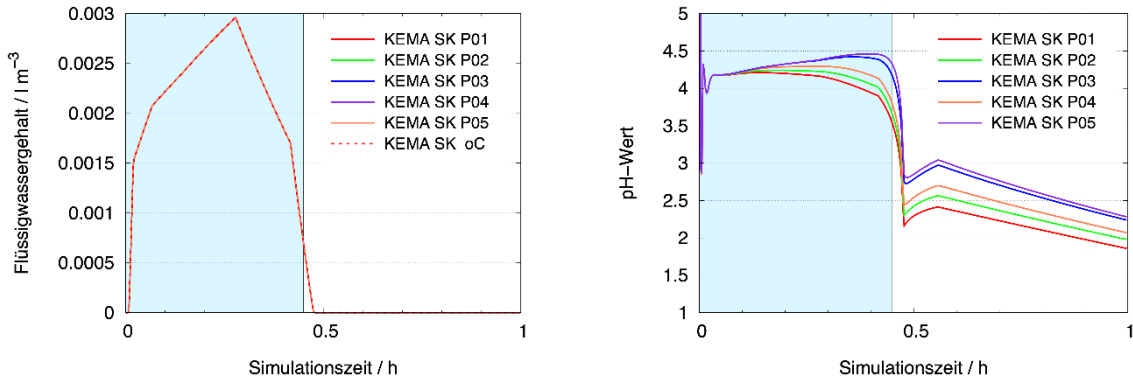
Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Als Standort für die Simulationen wurde jeweils der 45. Breitengrad mit dem maximalen Sonnenstand um 12 Uhr gewählt. Für die Abschätzung wird in SPACCIM je nach Bewölkungsgrad und vertikaler Aerosolverteilung der Dämpfungsfaktor *DUST* verwendet, der zwischen 0 (keine photolytische Strahlung) und 1 ("clear sky"-Bedingungen) variiert. Es wurden folgende Szenarien modelliert:

- | | |
|--------------------------|---|
| P01 (maximale Photolyse) | <i>Dust</i> = 1,0; <i>Datum</i> = 19. Juni, Zeitraum = 9:00–12:00 |
| P02 (Nachmittag) | <i>Dust</i> = 1,0; <i>Datum</i> = 19. Juni, Zeitraum = 16:00–19:00 |
| P03 (Winter) | <i>Dust</i> = 1,0; <i>Datum</i> = 19. Dezember, Zeitraum = 9:00–12:00 |
| P04 (Bewölkung) | <i>Dust</i> = 0,5; <i>Datum</i> = 19. Juni, Zeitraum = 9:00–12:00 |
| P05 (keine Photolyse) | <i>Dust</i> = 0,0; <i>Datum</i> = 19. Juni, Zeitraum = 9:00–12:00 |

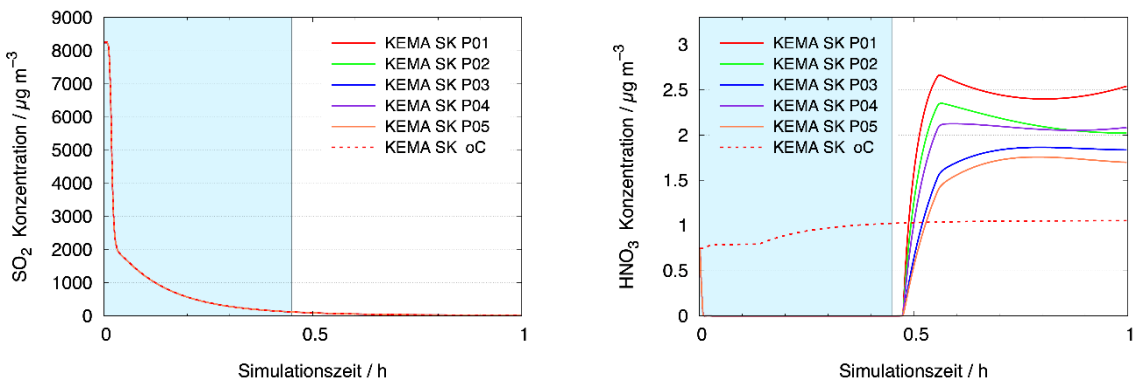
Die Simulationen für Abbildung 51 bis Abbildung 54 sind dabei ebenso wie alle Untersuchungen in den Abschnitten 3.4.3.3 und 3.4.3.4 mit der maximalen Photolyse (P01) durchgeführt worden.

Abbildung 55: Zeitreihen für das Szenario KEMA-KM1 und unterschiedliche Photolyse-Bedingungen: Flüssigwassergehalt (links) und pH-Wert (rechts).



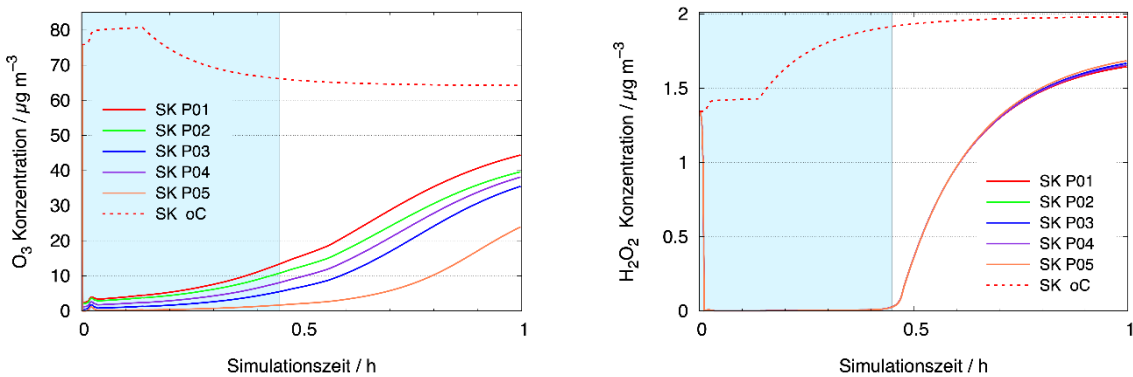
Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 56: Zeitreihen für das Szenario KEMA-KM1 und unterschiedliche Photolyse-Bedingungen: SO₂ (links) und HNO₃ (rechts).



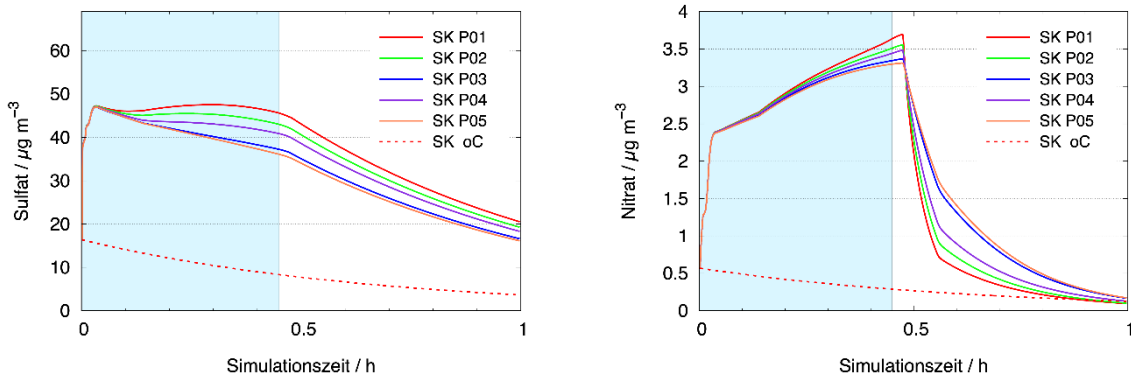
Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 57: Zeitreihen für das Szenario KEMA-KM1 und unterschiedliche Photolyse-Bedingungen: Photooxidantien Ozon (links) und H₂O₂ (rechts).



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 58: Zeitreihen für das Szenario KEMA-KM1 und unterschiedliche Photolyse-Bedingungen: Sulfat (links) und Nitrat (rechts).



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Die Simulationen zeigen:

- ▶ Die Intensität der Sulfatbildung hängt von der Photolyse und damit von der Tages- und Jahreszeit ab. Dabei ist der Unterschied in den jeweiligen Ausbeuten vergleichsweise gering und liegt in der Größenordnung der Unterschiede bei den verschiedenen mikrophysikalischen Szenarien in Abbildung 54 (links).
- ▶ Die Sulfatbildung über die Flüssigphase erfolgt aber auch in der Nacht bei abgeschalteter Photolyse. Es werden auch hier fast $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gebildet. Innerhalb des Schwadens nimmt die Bildungsrate bei reduzierter Photolyse jedoch ab, vgl. Abbildung 58 (links).
- ▶ Ähnlich verhält es sich mit dem Einfluss der Photolyse auf die Nitratbildung. Die Abhängigkeit scheint hier aber weniger stark zu sein, vgl. Abbildung 58 (rechts).
- ▶ Durch die Verringerung der Sulfat- und Nitratbildung nehmen die pH-Werte zu, vgl. Abbildung 55 (rechts).
- ▶ Erwartungsgemäß sieht man die Photolyse-Abhängigkeit am deutlichsten beim Ozonverlauf (vgl. Abbildung 57 (links)), was auch die Budgets radikalischer Oxidantien verändert und deren Einfluss bei Sulfat- und Nitratbildung steuern.

Die Ausbeuten der Aerosolkonzentrationen (z. B. die Sulfatkonzentration und die Partikelmasse) für die Luftpaketimulationen hängen sowohl von den Emissionen als auch von den Flugbahnen der Pakete innerhalb der Kühlturmflur ab. Deshalb wird im nächsten Abschnitt der Einfluss unterschiedlicher Reingaszusammensetzungen für Braunkohle- und Steinkohlekraftwerke entlang ausgewählter Trajektorien aus der u3z02_16h-Simulation modelliert. Wie im Abschnitt 3.4.3.1 ausgeführt, wird für die Steinkohlekraftwerke zusätzlich noch der Einfluss vom NH_3 -Schlupf und für die Braunkohle die Zugabe von Freikalk (vgl. Heiting, 2021) auf den pH-Wert, die gebildete Partikelmasse und den Sulfat- bzw. Nitratanteil untersucht. Die Modellrechnungen wurden mit KM1 und P01 ausgeführt, um eine "worst case"-Abschätzung zu erhalten.

3.4.3.3 Luftpaket-Simulationen für verschiedene Emissionsszenarien

In diesem Abschnitt werden Luftpaket-Simulationen für unterschiedliche Emissionen verglichen. Dazu wurde aus den mit LAGRANTO für das Szenario u3z02 berechneten Trajektorien eine ausgewählt ("Master"), die innerhalb der Kühlturmflur verläuft und den Boden im Bereich der maximalen PM_{KT} -Konzentrationen erreicht. Es wurden unterschiedliche Emissionen und Umge-

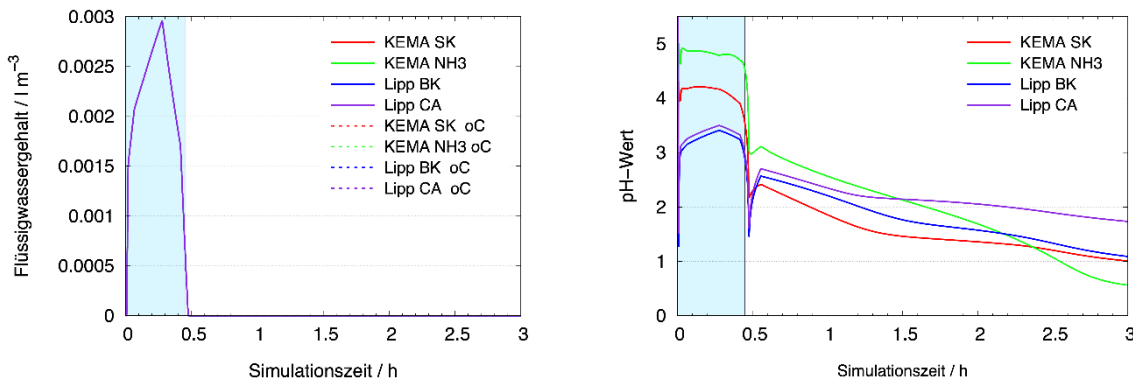
bungskonzentrationen entlang dieser Trajektorie untersucht. Ein Vergleich dieser Ergebnisse wird in Abbildung 59 bis Abbildung 61 dargestellt. Im nächsten Unterabschnitt wird dann die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Wahl der jeweilige Trajektorien für die Szenarien KEMA-SK (Abbildung 62 bis Abbildung 67) und Lipp-CA (Abbildung 68 bis Abbildung 73) diskutiert. Damit sollen Aussagen zur Sensitivität und Robustheit der Modellergebnisse abgeleitet werden. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse für die im Bericht dargestellten Trajektorien wird in Tabelle 10 bis Tabelle 12 gegeben. Hier sind neben den in den Abbildungen bereitgestellten Informationen auch weitere Konzentrationen und wesentliche Kenngrößen (Verdünnung, generierte Trockenmasse, ...) für die jeweilige Simulation angegeben.

Die Modellergebnisse für die unterschiedlichen Emissionsszenarien belegen, dass die Mischungsprozesse und chemischen Umwandlungsprozesse im Kühlturmschwaden relativ realitätsnah beschrieben werden können. Es werden aber auch Unterschiede zwischen den verschiedenen Emissionstypen deutlich. Insbesondere zeigen sie:

- ▶ Die modellierte Verdünnung nach 3 h von $5,98 \cdot 10^{-5} \mu\text{g}/\text{m}^3$ für den passive Gasphasen-Tracer Hg liegt für das BK_u3z02_16h-Szenario im Bereich der 3D-Simulation von $1,5 \cdot 10^{-5} \mu\text{g}/\text{m}^3$ (vgl. Tabelle 8). In beiden Fällen wurde angenommen, dass die Umgebungskonzentration gleich 0 ist, das heißt, es wird nur verdünnt.
- ▶ Die von Möller (2010) gemessene SO_4^{2-} -Konzentration (60 mg/l) sowie der pH-Wert von ca. 4,1 konnten für das Braunkohle-Szenario BK-CA bei Zugabe von Reinkalk reproduziert werden. Auch der modellierte Wert für die Ca^{2+} -Konzentration liegt im Bereich der gemessenen Konzentration von 16 mg/l.
- ▶ Für Lipp-CA liegen die modellierten Gasphasen-Konzentrationen (O_3 : $16,62 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NO_2 : $63,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$, SO_2 : $194,86 \mu\text{g}/\text{m}^3$) im Bereich der Messungen von Weigelt et al. (2016, Fig. 5). Die Flugzeit von 1800 s entspricht etwa dem Abstand der Flugzeugmessungen bei den Durchflügen durch die Kühlturmflagge.
- ▶ Wie bereits im vorherigen Abschnitt gezeigt, erfolgt die Sulfatbildung hauptsächlich über die Flüssigphase innerhalb des Kühlturmes und in den feuchten Schwaden. Der Hauptteil wird bei allen Szenarien bereits in den ersten zwei Phasen der Flugbahn gebildet. Die Ausbeute wird durch die Einmischung der Photooxidantien (z. B. H_2O_2 , O_3 , OH) bestimmt. Der Hauptteil des im Kühlturm eingemischten Ozons wird durch Stickstoffmonoxid sofort aufgebraucht und steht damit für die Sulfatbildung zu Beginn nicht zur Verfügung.
- ▶ Je größer der pH-Wert ist, um so mehr Sulfat wird gebildet. Die Ursachen hierfür und relevanten Reaktionspfade werden in Abschnitt 3.4.3.5 diskutiert. Zu beachten ist dabei aber auch, dass die SO_2 -Konzentration bei den Lipp-Szenarien mehr als doppelt so groß ist wie bei KEMA.
- ▶ Lipp-BK ist relativ sauer (pH < 3.5). Das führt zu einer geminderten Sulfat-Produktion. Durch Zugabe von Reinkalk (Lipp-CA) und die Verringerung der HCl-Konzentration kann der pH-Wert auf über 4 angehoben werden. Das führt zusammen mit den höheren SO_2 -Emissionen im Braunkohlefall zu einer Erhöhung des gebildeten Sulfats am Anfang um über 50 %.
- ▶ Die pH-Werte im Schwaden für KEMA-SK liegen bei 4,2 und damit leicht über denen von Lipp-CA. Die Sulfatausbeute ist aber um fast ein Drittel größer. Die Berücksichtigung von NH_3 -Schlupf im KEMA-Steinkohleszenario führt zu pH-Werten > 4.5 und dadurch zu sehr viel produziertem Sulfat. Am Ende der Wolkenphase liegt die Sulfat-Konzentration bei fast $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Durch das gebildete Sulfat nimmt der pH-Wert allerdings wieder etwas ab.

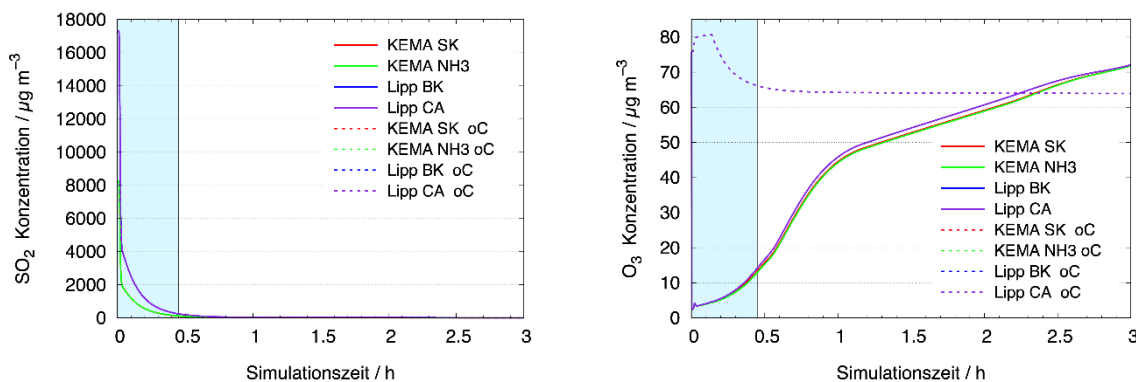
- ▶ Das initialisierte Ozon wird sofort durch NO abgebaut, welches eine sehr hohe Konzentration hat. Während der Wolkenphase ist kein Ozonanstieg zu beobachten. Die Einmischung reicht nicht aus, um die Verluste auszugleichen. Der Ozon-Verlauf ist für alle Beispiele ähnlich. Die deutliche Absenkung des Ozons in der Ablauftfahrne eines Kühlturm wurde auch durch Flugzeugmessungen (vgl. Weigelt et al., 2016, Fig. 5) bestätigt.
- ▶ Nach der Verdunstung des sichtbaren Schwadens werden sowohl die Gasphasen- als auch die Partikelkonzentrationen weiter verdünnt. In Abhängigkeit von den Umgebungskonzentrationen kann das sehr unterschiedlich sein und hängt von den vorgegebenen Umgebungskonzentrationen ab.
- ▶ Nach 3 h-Simulationszeit in Bodennähe und der starken Verdünnung liegen die Sulfatkonzentrationen für alle vier Szenarien unter $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Mit $1,96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ist dabei die Ausbeute für KEMA-NH₃ am größten, gefolgt von Lipp-CA mit $1,62 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Abbildung 59: Vergleich der Luftpaket-Simulationen für die "Master"-Trajektorien T01 (ausgewählt aus BK_u3z02_16h) für unterschiedliche Emissionsflüsse: Flüssigwassergehalt (links) und pH-Wert (rechts).



