

EINFLUß CHEMISCHER REAKTIONEN AUF DIE TURBULENTE DISPERSION VON SCHMUTZSTOFFEN IN DER ATMOSPHÄRE

G. ROMBERG

DFVLR—Institut für Strömungsmechanik, 34 Göttingen, Bunsenstr. 10, Germany

(Received 30 April 1973)

Zusammenfassung—Bei einem Ausbreitungsvorgang von Schmutzstoffen mit möglicher chemischer Umwandlung interessiert aus verfahrenstechnischer Sicht das Verhältnis gebildet aus den mittleren Dichten eines Schmutzstoffes bei Ausbreitung mit und ohne chemischer Umwandlung. Solche Dichteverhältnisse ("Einflußfaktoren") werden unter allgemeinen Voraussetzungen aufgrund statistischer und thermodynamischer Überlegungen im Fernfeld als thermodynamische Funktionen der mittleren Temperatur und der mittleren Dichte ermittelt. Für zwei Anwendungsbeispiele aus der chemische Verfahrenstechnik (Abgasfackel, Nachverbrennungsanlage für geruchsintensive organische Schmutzstoffe) wird die Wirksamkeit der Abgasreinigung und damit Milderung der Umweltbelastung an Hand des Einflußfaktors gezeigt.

BEZEICHNUNGEN

a ,	Kennzahl, eingeführt in Gl. (7.28);	p ,	Druck;
$C_S^{(\alpha)}$, C_S ,	thermodynamische Funktionen, eingeführt in Gl. (3.15) bzw. Gl. (4.4);	$\frac{P_{x,t_0}}{P_{x,t_0\lambda}}$,	Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten, eingeführt in Gl. (3.11) bzw. Gl. (3.21);
$c_{i_\alpha}(t_{0\lambda})$,	Massenkonzentration der Komponente i_α im α -ten Quellbereich zur Zeit $t_{0\lambda} + 0$;	Q_{i_α} ,	chemische Produktionsdichte der Komponente i_α ;
$c^{(i_\alpha)}$,	Parameter, eingeführt in Gl. (3.9);	r_α ,	Anzahl der unabhängigen Reaktionen im fremdstoffbeladenen Teilchen aus dem α -ten Quellbereich;
c_{i_α} ,	Massenkonzentration der Komponente i_α ;	R ,	absolute Gaskonstante;
$c_{S\alpha}$,	Massenkonzentration der Schmutzstoffkomponente S , eingeführt in Gl. (3.10);	s ,	Entropie der Masseneinheit;
\bar{c}_S ,	mittlere Massenkonzentration der Schmutzstoffkomponente S in den Quellbereichen, eingeführt in Gl. (4.4);	t ,	Zeit;
$\bar{c}^{(j)}$,	Parameter, eingeführt in Gl. (4.4);	$t_0, t_{0\lambda}$,	Zeitpunkte instantaner Quellfähigkeit;
e ,	innere Energie der Masseneinheit;	T ,	Temperatur;
E_S ,	Einflußfaktor, eingeführt in Abschnitt 4;	v ,	Strömungsgeschwindigkeit;
H ,	dimensionslose Höhe, eingeführt in Gl. (7.24);	v_v ,	Komponente der Strömungsgeschwindigkeit in x_v -Richtung;
i_α ,	laufende Numerierung der Komponenten im fremdstoffbeladenen Teilchen aus dem α -ten Quellbereich;	W_{i_α} ,	Molekulargewicht der Komponente i_α ;
I_α ,	Anzahl der Komponenten im fremdstoffbeladenen Teilchen aus dem α -ten Quellbereich;	x ,	Ortsvektor;
$K_\alpha^{(\mu)}$,	Gleichgewichtskonstanten, eingeführt in Gl. (5.1);	x_α ,	Ort des α -ten Quellbereichs;
K_v ,	turbulente Transportkoeffizienten;	X_v ,	dimensionslose kartesische Koordinaten, eingeführt in (7.24);
$M_\alpha(t_{0\lambda})$,	Gesamtmasse im α -ten Quellbereich zur Zeit $t_{0\lambda} + 0$;	α ,	laufende Numerierung der Quellbereiche;
$M_{i_\alpha}(t_{0\lambda})$,	Produktionsmenge der Komponente i_α im α -ten Quellbereich zur Zeit $t_{0\lambda} + 0$;	Γ_{i_α} ,	Produktionsrate der Komponente i_α im α -ten Quellbereich;
N ,	Anzahl der Quellbereiche;	δ ,	Diracsche Deltafunktion;
N_α ,	Anzahl der Teilchen im α -ten Quellbereich;	λ ,	effektives Luftverhältnis, eingeführt in Gl. (6.2.2);
		Λ ,	Anzahl der instantanen Quellfähigkeiten;
		$v_{i_\alpha}^{(\mu)'}$, $v_{i_\alpha}^{(\mu)''}$,	stöchiometrische Koeffizienten in den Reaktionsgleichungen (3.3);
		ρ ,	Dichte;
		ρ_S ,	Dichte der Schmutzstoffkomponente S , eingeführt in Gl. (3.10);

- χ_i , dimensionslose mittlere Schmutzstoffdichte, eingeführt in Gl. (7.24);
 \bar{F} , stochastischer Mittelwert einer Zufallsgröße F ;
 F' , turbulente Schwankung um den stochastischen Mittelwert;
 g , als Index bezieht sich auf die chemische Situation mit gehemmter chemischer Umwandlung der frei werdenden Schmutzstoffkomponenten.

I. EINLEITUNG

DIE SCHMUTZSTOFFAUSBREITUNG in einem Atmosphärenbereich wird durch die mittleren Dichten der einzelnen Schmutzstoffkomponenten als Funktionen des Ortes und der Zeit beschrieben.

Bei der Übertragung des Auswurfs aus einer Schmutzstoffquelle in der Atmosphäre auf die Umgebung handelt es sich streng genommen um die Vermischung eines turbulenten Freistrahles mit einer turbulenten Luftströmung.

Die Beschreibung der Schmutzstoffausbreitung im Bereich des Freistrahls vom Austrittsquerschnitt bis zum Querschnitt, wo die Vermischungszonen zusammenwachsen (Nahfeld), muß der geschilderten strengen Modellvorstellung Rechnung tragen. Eine sehr grobe halbempirische Theorie der Dispersion eines Strahltriebwerksschweifes im Nahfeld geben Heywood *et al.* [1], sie ist der groben Theorie von Slawson und Csanady [2] eng verwandt. Letztere beschränkt sich allerdings nicht nur auf das Nahfeld.

In der Praxis interessiert besonders die Luftverschmutzung an Stellen, deren Entfernung von den einzelnen Quellbereichen groß ist, verglichen mit den charakteristischen Abmessungen der Nahfelder zu den auftretenden Quellen. Die Gesamtheit solcher Stellen bildet das Fernfeld. Zur Beschreibung der Schmutzstoffausbreitung im Fernfeld genügt ein außerordentlich stark idealisiertes Modell der Fremdstoffübertragung: Die Nahfeldvermischungszonen werden als Quellbereiche idealisiert, in denen die durchlaufenden Luftteilchen mit Fremdstoffen beladen werden. Die räumliche Ausdehnung dieser Quellbereiche wird als vernachlässigbar klein angesehen. Die Freistrahlerkerne berücksichtigen man bei der räumlichen Anordnung dieser Quellbereiche. Im Falle eines rauchenden Fabrikschornsteins in einer atmosphärischen Strömung arbeitet man beispielsweise mit einer effektiven Schornsteinhöhe. Der Unterschied zwischen der effektiven und der tatsächlichen Schornsteinhöhe hängt ab von der Vertikalkomponente des Impulses der austretenden Materie und dem Unterschied zwischen ihrem Gewicht und ihrem archimedischen Auftrieb (siehe etwa [3], S.62).