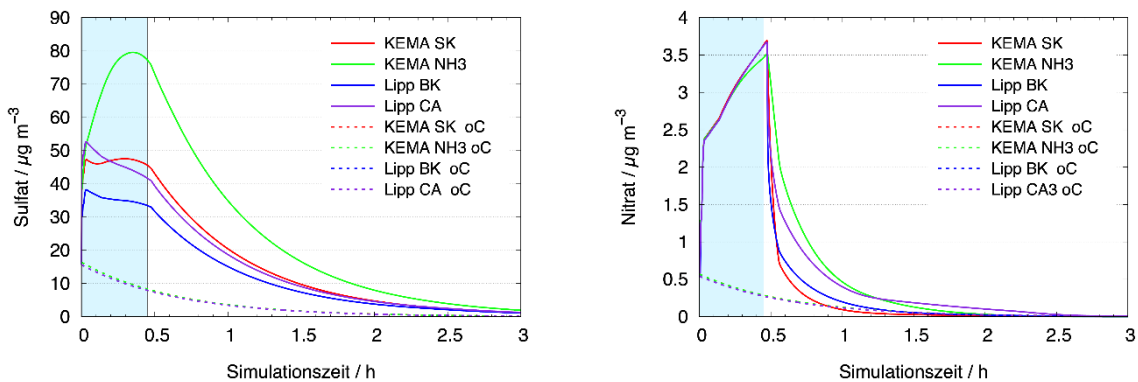
Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 60: Vergleich der Luftpaket-Simulationen für die "Master"-Trajektorien T01 (ausgewählt aus BK_u3z02_16h) für unterschiedliche Emissionsflüsse: SO₂ (links) und Ozon in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (rechts).



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 61: Vergleich der Luftpaket-Simulationen für die "Master"-Trajektorien T01 (ausgewählt aus BK_u3z02_16h) für unterschiedliche Emissionsflüsse: Sulfat (links) und Nitrat (rechts) in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

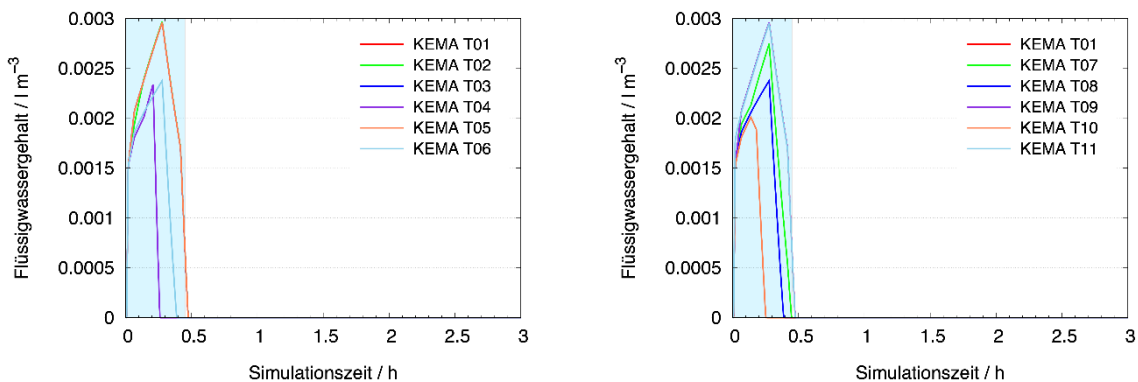


Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

3.4.3.4 Sensitivität der Luftpaket-Simulationen für verschiedene Trajektorien

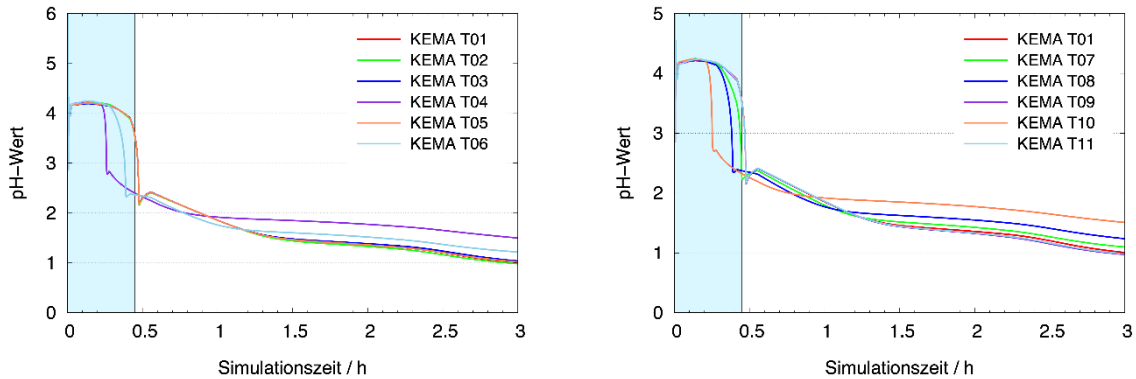
In diesem Abschnitt soll untersucht werden, wie sich die Sulfatausbeuten in Abhängigkeit von unterschiedlichen Flugbahnen innerhalb des Kühlturmschwadens verhalten. Nachfolgend werden Ergebnisse für die Szenarien KEMA-SK und Lipp-CA dargestellt. Für die Untersuchung der Sensitivität und Robustheit der Ergebnisse und Abschätzungen wurden Luftpaket-Simulationen mit SPACCIM für jeweils 11 unterschiedliche mit LAGRANTO berechnete Trajektorien ausgeführt. Die Trajektorie T01 ist dabei jeweils die "Master"-Trajektorie aus dem vorangegangenen Abschnitt. Bei den Simulationen werden Umgebungskonzentrationen verwendet, die aus den COSMO-MUSCAT-Ergebnissen für BK_u3z02_16h entlang der Trajektorien ausgelesen wurden (vgl. Abschnitt 3.4.2). Es werden unterschiedliche Trajektorien innerhalb des Kühlturmschwadens verwendet (davon mindestens zwei in der Mitte der Fahne mit Endpunkt in Bodennähe und zwei im Randbereich). Die Ergebnisse sind auch in Tabelle 11 und Tabelle 12 zusammengefasst.

Abbildung 62: Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für KEMA-SK und 11 verschiedene Trajektorien: Flüssigwassergehalt in l/m^3 .



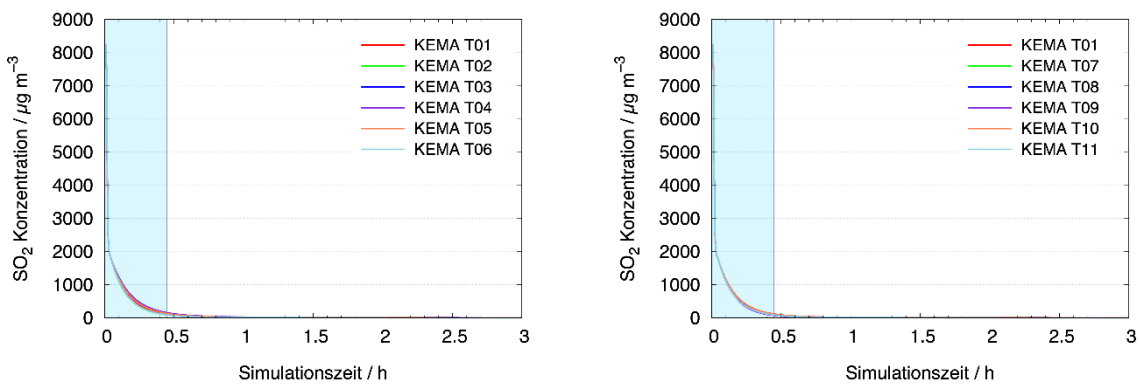
Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 63: Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für KEMA-SK und 11 verschiedene Trajektorien: pH-Wert



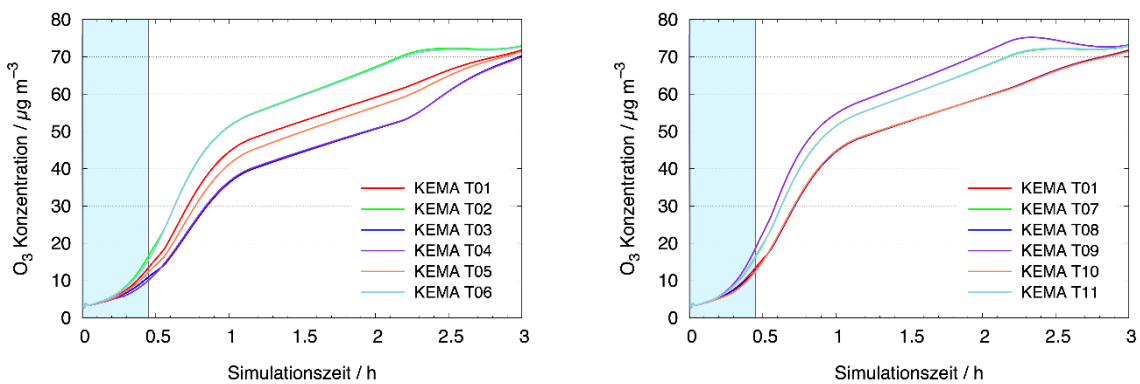
Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 64: Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für KEMA-SK und 11 verschiedene Trajektorien: SO₂-Konzentration in µg/m³.



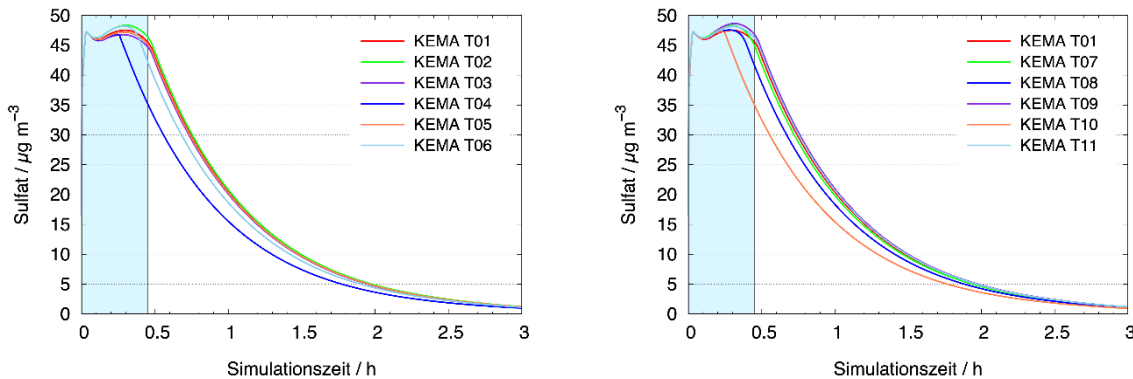
Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 65: Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für KEMA-SK und 11 verschiedene Trajektorien: O₃-Konzentration in µg/m³.



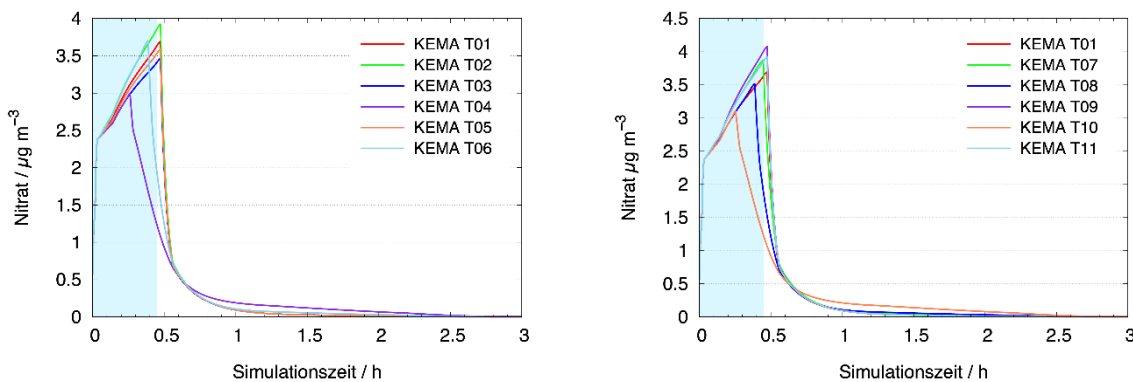
Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 66: Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für KEMA-SK-Szenario und 11 verschiedene Trajektorien: Sulfat-Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 67: Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für KEMA-SK und verschiedene Trajektorien: Nitrat-Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.



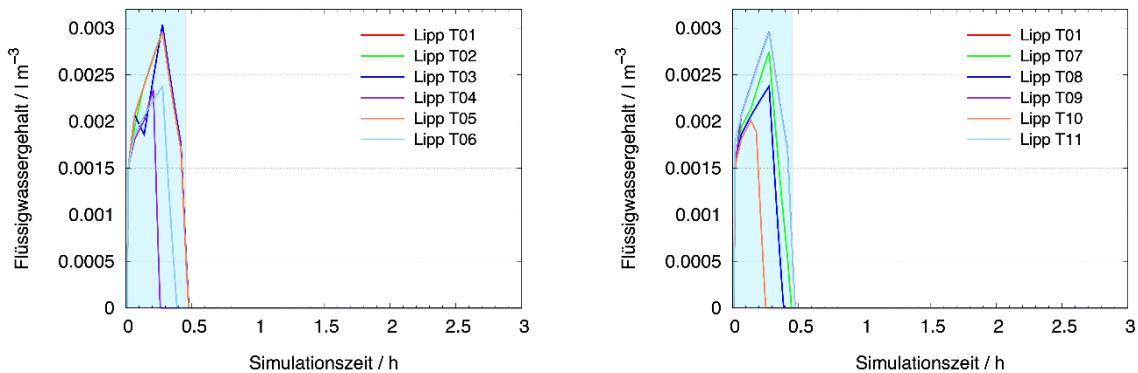
Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Die Modellierung der Luftpakete für ein Ensemble aus 11 unterschiedlichen Trajektorien für die beiden unterschiedlichen Szenarien KEMA-SK und Lipp-CA hat gezeigt:

- ▶ Trotz relativ großer Variabilität der unterschiedlichen Trajektorien liegen die Sulfatkonzentrationen im Bereich von $0,99\text{--}1,26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bei KEMA-SK und $1,38\text{--}1,62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für Lipp-CA. Dabei sind die Modellergebnisse, für die im vorigen Abschnitt diskutierten "Master"-Trajektorien repräsentativ und liegen am oberen Ende des Bereiches.
- ▶ Die Streubreite für Nitrat ist ähnlich wie für Sulfat, aber die Partikelmasse wesentlich kleiner. Nach Ende der Wolkenphase ist ein deutlicher Abfall der Konzentrationen zu erkennen. Das liegt am Ausgasen von HNO_3 bei der Verdunstung der Tropfen und der Bildung azider Aerosolpartikel.
- ▶ Die Variabilität erkennt man sowohl am Flüssigwassergehalt als auch an den pH-Werten (Abbildung 62 und Abbildung 63 bzw. Abbildung 68 und Abbildung 69). Es ist zu sehen, dass einige Trajektorien im Randbereich liegen oder die Fahne vorher verlassen.

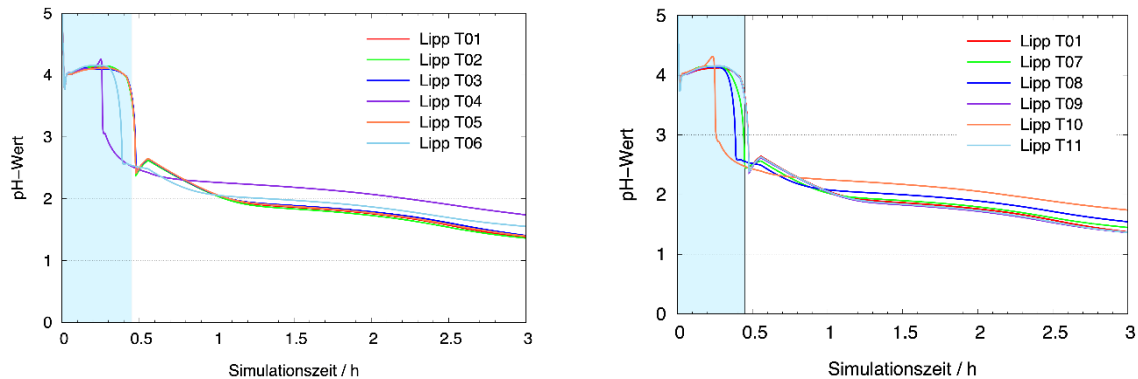
- ▶ Dieses Verhalten erkennt man auch an den Ozon-Konzentrationen in Abbildung 65 bzw. Abbildung 71. Das unterschiedliche Einmischen von Ozon und die Änderungen im pH-Wert haben wiederum Einfluss auf die Sulfatbildung.
- ▶ Aber letztlich sind die Ergebnisse relativ robust. Das liegt vor allem an der starken Verdünnung beim Transport in der Kühlturmfahne. Auch im Mittel werden bei Lipp-CA ca. 25 % mehr Sulfat gebildet als bei KEMA-SK.

Abbildung 68: Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für Lipp-CA und 11 verschiedene Trajektorien: Flüssigwassergehalt in l/m³.



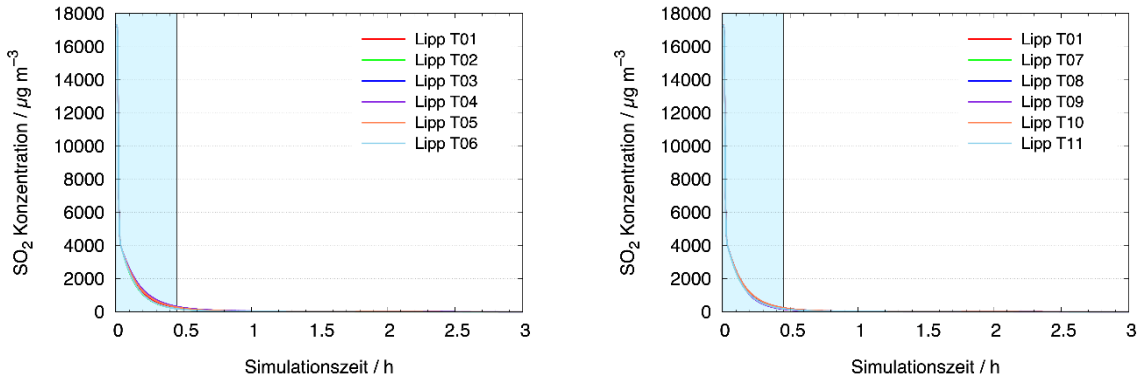
Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 69: Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für Lipp-CA und 11 verschiedene Trajektorien: pH-Wert



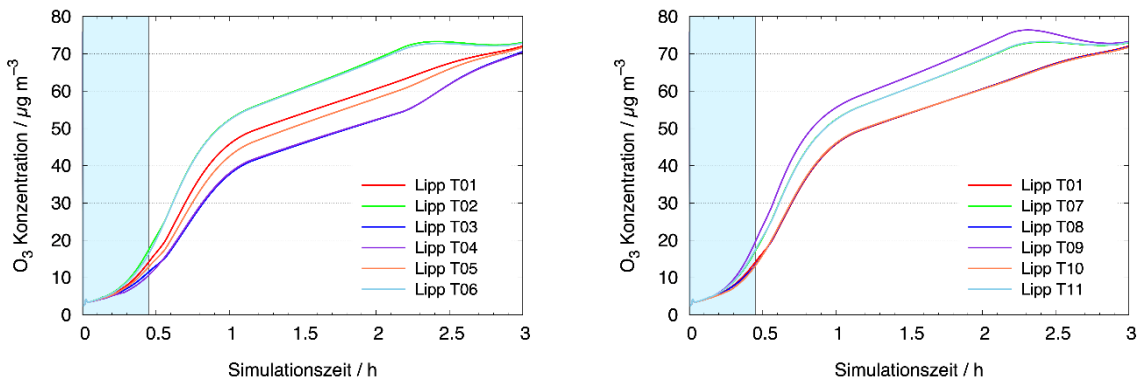
Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 70: Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für Lipp-CA und 11 verschiedene Trajektorien: SO₂-Konzentration in µg/m³.



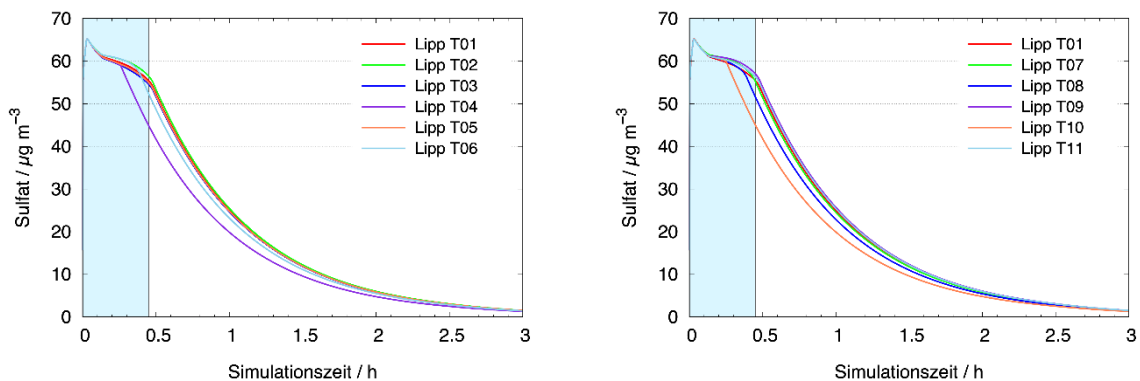
Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 71: Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für Lipp-CA und 11 verschiedene Trajektorien: O₃-Konzentration in µg/m³.



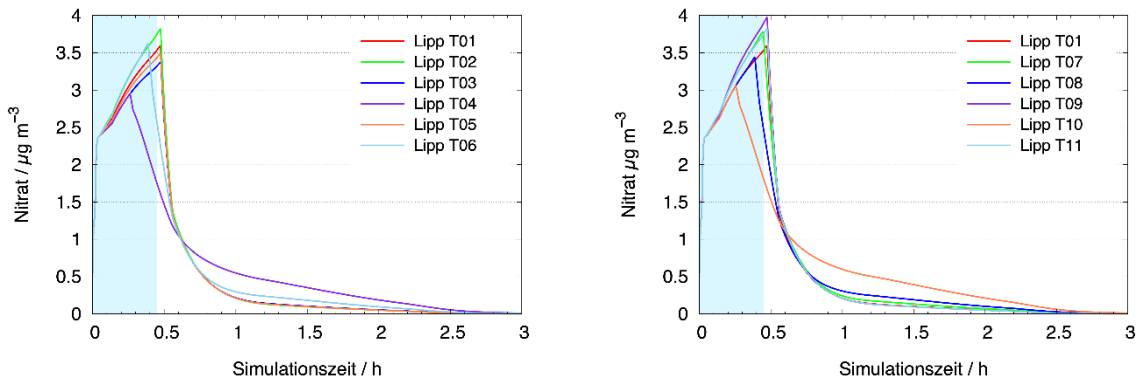
Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 72: Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für Lipp-CA und 11 verschiedene Trajektorien: Sulfat-Konzentration in µg/m³.



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

Abbildung 73: Sensitivität und Robustheit der SPACCIM-Ergebnisse für Lipp-CA und 11 verschiedene Trajektorien: Nitrat-Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

3.4.3.5 Auswertungen zur Sulfatbildung in Kühlturm-Trajektorien

Um die sekundäre Sulfat(S(VI))-Bildung in der Abluftfahne und insbesondere die verantwortlichen chemischen Bildungsreaktionen näher zu charakterisieren, wurden zusätzliche Untersuchungen der Reaktionsbildungsraten entlang der modellierten Trajektorien durchgeführt. Diese Studien erfolgten für die Trajektorien KEMA-SK und Lipp-BK. Zusätzlich wurden die Bildungsraten und Reaktionspfade für Simulationen mit erhöhten Ammoniakemissionen (KEMA-NH₃) und zugegebenem Freikalk (Lipp-CA) analysiert, da diese die Azidität der Wolkentropfen und folglich die pH-abhängige S(IV)-zu-S(VI)-Konversion verändern können. Da Kühlturm-Emissionen zusätzlich auch durch hohe NO_x-Konzentrationen geprägt sind, welche deutlich höher sind als Konzentrationen unter typischen troposphärischen Wolkenbedingungen, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, um mögliche Beiträge von S(IV)-Oxidationen durch NO₂ abzuschätzen. Hierfür wurden zwei zusätzliche Oxidationsreaktionen in den Flüssigphasenchemiemechanismus implementiert. Da jedoch sowohl die Reaktionskonstanten als auch die Reaktionspfade der NO₂-initiierten S(IV)-Oxidation noch intensiv in der Literatur diskutiert werden (siehe Tilgner et al., 2021), wurden für die Sensitivitätsstudien die höchsten Reaktionskonstanten basierend auf Clifton et al. (1988) implementiert. Die modellierten Bildungsraten der Sensitivitätssimulation mit den zusätzlichen NO₂-Oxidationsreaktionen (KEMA-NO₂) stellen daher obere Grenzwerte da.

Abbildung 74 zeigt die simulierten S(VI)-Massebildungsraten für die einzelnen Simulationsfälle. Für den Standardfall KEMA-SK zeigt sich, dass die S(IV)-zu-S(VI)-Umwandlung maßgeblich durch Wasserstoffperoxid (H₂O₂, 53 % Beitrag zu den totalen Oxidationsflüssen über den Simulationszeitraum) und die Oxidation über Schwefelradikale (SO_x⁻, 41 % Beitrag zu den totalen Oxidationsflüssen über den Simulationszeitraum) bestimmt wird. Wasserstoffperoxid (H₂O₂) wird hauptsächlich durch Mischungsprozesse aus der Umgebungsluft in die Abluftfahne eingetragen. Die Oxidation von gelöstem SO₂ ist daher stark von der Einmischung der Oxidantien abhängig und durch diese limitiert. Andere Oxidationspfade, wie die Gasphasenoxidation über OH und die Flüssigphasenoxidation durch Ozon, tragen mit rund 2 % beziehungsweise 3 % in dieser Simulation nur unwesentlich zur S(VI)-Massebildung bei. Der Mittelwert der modellierten S(VI)-Massebildungsrate innerhalb der Kühlturmwolke beträgt 1,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{min}$. Die simulierten Konzentrationsprofile (vgl. Abbildung 61) zeigen zumeist eine starke Zunahme der S(VI)-Aero-

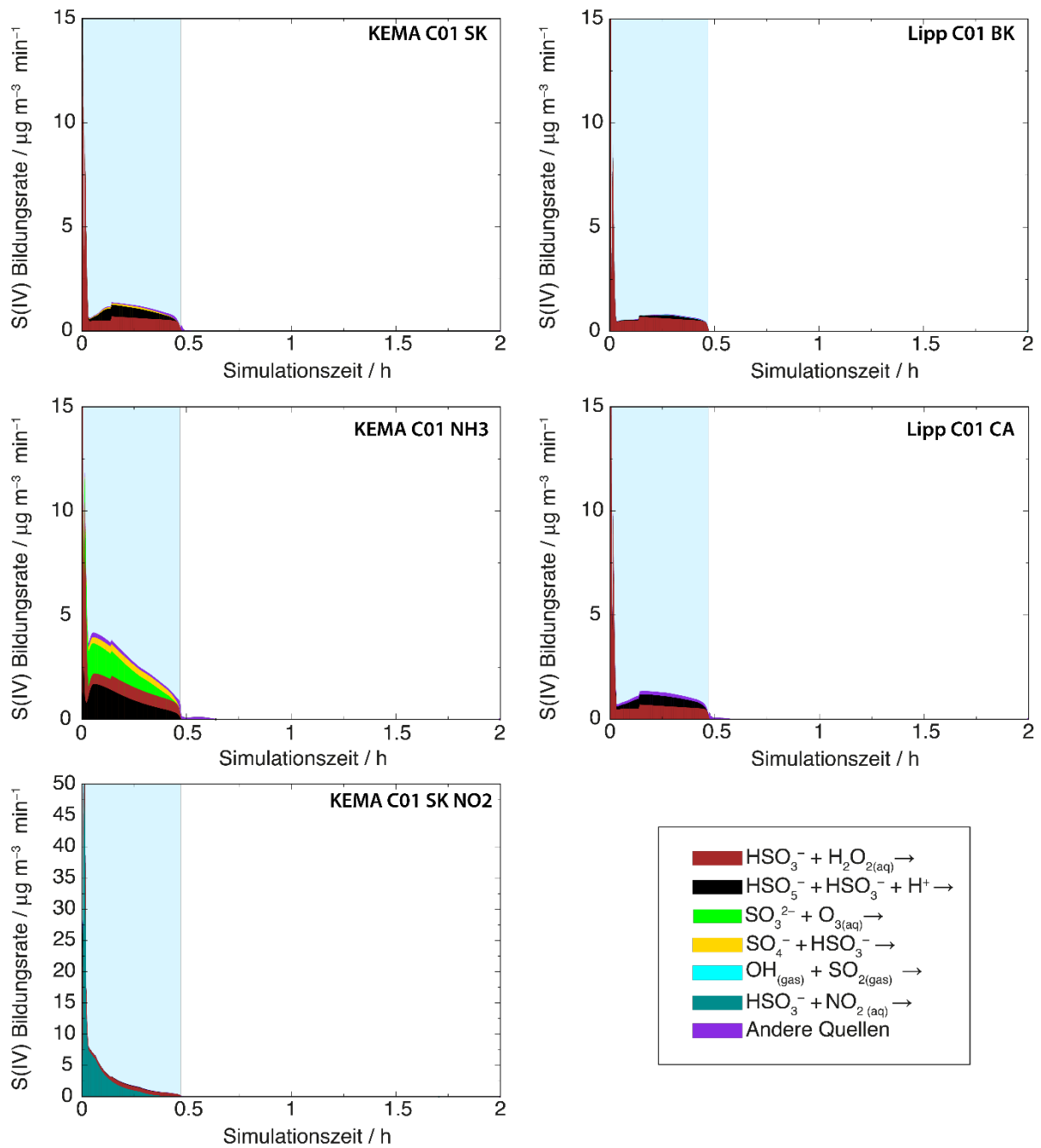
solmasse direkt am Anfang (hohe initiale Bildungsflüsse, siehe Abbildung 74). Dann bleiben die Sulfat-Konzentrationen relativ stabil. Die sekundäre Massebildung durch stattfindende chemische Oxidationsprozesse kompensiert dabei den Verdünnungseffekt durch Mischung mit der relativ sauberen Umgebungsluft. Nach der Wolkenperiode findet keine effektive S(IV)-zu-S(VI)-Umwandlung mehr statt, was die stetige modellierte Massereduktion als Folge der Mischungsprozesse erklärt.

Die Sensitivitätsstudie mit erhöhten Ammoniakemissionen (KEMA-NH₃) zeigt ein deutlich komplexeres Muster in den Oxidationspfaden, welche zur sekundären S(VI)-Massebildung beitragen. Das ist durch die wesentlich geringere Azidität (höhere pH-Wert) der Wolkentropfen begründet, was andere Oxidationspfade begünstigt (siehe Tilgner et al., 2021). Dadurch wird auch eine höhere modellierte mittlere S(VI)-Massebildungsrate (3,5 µg/m³/min) innerhalb der Kühlturmwolke simuliert. Die wichtigsten Oxidationspfade in dieser Simulation sind die Reaktion mit Ozon (O₃, 24 %), die Oxidation über Schwefelradikale (SO_x⁻, 46 %) und die H₂O₂-Reaktion (27 %). Die Simulationen zeigen, dass der NH₃-Schlupf die S(VI)-Massebildung erhöhen und somit zu etwas höheren Zusatzbelastungen führen kann.

Die Sensitivitätsstudie KEMA-NO₂, in der zusätzliche S(IV)-Oxidationspfade über NO₂ berücksichtigt wurden, zeigt, dass Oxidationen über NO₂ quellnah eine Rolle spielen können. Dieser Bereich ist noch durch hohe NO_x-Konzentrationen bestimmt. Aufgrund der fortschreitenden Verdünnung der Abluftfahne weiter entfernt vom Kühlturm gewinnt die H₂O₂-Reaktion dann wieder an Bedeutung und agiert als wichtigste Quelle zur Bildung von S(VI)-Partikelmasse. In dieser Simulation tragen über den gesamten Modellzeitraum die Reaktionen mit NO₂ und die Oxidation durch H₂O₂ jeweils mit 70% beziehungsweise 21 % zur S(VI)-Massebildung bei (Mittelwert der modellierten S(VI)-Massebildungsrate von 4,5 µg/m³/min innerhalb der Kühlturmwolke). Hierbei sei aber nochmals daran erinnert, dass die modellierten Bildungsraten der Sensitivitätssimulation mit den zusätzlichen NO₂-Oxidationsreaktionen (KEMA-NO₂) obere Grenzwerte darstellen, da sehr hohe Reaktionskonstanten verwendet wurden, welche wahrscheinlich mindestens eine Größenordnung kleiner sein sollten (siehe Diskussion in Tilgner et al. (2021)). Die zusätzlichen NO₂-Oxidationsreaktionen verändern damit nicht grundlegend die modellierte S(VI)-Massebildung und die resultierende Zusatzbelastung.

Für die durchgeführten Braunkohlekraftwerkssimulationen (Lipp-BK / Lipp-CA) wurden ähnliche Resultate gefunden (vgl. Abbildung 74). Die S(IV)-zu-S(VI)-Oxidation über Wasserstoffperoxid (H₂O₂) dominiert hier die Oxidation in beiden Fällen mit 82 % (Lipp-BK) und 52 % (Lipp-CA). Die modellierten mittleren S(VI) Massebildungsraten innerhalb der Kühlturmwolke von 1,3 µg/m³/min (Lipp-BK) und 2,0 µg/m³/min (Lipp-CA) sind im Vergleich mit den KEMA-Fällen etwas kleiner.

Abbildung 74: Chemische S(VI)-Bildungsrate ($\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{min}$) für die Simulationen KEMA-SK (links oben) und KEMA-NH₃ (links Mitte), KEMA-SK-NO₂ (links unten), Lipp-BK (rechts oben) und Lipp-CA (rechts Mitte).



Quelle: Eigene Darstellung, TROPOS.

3.4.3.6 Abschätzung der Zusatzbelastung

In Tabelle 10 werden die unterschiedlichen modellierten Konzentrationen und mikrophysikalischen Kenngrößen nach den einzelnen Trajektorien-Phasen (60 s, 500 s, 10800 s) aufgelistet. Zusätzlich werden die Werte auch nach Verdampfen des Kühlturm-Schwadens (nach 1800 s) angegeben. Neben den Modellläufen werden auch Ergebnisse für Simulationen ohne chemische Umwandlungen angegeben. Dabei wird auch die Ein- bzw. Ausmischung für die jeweiligen Umgebungskonzentrationen modelliert. In Tabelle 10 ist auch die trockene Aerosolmasse mit und ohne chemische Umwandlungen aufgelistet. Sie bildet die Bezugsgröße für die Größe der sekun-

där gebildeten Aerosolmasse. In den vorangegangenen Abschnitten wurde bereits darauf hingewiesen, dass ein Teil des Sulfats bereits als Primäremission emittiert wird (vgl. auch Heiting (2021)). Am Ende der Tabelle wird das sekundär gebildete Sulfat als Differenz zwischen Gesamt- und emittiertem Sulfat berechnet. Außerdem werden prozentuale Abschätzungen in Bezug auf die Konzentration der trockenen Partikelmasse mit und ohne chemische Umsetzungen angegeben. Zu beachten ist dabei, dass neben Sulfat, Nitrat und Ammonium noch eine Reihe andere Stoffe (in CAPRAM3.0red über 200 verschiedene Stoffe in der Partikel-/Flüssigphase, z. B. Metalle, organische Stoffe, ...) in SPACCIM modelliert werden. Diese werden bereits im Partikel emittiert, aus der Gasphase aufgenommen oder dann chemisch gebildet. Die Einhaltung der Massenbilanzen wird dabei über die Modellgleichungen und ihre numerische Implementierung garantiert. Im Modell werden auch die Gesamtmasse und weitere Bestandteile berechnet und ausgegeben. In Tabelle 10 sind aber nur die Werte für Sulfat und Nitrat zusammengefasst.

Tabelle 10: Vergleich der Luftpaket-Simulationen für die "Master"-Trajektorien T01 (ausgewählt aus BK_u3z02_16h) für unterschiedliche Emissionsflüsse.