Da in der Praxis meist die Luftverschmutzung im

Fernfeld interessiert, gibt es zu diesem Problemkreis gegenwärtig bereits eine umfangreiche Literatur. Eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Forschung zu diesem Problemkreis enthält ein kürzlich erschienener Artikel von Hoffert [4] mit 69 Literaturhinweisen. Aus strömungsmechanischer Sicht gilt als gegenwärtig nicht erreichbares Wunschziel die Beschreibung eines Ausbreitungsvorganges von Schmutzstoffen im Fernfeld als Lösung einer Randwertaufgabe. Die Differentialgleichungen dieser Randwertaufgabe bilden gemittelte Bilanzgleichungen für die auftretenden Schmutzstoffkomponenten, wobei folgende Annahmen zugrunde liegen: Man denkt sich den mechanischen Zustand des Mediums durch ein einziges Geschwindigkeitsfeld beschrieben, was bei Gasgemischen und Aerosolen zutrifft. Diffusion und Dichteänderungen werden als vernachlässigbar und das Geschwindigkeitsfeld als unabhängig von der Fremdstoffübertragung angesehen. Bei der Formulierung der Randbedingungen legt man das im vorhergehenden skizzierte idealisierte Modell der Fremdstoffübertragung zugrunde. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit und die turbulenten Transportkoeffizienten werden als gegebene Funktionen des Ortes und der Zeit vorausgesetzt. In praktisch relevanten Fällen scheidet die zuverlässige Lösung einer solchen Randwertaufgabe aus strömungsmechanischer Sicht bereits an der mangelnden Kenntnis über die turbulenten Transportkoeffizienten. Es gibt eine ganze Reihe vielleicht nützlicher halbempirischer Näherungslösungen solcher Randwertaufgaben aus strömungsmechanischer Sicht. Sie berücksichtigen chemische Umwandlungen der Schmutzstoffkomponenten höchstens für den gekünstelten Fall, daß die mittlere auf die Masseneinheit bezogene Produktionsrate jeder Schmutzstoffkomponente ihrer mittleren Massenkonzentration proportional gesetzt werden kann. Aus physikalischer Sicht erscheint dieser Ansatz kaum sinnvoll.

Aufbauend auf Gedanken von Batchelor [5] behandelt Cermak [6] die turbulente Dispersion von einer kontinuierlichen Quelle herrührender schwebender Schmutzstoffteilchen, und zwar in der bodennahen Atmosphärenschicht über ebenem Gelände, in welcher die Monin-Obukhov-Ähnlichkeitshypothese zutrifft. Unter Zuhilfenahme einer Annahme über die statistischen Eigenschaften der Teilchenbewegung ("Lagrangian similarity hypothesis") gelingt es, ohne Kenntnis der turbulenten Transportkoeffizienten Aussagen zu machen über die Änderung in Hauptströmungsrichtung bei der maximalen mittleren Teilchendichte am Boden auf einer Geraden senkrecht zur Hauptströmungsrichtung. Ergänzungen und Verbesserungsvorschläge zu der zitierten Methode von Batchelor und Cermak geben Poreh und Hsu [7] bzw.

Klug [8] aufgrund von Versuchsergebnissen. Die zitierte Methode beschränkt sich auf Schmutzstoffausbreitung ohne chemische Umwandlungen.

Im Hinblick auf die Schwierigkeiten, die sich einer realistischen theoretischen Behandlung der Schmutzstoffausbreitung in der Atmosphäre entgegenstellen, arbeitet man auch daran, solche Ausbreitungsvorgänge auf dem Wege über Ähnlichkeitsgesetze auf Modellvorgänge abzubilden, welche in Versuchsanlagen hergestellt werden können. Theoretische und versuchstechnische Gesichtspunkte dieser Konzeption behandeln Cermak [9] und Wilson [10]. Als Versuchsanlage kommt gegenwärtig der meteorologische Windkanal infrage. Die Herstellung eines Bildvorganges zu einer atmosphärischen Grenzschicht im Windkanal erfordert ungewöhnlich lange Meßstrecken. Wesentliche Verkürzungen lassen sich möglicherweise mittels kantigen Turbulenzerzeugern am Boden des Meßstreckenbeginns erreichen. Vorgänge, bei denen die Erdrotation eine wesentliche Rolle spielt, können in gegenwärtig gebräuchlichen meteorologischen Windkanälen nicht simuliert werden. Vielleicht kann in solchen Fällen eine geeignet konstruierte Zentrifuge weiterhelfen [11].

Bei einem Ausbreitungsvorgang von Schmutzstoffen mit möglicher chemischer Umwandlung interessiert aus verfahrenstechnischer Sicht die Beeinflussung der Umweltbelastung durch chemische Umwandlung von Schmutzstoffen. Gefragt wird nach dem Verhältnis, gebildet aus den mittleren Dichten einer Schmutzstoffkomponente S bei Ausbreitung mit und ohne chemische Umwandlung. Die Berechnung eines solchen Dichteverhältnisses ("Einflußfaktor") im Fernfeld läßt sich in praktisch relevanten Fällen auf ein rein thermodynamisches Problem zurückführen, und zwar unter weit geringeren Voraussetzungen als den entsprechenden Randwertaufgaben aus strömungsmechanischer Sicht zugrunde liegen. Bei der erwähnten Zurückführung kommen die turbulenten Transportkoeffizienten gar nicht ins Spiel. Die Turbulenz fällt sozusagen am Ende heraus. Das mittlere Geschwindigkeitsfeld braucht nicht bekannt zu sein. Der gekünstelte Linearansatz für die mittleren Schmutzstoffproduktionsraten wird gemieden. Im Abschnitt 7 wird gezeigt: der Linearansatz verträgt sich gar nicht mit dem zugehörigen Ausdruck für die chemische Produktionsdichte in einem idealen Gasmischung, wie er sich nach der chemischen Reaktionskinetik ergibt.

2. AUFGABENSTELLUNG

Wir betrachten in einem Raumbereich ein kontinuierliches isotropes Medium. Seine Bewegung wird durch ein einziges Geschwindigkeitsfeld beschrieben, welches den mechanischen Zustand des Mediums kennzeichnet. Der Massenfluß durch die Oberfläche eines mit diesem

Geschwindigkeitsfeld bewegten Volumens sei vernachlässigbar klein. Den vorangehenden Aussagen zufolge scheiden Diffusion aus und ebenfalls Geschwindigkeitsrelaxation, wie sie beim staubigen Gas etwa auftreten kann. Das Medium verhält sich so, als ob es aus lauter kleinen Massenteilchen bestünde, welche in masselose, kräftefrei deformierbare, praktisch substanzundurchlässige Hüllen verpackt sind. Die einzelnen Massenteilchen sollen sich als thermodynamische Systeme behandeln lassen, wie in der phänomenologischen Thermodynamik irreversibler Prozesse (siehe etwa [12], 2.2). Das in den bisherigen Ausführungen zum Abschnitt 2 skizzierte Modell eignet sich auch zur Beschreibung von Mehrphasenströmungen, sofern der Zerkleinerungsgrad der dispersen Phasen im Dispersionsmittel (Trägermedium) hinreichend groß ist, wie das bei Solen der Fall ist (vergleiche hierzu etwa [13], S.513 und [14], S.129–131).

Der betrachtete Raumbereich enthält eine diskrete Verteilung von N Fremdstoffquellen*, deren räumliche Ausdehnung sehr klein ist verglichen mit dem betrachteten Raumbereich. Der Strömungszustand in den einzelnen Quellbereichen α ($\alpha = 1, \dots, N$) wird als (räumlich) konstant angesehen. Jeder Quellbereich soll noch eine große Anzahl von gleichen Teilchen umfassen.

Bei Abwesenheit von Diffusion können sich die Fremdstoffe mit dem reinen Medium vermischen, falls die Strömung turbulent ist.

Behandelt werden drei Arten der Quellttätigkeit:

- (1) Instantane Quellttätigkeit zur Zeit $t = t_0$. Zur Zeit $t = t_0$ wird das reine Medium in den Quellbereichen plötzlich mit Fremdstoffen beladen. Zur Zeit $t \neq t_0$ ruht die Quellttätigkeit.
- (2) Instantane Quellttätigkeit, wie unter Ziffer 1) beschrieben, zu Λ Zeitpunkten
 $t_0 = t_{0i} (\lambda = 1, \dots, \Lambda), t_{01} < t_{02} < \dots < t_{0\Lambda}$.
- (3) Kontinuierliche Quellttätigkeit in einem beliebigen endlichen Zeitintervall.

Die Schmutzstoffausbreitung† im Fernfeld des betrachteten Raumbereichs wird in den Fällen 1 bis 3 beschrieben durch die mittleren Partialdichten der Schmutzstoffkomponenten als Funktionen des Ortes und der Zeit. Bei Zugrundelegung des im vorhergehenden beschriebenen einfachen Modells der Fremdstoffübertragung auf das reine Medium hat man unter Fernfeld einen Teilbereich des betrachteten Raumbereichs mit folgender Eigenschaft zu verstehen: Die

*Unter Fremdstoff wird im Rahmen dieser Arbeit eine chemisch einheitliche Substanz verstanden, mit der Teilchen in den Quellbereichen beladen werden.

†Unter Schmutzstoff wird im Rahmen dieser Arbeit eine chemische einheitliche Substanz verstanden, welche im reinen Medium, also bei fehlender Quellttätigkeit, nicht vorkommt.

Entfernungen jedes Punktes dieses Teilbereichs von den Quellbereichen sind außerordentlich groß verglichen mit den charakteristischen Abmessungen der Quellbereiche.

Erste Aufgabenstellung

(A) Zurückführung der mittleren Schmutzstoffdichten im Fernfeld auf Feldgrößen der Strömung bei Abwesenheit der Fremdstoffquellen.

Ein geeignetes Maß für den Einfluß auf die Ausbreitung eines Schmutzstoffes durch chemische Umwandlung in dem betrachteten Raumbereich stellt das Verhältnis dar, gebildet aus den mittleren Dichten dieses Schmutzstoffes im Falle mit und ohne chemische Umwandlung.

Zweite Aufgabenstellung

(B) Berechnung solcher Schmutzstoffdichteverhältnisse im Fernfeld als thermodynamische Funktionen der mittleren Dichte und der mittleren Temperatur.

Gegebene Größen für den Quellbereich α in den Fällen 1 und 2:

Die Produktionsmengen $M_{i_\alpha}(t_{0\lambda})$ und die mittleren Massenkonzentrationen $c_{i_\alpha}(t_{0\lambda})$ der einzelnen Komponenten i_α zu den Zeiten $t = t_{0\lambda} + 0$. Der Querstrich kennzeichnet den stochastischen Mittelwert. Nach Vorgabe der Produktionsmengen $M_{i_\alpha}(t_{0\lambda})$ sind die zugehörigen mittleren Massenkonzentrationen $c_{i_\alpha}(t_{0\lambda})$ natürlich nicht mehr frei wählbar.

Fall 3 soll auf Fall 2 zurückgeführt werden.

Der stochastische Mittelwert läßt sich im allgemeinen nicht messen, er muß auf einen meßbaren zeitlichen oder räumlichen Mittelwert zurückgeführt werden. Eine kritische Betrachtung zu dem Problem der Zurückführung findet sich bei Lumley und Panofsky ([15], S.35–46).

3. ZURÜCKFÜHRUNG DER MITTLEREN SCHMUTZSTOFFDICHTEN IM FERNFELD AUF FELDDRÖßEN DER STRÖMUNG BEI ABWESENHEIT DER FREMDSTOFFQUELLEN

Beschreiben wir zunächst für irgendeine Realisation zu Fall 1 die Thermodynamik eines strömenden Massenteilchens, welches zur Zeit $t = t_0 + 0$ eines der N_α Teilchen im α -ten Quellbereich bildet. Der Masseninhalt dieses Teilchens baut sich aus I_α Komponenten d.h. chemisch einheitlichen Stoffen auf. Wir zählen jedoch jeden Aggregatzustand eines chemisch einheitlichen Stoffes als unterschiedliche Komponente. Dem Massenteilchen kann eine Entropie der Masseneinheit s , eine innere Energie der Masseneinheit e , eine Dichte ρ und eine Massenkonzentration c_{i_α} der i_α -ten Komponente ($i_\alpha = 1, \dots, I_\alpha$) zugeordnet werden. Die eingeführten Zustandsgrößen verknüpft eine fundamentale Zustandsgleichung, woraus sich alle Eigenschaften des thermodynamischen Systems herleiten lassen. Die fundamentale Zustandsgleichung

hat die Form

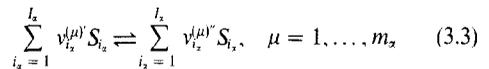
$$s = s_\alpha \left(e, \frac{1}{\rho}, c_1, \dots, c_{I_\alpha} \right) \tag{3.1}$$

mit

$$\frac{\partial s}{\partial e} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial s}{\partial(1/\rho)} = \frac{p}{T}, \quad \frac{\partial s}{\partial c_{i_\alpha}} = -\frac{\mu_{i_\alpha}}{T}, \tag{3.2}$$

$i_\alpha = 1, \dots, I_\alpha.$

T ist die Temperatur, p der Druck und μ_{i_α} das auf die Masseneinheit bezogene chemische Potential der i_α -ten Komponente. Zwischen den Komponenten mögen m_α chemische Reaktionen der Form



aufzutreten. Das Symbol S_{i_α} kann man als Masse eines Moleküls der Komponente i_α in Mol auffassen. Die stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{i_\alpha}^{(\mu)}$, $\nu_{i_\alpha}^{(\mu)'}$ der μ -ten Reaktion zählen wir alle positiv. Zwischen den Änderungen der Massenkonzentrationen c_{i_α} und der auf die Masseneinheit bezogenen Reaktionslaufzahlen der μ -ten Reaktion ξ_μ ($\mu = 1, \dots, m_\alpha$) bestehen dann die Verknüpfungen

$$dc_{i_\alpha} = \sum_{\mu=1}^{m_\alpha} (\nu_{i_\alpha}^{(\mu)'} - \nu_{i_\alpha}^{(\mu)}) W_{i_\alpha} d\xi_\mu, \quad i_\alpha = 1, \dots, I_\alpha. \tag{3.4}$$

W_{i_α} steht für das Molekulargewicht der Komponente i_α . Sind $r_\alpha < I_\alpha$ Reaktionen unabhängig, dann sind genau r_α Änderungen dc_{i_α} frei wählbar. Wir können den Komponenten zu diesen Änderungen ohne Einschränkung der Allgemeinheit die Nummern $i_\alpha = 1, \dots, r_\alpha$ zuordnen. Die restlichen dc_{i_α} hängen von frei wählbaren linear ab:

$$dc_{i_\alpha} = \sum_{i_\alpha=1}^{r_\alpha} \kappa_{i_\alpha, i_\alpha} dc_{i_\alpha}, \quad i_\alpha = r_\alpha + 1, \dots, I_\alpha. \tag{3.5}$$

Die Koeffizienten $\kappa_{i_\alpha, i_\alpha}$ werden durch die Matrix der $(\nu_{i_\alpha}^{(\mu)'} - \nu_{i_\alpha}^{(\mu)}) W_{i_\alpha}$ festgelegt. Die $\kappa_{i_\alpha, i_\alpha}$ der chemisch indifferenten Komponenten verschwinden. Mit Gl. (3.5) läßt sich die Differentialform der fundamentalen Zustandsgleichung (3.1) umschreiben in

$$ds = \frac{de}{T} + \frac{p}{T} d\left(\frac{1}{\rho}\right) + \frac{1}{T} \sum_{i_\alpha=1}^{r_\alpha} A_{i_\alpha} dc_{i_\alpha} \tag{3.6}$$

mit den Affinitäten

$$A_{i_\alpha} = -\left(\mu_{i_\alpha} + \sum_{i_\alpha=r_\alpha+1}^{I_\alpha} \mu_{i_\alpha} \kappa_{i_\alpha, i_\alpha} \right). \tag{3.7}$$

Im ungehemmten thermodynamischen Gleichgewicht verschwinden die Affinitäten:

$$A_{i_\alpha} = A_{i_\alpha}(e, \rho, c_1, \dots, c_{I_\alpha}) = \tilde{A}_{i_\alpha}(T, \rho, c_1, \dots, c_{I_\alpha}) = 0 \tag{3.8}$$

für $i_\alpha = 1, \dots, r_\alpha.$

Die noch fehlenden Bestimmungsgleichungen zur Ermittlung der Massenkonzentrationen als Funktionen von T und ρ liefern die linearen Abhängigkeiten (3.5):

$$c_{i\alpha} - \sum_{j_s=1}^{r_s} \kappa_{i\alpha j_s} c_{j_s} = c^{(i\alpha)} \quad \text{für } i_\alpha = r_\alpha + 1, \dots, I_\alpha. \quad (3.9)$$

Die Konstanten $c^{(i\alpha)}$ werden durch die Massenkonzentrationen der einzelnen Komponenten im α -ten Quellbereich zur Zeit $t = t_0 + 0$ festgelegt.