Zeitpunkt	Wert	Einheit	KEMA-SK T01	KEMA-NH3 T01	Lipp-BK T01	Lipp-CA T01
60 s	Übersättigung	%	0,743	0,743	0,743	0,742
	Flüssigwassergehalt	g/m ³	1,551	1,551	1,551	1,551
	pH-Wert	-	4,049	4,760	3,010	3,882
	SO ₂	µg/m ³	3395,61	3351,21	7153,44	7132,66
	O ₃	µg/m ³	4,01	4,00	4,12	4,12
	NH ₃	µg/m ³	0,401	0,858	0,004	0,027
	NO ₂	µg/m ³	642,39	642,15	602,18	602,03
	Ca ²⁺	µg/m ³	3,35	3,35	3,19	16,13
	Sulfat	µg/m ³	45,66	48,65	36,58	63,86
	Nitrat	µg/m ³	1,973	1,971	1,951	1,945
	OrgMass	µg/m ³	0,236	0,241	0,255	0,225
	Partikelmasse	µg/m ³	253,66	424,72	277,55	295,72
<i>Ohne Chemie</i>	Hg („passiver Tracer“)	µg/m ³	3,90·10 ⁻²	3,90·10 ⁻²	4,76·10 ⁻¹	4,76·10 ⁻¹
	SO ₂	µg/m ³	3414,63	3414,63	7161,52	7161,52
	O ₃	µg/m ³	79,05	79,05	79,05	79,05
	NH ₃	µg/m ³	1,051	14,87	1,051	1,051
	Sulfat	µg/m ³	15,94	15,94	15,20	15,20
	Partikelmasse	µg/m ³	176,73	176,73	168,50	199,86
500 s	Übersättigung	%	0,047	0,047	0,047	0,046
	Flüssigwassergehalt	g/m ³	2,384	2,384	2,384	2,384
	pH-Wert	-	4,214	4,870	3,256	4,088

Zeitpunkt	Wert	Einheit	KEMA-SK T01	KEMA-NH3 T01	Lipp-BK T01	Lipp-CA T01	
	SO ₂	µg/m ³	891,73	891,14	1875,13	1871,43	
	O ₃	µg/m ³	4,506	4,424	4,641	4,634	
	NH ₃	µg/m ³	0,031	0,520	0,003	0,023	
	NO ₂	µg/m ³	228,33	225,25	217,23	217,01	
	Ca ²⁺	µg/m ³	2,80	2,80	2,67	13,64	
	Sulfat	µg/m ³	46,148	67,533	35,840	60,990	
	Nitrat	µg/m ³	2,656	2,640	2,635	2,626	
	OrgMass	µg/m ³	0,204	0,221	0,194	0,195	
	Partikelmasse	µg/m ³	218,52	342,10	242,90	253,00	
	<i>Ohne Chemie</i>	Hg („passiver Tracer“)	µg/m ³	7,20·10 ⁻³	7,20·10 ⁻³	8,78·10 ⁻²	8,78·10 ⁻²
SO ₂ [µg/m ³]		µg/m ³	896,99	896,94	1878,92	1878,98	
1800 s	O ₃	µg/m ³	80,70	80,70	80,70	80,70	
	NH ₃	µg/m ³	1,073	4,695	1,073	1,073	
	Sulfat	µg/m ³	13,33	13,33	12,69	12,69	
	Partikelmasse	µg/m ³	147,53	147,53	140,66	166,84	
	SO ₂	µg/m ³	92,45	92,60	192,10	194,86	
	O ₃	µg/m ³	15,726	15,307	16,684	16,624	
	NH ₃	µg/m ³	0,762	2,067	0,541	0,998	
	NO ₂	µg/m ³	65,770	64,433	63,831	63,671	
	Ca ²⁺	µg/m ³	1,62	1,62	1,54	7,80	
	Sulfat	µg/m ³	43,081	73,136	31,733	52,387	
<i>Ohne Chemie</i>	Nitrat	µg/m ³	2,113	3,107	1,540	2,703	
	Partikelmasse	µg/m ³	118,52	165,54	111,60	132,77	
	Hg („passiver Tracer“)	µg/m ³	7,33·10 ⁻⁵	7,33·10 ⁻⁵	8,94·10 ⁻⁴	8,94·10 ⁻⁴	
	SO ₂	µg/m ³	93,76	93,85	195,42	195,74	
	O ₃	µg/m ³	65,624	65,624	65,624	65,624	
	NH ₃	µg/m ³	1,075	1,444	1,075	1,075	
	Sulfat	µg/m ³	7,721	7,721	7,363	7,363	
	Partikelmasse	µg/m ³	85,46	85,46	81,48	96,64	
	10800 s	SO ₂	µg/m ³	3,451	3,541	4,310	4,355
		O ₃	µg/m ³	71,86	72,12	71,81	72,10

Zeitpunkt	Wert	Einheit	KEMA-SK T01	KEMA-NH3 T01	Lipp-BK T01	Lipp-CA T01
	NH ₃	µg/m ³	1,015	1,132	1,028	1,024
	NO ₂	µg/m ³	3,665	3,666	3,579	3,581
	Sulfat	µg/m³	1,228	1,955	1,122	1,618
	Nitrat	µg/m ³	0,008	0,002	0,009	0,025
	Partikelmasse	µg/m³	2,771	3,611	2,553	3,184
<i>Ohne Chemie</i>	Hg („passiver Tracer“)	µg/m ³	4,90·10 ⁻⁶	4,90·10 ⁻⁶	5,98·10 ⁻⁵	5,98·10 ⁻⁵
	SO ₂	µg/m ³	3,563	3,563	4,500	4,500
	O ₃	µg/m ³	63,93	63,93	63,93	63,93
	NH ₃	µg/m ³	0,940	0,944	0,940	0,940
	Sulfat	µg/m ³	0,134	0,134	0,128	0,128
	Partikelmasse	µg/m ³	1,490	1,490	1,409	1,762
gesamt	sekundäres Sulfat (Sulfat – emittiertes Sulfat)	µg/m³	1,094	1,821	0,994	1,490
	prozentualer Anteil im Vergleich zur modellierten Partikelmasse (gesamt)		39,48 %	50,53 %	38,94 %	46,80 %
	prozentualer Anteil im Vergleich zur modellierten Partikelmasse (ohne Chemie)		73,42 %	122,21 %	70,55 %	84,56 %

Auf der Basis der durchgeführten Modellrechnungen können folgende Aussagen zur Abschätzung der Zusatzbelastung getroffen werden:

- ▶ Die Sulfatkonzentrationen sind im Nahbereich des Kühlturms für die ausgewerteten Simulationen relativ hoch, werden aber in der Kühlturmfahne stark verdünnt. In Bodennähe wurden Konzentrationen für KEMA-SK von 1,23 µg/m³ (davon 1,09 µg/m³ sekundär), für KEMA-NH₃ von 1,96 µg/m³ (davon 1,82 µg/m³ sekundär), für Lipp-BK von 1,12 µg/m³ (davon 0,99 µg/m³ sekundär) und für Lipp-CA von 1,62 µg/m³ (davon 1,49 µg/m³ sekundär) modelliert.
- ▶ In prozentualen Anteilen ausgedrückt, werden damit 39,48 % sekundäres Sulfat für KEMA-SK gebildet. Für KEM_NH₃ sind das 50,53 %; für Lipp-BK 38,94 % und für Lipp-CA 46,80 % Die Prozente beziehen sich dabei auf die gesamte trockene Aerosolmasse.
- ▶ Für die beabsichtigte "worst case"-Abschätzung wurden jeweils die Konfigurationen ausgewählt, für die eine möglichst große Sulfatbildung erwartet wurde. Die Ergebnisse im -

Abschnitt 3.4.3.4 sowie in Tabelle 11 und Tabelle 12 belegen, dass die Modellergebnisse robust sind.

- ▶ Die modellierten Konzentrationen am Boden sind relativ klein. Bei der Bewertung der Größenordnung müssen die 3D-Resultate der COSMO-MUSCAT-Modellierung mit in Betracht gezogen werden. In der Mehrzahl der untersuchten Szenarien wurden keine größeren Konzentrationen am Boden aggregiert. Die Emissionen wurden fast immer über den Abgaschwaden in höhere Schichten eingetragen und anschließend verdünnt. Außerdem sorgt die Winddrehung und die durch die Strahlung induzierte atmosphärische Dynamik für eine zusätzliche Durchmischung.
- ▶ Die Projektergebnisse sind nicht nur für die Sulfatkonzentrationen in der Atmosphäre, sondern auch für die Deposition von oxidiertem Schwefel im Nahbereich des Kühlturms relevant. Aber dies muss ebenso wie spezielle orographische Situationen oder Bebauungsstrukturen im Einzelfall untersucht werden. Solche Einzelfalluntersuchungen waren aber nicht Gegenstand des Projektes.

Tabelle 11: Vergleich der Luftpaket-Simulationen für ausgewählte Trajektorien (ausgewählt aus BK_u3z02_16h) und KEMA-SK-Emissionen nach 3 Stunden Flugzeit.

Trajektorie	Hg in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Tracer)	SO ₂ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	O ₃ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	NH ₃ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sulfat in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Nitrat in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
KEMA-T01	$1,69 \cdot 10^{-6}$	3,451	71,86	1,015	1,228	0,008
KEMA-T02	$1,69 \cdot 10^{-6}$	3,115	72,98	1,009	1,244	0,007
KEMA-T03	$1,68 \cdot 10^{-6}$	3,864	70,30	1,011	1,204	0,008
KEMA-T04	$1,73 \cdot 10^{-6}$	3,885	70,03	0,978	0,988	0,048
KEMA-T05	$1,72 \cdot 10^{-6}$	3,504	71,51	1,004	1,214	0,008
KEMA-T06	$1,63 \cdot 10^{-6}$	3,093	72,76	0,986	1,136	0,017
KEMA-T07	$1,55 \cdot 10^{-6}$	3,118	72,88	1,002	1,198	0,011
KEMA-T08	$1,69 \cdot 10^{-6}$	3,461	71,68	0,997	1,129	0,019
KEMA-T09	$1,61 \cdot 10^{-6}$	3,007	73,21	1,010	1,250	0,006
KEMA-T10	$1,70 \cdot 10^{-6}$	3,470	71,52	0,971	0,990	0,005
KEMA-T11	$1,53 \cdot 10^{-6}$	3,115	72,98	1,010	1,260	0,007

Tabelle 12: Vergleich der Luftpaket-Simulationen für ausgewählte Trajektorien (ausgewählt aus BK_u3z02_16h) und Lipp-CA-Emissionen nach 3 Stunden Flugzeit.

Trajektorie	Hg [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] (Tracer)	SO ₂ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	O ₃ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	NH ₃ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Sulfat [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Nitrat [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Lipp-T01	$2,06 \cdot 10^{-5}$	4,355	72,10	1,024	1,618	0,025
Lipp-T02	$2,06 \cdot 10^{-5}$	3,639	73,11	1,017	1,612	0,023
Lipp-T03	$2,04 \cdot 10^{-5}$	5,204	70,62	1,019	1,588	0,028
Lipp-T04	$2,09 \cdot 10^{-5}$	5,212	70,36	0,969	1,381	0,011

Trajektorie	Hg [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] (Tracer)	SO ₂ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	O ₃ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	NH ₃ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Sulfat [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Nitrat [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Lipp-T05	$2,08 \cdot 10^{-5}$	4,452	71,76	1,024	1,600	0,026
Lipp-T06	$2,00 \cdot 10^{-5}$	3,578	72,88	0,984	1,494	0,051
Lipp-T07	$1,92 \cdot 10^{-5}$	3,640	73,02	1,005	1,567	0,035
Lipp-T08	$2,06 \cdot 10^{-5}$	4,349	71,93	0,995	1,516	0,054
Lipp-T09	$1,98 \cdot 10^{-5}$	3,411	73,30	1,020	1,609	0,022
Lipp-T10	$2,07 \cdot 10^{-5}$	4,352	71,77	0,963	1,376	0,012
Lipp-T11	$1,89 \cdot 10^{-5}$	3,640	73,11	1,018	1,610	0,023

3.5 Zusammenfassung und Fazit

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Transport- und Umwandlungsprozesse innerhalb der Kühlturmfahne für ausgewählte Szenarien sowohl mit dreidimensionalen Chemie-Transport-Simulationen als auch mit detaillierter Luftpaket-Modellierung untersucht. Ziel der Studien war es, insbesondere die zusätzliche Belastung durch die Sulfatbildung innerhalb des Kühlturmschwadens abzuschätzen. Es ging dabei zunächst um den Nachweis, dass die Prozesse möglichst realistisch durch die Modelle abgebildet und reproduziert werden, um dann im zweiten Schritt verlässliche Aussagen über zu erwartende maximale Auswirkungen auf die Partikelkonzentrationen abzuleiten. Wie die Ergebnisse zeigen, konnten die wenigen verfügbaren Messungen am Kühlturmausgang (Möller 2007, 2010) und im Nahbereich der Abluftfahne (Weigelt et al., 2016) im Wesentlichen auch durch die Simulationen reproduziert werden. Der modellierte Flüssigwassergehalt am Kühlturmaustritt (von $1,55 \text{ g}/\text{m}^3$), die pH-Werte (4,05 für KEMA-SK bzw. 3,88 für Lipp-CA) sowie die berechneten Sulfatkonzentrationen ($45\text{--}65 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und für Lipp-CA auch die Ca^{2+} -Konzentration liegen im Bereich der Messungen. Bei Möller (2010) wurden sogar noch höhere Konzentrationen für Sulfat ($90 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und Ca^{2+} ($24 \mu\text{g}/\text{m}^3$) gemessen (vgl. Tabelle 10 und Abschnitt 3.4.3.1). Auch der Vergleich der modellierten Gasphasenkonzentrationen im Nahbereich des Kühlturms (Werte nach 1800 s) mit den Lippendorf-Messungen (Weigelt et al., 2016, Fig. 5) zeigt eine gute Übereinstimmung (vgl. Abschnitt 3.4.3.3). Wie mehrfach betont, ist die Beschreibung der Verdünnung des Kühlturmschwadens und die Einmischung der Umgebungsluft, insbesondere der Oxidantien, sehr wichtig für die chemischen Umsetzungen in der Kühlturmfahne.

Die Frage, unter welchen Umständen der Anteil der von der Anlage verursachten Zusatzbelastung durch Feinstaub einschließlich des sekundär gebildeten Sulfat-Aerosols zur Überschreitung von Grenzwerten führen kann und ob er irrelevant im Sinne der Nummer 4.1 der TA Luft ist, lässt sich mit den hier durchgeführten Untersuchungen nicht beantworten. Die im Bericht vorgelegten atmosphärenchemischen Ergebnisse liefern aber wichtige Hinweise für eine quantitative Einordnung der Zusatzbelastung (im Vergleich mit gegenwärtigen und zukünftigen Grenzwerten für $\text{PM}_{2,5}$ und PM_{10} sowie in Bezug auf die in der TA Luft abgeleitete irrelevante Zusatzbelastung). Dafür wurden aus den Modellrechnungen konservative Abschätzungen über die Beiträge der Oxidation von Schwefeloxiden auf die Zusatzbelastung im Rechengebiet der TA Luft abgeleitet und deren möglicher Einfluss auf die Einhaltung der Grenzwerte diskutiert.

Alles in allem zeigen die durchgeführten Studien, dass die sekundäre Sulfat(S(VI))-Bildung in der Abluftfahne eines Kühlturms insbesondere (i) durch das Einmischen wichtiger Oxidantien (wie H_2O_2) limitiert ist und (ii) stark durch NH_3 -Emissionen beeinflusst werden kann. Andererseits zei-

gen die Modelluntersuchungen, dass die sekundäre Sulfat (S(VI))-Bildung die effektive Verdünnung nicht kompensieren kann, was hohen PM-Zusatzbelastungen im Umfeld entgegen wirkt und diese verhindert. Außerdem sind die modellierten Zusatzbelastungen eher kurzzeitig und werden durch die Winddrehung und atmosphärische Dynamik über eine größere Fläche und in die Höhe transportiert. Somit erscheinen Überschreitungen durch Kühlturmmissionen nur in stark urban geprägten Gebieten möglich, welche schon durch hohe PM-Werte (Hintergrundbelastung) gekennzeichnet sind. Hier könnten einige wenige zusätzliche $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bereits zu einer Grenzwertüberschreitung im Umfeld des Kraftwerks beitragen. Für Kraftwerke außerhalb urbaner Zentren und bei den derzeitigen PM-Grenzwerten erscheint dies eher unwahrscheinlich, bei den hier modellierten kurzzeitigen sekundär gebildeten Massen von weniger als $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Außerdem wurde im Abschnitt 3.4.3.1 bereits darauf hingewiesen, dass bei durchgeführten Testrechnungen mit einer mehr belasteten Hintergrundatmosphäre auf Grund des kleineren pH-Wertes eine geringere Sulfatbildung beobachtet wurde.