Betrachten wir jetzt den stochastischen Mittelwert der Partialdichte ρ_S der Schmutzstoffkomponente S zur Zeit $t > t_0$ an einem Ort mit den kartesischen Koordinaten x_1, x_2, x_3 . Der Ort soll im Fernfeld liegen, wo im fremdstoffbeladenen Teilchen praktisch ungehemmtes thermodynamisches Gleichgewicht vorausgesetzt werden soll. Die interessierende Feldgröße läßt sich folgendermaßen darstellen:

$$\begin{aligned} & \overline{\rho_S(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)} \\ &= \sum_{z=1}^N \overline{M_z P_{x,t_0}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) c_{Sz}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Streng genommen unterscheiden sich natürlich die Anfangslagen der einzelnen Teilchen im α -ten Quellbereich zur Zeit $t_0 + 0$. Bei der Aufstellung der Formel (3.10) werden die Unterschiede als vernachlässigbar angesehen. Die Lage des α -ten Quellbereichs wird durch einen Ortsvektor $(x_1, x_2, x_3) = \mathbf{x} = \mathbf{x}_\alpha$ beschrieben. $c_{Sz}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)$ sei die Massenkonzentration der Schmutzstoffkomponente S zur Zeit t am Ort \mathbf{x} , wie sie sich auf Grund der Beziehungen (3.8), (3.9) ergeben würde. Wenn die Schmutzstoffkomponente S in dem zur Zeit $t_0 + 0$ im α -ten Quellbereich liegenden Massenteilchen gar nicht vorkommt, ist $c_{Sz}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)$ null zu setzen. M_α steht für die Gesamtmasse im α -ten Quellbereich zur Zeit $t_0 + 0$. Wir denken uns bei der betrachteten Realisation den Ort \mathbf{x} innerhalb einer hinreichend kleinen Hülle vom Inhalt ΔV . Liegt ein bestimmtes "markiertes" Teilchen, welches sich zur Zeit $t_0 + 0$ im α -ten Quellbereich befand, zur Zeit t innerhalb der Hülle, setzen wir $P_{x,t_0}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) = \Delta V^{-1}$ andernfalls = 0. Der stochastische Mittelwert $\overline{P_{x,t_0}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)}$ beschreibt dann die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte am Ort \mathbf{x} zur Zeit t für ein bestimmtes markiertes Teilchen, welches sich zur Zeit $t_0 + 0$ im α -ten Quellbereich befand. Das Produkt

$$N_\alpha^{-1} M_\alpha c_{Sz}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) \times P_{x,t_0}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)$$

beschreibt die Dichte der Schmutzstoffkomponente S zur Zeit t am Ort \mathbf{x} , wie sie durch ein bestimmtes "markiertes" Teilchen—zur Zeit $t_0 + 0$ im α -ten Quell-

bereich gelegen—hervorgerufen wird. Wir setzen:

$$\begin{aligned} P_{x,t_0}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) &= \overline{P_{x,t_0}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)} \\ &+ P'_{x,t_0}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0), \\ c_{Sz}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) &= \overline{c_{Sz}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)} \\ &+ c'_{Sz}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0), \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$M_\alpha = \overline{M_\alpha} + M'_\alpha.$$

Unter der Voraussetzung

$$\begin{aligned} & \overline{P_{x,t_0}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)} \\ & \frac{|M'_\alpha|}{\overline{M_\alpha}} \ll 1, \\ & \frac{|c'_{Sz}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)|}{\overline{c_{Sz}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)}} \ll 1 \end{aligned} \quad (3.12)$$

folgt aus der Beziehung

$$\begin{aligned} & M_\alpha P_{x,t_0}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) c_{Sz}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) \\ &= \overline{P_{x,t_0}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) c_{Sz}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)} (\overline{M_\alpha} + M'_\alpha) \\ &+ P'_{x,t_0}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) \overline{c_{Sz}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)} (\overline{M_\alpha} + M'_\alpha) \\ &+ \overline{P_{x,t_0}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)} c'_{Sz}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) (\overline{M_\alpha} + M'_\alpha) \\ &+ P'_{x,t_0}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) c'_{Sz}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) (\overline{M_\alpha} + M'_\alpha) \end{aligned} \quad (3.13)$$

durch Mittelung

$$\begin{aligned} & \overline{M_\alpha P_{x,t_0}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) c_{Sz}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)} \\ &= \overline{M_\alpha} \overline{P_{x,t_0}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) c_{Sz}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)} \end{aligned} \quad (3.14)$$

bis auf ein additives Restglied, welches dem Betrage nach sehr viel kleiner ist als das Produkt auf der rechten Seite von Gl. (3.14). Wenn die Schmutzstoffkomponente S in dem zur Zeit $t_0 + 0$ im α -ten Quellbereich gelegenen Massenteilchen gar nicht auftritt, gilt Gl. (3.14) offenbar exakt.

Fassen wir jetzt eine Realisation ins Auge, bei der ein bestimmtes Massenteilchen, welches zur Zeit $t_0 + 0$ im α -ten Quellbereich lag, zur Zeit t gerade am Ort \mathbf{x} im Fernfeld liegt. Die Massenkonzentration der Schmutzstoffkomponente S dieses Teilchens zur Zeit t am Ort \mathbf{x} läßt sich über die Bestimmungsgleichungen (3.8), (3.9) zurückführen auf die Temperatur und die Dichte am Ort \mathbf{x} zur Zeit t und im allgemeinen noch die Konstanten $c^{(i\alpha)}$ ($i_\alpha = r_\alpha + 1, \dots, I_\alpha$):

$$c_{Sz}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) = C_S^{(0)} [T(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0), \rho(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0); c^{(r_\alpha+1)}, \dots, c^{(I_\alpha)}], \quad (3.15)$$

Sollte in dem betrachteten Teilchen die Schmutzstoffkomponente S gar nicht auftreten, verschwindet die rechte Seite von Gl. (3.15) identisch in $T, \rho, c^{(r_\alpha+1)}, \dots, c^{(I_\alpha)}$. Unter der Voraussetzung hinreichend kleiner turbulenter Schwankungen {vergleiche [16], Gl. (2.20)}

$$\begin{aligned} T'(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) &= T(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) \\ &- \overline{T(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)}, \\ \rho'(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) &= \rho(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) \\ &- \overline{\rho(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)}. \end{aligned} \quad (d^{(i\alpha)}) = c^{(i\alpha)} - \overline{c^{(i\alpha)}} \quad (3.16)$$

bei sämtlichen Realisationen können die quadratischen und höheren Glieder in der Taylorentwicklung

$$C_S^{(\alpha)}(T, \rho; c^{(r_x+1)}, \dots, c^{(I_x)}) = C_S^{(\alpha)}(\bar{T}, \bar{\rho}, \overline{c^{(r_x+1)}}), \dots, \overline{c^{(I_x)}}) + C_S^{(\alpha)}(\bar{T}, \bar{\rho}; \overline{c^{(r_x+1)}}), \dots, \overline{c^{(I_x)}}) T' + C_S^{(\alpha)}(\bar{T}, \bar{\rho}; \overline{c^{(r_x+1)}}), \dots, \overline{c^{(I_x)}}) \rho' + \sum_{j_x=r_x+1}^{I_x} C_S^{(\alpha)}(\bar{T}, \bar{\rho}; \overline{c^{(j_x+1)}}), \dots, \overline{c^{(I_x)}}) (c^{(j_x)})' + \dots \quad (3.17)$$

gestrichen werden. T als Index bedeutet partielle Ableitung nach T , entsprechendes gilt für ρ und $c^{(j_x)}$. In der Taylorentwicklung (3.17) steht T abkürzend für $T(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)$, entsprechendes gilt für \bar{T} , T' , ρ , $\bar{\rho}$ und ρ' . Bei Beschränkung auf lineare Glieder in der Entwicklung (3.17) kann man

$$\overline{c_{S\alpha}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)} = C_S^{(\alpha)}[\overline{T(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)}, \overline{\rho(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)}; \overline{c^{(r_x+1)}}), \dots, \overline{c^{(I_x)}}] \quad (3.18)$$

setzen.

Wir führen nun die Zerlegung (3.14) in den Ansatz (3.10) ein, drücken $\overline{c_{S\alpha}}$ mittels Gl. (3.18) aus und erhalten für die mittlere Dichte der Schmutzstoffkomponente S im Fernfeld

$$\overline{\rho_S(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)} = \sum_{x=1}^N \overline{M_x P_{x,t_0}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) C_S^{(\alpha)}[\overline{T(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)}, \overline{\rho(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0)}; \overline{c^{(r_x+1)}}), \dots, \overline{c^{(I_x)}}]} \quad (3.19)$$

Die Überlegungen zu dieser Formel lassen sich ohne Schwierigkeiten verallgemeinern auf den Fall 2. Zu $t_0 = t_{0\lambda}$ gehören die Werte

$$M_x = M_x(t_{0\lambda}), \quad c^{(j_x)} = c^{(j_x)}(t_{0\lambda}), \quad j_x = r_x + 1, \dots, I_x \quad (3.20)$$

An die Stelle der Formel (3.19) tritt im Falle 2 für $t > t_{0\lambda}$ im Fernfeld

$$\overline{\rho_S(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_{01}, \dots, t_{0\Lambda})} = \sum_{x=1}^N \sum_{\lambda=1}^{\Lambda} \overline{M_x(t_{0\lambda})} \times \overline{P_{x,t_{0\lambda}}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_{01}, \dots, t_{0\Lambda})} \times C_S^{(\alpha)}[\overline{T(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_{01}, \dots, t_{0\Lambda})}, \overline{\rho(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_{01}, \dots, t_{0\Lambda})}; \overline{c^{(r_x+1)}(t_{0\lambda})}, \dots, \overline{c^{(I_x)}(t_{0\lambda})}] \quad (3.21)$$

Das Ergebnis (3.21) impliziert, jedes Massenteilchen des reinen Mediums kann überhaupt nur einmal mit Fremdstoffen beladen werden, und zwar beim Durchlaufen eines Quellbereichs. Substituiert man $\Lambda > 1$ durch Λ' ($1 \leq \Lambda' \leq \Lambda - 1$) in Formel (3.21), dann gilt sie im Zeitintervall $t_{0\Lambda'} < t \leq t_{0(\Lambda'+1)}$ für den ursprünglichen Fall mit Λ Quelltätigkeiten.

$P_{x,t_{0\lambda}}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_{01}, \dots, t_{0\Lambda}) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes "mar-

kiertes" Teilchen, welches zur Zeit $t_{0\lambda} + 0$ im α -ten Quellbereich lag, sich zur Zeit t im Raumelement mit dem Volumen $d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3$ am Ort \mathbf{x} befindet. Die Wahrscheinlichkeitsdichten

$\overline{P_{x,t_{0\lambda}}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_{01}, \dots, t_{0\Lambda})}$ ($\lambda = 1, \dots, \Lambda; \alpha = 1, \dots, N$) werden durch die Geschwindigkeitsfelder zu den einzelnen Realisationen bestimmt. Die Beziehung

$$\overline{M_x(t_{0\lambda})} = M_{i_x}(t_{0\lambda}) \frac{1}{c_{i_x}(t_{0\lambda})} \quad (3.22)$$

worin der Index i_x eine im α -ten Quellbereich freiwerdende Schmutzstoffkomponente bezeichnen soll, läßt sich unter der Voraussetzung

$$\frac{c'_{i_x}(t_{0\lambda})}{c_{i_x}(t_{0\lambda})} \ll 1, \quad c_{i_x}(t_{0\lambda}) = \overline{c_{i_x}(t_{0\lambda})} + c'_{i_x}(t_{0\lambda}) \quad (3.23)$$

bei Vernachlässigung quadratischer und höherer Glieder in der Entwicklung

$$\frac{1}{c_{i_x}(t_{0\lambda})} = \frac{1}{\overline{c_{i_x}(t_{0\lambda})}} \left(1 + \frac{c'_{i_x}(t_{0\lambda})}{\overline{c_{i_x}(t_{0\lambda})}} + \dots \right) \quad (3.24)$$

vereinfachen zu

$$\overline{M_x(t_{0\lambda})} = \frac{M_{i_x}(t_{0\lambda})}{c_{i_x}(t_{0\lambda})}, \quad \lambda = 1, \dots, \Lambda; \alpha = 1, \dots, N \quad (3.25)$$

Damit ist Aufgabe (A) in den Fällen 1 und 2 gelöst unter den im vorhergehenden getroffenen allgemeinen Annahmen und der Zusatzvoraussetzung, daß die Wahrscheinlichkeitsdichten, die mittlere Temperatur sowie die mittlere Dichte im Fernfeld als unabhängig vom Fremdstoffauswurf in den einzelnen Quellbereichen angesehen werden können. Bei der Ermittlung der Funktionen $C_S^{(\alpha)}(T, \rho, c^{(r_x+1)}, \dots, c^{(I_x)})$ in Gl. (3.21) handelt es sich um ein rein thermodynamisches Problem.

Im Falle 3 stellen die Produktionsraten $\Gamma_{i_x}(t_0)$ der einzelnen Komponenten i_x während der Quellfähigkeit im α -ten Quellbereich vom Zeitpunkt $t_0 = t_{0\alpha}$ bis zum Zeitpunkt $t_0 = t_{0b}$ stetige Funktionen dar. Wir denken uns die Zeitspanne $t_{0\alpha} \leq t_0 \leq t_{0b}$ in Λ Teilintervalle J_λ der Breite $(\Delta t_0)_\lambda$ geteilt. In jedem dieser Teilintervalle J_λ gibt es einen Punkt $t_0 = t_{0\lambda}^{(i_x)}$, so daß

$$\int_{J_\lambda} \Gamma_{i_x}(t_0) dt_0 = \Gamma_{i_x}(t_{0\lambda}^{(i_x)}) (\Delta t_0)_\lambda, \quad \lambda = 1, \dots, \Lambda, \quad J_\lambda: t_{0\lambda} \leq t_0 \leq t_{0(\lambda+1)} \quad (3.26)$$

gilt. Der Fall 3 wird nun näherungsweise zurückgeführt auf den Fall 2 durch den Ansatz

$$M_{i_x}(t_{0\lambda}) = \Gamma_{i_x}(t_{0\lambda}) (\Delta t_0)_\lambda, \quad \lambda = 1, \dots, \Lambda \quad (3.27)$$

Die Approximation kontinuierlicher Quellfähigkeit durch eine Folge instantaner Quellfähigkeiten kann durch Verfeinerung der Teilung des Zeitintervalls

$t_{0a} \leq t_0 \leq t_{0b}$ beliebig verbessert werden. Zu gegebener Teilung dieses Intervalls muß man sich die räumliche Ausdehnung der einzelnen Quellbereiche so klein denken, daß die zur Zeit $t_{0\lambda} (\lambda = 1, \dots, \Lambda - 1)$ darin befindlichen Teilchen diese Bereiche zum Zeitpunkt

kontinuierlichen Quellstätigkeit eine approximierende Folge instantaner Quellstätigkeiten zu.