4 Workshops

4.1 Erster Workshop

Auftakt-Workshop zum Forschungsprojekt FKZ 3719 51 203 0 „Chemische Umwandlungen in der anlagenbezogenen Ausbreitungsrechnung nach TA Luft“ (ChemTAL)

1. Workshop Online, 17.06.2021

Protokoll vom 07.10.2021

Teilnehmer:

Name	Institution	Kürzel
Altenburg, Jürgen	RWE Power AG; Vorsitzender des integrierten Fachausschusses "Immissionsschutz" von BDEW/VGB	JA
Beckers, Rolf	Umweltbundesamt	RB
Brauns, Bryan	UBA	BB
Buchholz, Marcel	Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie	MB
Düring, Ingo	Lohmeyer GmbH	ID
Fleischer, Peter	Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie	PF
Gatzsche, Kathrin	Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V.	KG
Geller, Dieter	Currenta GmbH & Co. OHG	DG
Hartmann, Uwe	ANECO Institut für Umweltschutz GmbH & Co.	UH
Heiting, Bernd	Vertreter des VGB PowerTech, Essen	BeH
Helgert, Sebastian	Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg	SH
Janicke, Ulf	Ingenieurbüro Janicke	UJ
Kerschbaumer, Andreas	Senatsverwaltung für Umwelt, Verkehr und Klimaschutz	AK
Kienz, Robert	Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern	RK
Kortner, Michael	Müller-BBM GmbH	MK
Langner, Marcel	Umweltbundesamt	ML
Lorentz, Helmut	Lohmeyer GmbH	HL
Matthée, Thomas	Arbeitskreis für Umwelt und Heimat e.V., Bürgerinitiative Kontra Kohlekraftwerk	TM
Nielinger, Jost	iMA Richter & Röckle GmbH & Co. KG	JN
Nordmann, Stephan	Umweltbundesamt	SN
Röth, Ernst-Peter	Forschungszentrum Jülich	ER

Name	Institution	Kürzel
Schinkel, Stefan	Thüringer Landesanstalt für Umwelt, Bergbau und Naturschutz	StS
Tilgner, Andreas	Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V.	AnT
Trukenmüller, Alfred	Umweltbundesamt	AT
Wallek, Stefan	Umweltbundesamt	SW
Wohlfahrt, Thomas	Landesamt für Umwelt Brandenburg	TW
Wolf, Katharina	Umweltbundesamt	KaW
Wolke, Ralf	Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V.	RW
Zimmer, Matthias	Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz	MZ
Zink, Katrin	Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume Schleswig-Holstein	KaZ

Beginn: 17.06.2021, 09.00 Uhr, **Ende:** 17.06.2021, 16.30 Uhr

Protokollführer: Helmut Lorentz

K = Kommentar, A = Arbeitsauftrag, E = Entscheidung, V = Vorschlag

Nr.	Inhalt	Typ
1	TOP1 Einführung Begrüßung siehe Folien in „ChemTAL-2021-06-17-WS1 Begruessung Trukenmüller.pdf“	
2	Kurzvorstellung Projektpartner/Teilnehmer	
3	Einführung in das Projekt siehe Folien „ChemTAL-2021-06-17-WS1 Einführung Allgemein Trukenmüller Janicke.pdf“	
4	TOP 2 Vorstellung des Projektes Kühlturm, Herr Wolke Siehe Folien „ChemTAL-2021-06-17-WS1 Teil 1 Präsentation Tropos.pdf“	
5	TOP 2 Vorstellung des Projektes Kühlturm, Frau Gatzsche Siehe Folien „ChemTAL-2021-06-17-WS1 Teil 1 Präsentation Tropos.pdf“	
6	Wie viele vertikale Level wurden bei der COSMO-MUSCAT-Simulation angesetzt?	K
7	Bis 200 m Höhe 8 Höhenlevel.	K
8	Bezugnehmend auf Folie SO ₂ Simulationszeitpunkt 7:00 Uhr: Der effektive Quellpunkt wurde mit PLURIS berechnet und in MUSCAT übernommen. Daraus folgt, dass das Erreichen des Bodens durch die Kühlturmschwaden nicht der Lage des Quellpunktes, sondern anderen modellbedingten Randbedingungen geschuldet ist.	K
9	Es sollen die Einbindung von PLURIS und dem S/P-Modell weiter geprüft und für verschiedene Schichtungen die Ergebnisse verglichen werden.	A
10	TOP 2 Vorstellung des Projektes Kühlturm Phasenchemie, Herr Tilgner Siehe Folien „ChemTAL-2021-06-17-WS1 Teil 1 Präsentation Tropos.pdf“	

Nr.	Inhalt	Typ
11	Hinweise: Das Institut für Weltraumwissenschaften der FU Berlin misst mit Flugzeugen in Abgasfahnen. Ggf. kann man Messergebnisse erfragen. Ansprechpartner sind Herr Thomas Ruhtz ruhtz@zedat.fu-berlin.de, Herr Prof. Fischer juergen.fischer@wew.fu-berlin.de. Ggf. können Emissionserklärungen gemäß 11. BImSchV für die Emissionskataster noch weiterhelfen. Im sächsischen LfULG ist Frau Alex zuständig. Referat 52 (Anlagenbezogener Immissionsschutz, Lärm), baerbel.alex@smul.sachsen.de, Vorgesetzte derzeit Frau Dr. Hausmann.	K
12	Empfehlung Simulationen mit einfachen Modellen (z. B. CALPUFF) zu beginnen und dann erst mit komplexen Modellen wie MUSCAT zu arbeiten.	V
13	Die Chemiephase kann in einfachen Modellen nicht ausreichend abgebildet werden. MUSCAT bildet komplexere chemische Prozesse ab. Vereinfachungen sind dann auch noch möglich.	K
14	Vergleiche mit LASAT/LASREA sind im Projekt vorgesehen.	K
15	Die im Vortrag angegebenen 20% relative Feuchte für das Rauchgas im Fall Kühlturm Lippendorf erscheinen wenig nachvollziehbar. (Klärung im Nachgang zum Workshop: es sind 20 Gewichtsprozent Wasserdampf, siehe auch Nr. 23).	K
16	Diese Zahlen wurden bei ersten Recherchen gefunden und repräsentieren die Temperatur und Feuchte des Abgases, nicht des Schwadens. Erfahrungen zur Parametrisierung an der Kühlturmoberkante werden benötigt. Hinweise sind erwünscht.	K
17	Werden die Vorgänge im Kühlturm tatsächlich nicht modelliert? Im Inneren des Kühlturmes laufen Prozesse ab (z. B. Sulfatbildung), die zum Verständnis auch der abgasangereicherten Kühlturmschwaden erforderlich sind.	K
18	Die Abläufe im Kühlturm werden mit dem Ausbreitungsmodell COSMO/MUSCAT nicht modelliert. Mit dem Chemie-Parcel-Modell SPACCIM jedoch schon. Bei einem anderen Projekt mit Abgasableitung über einen Schornstein waren TROPOS für die Strömung im Schornstein Ergebnisse eines CFD-Modells zur Verfügung gestellt worden. Messungen liegen nicht vor. Messdaten aus dem Kühlturminneren werden benötigt.	K
19	Es wäre sinnvoll, zu prüfen, ob Schwermetalle in der Aschematrix gebunden sind und z. B. katalytische Wirkung haben. Wichtig sind die Radikale des oxidierten Stickstoffs und das SO ₅ -Ion.	K
20	Alle diese Stoffe sind im gekoppelten Chemiemechanismus MCM-CAPRAM berücksichtigt. Das Problem ist aber, die Reaktionen richtig zu initialisieren, es werden also die Anfangskonzentrationen benötigt. Dazu fehlen noch Informationen.	K
21	NO/NO ₂ ist sehr schlecht wasserlöslich. Salpetrige Säure jedoch schon. In der Abgasfahne ist beides enthalten. Daher müssen Gase und Partikel betrachtet werden.	K
22	Der Kühlturmschwaden an der Kühlturmkrone besitzt etwa eine Temperatur von 30 °C. In diesen Schwaden wird das Rauchgas bei Braunkohlekraftwerken mit einer Abgastemperatur von ca. 68 °C eingemischt.	K
23	Die relative Feuchte im Rohgas hängt von der Kohle ab: Bei Braunkohle besitzt das Rauchgas vor Wäscher einen Wasserdampfgehalt von ca. 20 % und bei Steinkohle von ca. 7 %. Nach dem Wäscher herrscht dagegen bei beiden Brennstoffen praktisch Wasserdampfsättigung (noch im Rauchgaskanal), so dass das Braunkohle- Rauchgas ca. 28	K

Nr.	Inhalt	Typ
	Vol. % Wasserdampfgehalt bei 68 °C besitzt und das Steinkohle-Rauchgas ca. 11 Vol. % Wasserdampfgehalt bei ca. 50 °C besitzt.	
24	Bei Kühltürmen der 4. Generation (nach 1995) wird das Abgas in einer Höhe von etwa 60 m über Grund vertikal in den Kühlturm eingeleitet.	K
25	Die SO ₂ -Massenkonzentrationen normtrocken im Reingas liegen zwischen 100 mg/m ³ und 400 mg/m ³ .	K
26	Das Volumenverhältnis zwischen Rauchgas und Kühlturmschwaden beträgt etwa 1:15, also beispielsweise 2·10 ⁶ zu 30·10 ⁶ m ³ /h.	K
27	In Lippendorf (4. Kühlturm Generation siehe oben) wird das Rauchgas mit einer Geschwindigkeit von ca. 15 bis 20 m/s (auf einer Höhe von etwa 60 m) vertikal durch zwei Abgasrohre mit einem Durchmesser von je 7 m in den Kühlturm abgegeben. (Bitte nähere Angaben bei der LEAG erfragen).	K
28	Der Kühlturmschwaden hat allgemein auf der Höhe der Einmischung eine Vertikalgeschwindigkeit von etwa 3 m/s, die sich aufgrund der Verjüngung des Kühlturms (Verringerung der Querschnittsfläche) auf etwa 4,5 m/s an der Kühlturmkrone erhöht. Aufgrund der hohen Relativgeschwindigkeit zwischen aufsteigendem Abgas und des Schwadens findet eine Einmischung des Schwadens in das Rauchgas statt.	K
29	Es gibt eingehende Untersuchungen zu der Einmischung von Rauchgasen in Kühltürme. Kann auch zur Verfügung gestellt werden.	K
30	Das Rauchgas bildet im Kühlturm einen Freistrahls mit einem Öffnungswinkel von etwa 7°.	K
31	Das Rauchgas enthält zusätzlich zu SO ₂ (siehe oben) auch einen als SO ₃ deklarierten Anteil. In Wirklichkeit handelt es sich dabei um verdünnte Schwefelsäure H ₂ SO ₄ , etwa 3 bis 5 mg/m ³ .	K
32	Das NO _x im Rauchgas besteht vor dem Wäscher zu 97 %, nach dem Wäscher, also im Reingas beim Austritt aus dem Abgaskanal in den Kühlturm, zu 99-100 % aus NO also zu weniger als 1 % aus NO ₂ . Die Oxidation zu NO ₂ beginnt erst im Kühlturm und nach dem Kühlturm an der Außenluft.	K
33	Metalle sind in der Aschematrix gebunden. Allenfalls durch den Wäscher können sie teilweise aus der Aschematrix gelöst werden. Die Massenkonzentration der Stäube nach Wäscher beträgt 3 bis 5 mg/m ³ (vgl. oben die Schwefelsäure).	K
34	Die genauen Zahlen kann Herr Heiting im Nachgang bereitstellen.	V
35	Herr Heiting steht für Diskussionen und Fragen für das TROPOS zur Verfügung. Ggf. kann ein extra Treffen arrangiert werden.	V
36	Bei einer Ableitung der Rauchgase über Kühltürme hängen die Ableitbedingungen nicht nur von technischen Parametern (Temperatur, Feuchte, Geschwindigkeit), sondern auch von den Bedingungen der Umgebungsluft (Temperatur, Feuchte, Ozongehalt usw.) ab, mit deutlichen Tages- und Jahresgängen, die auch Tages- und Jahresgänge der Volumenströme und Geschwindigkeiten zur Folge haben. Daher sollten die Bedingungen der Umgebung mitmodelliert werden.	K/V
37	Anregung, im Nachgang der Diskussion alle diese Angaben in einem Dokument zusammenzuführen.	A

Nr.	Inhalt	Typ
38	Es gab auch einzelne Messungen an der Kühlturmkrone über den Querschnitt der Kühltürme. Dafür wurde über die Kühlturmkrone ein Stahlseil gespannt. Und zwar beim „Modellkraftwerk Völklingen“ (MKV) von STEAG im Saarland und in Jänschwalde. Die Ergebnisse können evtl. zur Verfügung gestellt werden.	K
39	Bei neuen Genehmigungen in NRW (Herne, Lünen und Datteln 4) wurden wegen mehrerer Emittenten und nahegelegener FFH-Gebiete in Bezug auf Stickstoffdepositionen aus z. B. NO/NO ₂ und NH ₃ strengere Maßstäbe angelegt.	K
40	Es wurden an dem Modellkraftwerk (Völklingen) Messungen und Studien durchgeführt. Ob diese Studien zur Verfügung gestellt werden können, wird geprüft.	K
41	Vorschlag TELKO oder ViKo mit TROPOS, Herr Heiting und Herr Matthée.	A
42	Am Kraftwerk Staudinger in Hessen wurden 2007 Messungen am Block 5 durchgeführt. Es ist aber nicht klar, ob die Daten zur Verfügung stehen.	K
43	Kurzes Resümee: Es gibt offene Frage zur Modellierung der Abgasfahnenüberhöhung. Der Informationsaustausch muss vertieft werden.	K
44	12:20 bis 13:45 Mittagspause	
45	Wird die Sulfatisierung aus SO ₂ des Rauchgases modelliert? Wenn SO ₂ nicht mehr aufgenommen werden kann entsteht Sulfat.	K
46	Ja. Das Modell implementiert die Wasserphasenchemie. Es werden jedoch detaillierte Eingangsdaten benötigt. Die SO ₂ -Sättigung wird dem Modell vorgegeben.	K
47	Für einen 900 MW Braunkohleblock ist mit einer Emission von etwa 1 t/h SO ₂ durch das Abgas in den Kühlturm zu rechnen. Dem gegenüber stehen etwa 1.300 Kubikmeter pro Stunde Wasser, die dem Kühlturm zugeführt werden und als Wasserschwaden entweichen.	K
48	Die betroffenen Anlagen laufen bald nicht mehr, gehen spätestens 2038 vom Netz. Wozu wird dann jetzt noch dieses Vorhaben durchgeführt?	K
49	Dass die Ergebnisse des Vorhabens keinen Einfluss auf den Vollzug der TA Luft haben können, war bei der Ausschreibung bereits klar. Vor diesem Hintergrund wurde bewusst die Entscheidung getroffen, das Vorhaben aus wissenschaftlichem Interesse durchzuführen, um an diesem Beispiel zu prüfen, ob die Prämisse der TA Luft zutrifft, chemische Umsetzungen im Kühlturmschwaden könnten im Rechengbiet vernachlässigt werden.	K
50	Der Kohleausstieg gilt für Deutschland. International, von Polen bis China, werden Kohlekraftwerke noch länger betrieben. Daher sind die Untersuchungen auch von internationalem Interesse.	K
51	Die Rauchgasableitung mit Schornstein und vorgeschaltetem Wärmetauscher zur Aufheizung der Rauchgase zeigte im Betrieb große Probleme mit hohem Instandhaltungsaufwand bei den Rauchgas-Wärmetauschern. Die Ableitung der Rauchgase über Kühltürme wurde daher gewählt, weil sie sowohl verfahrenstechnisch am vorteilhaftesten ist als auch – durch die wesentlich größere Abgasfahnenüberhöhung – den besten Immissionsschutz bietet.	K
Teil 2 Umwandlung von NO/NO₂		

Nr.	Inhalt	Typ
52	<p>TOP3 Vorstellung des Projektes Umwandlung von NO/NO₂, Herr Janicke siehe Folien „ChemTAL-2021-06-17-WS1 Teil 2 Einführung Janicke.pdf“</p> <p>Die längeren Halbwertszeiten für die NO/NO₂-Umsetzung in einer Kraftwerksfahne (Größenordnung 1 Stunde) lassen sich – auch wenn sich das chemische Gleichgewicht in der Größenordnung 1 Minute einstellt – bereits mit einem einfachen Ansatz zum photostationären Gleichgewicht nachvollziehen, wenn der NO_x-Emissionsmassenstrom groß genug ist. Dann ist die Umwandlung durch die Einmischung von Hintergrundluft (mit Ozon) limitiert, nicht durch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion, wie sie für eine normale atmosphärische Ozonkonzentration berechnet werden kann.</p> <p>Denkbarer Ansatz für AUSTAL: Ein Gleichgewicht zwischen einer effektiven Umwandlung von NO in NO₂ und einer effektiven Umwandlung von NO₂ in NO. Die Zeitkonstanten für diese Umwandlung ergeben sich dann aus dem Ergebnis der Modellrechnungen und können über geeignete Randbedingungen spezifisch für eine bestimmte Anlage festgelegt werden. Vorteile dieser Methode wären, dass sie ohne Änderung des Lagrange-Partikel-Modells implementiert werden könnte und dass im Grenzwert für lange Zeiten nicht alles NO in NO₂ umgewandelt wird, sondern sich mit der Zeit wie in der Realität ein Gleichgewicht zwischen NO und NO₂ einstellt.</p>	
53	Die NO ₂ Bildung aus NO und dem Luftsauerstoff entsteht bereits bei 20 °C Raumtemperatur. Stichwort „Stickstoffdioxidspringbrunnen“.	K
54	Diese Reaktion ist im Reaktionskomplex M2 in R4 umgesetzt.	K
55	„Stickstoffdioxidspringbrunnen“ ist ein physikalisches Phänomen.	K
56	Wird die Reaktion NO ₂ → N ₂ O ₄ modelliert?	K
57	Es ist berücksichtigt, dass NO nicht komplett zu NO ₂ wird.	K
58	Die Umwandlung von NO zu NO ₂ dauert 20-60 s. Die Verweildauer im Kühlturm beträgt ca. 30 s. Was passiert an der Kühlturmoberkante?	K
59	Kühlturmanwendung ist nicht im Fokus des Projektes.	K
60	In großen Entfernungen von der Emissionsquelle ist NO komplett in NO ₂ bzw. N ₂ O ₄ umgewandelt.	K
61	Der Reaktionskomplex zeigt, dass sich ein NO/NO _x -Gleichgewicht einstellt. NO wird nicht zu 100 % in NO ₂ umgewandelt.	K
62	Hinweis: NO ₂ wird stärker als NO deponiert.	K
63	Es wird NO und NO ₂ getrennt mit den entsprechenden Depositionsgeschwindigkeiten berechnet.	K
64	Die Photolyse muss berücksichtigt werden.	K
65	M2 betrachtet alle entsprechenden relevanten Reaktionen in der Atmosphäre	K
66	Wird auch die Wasserphase modelliert?	K
67	Nein. Die Wasserphase wird vernachlässigt, da die Auswaschraten für NO und NO ₂ sehr gering sind.	K

Nr.	Inhalt	Typ
68	Alle heterogenen Reaktionen sind nicht in M2 inkludiert. Wasserphase: N_2O_4 und N_2O_5 (wird tagsüber photolytisch zerstört) sind sehr wasserlöslich, treten jedoch in der Atmosphäre in sehr geringen Konzentrationen auf.	K
69	Was ist die aktuelle Idee, wie man sich für die TA Luft auf einen bestimmten Chemiemechanismus (z. B. M1 aus VDI 3782-19 oder M2 oder ein größerer Teil von M2 aus VDI 3783-19) festlegt? Man könnte doch mit dem TROPOS-Modell die Reaktionen NO/NO_2 berechnen und dann vereinfachen.	K
70	Man will sich nicht auf einen dieser Chemiemechanismen für die Ausbreitungsrechnung nach TA Luft festlegen, das wäre zu aufwändig für die Vollzugspraxis. Vielmehr wird für das Modell der TA Luft eine vereinfachte Lösung gesucht, wie im Vortrag beispielhaft skizziert. Die Referenz zur Entwicklung dieser Lösung ist der volle Mechanismus M2. Daneben sollte das Ergebnis an Messungen an echten Kraftwerksfahnen validiert werden. Allerdings an neueren Messungen; vorgesehen sind Validierungsdatensätze wie in einer jüngeren Veröffentlichung aufgeführt (Carruthers et al.). Eine Berechnung mit dem TROPOS-Modell SPACCIM mit einem Vergleich ist im laufenden Projekt nicht vorgesehen.	K
	Fragenkatalog	
71	Bei NO_2 ist der Langzeitwert viel relevanter als der Kurzzeitwert. Es sei in der Praxis noch kein Fall begegnet, in dem der Kurzzeitwert limitierend gewesen wäre.	K
72	Zur Frage, ob mit der bisherigen Parametrisierungen Probleme bekannt sind: Es sind keine Probleme bekannt, was aber auch daran liegen könnte, dass die Ergebnisse nicht hinterfragt werden. Denn die Regelungen sind in der TA Luft klar definiert, sodass keine Unsicherheiten aufkommen. Stundenwerte (Kurzzeitgrenzwerte) spielen keine Rolle. Es gibt eine statistische Auswertung, wahrscheinlich in einem UBA-Bericht und wahrscheinlich von IVU-Umwelt durchgeführt, dass erst ab einem NO_2 -Jahresmittelwert von $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auch mit einer Überschreitung des Grenzwerts für das Stundenmittel zu rechnen ist. Derartig hohe Konzentrationen sind allenfalls von einzelnen verkehrsnahen Messstationen bekannt.	K
73	Hinweis: Der Langzeitgrenzwert liegt in den USA nicht wie in der EU bei $40 \mu\text{g } NO_2/\text{m}^3$ sondern bei $100 \mu\text{g } NO_2/\text{m}^3$. Daher spielen dort auch Kurzzeitwerte eher eine Rolle.	K
74	Die Ausführungen der beiden Vorredner werden bestätigt. Falls im Ergebnis des Projekts zusätzliche Parameter für die Ausbreitungsrechnung nach TA Luft verwendet werden müssen, wäre zu fordern, dass sie eindeutig definiert sind, keine „exotischen Parameter“ darstellen und ohne Aufwand verfügbar sind. Falls es um räumlich variable Daten geht, sollte sie das UBA bereitstellen. Antwort (im Zusammenhang mit einem späteren Diskussionsbeitrag): Das UBA führt seit einigen Jahren für alle Luftschadstoffe, die unter die Berichterstattung zur Luftqualitätsrichtlinie fallen, jährliche deutschlandweite Ausbreitungsrechnungen durch. Falls erforderlich, könnte es aus diesen Datensätzen flächendeckende Daten bereitstellen.	V
	Antwort Diskussionsteilnehmer (ebenfalls im späteren Verlauf der Diskussion): In diesem Fall wäre es nötig, dass das UBA die Daten bereitstellt.	V
75	Grundsätzlich wird bestätigt, dass bei NO_2 der Langzeitwert limitierend ist. Bei Notstromaggregaten für Rechenzentren gibt es aber eine markante Ausnahme. Hier hat	K

Nr.	Inhalt	Typ
	Hessen (Regierungspräsidium Darmstadt) einen „Leitfaden zur Ermittlung von Schornsteinmindesthöhen und zulässiger maximaler Betriebszeiten durch Immissionsprognosen in Genehmigungsverfahren für Rechenzentren (RZ) mit Notstromdieselmotoranlagen (NDMA)“ entwickelt. Dabei wird die genehmigungsfähige Betriebszeit so skaliert, dass der Kurzzeitwert nicht überschritten wird. Es werden Ausbreitungsrechnungen durchgeführt, in denen, gleitend über ein Jahr, immer längere Betriebszeiten angenommen werden, bis schließlich der Kurzzeitgrenzwert erreicht ist. Bei einer Betriebszeit von 96 h/a wurden Überschreitungen des 18-Stunden-Wertes ermittelt.	
76	In Brandenburg macht die Einhaltung des NO ₂ -Immissionswerts bei der Anlagengenehmigung keine Probleme. In Anbetracht dieser geringen Bedeutung sollte bei der Entwicklung des neuen Verfahrens zur Berechnung der Umwandlung von NO zu NO ₂ der Verhältnismäßigkeitsgrundsatz gewahrt bleiben, das Verfahren also möglichst einfach gehalten werden.	K/V
77	Tatsächlich stellt die NO ₂ -Belastung der Luft normalerweise kein Genehmigungshindernis dar. Dagegen ist die Stickstoffdeposition oft eine kritische Größe.	K
78	Das eröffnet eine neue Kategorie („ein neues Fass“). Wenn man die Stickstoffdeposition angemessen beschreiben will, muss man nämlich einen weiteren Stoff in die Betrachtung aufnehmen, die wasserlösliche Salpetersäure.	K
79	Zustimmung.	K
80	Salpetersäure ist nur indirekt Bestandteil des laufenden Projektes und auch nicht im Ausbreitungsmodell der TA Luft verankert.	K
81	Hinweis: Es sollte eine Methode gefunden werden, die unabhängig von derzeit geltenden Grenzwerten funktioniert.	K/V
82	Der Immissionswert für NO _x zum Schutz der Vegetation war in der TA Luft 2002 selten zu berücksichtigen. Mit der neuen Fassung der TA Luft wird das viel häufiger der Fall sein und in diesen Fällen wird dieser Wert möglicherweise kritischer werden als der Immissionswert für NO ₂ zum Schutz der menschlichen Gesundheit. Allerdings ist NO _x (wie im Vortrag von Herrn Janicke gezeigt) chemisch eine Erhaltungsgröße, also ein quasi-inerter Stoff, und deshalb für dieses Forschungsprojekt unproblematisch.	K
83	Bezüglich NO ₂ ist allerdings zu berücksichtigen, dass der Irrelevanzwert im Nahbereich überschritten werden kann, wenn NO _x -Emissionen diffus (d. h. nicht ungestört im Sinne der VDI 3781 Blatt 4) abgeleitet werden. Dabei sind Standorte mit vielen niedrigen Emissionsquellen kritischer als Kraftwerke mit hoher Emissionsabgabe zu betrachten.	K
84	Dies gilt speziell bei Rechenzentren mit ihren geringen Ableithöhen.	K
85	Die von Herrn Janicke angekündigten Fragen an die Gutachter sollten neben den Anteilen von NO und NO ₂ im emittierten NO _x auch den Sauerstoffgehalt im Abgas und dessen Definition (u. a. Bezug oder Betrieb) umfassen. Der Einfluss von O ₂ sollte im Vergleich M1 und M2 untersucht werden.	V
86	Soll erfolgen.	A
	Zusammenfassung	
	Zu Teil 1	
87	TROPOS wird die Szenarien in enger Abstimmung mit den Herren Matthée und Heiting festlegen.	A

Nr.	Inhalt	Typ
88	Zu Teil 2 Im Regelfall ist der NO ₂ -Jahresmittelwert wichtiger als der NO ₂ -Stundenmittelwert.	K
89	Handhabung und Parametrisierung der Stickstoffdeposition durch Salpetersäure wird im Rahmen des Projektes geklärt.	K
90	Die Fragen nach den Anlagendaten sind, sehr konkret zu stellen.	K
91	Emissionsdaten, die in Frage 8 des Fragenkataloges erbeten wurden, werden im Emailverfahren erneut abgefragt.	A
	Abschluss	
92	Der Workshop war sehr gut vorbereitet und durchgeführt. Herr Matthée freut sich darüber, dass das Projekt das Thema der Bildung sekundärer Sulfat-Aerosole aufgreift. Er wird seine Beiträge schriftlich zusammenfassen und den Projektpartnern zur Verfügung stellen.	K
93	Die Präsentationen werden im Nachgang an die Teilnehmer verteilt, verbunden mit der Bitte, sie nicht ohne Zustimmung der Autoren an Dritte weiterzugeben.	A
94	Das Protokoll des Workshops wird erst intern mit dem Projektteam und dann mit den weiteren Workshop-Teilnehmern abgestimmt.	A
95	Das Protokoll wird im Endbericht als Anhang aufgeführt (ohne Namenskürzel).	A
96	Möglicherweise bietet es sich an, bereits vor dem zweiten offiziellen Workshop in diesem Teilnehmerkreis oder einem Teil davon in einem kompakteren zeitlichen Rahmen Diskussionen zu Einzelfragen zu führen.	A
97	Der zweite für Okt. 2022 vorgesehene Workshop wird als Präsenzveranstaltung beim UBA geplant. Auf die Frage, ob eine Präsenzveranstaltung in Dessau für jemand ein Teilnahmehindernis wäre, meldete sich niemand.	K
98	Dank an Herrn Janicke für die gute Moderation, an die Projektpartner für die guten Vorträge und an alle Teilnehmer für die ausgesprochen hilfreichen Beiträge.	K
99	Speziellen Dank für die hilfreichen Hinweise zu Teil 1.	K

4.2 Zweiter Workshop

2. Workshop zum Forschungsprojekt FKZ 3719 51 203 0 „Chemische Umwandlungen in der anlagenbezogenen Ausbreitungsrechnung nach TA Luft“ (ChemTAL)

im Umweltbundesamt Dessau, 22.09.2022

Protokoll vom 02.12.2022

Teilnehmer:

Name	Institution	Kürzel
Altenburg, Jürgen	RWE Power AG; Vorsitzender des integrierten Fachausschusses "Immissionsschutz" von BDEW/VGB	JA
Buchholz, Marcel	Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie	MB
Düring, Ingo	Lohmeyer GmbH, Niederlassung Dresden	ID
Gatzsche, Kathrin	Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V.	KG
Janicke, Ulf	Ingenieurbüro Janicke	UJ
Juhrich, Christina	Umweltbundesamt	
Lorentz, Helmut	Lohmeyer GmbH, Niederlassung Dresden	HL
Matthée, Thomas	Arbeitskreis für Umwelt und Heimat e.V., Bürgerinitiative Kontra Kohlekraftwerk	TM
Nielinger, Jost	iMA Richter & Röckle GmbH & Co.KG	JN
Röth, Ernst-Peter	Forschungszentrum Jülich	ER
Tilgner, Andreas	Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V.	AnT
Trukenmüller, Alfred	Umweltbundesamt	AT
Wolke, Ralf	Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V.	RW
Vogt, Ulrich	Universität Stuttgart, Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik	UV

Beginn: 21.09.2022, 09.00 Uhr, **Ende:** 21.09.2022, 16.00 Uhr

Protokollführer: Helmut Lorentz

K = Kommentar, F = Frage, A = Arbeitsauftrag, E = Entscheidung, V = Vorschlag

Nr.	Inhalt	Typ
1	TOP1 Einführung Begrüßung siehe Folien in „01_ChemTAL-2022-09-22-WS2_Begrueessung.pdf“	

Nr.	Inhalt	Typ
2	Kurzvorstellung Projektpartner/Teilnehmer	
3	Einführung in das Projekt siehe Folien „02_ChemTAL-2022-09-22-WS2_Kurzvorstellung.pdf“	
Teil 1 Sekundäre Sulfat-Aerosole		
4	TOP 2 Vorstellung des Projektes Kühlturm, Herr Wolke Siehe Folien „03_ChemTAL-2022-09-22-WS2_Präsentation TROPOS.pdf“ Einführung und Vorstellung der genutzten Modelle: COSMO-MUSCAT Modell-Setup: -> Modellgebiet: 40 km (Länge) x 3 km (Breite) x 3 km (Höhe); Horizontale Auflösung: 100 m und Schichtdicke: 10 m, mit logarithmischer Zunahme nach oben, Richtung des Windes: 270° (Einströmung parallel zur geografischen Breite) -> Implementierung der Schornsteinüberhöhung aus PLURIS -> Nutzung der Obukhov-Länge zur Initialisierung und Klassifizierung der atmosphärischen Stabilität	
5	TOP 2 Vorstellung des Projektes Kühlturm, Frau Gatzsche Siehe Folien „03_ChemTAL-2022-09-22-WS2_Präsentation TROPOS.pdf“ Ergebnisse der 3D-Simulationen: -> Verdünnungsprozesse im Kühlturm können nicht explizit durch die im Projekt zur Verfügung stehenden Modelle simuliert werden -> Vorverdünnung von 1:15 (Reingas: Schwadenluft) gemäß vorhandener Messungen berücksichtigt -> Je labiler die atmosphärische Schichtung, desto höher ist die Überhöhung und damit der Eintragungspunkt von Staub sowie Spurengasen in die Atmosphäre -> O ₃ und HO ₂ wird in der Kühlturmfahne deutlich reduziert, dies wirkt sich auf die Oxidation von SO ₂ aus -> Einmischung von Umgebungsluft in die Kühlturmfahne führt Oxidationsmittel zur SO ₂ -Oxidation zu und verdünnt gleichzeitig die Emissionen	
6	TOP 2 Vorstellung des Projektes Kühlturm Phasenchemie, Herr Tilgner Siehe Folien „03_ChemTAL-2022-09-22-WS2_Präsentation TROPOS.pdf“ Ergebnisse der SPACCIM-Simulationen für eine idealisierte Trajektorie: -> (sehr) saure Aerosolpartikel: Kühlturmkrone: pH-Wert: 5, deponierte Partikel: pH-Wert: 0 -> O ₃ und H ₂ O ₂ signifikant reduziert in der Abluftfahne (Übereinstimmung zu 3D-Simulationen) -> S(IV)- zu S(VI)-Umwandlung: zu Beginn Beiträge durch O ₃ und H ₂ O ₂ , unter sauren Bedingungen dominiert die Schwefelradikalchemie durch fehlende atmosphärische Oxidantien in der Abluftfahne -> Partikelmasse nach Verlassen des Kühlturms durch eingemischte Außenluft stark reduziert, aber durch Bildungsprozesse kann diese Verdünnung kompensiert werden	
Diskussion zur Präsentation von Herrn Wolke und Frau Gatzsche		
7	Fragen aus der Präsentation: (1) Welche Kühltürme verwenden mittlerweile die SCR-Technik? Antwort: Keine SCR-Technik bei Braunkohle-Kraftwerken, nur bei Steinkohle.	F
	(2) Stehen Messungen zum NH ₃ -Schlupf an Kühltürmen mit SCR-Technik zur Verfügung? Antwort: NH ₃ -Schlupf bei Steinkohle muss nach Technologie (Rauchgaserzeugung) unterschieden werden. Es gibt z. B. Messungen am KW Ibbenbüren und in BUBE gibt es auch Angaben. UBA hat aktuelle Daten. Amine werden zur Wäsche von NO _x nicht eingesetzt; in Norwegen dagegen schon.	F

Nr.	Inhalt	Typ
	(3) Sind neue Messungen im Zusammenhang mit Kühltürmen bekannt? Antwort: Neue Messungen sind nicht bekannt.	F
	(4) Gibt es Daten von Messstationen oder Messkampagnen im Umfeld von Kohlekraftwerken mit Kühltürmen, die den möglichen Beitrag dieser Kraftwerke schon einmal untersucht haben (PM, Gase) oder zeigen könnten? (5) Gibt es Hinweise/Daten im Messnetz zu Überschreitungen, die möglicherweise durch Kühltürme verursacht wurden? Antwort zu 4 und 5: Nein. Es gibt Messflüge jüngerer Datums nur an Schornsteinen von Dr. Junkermann (KIT) und Kollegen. Diese Messungen mit dem Ultraleichtflugzeug des IMK im KIT beziehen sich nur auf Schornsteinfahnen, nicht auf Kühlturmfahnen. Hinweis: TROPOS wertete den Hinweis im Nachgang dennoch aus und fand auch Veröffentlichungen von Dr. Junkermann über Messungen aus dem Juni 2014 in Lee der Kraftwerke Boxberg, Jänschwalde und Schwarze Pumpe (Spremberg), also in Kühlturmfahnen.	F
8	Hinweis: SO ₃ entsteht auch schon im SCR als Partikel und wird ca. 50 km weit transportiert.	K
9	Wie ist Angabe: ppm oder ppv? → sollte in den Folien + Bericht immer angegeben werden! Am besten in µg/m ³	K
10	Im Kraftwerk Staudinger Block 5 (Block 6 wurde nicht gebaut) wurde von Prof. Möller gemessen.	K
11	Nach 15 Jahren wurden säurebedingte Schäden an der Innenbeschichtung der Kühlturmwand beobachtet. Im Modellkraftwerk Völklingen → pH-Wert ≈ 2.7, daher Zweifel am pH-Wert 4-5.	K
	Eine Schwefelbildung an der Kühlturmwand ist sehr wahrscheinlich. Der pH-Wert an der feuchten Wand kann kleiner sein als in Schwaden, Messungen sind dort aber kaum möglich.	K
12	Zwar den Beitrag von Herrn Heiting erhalten, sonst eher einseitiger Austausch. Berichte und andere Informationen werden geschickt.	K A
13	Wie kommt Reingas in den Kühlturm? → Verdünnung ja, aber eher <u>kein</u> Freistrahler → zwei turbulente Systeme, die interagieren, diese dynamische Chemie im Kühlturm fehlt in der Betrachtung.	K
14	pH-Messung in Kraftwerk Staudinger Block 5 am Kühlturmrand, nicht in Mitte des Kühlturms.	K
	Der Anspruch der Modellierung ist nicht die genaue Abbildung der Verhältnisse im Kühlturm. Für die Modellierung werden nur die Austrittsbedingungen an der Kühlturmöffnung benötigt. In jedem Fall wird eine ausgeglichene Massenbilanz beachtet.	K
	Unter dieser Maßgabe können die vereinfachten Annahmen an der Kühlturmmündung für die Modellierung akzeptiert werden.	K
15	Modellkraftwerk Völklingen → drei verschiedene „Flügelstellungen“ an der Abgaseinleitungsöffnung, teilweise um das Abgas vom Kühlturmrand fernzuhalten. In den jüngsten Kühltürmen werden auf Empfehlung von Prof. Ernst Reingase zentrumsnah nach oben eingeleitet. Der Kühlturm konnte trotz Korrosionsschutzbeschichtung der Kühlturminnenwand nur 2 Jahre betrieben werden.	K
	Diskussion zur Präsentation von Herrn Tilgner	

Nr.	Inhalt	Typ
16	NO ₂ -Lösung und anschließende Nassphasenchemie müsste noch berücksichtigt werden	K
17	Primärer kinetischer Salzeffekt müsste noch berücksichtigt werden.	K
18	Diskussion zu NO _x	
	NO _x müsste aufgeteilt werden in löslich und unlöslich. Damit NO _x wasserlöslich wird, bedarf es hohen Drucks, der im Kühlturm nicht vorliegt. Monomere sind nicht wasserlöslich.	K
	Es bedarf keines hohen Drucks. N ₂ O ₅ und N ₂ O ₃ sind wasserlöslich bei Anwesenheit von O ₂ . Reaktive Absorption, aber auch unter O ₂ -Überschuss? NO + gesättigte O ₂ -Lösung → Nitrit NO ₂ + gesättigte O ₂ -Lösung → Nitrat + Nitrit: muss berücksichtigt werden.	K
	NO ₂ und NO gehen effektiv nicht nennenswert in die flüssige Phase über, da sie direkt wieder in die Gasphase resorbieren (siehe Henry-Konstante).	K
	Früher wurden Experimente mit anderen „Cocktails“ gefahren. Stickoxide haben in der Flüssigphase einen Einfluss, die NO _x -Thematik sollte deshalb weiter untersucht werden.	K
	Zusage, dies zu tun, vgl. Folien 65 – 66 des Vortrags (NO _x -Reaktion mit S(IV) in der wässrigen Phase), siehe auch zu Reaktionskonstanten in Spindler et al. 2003	A
19	Kurzvorstellung Artikel „Acidity and the multiphase chemistry of atmospheric aqueous particles and clouds“ https://acp.copernicus.org/articles/21/13483/2021/acp-21-13483-2021.pdf	K
	Teil 2: Umwandlung von NO/NO₂	
20	TOP3 Vorstellung des Projektes Umwandlung von NO/NO₂, Herr Janicke siehe Folien 04_ChemTAL-2022-09-22-WS2_Präsentation Janicke.pdf Der Vortrag hatte zum Inhalt: Festlegung von Kenngrößen für den Vergleich zwischen neuem und bisherigem Verfahren; Vergleich und Diskussion von LASREA mit Chemie-Mechanismus M1 und bisherigem Verfahren; Überlegungen zum Einsatz von M2; Randbedingungen für die weitere Umsetzung; nächste Schritte.	
21	Für M1 und M2 ist die <u>Gesamtbelastung</u> (Hintergrundbelastung + Zusatzbelastung) als Eingangsgröße erforderlich.	K
	Die Hintergrundbelastung muss bekannt sein. Sie ist sehr unterschiedlich, im ländlichen Raum kann sie z. B. bei <10 µg NO ₂ /m ³ liegen. Die räumliche Variabilität sollte berücksichtigt werden.	K
	Da die Hintergrundbelastung nicht nur räumlich, sondern auch zeitlich variabel ist, sollten nicht nur Jahresmittelwerte der Hintergrundbelastung berücksichtigt werden.	V
	Die Hintergrundbelastung als Zeitreihe vorzugeben ist nicht praktikabel.	K
	Die Hintergrundbelastung sollte als Jahresmittelwert angegeben werden können. Ggf. Konzentrationsniveaus nach Belastungsräumen festlegen (z. B. ländlich, suburban und städtisch).	V
22	Bei den Berechnungen auch Temperaturbereich >25 °C berücksichtigen.	K
23	Kann j = 0 (keine Ozonbildung) gesetzt werden? Wo kommt Ozon nachts her, eventuell aus NO ₃ → O ₃ ?	K