Division der beiden Gleichungen (3.21) und (4.1) führt im Spezialfall $\Lambda = N = 1$ mit Benutzung der Beziehung (3.25) im Fernfeld zu der Aussage

$$\frac{\overline{\rho_S(x, t, x_1, t_{01})}}{[\overline{\rho_S(x, t, x_1, t_{01})}]_g} = \frac{C_S^{(1)}[T(x_1, t, x_1, t_{01}), \overline{\rho(x, t, x_1, t_{01})}; \overline{c^{(r_1+1)}(t_{01})}, \dots, \overline{c^{(l)}(t_{01})}]}{c_{S1}(t_{01})} \quad (4.2)$$

unter der Zusatzvoraussetzung

$$\overline{P_{x_1, t_{01}}(x, t, x_1, t_{01})} = [P_{x_1, t_{01}}(x, t, x_1, t_{01})]_g \neq 0. \quad (4.3)$$

Damit ist die Aufgabe (B) im Falle 1 mit $N = 1$ gelöst, und zwar unter den allgemeinen Voraussetzungen, welche Formel (3.19) zugrundeliegen, vermehrt um die Zusatzvoraussetzungen (3.23) und (4.3). Die Ermittlung der Funktion $C_S^{(1)}[T, \rho; \overline{c^{(r_1+1)}}, \dots, \overline{c^{(l)}}]$ stellt ein rein thermodynamisches Problem dar.

Division der beiden Gleichungen (3.21) und (4.1) ergibt im Fernfeld für $t > t_{0\Lambda}$:

$$\frac{\overline{\rho_S(x, t, x_1, \dots, x_N, t_{01}, \dots, t_{0\Lambda})}}{[\overline{\rho_S(x, t, x_1, \dots, x_N, t_{01}, \dots, t_{0\Lambda})}]_g} = \frac{C_S[T(x, t, x_1, \dots, x_N, t_{01}, \dots, t_{0\Lambda}), \overline{\rho(x, t, x_1, \dots, x_N, t_{01}, \dots, t_{0\Lambda})}; \overline{c^{(r+1)}}, \dots, \overline{c^{(l)}}]}{c_S} \quad (4.4)$$

$t_{0(\lambda+1)}$ beladen verlassen haben, und diese Bereiche zum Zeitpunkt $t_{0(\lambda+1)}$ wieder mit unverschmutztem Medium ausgefüllt sind. Die Modellvorstellung, jedes Massenteilchen könne überhaupt nur einmal beladen werden, und zwar beim Durchlaufen eines Quellbereichs, kann nicht für jede beliebige Anordnung der Quellbereiche oder gar beim Fehlen eines mittleren Geschwindigkeitsfeldes streng zutreffen.

4. BERECHNUNG VON SCHMUTZSTOFFDICHTEVERHÄLTNISSEN IM FERNFELD ALS THERMODYNAMISCHE FUNKTIONEN DER MITTLEREN TEMPERATUR UND DER MITTLEREN DICHT

Wenn die möglichen chemischen Reaktionen mit Beteiligung von freiwerdenden Schmutzstoffkomponenten als reagierenden Komponenten gehemmt sind, tritt an die Stelle der Formel (3.21) für $t > t_{0\Lambda}$ im Fernfeld

$$[\overline{\rho_S(x, t, x_1, \dots, x_N, t_{01}, \dots, t_{0\Lambda})}]_g = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\lambda=1}^{\Lambda} [M_{\alpha}(t_{0\lambda})]_g \times [P_{x, t_{0\lambda}}(x, t, x_1, \dots, x_N, t_{01}, \dots, t_{0\Lambda})]_g [c_{S\alpha}(t_{0\lambda})]_g. \quad (4.1)$$

Der Index g bezieht sich auf die soeben beschriebene chemische Situation mit gehemmter chemischer Umwandlung der frei werdenden Schmutzstoffkomponenten. $c_{S\alpha}(t_{0\lambda})$ bedeutet die Massenkonzentration der Schmutzstoffkomponente S im α -ten Quellbereich zur Zeit $t_{0\lambda} + 0$. Substituiert man $\Lambda > 1$ durch $\Lambda' (1 \leq \Lambda' \leq \Lambda - 1)$ in Gl. (4.1), dann gilt sie im Zeitintervall $t_{0\Lambda'} < t \leq t_{0(\Lambda'+1)}$ für den ursprünglichen Fall mit Λ Quellstätigkeiten.

Nach den vorangehenden Überlegungen gelten die Ergebnisse (3.21), (3.25) und (4.1) in allen drei Fällen 1, 2 und 3. Im letzteren Fall ordnet Formel (3.27) der

und zwar unter folgenden Zusatzvoraussetzungen neben (3.23):

Die Funktionen $C_S^{(\alpha)}(T, \rho; \overline{c^{(r_2+1)}}, \dots, \overline{c^{(l)}})$ stimmen, soweit sie nicht identisch in den unabhängigen Variablen verschwinden, für alle α -Werte überein. Wir kennzeichnen die übereinstimmenden Funktionen mit dem Symbol C_S . Die zu C_S gehörigen Mittelwerte $\overline{c^{(r_2+1)}(t_{0\lambda})}, \dots, \overline{c^{(l)}(t_{0\lambda})}$ und $c_{S\alpha}(t_{0\lambda})$ hängen weder von α noch von $t_{0\lambda}$ ab, wir bezeichnen sie in diesem Fall einfacher mit $\overline{c^{(r+1)}}, \dots, \overline{c^{(l)}}$ bzw. c_S . Ferner sei

$$\overline{P_{x, t_{0\lambda}}(x, t, x_1, \dots, x_N, t_{01}, \dots, t_{0\Lambda})} = [P_{x, t_{0\lambda}}(x, t, x_1, \dots, x_N, t_{01}, \dots, t_{0\Lambda})]_g \neq 0 \quad (4.5)$$

für $t > t_{0\Lambda}$ im Fernfeld.

Das Resultat (4.4) gilt in allen drei Fällen 1, 2 und 3, und zwar ebenso wie die Resultate (3.21) und (4.1) im Fernfeld für $t > t_{0\Lambda}$. Substituiert man $\Lambda > 1$ durch $\Lambda' (1 \leq \Lambda' \leq \Lambda - 1)$ in Aussage (4.4), dann gilt sie im Zeitintervall $t_{0\Lambda'} < t \leq t_{0(\Lambda'+1)}$ für den ursprünglichen Fall mit Λ Quellstätigkeiten. Damit ist Aufgabe (B) erledigt unter den Aussage (4.4) zugrundeliegenden allgemeinen Voraussetzungen.

Die rechte Seite der Formel (4.4) beschreibt den Einfluß chemischer Umwandlung auf die Ausbreitung der Schmutzstoffkomponente S und sei daher "Einflußfaktor" genannt und abkürzend mit E_S bezeichnet.