Nr.	Inhalt	Typ
	Ggf. j für nachts so einstellen, dass $O_3 \approx 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ist → dabei muss Nachweis geführt werden, dass NO_2 nicht unterschätzt wird. j wird bei Zeitreihenbetrachtungen nach Berkowitz aus der Globalstrahlung abgeleitet.	
24	Es ist zu beachten, dass es nachts nicht völlig dunkel ist und ein wenig UV-Strahlung vorhanden ist.	K
25	Ozon wird auch durch andere Oxidationsmechanismen gebildet	K
26	Ozon wird in M2 nur mit Photolyse gebildet.	K
27	Das stationäre Gleichgewicht von NO , NO_2 und Ozon kann mit Modellierung nach M1 kaum gehalten werden, wenn man die nächtliche O_3 -Bildung mitbetrachten möchte.	K
28	Es könnte ein Ozon-Delta für Nacht als additiver Term eingeführt werden.	V
29	Prüfen, ob die Ozon-Rückumwandlung r_1/r_2 weiterhin linear bleiben!	K
	Mit einer grafischen Auswertung eines Streudiagramms soll diese Frage geklärt werden.	A
30	Möglichst keine zusätzlichen meteorologischen Parameter als bisher, sonst wird unter anderem Übertragbarkeitsprüfung meteorologischer Messungen zu komplex.	K
31	Quellkategorisierung als Eingangsinformation ist nicht empfehlenswert, dann eher konservative Festlegungen treffen.	K
32	Die Einflüsse von Randbedingungen (T, Hintergrundkonzentrationen) und von Quellkategorien sollten auf die NO_2 -Bildung in Sensitivitätsstudien miteinander verglichen werden.	K
33	Aufpassen, dass man in der Summe aller Festlegungen nicht zu konservativ wird.	K
34	Linienquellen werden mitbetrachtet, quasi-freie Ausbreitung an Straßen, eventuell auch zwischen zwei Wänden mit (diagnostischem) Strömungsmodell. Beispiele zusammen mit Lohmeyer definieren.	A
35	Wenn eine NO - NO_2 -Umwandlungsrate bekannt ist, die für die Ausbreitungsrechnung in LASAT verwendbar ist, würde das die NO - NO_2 -Depositionsberechnung für FFH-Verfahren transparenter und damit rechtssicherer machen.	K
36	Schornsteinhöhenabhängigkeit prüfen (10 m und 40 m – 50 m), eventuell auch Schornsteinhöhen oberhalb 200 m betrachten.	V
37	Es sind auch effektive Quellhöhen (Bauhöhe plus Überhöhung) von 300 m realistisch, daher sollten sie mit betrachtet werden.	V
38	Es werden Berechnungen für die effektiven Quellhöhen 0 m, 10 m, 40 m, 100 m und 300 m durchgeführt.	A
39	Es wird NO - und NO_2 -Emission vorgegeben, kommt aus Schornstein auch O_3 ?	F
	Ist unklar.	K
	Es könnte O_3 aus Schornsteinen emittiert werden.	K
	Das soll recherchiert werden.	A

Nr.	Inhalt	Typ
	O ₃ ist nicht in der Emissionsdatenbank vom UBA bzw. der Bundesländer für Industrieanlagen enthalten.	K
40	Es wäre gut, wenn die Salpetersäurebildung (Reaktion R5) in Bezug auf N-Deposition mitbetrachtet würde, eventuell vereinfacht.	V
	HNO ₃ muss laut Leistungsbeschreibung mitbetrachtet werden. Ziel: Umsetzungsrate für die Ausbreitungsrechnung ableiten.	A
	Dazu wird M2 R5 benötigt.	K
41	Für M2 werden für 10 weitere Substanzen die Randbedingungen, Hintergrund und Emissionen etc. benötigt, die in der VDI-RL definiert sind.	V
	Es soll geprüft werden, ob M2 vereinfacht werden kann.	A
42	Die Verwendung von M1 würde zur Vereinfachung und Nachvollziehbarkeit der Verfahren beitragen.	K
	TOP 4 Weiteres Vorgehen und Abschluss	
	Zu Teil 1 Sekundäre Sulfat-Aerosole	
43	Daten zum NH ₃ -Schlupf werden erhoben und bei den Szenarien berücksichtigt.	A
44	Die Diagramme der Obukhov-Länge werden überarbeitet.	A
45	Mischung von Reingas und Schwaden im Kühlturm.	
	Messdaten aus dem Bericht von Herrn Heiting werden aufbereitet und für die Diskussion der Szenarien verwendet.	A
	Mit Pluris wird abgeschätzt, welche Mischung bei einem Freistrahler im Kühlturm zu erwarten wäre.	A
	Zu Teil 2 Umwandlung von NO/NO₂	
46	Der Workshop hat dem Vorgehen einer einfachen Parametrisierung zugestimmt.	E
	Die Hintergrundbelastung wird mit 2 bis 4 Kategorien abgebildet.	E
	Tag und Nacht werden unterschieden.	E
	Die Umsetzungsrate wird nicht auf die effektive Quellhöhe und den Emissionsmassenstrom bezogen.	E
47	Der Reaktionsmechanismus M2 wird mit LASREA implementiert	A
	Zur Evaluierung dieser Implementierung können im Boxmodell Vergleichsrechnungen mit einer unabhängigen Implementierung durch TROPOS durchgeführt werden.	V
	Zusätzlich zur Bildung von NO ₂ wird die Bildung von HNO ₃ parametrisiert	E
48	Die Szenarien werden auf einen größeren Bereich von Temperaturen und effektiven Quellhöhen erweitert.	A

5 Quellenverzeichnis

Beilke, S., Markusch, H., Jost, D., 1982. Measurements of NO-Oxidation in Power Plant Plumes by Correlation Spectroscopy. Proceedings of the second European Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants held in Varese, Italy, 448–460. Reidel.

Biniaris, S., 1982. Chemische Umwandlung von gasförmigen Emissionen in Abgasfahnen von Kraftwerken am Beispiel der Umwandlung des NO zu NO₂. VGB Kraftwerkstechnik 62, Heft 6, 500–505.

Clifton, C.L., Altstein, N., Huie, R.E., 1988. Rate constant for the reaction of nitrogen dioxide with sulfur(IV) over the pH range 5.3-13. Environ. Sci. Technol. 22, 586–589.

<https://doi.org/10.1021/es00170a018>

Dabdub, D., Seinfeld, J.H., 1995. Extrapolation techniques used in the solution of stiff odes associated with chemical kinetics of air quality models. Atmospheric Environment 29, 403–410.

[https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00282-P](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00282-P)

EEDB, 2023. ICAO Engine Emission Databank, Version 29. hosted by the European Union Aviation Safety Agency (EASA). Aufruf: 24.04.2023

<https://www.easa.europa.eu/en/domains/environment/icao-aircraft-engine-emissions-databank>

Ernst, G., Leidinger, B.J.G., Natusch, K., Petzel, H.-K., Scholl, G., 1986. Kühlturm und Rauchgasentschwefelungsanlage des Modellkraftwerkes Völklingen - Eigenschaften des Mischschwadens aus Rauchgas und Kühlturmschwaden. Fortschrittberichte VDI, Reihe 15, Umwelttechnik. Nr. 45. VDI Verlag, Düsseldorf.

Ervens, B., George, C., Williams, J.E., Buxton, G.V., Salmon, G.A., Bydder, M., Wilkinson, F., Dentener, F., Mirabel, P., Wolke, R., Herrmann, H., 2003. CAPRAM 2.4 (MODAC mechanism): An extended and condensed tropospheric aqueous phase mechanism and its application. J. Geophys. Res. 108, 2002JD002202.

<https://doi.org/10.1029/2002JD002202>

Heiting, B., 2021. Studie zur Ableitung der Reingase über einen Naturzug-Naßkühlturm zur Berechnung der chemischen Umwandlung in der anlagenbezogenen Ausbreitungsrechnung (unveröffentlichter Arbeitsbericht im Rahmen dieser Projektbearbeitung).

Hinneburg, D., Renner, E., Wolke, R., 2009. Formation of secondary inorganic aerosols by power plant emissions exhausted through cooling towers in Saxony. Environ Sci Pollut Res 16, 25–35.

<https://doi.org/10.1007/s11356-008-0081-5>

Hoffmann, E.H., Schrödner, R., Tilgner, A., Wolke, R., Herrmann, H., 2020. CAPRAM reduction towards an operational multiphase halogen and dimethyl sulfide chemistry treatment in the chemistry transport model COSMO-MUSCAT(5.04e). Geosci. Model Dev. 13, 2587–2609.

<https://doi.org/10.5194/gmd-13-2587-2020>.

ICAO, 2010. ICAO Environmental Report 2010. International Civil Aviation Organisation.

<https://www.icao.int/environmental-protection/pages/envreport10.aspx>,

zuletzt besucht 25.02.2024.

Janicke, U., 2019. Vorschrift zur Berechnung der Abgasfahnenüberhöhung von Schornsteinen und Kühltürmen. Berichte zur Umweltphysik Nummer 10, Auflage 2, Ingenieurbüro Janicke, ISSN 1439-8303. Deutsche Nationalbibliothek, [urn:nbn:de:101:1-2019062112293651013085](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:101:1-2019062112293651013085)

<https://www.janicke.de/data/bzu/bzu-010-02.pdf>

Janicke, U., Janicke, L., 2001. A three-dimensional plume rise model for dry and wet plumes. Atmos. Environ. 35, 877-890.

[https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00372-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00372-1)

Janicke, U., Janicke, L., 2007. Lagrangian particle modeling for regulatory purposes; a survey of recent developments in Germany, in: Proceedings of the 11th International Conference on Harmonization within Atmospheric Dispersion Modeling for Regulatory Purposes. Cambridge.

https://www.harmo.org/Conferences/Proceedings/_Cambridge/publishedSections/Op109-113.pdf

Janicke, U., Fleuti, E., Fuller, I., 2007. LASPORT – a model system for airport-related source systems based on a Lagrangian particle model, in: Proceedings of the 11th International Conference on Harmonization within Atmospheric Dispersion Modeling for Regulatory Purposes.

https://www.harmo.org/Conferences/Proceedings/_Cambridge/publishedSections/Op352-356.pdf

Janicke, U., Janicke, L., Bächlin, W., Flassak, Th., Theurer, W., Trukenmüller, A., 2017. Weiterentwicklung ausgewählter methodischer Grundlagen der Schornsteinhöhenbestimmung und der Ausbreitungsrechnung nach TA Luft. Berichte zur Umweltphysik Nummer 9, Auflage 1, Ingenieurbüro Janicke, ISSN 1439-8303.

Deutsche Nationalbibliothek, [urn:nbn:de:101:1-201709132627](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:101:1-201709132627)

<http://www.janicke.de/data/bzu/bzu-009-01.pdf>

Janicke, U., 2023a. Effektive Umwandlungsraten zwischen NO und NO₂. Berichte zur Umweltphysik Nummer 11, Auflage 1, Ingenieurbüro Janicke, ISSN 1439-82228303. Deutsche Nationalbibliothek, [urn:nbn:de:101:1-2024010409000934506629](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:101:1-2024010409000934506629)

<https://www.janicke.de/data/bzu/bzu-011-01.pdf>

Janicke, U., 2023b. LAX Air Quality Assessment and AEDT-LASPORT interface. US FAA/VOLPE contract 6913G623P800037.

Jenne, D.E., 1957. Vertical Temperature Profiles in Relation to Other Meteorological Elements and to Air Pollution. Journal of the Air Pollution Control Association. Volume 7, 1957 - Issue 1. 31-35

<https://doi.org/10.1080/00966665.1957.10467771>

Karl, M., Dorn, H.-P., Holland, F., Koppmann, R., Poppe, D., Rupp, L., Schaub, A., Wahner, A., 2006. Product study of the reaction of OH radicals with isoprene in the atmosphere simulation chamber SAPHIR. J Atmos Chem 55, 167–187.

<https://doi.org/10.1007/s10874-006-9034-x>

Meij, R., Te Winkel, H., 2007. The emissions of heavy metals and persistent organic pollutants from modern coal-fired power stations. Atmospheric Environment 41, 9262–9272.

<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.04.042>

Miltenberger, A.K., Pfahl, S., Wernli, H., 2013. An online trajectory module (version 1.0) for the nonhydrostatic numerical weather prediction model COSMO. Geosci. Model Dev. 6, 1989–2004.

<https://doi.org/10.5194/gmd-6-1989-2013>

Möller, D., 2007. Ermittlung der Auswirkungen der Rauchgas- Emissionen unter Berücksichtigung möglicher Wechselwirkungen mit Kühlturmschwaden, Teil 1: Ermittlung der Emissionen und Modellierung der Schwadenchemie sowie nassen Deposition. (Luftchemisches Gutachten). Institut für nachhaltigen Umweltschutz (INU), Berlin.

Möller, D., 2010. Experimentelle Ermittlung des Säureneutralisationspotenzials in der Flugasche und der Konzentration gasförmiger HCl, HNO₂ und HNO₃ im Rauchgas vor dem Eintritt in den Kühlturm. (Luftchemisches Gutachten). Institut für nachhaltigen Umweltschutz (INU), Berlin.

PFB, 2023. Photolysis Frequency Browser, Forschungszentrum Jülich [WWW Document].

<https://apps.fz-juelich.de/iek-8/VDI/current/PhotolysisFrequencies.xhtml> (zuletzt besucht 06.26.23).

- Poppe, D., Aumont, B., Ervens, B., Geiger, H., Hermann, H., Röth, E.-P., Seidl, W., Stockwell, W. R., Vogel, B., Wagner, S. und Weise, D., 2001. Scenarios for modeling multiphase tropospheric chemistry, *J. Atmos. Chem.*, Bd. 40 S. 77–86.
<https://doi.org/10.1023/A:1010678609413>
- Rusumdar, A.J., Tilgner, A., Wolke, R., Herrmann, H., 2020. Treatment of non-ideality in the SPACCIM multi-phase model – Part 2: Impacts on the multiphase chemical processing in deliquesced aerosol particles. *Atmos. Chem. Phys.* 20, 10351–10377.
<https://doi.org/10.5194/acp-20-10351-2020>
- Schättler, U., Doms, G., Schraff, C., 2019. Description of the Nonhydrostatic Regional COSMO-Model.
- Schatzmann, M., Policastro, A.J., 1984. An Advanced Integral Model for Cooling-Tower Pume Dispersion Model. *Atmospheric Environment* 18, 663–674.
- Schrödner, R., Tilgner, A., Wolke, R., Herrmann, H., 2014. Modeling the multiphase processing of an urban and a rural air mass with COSMO–MUSCAT. *Urban Climate* 10, 720–731.
<https://doi.org/10.1016/j.uclim.2014.02.001>
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2016. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change* (3. Aufl.), John Wiley & Sons.
- Simmel, M., Wurzler, S., 2006. Condensation and activation in sectional cloud microphysical models. *Atmospheric Research* 80, 218–236.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2005.08.002>
- SPACCIM, 2020. SPACCIM: Spectral Aerosol Cloud Chemistry Interaction Model (User Manual).
<https://www.tropos.de/en/research/projects-infrastructures-technology/technology-at-tropos/numerical-modeling/spaccim/>
- Stockwell, W.R., Kirchner, F., Kuhn, M., Seinfeld, S., 1997. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 102, 25847–25879.
- TA Luft, 2002. Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft) vom 24.06.2002, GMBI. Nr. 25-29, S. 511.
- TA Luft, 2021. Neufassung der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft) vom 18.08.2021, GMBI 2021 Nr. 48-54, S. 1050.
https://www.verwaltungsvorschriften-im-internet.de/bsvwvbund_18082021_IGI25025005.htm
- Tilgner, A., Schaefer, T., Alexander, B., Barth, M., Collett Jr., J.L., Fahey, K.M., Nenes, A., Pye, H.O.T., Herrmann, H., McNeill, V.F., 2021. Acidity and the multiphase chemistry of atmospheric aqueous particles and clouds. *Atmos. Chem. Phys.* 21, 13483–13536.
<https://doi.org/10.5194/acp-21-13483-2021>
- VDI-3782-1, 2016. VDI 3782 Blatt 1 - Umweltmeteorologie - Atmosphärische Ausbreitungsmodelle - Gaußsches Fahnenmodell zur Bestimmung von Immissionskenngrößen. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- VDI-3782-6, 2017. VDI 3782 Blatt 6 - Umweltmeteorologie - Atmosphärische Ausbreitungsmodelle - Bestimmung der Ausbreitungsklassen nach Klug/Manier. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- VDI-3783-8, 2017. VDI 3783 Blatt 8 - Umweltmeteorologie - Messwertgestützte Turbulenzparametrisierung für Ausbreitungsmodelle. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- VDI-3783-19, 2017. VDI 3783 Blatt 19 - Umweltmeteorologie - Reaktionsmechanismus zur Bestimmung der Stickstoffdioxid-Konzentration. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- VDI-3945-3, 2020. VDI 3945 Blatt 3 - Umweltmeteorologie - Atmosphärische Ausbreitungsmodelle - Partikelmodell. Beuth Verlag GmbH, Berlin.