5. BERECHNUNG THERMODYNAMISCHER FUNKTIONEN FÜR EIN IDEALES GASGEMISCH

Wenn die Schmutzstoffkomponente S in einem Massenteilchen, welches zur Zeit $t_{0\lambda}$ im α -ten Quellbereich lag, gar nicht vorkommt, verschwindet die zu diesem Teilchen gehörige Funktion $C_S^{(\alpha)}$ in Gl. (3.21)

identisch in ihren unabhängigen Variablen \bar{T} , $\bar{\rho}$, $\overline{c^{(r,+1)}(t_{0\lambda})}$, \dots , $\overline{c^{(j_2)}(t_{0\lambda})}$ tritt die Schmutzstoffkomponente S im betrachteten Teilchen auf, wenn es sich im Fernfeld befindet, dann ist die zugehörige Funktion $C_S^{(\alpha)}$ in der Lösung des folgenden Gleichungssystems für die c_i enthalten:

Massenwirkungsgesetze für die r_x unabhängigen Reaktionen $\mu = 1, \dots, r_x$:

$$\prod_{i_x=1}^{I_x} \left(\frac{c_{i_x} \bar{\rho}}{W_{i_x}} \right)^{v_i^{\mu(r)} - v_i^{\mu(l)}} = K_x^{(\mu)}(\bar{T}), \quad \mu = 1, \dots, r_x. \quad (5.1)$$

Lineare Abhängigkeiten:

$$c_{i_x} - \sum_{i_x=1}^{r_x} \kappa_{i_x j_x} c_{j_x} = \overline{c^{(i_x)}(t_{0\lambda})}, \quad i_x = r_x + 1, \dots, I_x. \quad (5.2)$$

$K_x^{(\mu)}$ bezeichnet die Gleichgewichtskonstante der μ -ten Reaktion. $i_x = \sigma_x$ kennzeichne eine im α -ten Quellbereich frei werdende Schmutzstoffkomponente. Die beiden vorherigen Gleichungen lassen sich umwandeln in

$$\prod_{i_x=1}^{I_x} \left(\frac{c_{i_x}}{c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})} \right)^{v_i^{\mu(r)} - v_i^{\mu(l)}} = K_x^{(\mu)}(\bar{T}) \prod_{i_x=1}^{I_x} \left(\frac{W_{i_x}}{\bar{\rho} c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})} \right)^{v_i^{\mu(r)} - v_i^{\mu(l)}} = f_x^{(\mu)} \left(\bar{T}, [\bar{\rho} \overline{c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})}]_{i_x=1}^{i_x} (v_i^{\mu(r)} - v_i^{\mu(l)}) \right), \quad \mu = 1, \dots, r_x, \quad (5.3)$$

$$\frac{c_{i_x}}{c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})} - \sum_{j_x=1}^{r_x} \kappa_{i_x j_x} \frac{c_{j_x}}{c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})} = \frac{\overline{c_{i_x}(t_{0\lambda})}}{c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})} - \sum_{j_x=1}^{r_x} \kappa_{i_x j_x} \frac{\overline{c_{j_x}(t_{0\lambda})}}{c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})}, \quad i_x = r_x + 1, \dots, I_x. \quad (5.4)$$

Bei den Quotienten $\overline{c_{i_x}(t_{0\lambda})}/c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})$, $i_x = 1, \dots, I_x$ sind drei Situationen zu unterscheiden:

i_x bezieht sich weder auf eine Komponente des reinen Mediums noch auf eine im α -ten Quellbereich frei werdende Schmutzstoffkomponente:

$$\frac{\overline{c_{i_x}(t_{0\lambda})}}{c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})} = 0. \quad (5.5)$$

i_x bezeichnet eine im α -ten Quellbereich frei werdende Schmutzstoffkomponente, mit Benutzung von Gl. (3.25) gewinnt man

$$\frac{\overline{c_{i_x}(t_{0\lambda})}}{c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})} = \frac{M_{i_x}(t_{0\lambda})}{M_{\sigma_x}(t_{0\lambda})} \quad (5.6)$$

Im Falle 3 kann man die rechte Seite der Gl. (5.6) mittels Gl. (3.27) zweckmäßig in der Form

$$\frac{M_{i_x}(t_{0\lambda})}{M_{\sigma_x}(t_{0\lambda})} = \frac{\Gamma_{i_x}(t_{0\lambda})}{\Gamma_{\sigma_x}(t_{0\lambda})} \quad (5.7)$$

schreiben.

Wenn i_x eine Komponente des reinen Mediums kennzeichnet, liegt $\overline{c_{i_x}(t_{0\lambda})}/c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})$ nicht mit den Produktionsmengen $M_{i_x}(t_{0\lambda})$ und $M_{\sigma_x}(t_{0\lambda})$ fest. Die $c_{i_x}/c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})$ im Gleichungssystem (5.3), (5.4) zu den i_x -Komponenten verschieden von den Komponenten des reinen Mediums hängen von den $\overline{c_{i_x}(t_{0\lambda})}/c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})$ zu den

Komponenten des reinen Mediums gar nicht ab, sofern diese sich chemisch indifferent verhalten. In diesem Fall kann das Produkt $\bar{\rho} \overline{c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})}$ in Gl. (5.3) bei Vernachlässigung des Gliedes $\bar{\rho} \overline{c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})}$ und Benutzung von Gl. (3.27) folgendermaßen umgeformt werden:

$$\bar{\rho} \overline{c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})} = \frac{\Gamma_{\sigma_x}(t_{0\lambda})}{\sum_{i_x} \Gamma_{i_x}(t_{0\lambda})} \sum_{i_x} \bar{\rho}_{i_x} \quad (5.8)$$

mit den Partialdichten $\bar{\rho}_{i_x} = \rho c_{i_x}$. In der Beziehung (5.8) erstreckt sich die Summierung der Γ_{i_x} über alle im α -ten Quellbereich frei werdenden Schmutzstoffkomponenten, die Summierung der $\bar{\rho}_{i_x}$ über alle i_x -Komponenten bis auf die Komponenten des reinen Mediums.

Die Aussagen (5.1) bis (5.6) gelten für alle drei Fälle 1, 2 und 3.

Wenn in dem betrachteten Teilchen aus dem α -ten Quellbereich nur eine chemische Reaktion stattfindet ($m_x = 1$), schrumpft das Gleichungssystem (5.3), (5.4) zusammen auf

$$\prod_{i_x=1}^{I_x} \left(\frac{c_{i_x}}{c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})} \right)^{v_i^{(1)(r)} - v_i^{(1)(l)}} = K_x^{(1)}(\bar{T}) \prod_{i_x=1}^{I_x} \left(\frac{W_{i_x}}{\bar{\rho} c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})} \right)^{v_i^{(1)(r)} - v_i^{(1)(l)}} = f_x^{(1)} \left(\bar{T}, [\bar{\rho} \overline{c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})}]_{i_x=1}^{i_x} (v_i^{(1)(r)} - v_i^{(1)(l)}) \right) \quad (5.9)$$

$$\frac{c_{i_x}}{c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})} - \kappa_{i_x 1} \frac{c_1}{c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})} = \frac{\overline{c_{i_x}(t_{0\lambda})}}{c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})} - \kappa_{i_x 1} \frac{\overline{c_1(t_{0\lambda})}}{c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})}, \quad i_x = 2, \dots, I_x, \quad (5.10)$$

mit

$$\kappa_{i_x 1} = \frac{(v_{i_x}^{(1)(r)} - v_{i_x}^{(1)(l)}) W_{i_x}}{(v_1^{(1)(r)} - v_1^{(1)(l)}) W_1}. \quad (5.11)$$

Befindet sich unter den im α -ten Quellbereich frei werdenden Schmutzstoffkomponenten eine reagierende, dann können wir dieser die Nummer 1 zuordnen und folgendermaßen numerieren:

Im α -ten Quellbereich frei werdende Schmutzstoffkomponenten:

$$i_x = 1, \dots, I_{xS}$$

Im betrachteten Teilchen aus dem α -ten Quellbereich auftretende Komponenten, verschieden von den Komponenten des reinen Mediums und den Schmutzstoffkomponenten $i_x = 1, \dots, I_{xS}$ (vorausgesetzt $I_x^P > I_{xS}$)

$$i_x = I_{xS} + 1, \dots, I_{xP}$$

Komponenten des reinen Mediums:

$$i_x = I_{xP} + 1, \dots, I_x$$

Mit Benutzung dieser Numerierung und $\sigma_x = 1$ können wir schreiben:

$$\frac{\overline{c_{i_x}(t_{0\lambda})}}{c_{\sigma_x}(t_{0\lambda})} = \begin{cases} \frac{M_{i_x}(t_{0\lambda})}{M_1(t_{0\lambda})} & \text{für } i_x = 1, \dots, I_{xS} \\ 0 & \text{für } i_x = I_{xS} + 1, \dots, I_{xP}. \end{cases} \quad (5.12)$$