Weigelt, A., Slemr, F., Ebinghaus, R., Pirrone, N., Bieser, J., Bödewadt, J., Esposito, G., van Velthoven, P.F.J., 2016. Mercury emissions of a coal-fired power plant in Germany. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 13653–13668. <https://doi.org/10.5194/acp-16-13653-2016>

Wolke, R., Knoth, O., 2002. Time-integration of multiphase chemistry in size-resolved cloud models. *Applied Numerical Mathematics* 42, 473–487. [https://doi.org/10.1016/S0168-9274\(01\)00169-6](https://doi.org/10.1016/S0168-9274(01)00169-6)

Wolke, R., Schröder, W., Schrödner, R., Renner, E., 2012. Influence of grid resolution and meteorological forcing on simulated European air quality: A sensitivity study with the modeling system COSMO-MUSCAT. *Atmospheric Environment, AQMEII: An International Initiative for the Evaluation of Regional-Scale Air Quality Models - Phase 1* 53, 110–130. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.02.085>

Wolke, R., Sehili, A.M., Simmel, M., Knoth, O., Tilgner, A., Herrmann, H., 2005. SPACCIM: A parcel model with detailed microphysics and complex multiphase chemistry. *Atmospheric Environment, FEBUKO and MODMEP: A Combined Study of Aerosol-Cloud Interaction by Field Experiments and Model Development* 39, 4375–4388. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.02.038>

A Anhang

In diesem Anhang sind die ermittelten Umwandlungszeiten zwischen NO und NO₂ aufgelistet (unformatierte Originalausgaben aus den Auswerteprogrammen).

A.1 Datensatz „Mittel“

bNO2(ug/m3)	KM	SZ(deg)	Ta(min)	Tb(min)
5	1	0	5.0	5.0
5	2	0	5.0	5.0
5	3	0	2.0	2.0
5	4	0	2.0	2.0
5	5	0	3.0	3.0
5	6	0	3.0	3.0
5	1	85	4.0	114.0
5	2	85	4.0	114.0
5	3	85	2.0	69.0
5	4	85	2.0	69.0
5	5	85	2.0	70.0
5	6	85	2.0	70.0
10	1	0	6.0	6.0
10	2	0	6.0	6.0
10	3	0	3.0	3.0
10	4	0	3.0	3.0
10	5	0	3.0	4.0
10	6	0	3.0	4.0
10	1	85	4.0	127.0
10	2	85	4.0	127.0
10	3	85	2.0	77.0
10	4	85	2.0	77.0
10	5	85	2.0	78.0
10	6	85	2.0	78.0
20	1	0	7.0	7.0
20	2	0	7.0	7.0
20	3	0	4.0	4.0
20	4	0	4.0	4.0
20	5	0	5.0	5.0
20	6	0	5.0	5.0
20	1	85	4.0	105.0
20	2	85	4.0	105.0
20	3	85	3.0	63.0
20	4	85	3.0	63.0
20	5	85	3.0	64.0
20	6	85	3.0	64.0
30	1	0	10.0	8.0
30	2	0	10.0	8.0
30	3	0	5.0	5.0
30	4	0	5.0	5.0
30	5	0	6.0	6.0

30	6	0	6.0	6.0
30	1	85	5.0	120.0
30	2	85	5.0	120.0
30	3	85	3.0	73.0
30	4	85	3.0	73.0
30	5	85	3.0	73.0
30	6	85	3.0	73.0

A.2 Datensatz „Hoch“

bNO2(ug/m3)	KM	KMSZ(deg)	Ta(min)	Tb(min)
5	1	0	32.9	38.6
5	2	0	32.9	38.6
5	3	0	6.0	7.0
5	4	0	6.0	7.0
5	5	0	7.0	8.2
5	6	0	7.0	8.2
5	1	85	25.2	815.2
5	2	85	25.2	815.2
5	3	85	4.6	148.5
5	4	85	4.6	148.5
5	5	85	5.1	163.4
5	6	85	5.1	163.4
10	1	0	37.0	40.1
10	2	0	37.0	40.1
10	3	0	6.9	7.5
10	4	0	6.9	7.5
10	5	0	8.1	8.8
10	6	0	8.1	8.8
10	1	85	27.8	898.0
10	2	85	27.8	898.0
10	3	85	5.1	165.0
10	4	85	5.1	165.0
10	5	85	5.6	181.3
10	6	85	5.6	181.3
20	1	0	42.6	40.9
20	2	0	42.6	40.9
20	3	0	8.4	8.1
20	4	0	8.4	8.1
20	5	0	9.8	9.4
20	6	0	9.8	9.4
20	1	85	30.9	741.3
20	2	85	30.9	741.3
20	3	85	5.7	137.1
20	4	85	5.7	137.1
20	5	85	6.3	150.6
20	6	85	6.3	150.6
30	1	0	49.9	42.5
30	2	0	49.9	42.5

30	3	0	10.4	8.9
30	4	0	10.4	8.9
30	5	0	12.2	10.4
30	6	0	12.2	10.4
30	1	85	34.9	837.0
30	2	85	34.9	837.0
30	3	85	6.5	156.4
30	4	85	6.5	156.4
30	5	85	7.2	171.6
30	6	85	7.2	171.6

A.3 Datensatz für alle Einzelsituationen

In der folgenden Liste sind die Umwandlungszeiten (in Sekunden) für alle betrachteten 144 Einzelsituationen aufgeführt. Die letzten drei Spalten enthalten die Zeit und die dazugehörige Entfernung, in der das Verhältnis $f = [\text{NO}_2]/[\text{NO}_x]$ zur Bestimmung der Zeiten T_a und T_b abgelesen wurde. Die Kennung in der ersten Spalte setzt sich aus der Emissionsrate, dem NO_2 -Hintergrund, der Stabilitätsklasse, der Temperatur und dem Zenitwinkel zusammen.

ID	Ta(s)	Tb(s)	t1(s)	d1(m)	f1
h020-e0001-b005-k2-t10-z00-ab	160.8	188.7	180	283	0.485
h020-e0010-b005-k2-t10-z00-ab	378.8	444.7	180	283	0.357
h020-e0100-b005-k2-t10-z00-ab	1972.8	2315.9	180	283	0.168
h100-e0001-b005-k2-t10-z00-ab	136.5	160.3	180	685	0.502
h100-e0010-b005-k2-t10-z00-ab	229.8	269.8	180	685	0.437
h100-e0100-b005-k2-t10-z00-ab	892.4	1047.6	180	685	0.237
h020-e0001-b005-k2-t10-z85-ab	125.0	4040.1	180	283	0.773
h020-e0010-b005-k2-t10-z85-ab	295.7	9559.8	180	283	0.506
h020-e0100-b005-k2-t10-z85-ab	1512.7	48911.7	180	283	0.200
h100-e0001-b005-k2-t10-z85-ab	107.8	3485.9	180	685	0.814
h100-e0010-b005-k2-t10-z85-ab	175.0	5656.8	180	685	0.669
h100-e0100-b005-k2-t10-z85-ab	726.8	23499.0	180	685	0.296
h020-e0001-b005-k3-t10-z00-ab	85.7	100.6	180	618	0.531
h020-e0010-b005-k3-t10-z00-ab	127.6	149.8	180	618	0.508
h020-e0100-b005-k3-t10-z00-ab	357.1	419.2	180	618	0.367
h100-e0001-b005-k3-t10-z00-ab	76.3	89.6	180	1108	0.534
h100-e0010-b005-k3-t10-z00-ab	86.3	101.3	180	1108	0.531
h100-e0100-b005-k3-t10-z00-ab	149.8	175.8	180	1108	0.492
h020-e0001-b005-k3-t10-z85-ab	106.9	3457.2	180	618	0.817
h020-e0010-b005-k3-t10-z85-ab	123.9	4006.6	180	618	0.775
h020-e0100-b005-k3-t10-z85-ab	275.6	8911.0	180	618	0.526
h100-e0001-b005-k3-t10-z85-ab	105.6	3412.8	180	1108	0.820
h100-e0010-b005-k3-t10-z85-ab	109.4	3535.9	180	1108	0.811
h100-e0100-b005-k3-t10-z85-ab	142.7	4613.4	180	1108	0.733
h020-e0001-b005-k5-t10-z00-ab	136.3	160.0	180	426	0.502
h020-e0010-b005-k5-t10-z00-ab	170.6	200.3	180	426	0.478
h020-e0100-b005-k5-t10-z00-ab	418.3	491.0	180	426	0.342
h100-e0001-b005-k5-t10-z00-ab	128.5	150.9	180	690	0.507
h100-e0010-b005-k5-t10-z00-ab	133.3	156.5	180	690	0.504
h100-e0100-b005-k5-t10-z00-ab	184.3	216.3	180	690	0.468

h020-e0001-b005-k5-t10-z85-ab	109.8	3549.9	180	426	0.810
h020-e0010-b005-k5-t10-z85-ab	130.2	4209.8	180	426	0.761
h020-e0100-b005-k5-t10-z85-ab	303.2	9804.7	180	426	0.498
h100-e0001-b005-k5-t10-z85-ab	103.3	3339.2	180	690	0.826
h100-e0010-b005-k5-t10-z85-ab	107.3	3468.9	180	690	0.816
h100-e0100-b005-k5-t10-z85-ab	141.6	4577.7	180	690	0.735
h020-e0001-b010-k2-t10-z00-ab	202.0	218.8	180	283	0.444
h020-e0010-b010-k2-t10-z00-ab	440.3	477.0	180	283	0.329
h020-e0100-b010-k2-t10-z00-ab	2219.6	2404.6	180	283	0.161
h100-e0001-b010-k2-t10-z00-ab	177.5	192.3	180	685	0.460
h100-e0010-b010-k2-t10-z00-ab	276.1	299.1	180	685	0.400
h100-e0100-b010-k2-t10-z00-ab	1009.6	1093.7	180	685	0.222
h020-e0001-b010-k2-t10-z85-ab	138.9	4490.7	180	283	0.741
h020-e0010-b010-k2-t10-z85-ab	328.8	10629.9	180	283	0.475
h020-e0100-b010-k2-t10-z85-ab	1666.3	53878.5	180	283	0.192
h100-e0001-b010-k2-t10-z85-ab	120.0	3879.7	180	685	0.785
h100-e0010-b010-k2-t10-z85-ab	195.0	6304.8	180	685	0.634
h100-e0100-b010-k2-t10-z85-ab	803.1	25968.2	180	685	0.279
h020-e0001-b010-k3-t10-z00-ab	131.6	142.6	180	618	0.490
h020-e0010-b010-k3-t10-z00-ab	167.0	180.9	180	618	0.467
h020-e0100-b010-k3-t10-z00-ab	414.9	449.4	180	618	0.338
h100-e0001-b010-k3-t10-z00-ab	122.8	133.0	180	1108	0.495
h100-e0010-b010-k3-t10-z00-ab	132.3	143.3	180	1108	0.489
h100-e0100-b010-k3-t10-z00-ab	188.7	204.4	180	1108	0.453
h020-e0001-b010-k3-t10-z85-ab	118.3	3824.4	180	618	0.789
h020-e0010-b010-k3-t10-z85-ab	137.5	4444.9	180	618	0.744
h020-e0100-b010-k3-t10-z85-ab	306.1	9898.0	180	618	0.495
h100-e0001-b010-k3-t10-z85-ab	117.2	3789.2	180	1108	0.791
h100-e0010-b010-k3-t10-z85-ab	121.5	3928.2	180	1108	0.781
h100-e0100-b010-k3-t10-z85-ab	158.7	5132.7	180	1108	0.700
h020-e0001-b010-k5-t10-z00-ab	176.3	191.0	180	426	0.461
h020-e0010-b010-k5-t10-z00-ab	212.2	229.9	180	426	0.438
h020-e0100-b010-k5-t10-z00-ab	484.9	525.4	180	426	0.314
h100-e0001-b010-k5-t10-z00-ab	164.1	177.8	180	690	0.469
h100-e0010-b010-k5-t10-z00-ab	173.8	188.3	180	690	0.463
h100-e0100-b010-k5-t10-z00-ab	226.7	245.6	180	690	0.429
h020-e0001-b010-k5-t10-z85-ab	121.4	3925.4	180	426	0.781
h020-e0010-b010-k5-t10-z85-ab	144.4	4668.8	180	426	0.729
h020-e0100-b010-k5-t10-z85-ab	336.5	10880.1	180	426	0.469
h100-e0001-b010-k5-t10-z85-ab	114.6	3704.3	180	690	0.798
h100-e0010-b010-k5-t10-z85-ab	119.1	3851.2	180	690	0.787
h100-e0100-b010-k5-t10-z85-ab	157.4	5090.1	180	690	0.702
h020-e0001-b020-k2-t10-z00-ab	271.1	260.4	180	283	0.389
h020-e0010-b020-k2-t10-z00-ab	536.0	515.0	180	283	0.293
h020-e0100-b020-k2-t10-z00-ab	2553.5	2453.4	180	283	0.152
h100-e0001-b020-k2-t10-z00-ab	245.7	236.0	180	685	0.403
h100-e0010-b020-k2-t10-z00-ab	352.2	338.4	180	685	0.353
h100-e0100-b020-k2-t10-z00-ab	1174.7	1128.6	180	685	0.205
h020-e0001-b020-k2-t10-z85-ab	154.8	3715.8	180	283	0.704

h020-e0010-b020-k2-t10-z85-ab	368.5	8843.8	180	283	0.443
h020-e0100-b020-k2-t10-z85-ab	1853.3	44479.8	180	283	0.183
h100-e0001-b020-k2-t10-z85-ab	133.6	3207.2	180	685	0.749
h100-e0010-b020-k2-t10-z85-ab	218.6	5247.2	180	685	0.595
h100-e0100-b020-k2-t10-z85-ab	895.8	21498.7	180	685	0.262
h020-e0001-b020-k3-t10-z00-ab	193.7	186.1	180	618	0.431
h020-e0010-b020-k3-t10-z00-ab	228.5	219.6	180	618	0.412
h020-e0100-b020-k3-t10-z00-ab	503.2	483.5	180	618	0.302
h100-e0001-b020-k3-t10-z00-ab	186.1	178.8	180	1108	0.436
h100-e0010-b020-k3-t10-z00-ab	194.3	186.7	180	1108	0.431
h100-e0100-b020-k3-t10-z00-ab	250.5	240.6	180	1108	0.400
h020-e0001-b020-k3-t10-z85-ab	130.8	3139.7	180	618	0.755
h020-e0010-b020-k3-t10-z85-ab	152.9	3669.8	180	618	0.708
h020-e0100-b020-k3-t10-z85-ab	342.7	8224.4	180	618	0.462
h100-e0001-b020-k3-t10-z85-ab	130.1	3122.6	180	1108	0.756
h100-e0010-b020-k3-t10-z85-ab	135.0	3239.8	180	1108	0.746
h100-e0100-b020-k3-t10-z85-ab	177.3	4255.1	180	1108	0.661
h020-e0001-b020-k5-t10-z00-ab	243.7	234.2	180	426	0.404
h020-e0010-b020-k5-t10-z00-ab	281.8	270.8	180	426	0.384
h020-e0100-b020-k5-t10-z00-ab	587.6	564.6	180	426	0.281
h100-e0001-b020-k5-t10-z00-ab	232.6	223.5	180	690	0.410
h100-e0010-b020-k5-t10-z00-ab	241.6	232.1	180	690	0.405
h100-e0100-b020-k5-t10-z00-ab	297.6	286.0	180	690	0.376
h020-e0001-b020-k5-t10-z85-ab	134.4	3224.5	180	426	0.747
h020-e0010-b020-k5-t10-z85-ab	160.7	3857.4	180	426	0.692
h020-e0100-b020-k5-t10-z85-ab	376.5	9035.5	180	426	0.437
h100-e0001-b020-k5-t10-z85-ab	127.2	3051.9	180	690	0.763
h100-e0010-b020-k5-t10-z85-ab	132.3	3175.4	180	690	0.752
h100-e0100-b020-k5-t10-z85-ab	175.8	4219.3	180	690	0.664
h020-e0001-b030-k2-t10-z00-ab	369.7	314.9	180	283	0.335
h020-e0010-b030-k2-t10-z00-ab	670.3	571.0	180	283	0.259
h020-e0100-b030-k2-t10-z00-ab	2992.8	2549.4	180	283	0.144
h100-e0001-b030-k2-t10-z00-ab	342.1	291.4	180	685	0.345
h100-e0010-b030-k2-t10-z00-ab	460.8	392.6	180	685	0.306
h100-e0100-b030-k2-t10-z00-ab	1397.4	1190.4	180	685	0.188
h020-e0001-b030-k2-t10-z85-ab	177.4	4256.8	180	283	0.661
h020-e0010-b030-k2-t10-z85-ab	420.7	10097.2	180	283	0.409
h020-e0100-b030-k2-t10-z85-ab	2092.4	50217.9	180	283	0.174
h100-e0001-b030-k2-t10-z85-ab	153.4	3681.9	180	685	0.707
h100-e0010-b030-k2-t10-z85-ab	250.7	6016.7	180	685	0.553
h100-e0100-b030-k2-t10-z85-ab	1015.0	24360.3	180	685	0.245
h020-e0001-b030-k3-t10-z00-ab	276.7	235.7	180	618	0.372
h020-e0010-b030-k3-t10-z00-ab	314.3	267.8	180	618	0.356
h020-e0100-b030-k3-t10-z00-ab	626.6	533.7	180	618	0.267
h100-e0001-b030-k3-t10-z00-ab	267.8	228.1	180	1108	0.376
h100-e0010-b030-k3-t10-z00-ab	277.3	236.2	180	1108	0.372
h100-e0100-b030-k3-t10-z00-ab	337.6	287.6	180	1108	0.347
h020-e0001-b030-k3-t10-z85-ab	149.2	3581.2	180	618	0.715
h020-e0010-b030-k3-t10-z85-ab	174.8	4196.2	180	618	0.666

h020-e0100-b030-k3-t10-z85-ab	390.9	9382.3	180	618	0.428
h100-e0001-b030-k3-t10-z85-ab	149.0	3576.4	180	1108	0.716
h100-e0010-b030-k3-t10-z85-ab	154.6	3709.3	180	1108	0.704
h100-e0100-b030-k3-t10-z85-ab	203.0	4872.4	180	1108	0.618
h020-e0001-b030-k5-t10-z00-ab	339.0	288.7	180	426	0.347
h020-e0010-b030-k5-t10-z00-ab	381.4	324.9	180	426	0.331
h020-e0100-b030-k5-t10-z00-ab	731.2	622.9	180	426	0.249
h100-e0001-b030-k5-t10-z00-ab	327.3	278.8	180	690	0.351
h100-e0010-b030-k5-t10-z00-ab	337.2	287.2	180	690	0.347
h100-e0100-b030-k5-t10-z00-ab	399.2	340.0	180	690	0.325
h020-e0001-b030-k5-t10-z85-ab	153.3	3678.0	180	426	0.707
h020-e0010-b030-k5-t10-z85-ab	183.8	4410.5	180	426	0.650
h020-e0100-b030-k5-t10-z85-ab	429.1	10297.8	180	426	0.404
h100-e0001-b030-k5-t10-z85-ab	145.6	3494.7	180	690	0.723
h100-e0010-b030-k5-t10-z85-ab	151.5	3636.7	180	690	0.710
h100-e0100-b030-k5-t10-z85-ab	201.4	4832.4	180	690	0.621