Die Aussagen (5.10) und (5.12) gestatten, das Massenwirkungsgesetz (5.9) in eine algebraische Bestimmungsgleichung für $c_1/\overline{c_1(t_{0\lambda})}$ umzuwandeln:

$$\begin{aligned} & \prod_{i_s=1}^{I_{sP}} \left\{ \kappa_{i_s} \left(\frac{c_1}{\overline{c_1(t_{0\lambda})}} - 1 \right) + \frac{M_{i_s}(t_{0\lambda})}{M_1(t_{0\lambda})} \right\}^{v_{i_s}^{(1)'} - v_{i_s}^{(1)'}} \\ & \times \prod_{i_s=I_{sP}+1}^{I_{sR}} \left\{ \kappa_{i_s} \left(\frac{c_1}{\overline{c_1(t_{0\lambda})}} - 1 \right) \right\}^{v_{i_s}^{(1)'} - v_{i_s}^{(1)'}} \\ & \times \prod_{i_s=I_{sR}+1}^{I_s} \left\{ \kappa_{i_s} \left(\frac{c_1}{\overline{c_1(t_{0\lambda})}} - 1 \right) + \frac{\overline{c_{i_s}(t_{0\lambda})}}{c_1(t_{0\lambda})} \right\}^{v_{i_s}^{(1)'} - v_{i_s}^{(1)'}} \\ & = f_{\alpha}^{(1)} \left(\overline{T}, [\overline{\rho} \overline{c_1(t_{0\lambda})}]^{\sum_{i_s=1}^{I_s} (v_{i_s}^{(1)'} - v_{i_s}^{(1)'})} \right). \quad (5.13) \end{aligned}$$

Die Beziehungen (5.9) bis (5.13) gelten für alle drei Fälle 1, 2 und 3.

In dem betrachteten Massenteilchen, welches zur Zeit $t_{0\lambda}$ im α -Quellbereich lag, können Reaktionsprodukte—beispielsweise Wasser—vorkommen, bei denen es keineswegs auf der Hand liegt, ob sie im Fernfeld noch Idealgasverhalten aufweisen. Eine hinreichende Bedingung für das Idealgasverhalten einer solchen Komponente $i_{\alpha} = i_{\alpha}^*$ im Fernfeld für $T = \overline{T}$, $\rho = \overline{\rho}$, $c_{i_{\alpha}}(t_{0\lambda}) = \overline{c_{i_{\alpha}}(t_{0\lambda})}$, $i_{\alpha} = 1, \dots, I_{\alpha}$ bildet die Aussage

$$p_{i_{\alpha}^*}(\overline{T}, \overline{\rho}; \overline{c^{(r_{\alpha}+1)}(t_{0\lambda})}, \dots, \overline{c^{(I_{\alpha})}(t_{0\lambda})}) \ll p_{g_{i_{\alpha}^*}}(\overline{T}). \quad (5.14)$$

$p_{i_{\alpha}^*}$ und $p_{g_{i_{\alpha}^*}}$ bezeichnen den Partialdruck bzw. den Sättigungsdruck der Komponente i_{α}^* . Wenn der Masseninhalt des betrachteten Teilchens als ideales Gasgemisch behandelt werden kann, gilt für die linke Seite der Ungleichung (5.14) natürlich

$$\begin{aligned} & p_{i_{\alpha}^*}(\overline{T}, \overline{\rho}; \overline{c^{(r_{\alpha}+1)}(t_{0\lambda})}, \dots, \overline{c^{(I_{\alpha})}(t_{0\lambda})}) \\ & = \frac{R}{W_{i_{\alpha}^*}} \overline{\rho} \overline{T} c_{i_{\alpha}^*}(\overline{T}, \overline{\rho}; \overline{c^{(r_{\alpha}+1)}(t_{0\lambda})}, \dots, \overline{c^{(I_{\alpha})}(t_{0\lambda})}). \quad (5.15) \end{aligned}$$

Die Massenkonzentration auf der rechten Seite von Gl. (5.15) errechnet sich aus den Gleichungen (5.1) und (5.2). R steht für die absolute Gaskonstante.

6. BEEINFLUSSUNG DER UMWELTVERSCHMUTZUNG DURCH CHEMISCHE UMWANDLUNG DER SCHMUTZSTOFFE

6.1 Grundlagen

Die Verseuchung der Atmosphäre und Gewässer durch umweltschädlichen Auswurf aus Schmutzstoffquellen wirft aus der Sicht des Umweltschutzes mannigfaltige Probleme auf. Man denke etwa an die Ausbreitung eines übelriechenden Abgases aus einem Fabrikschornstein in einer reinen atmosphärischen Strömung.

Verschiedene Möglichkeiten chemischer Umwandlung sind denkbar:

(a) Chemische Reaktionen, bei denen als reagierende Komponenten nur Schmutzstoffe oder Schmutz-

stoffe und Komponenten des reinen Mediums auftreten.

(b) Wenn die Möglichkeit (a) nicht besteht, kann versucht werden, durch Beimischungen zum Schmutzstoffauswurf eine chemische Reaktion zu erreichen. Ihre reagierenden Bestandteile umfassen Schmutzstoffe, Beimischungen und gegebenenfalls auch noch Komponenten des reinen Mediums.

Beide Möglichkeiten chemischer Umwandlung können mit oder ohne Zuhilfenahme geeigneter Katalysatoren bestehen. Die anfallenden Reaktionsprodukte sollen natürlich nicht umweltschädlich sein.

Das aufgezeigte interdisziplinäre Problem der Beeinflussung der Umweltverschmutzung durch chemische Umwandlung stellt sich bei der Schmutzstoffkomponente S aus physikalischer Sicht folgendermaßen:

Gesucht wird das Verhältnis der mittleren Dichten der Schmutzstoffkomponente S bei Ausbreitung mit und ohne chemische Umwandlung als Funktion der mittleren Temperatur und mittleren Dichte.

Die Lösung dieses Problems für das Fernfeld stellt Formel (4.4) unter den ihr zugrundeliegenden allgemeinen Voraussetzungen dar, wenn die thermodynamische Funktion C_S bekannt ist. Formel (4.4) liegen-abgesehen von dem Modell der Fremdstoffübertragung auf das reine Medium und der Thermodynamik folgende wesentliche Voraussetzungen zugrunde:

1. Der mechanische Zustand des Mediums wird durch ein einziges Geschwindigkeitsfeld beschrieben.
2. Diffusion ist vernachlässigbar.
3. Im Fernfeld herrscht praktisch ungehemmtes thermodynamisches Gleichgewicht im fremdstoffbeladenen Massenteilchen.
4. Kleine turbulente Schwankungen [siehe Gl. (3.12), (3.16) und (3.23)].
5. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte für ein bestimmtes "markiertes" Teilchen, welches zur Zeit $t_{0\lambda}$ im α -ten Quellbereich liegt, kann im Fernfeld als unabhängig davon angesehen werden, ob die möglichen chemischen Umwandlungen frei werdender Schmutzstoffkomponenten vollkommen gehemmt sind oder nicht.

Die Voraussetzung 5 ist sicher erfüllt, wenn das Geschwindigkeitsfeld von der Verschmutzung nicht abhängt.

6. Die Funktionen $C_S^{(\alpha)}(T, \rho; c^{(r_{\alpha}+1)}, \dots, c^{(I_{\alpha})})$ stimmen, soweit sie nicht identisch in den unabhängigen Variablen verschwinden, für alle α -Werte überein. Die zu den übereinstimmenden Funktionen gehörigen Mittelwerte $\overline{c^{(r_{\alpha}+1)}(t_{0\lambda})}, \dots, \overline{c^{(I_{\alpha})}(t_{0\lambda})}$ sowie $\overline{c_{S\alpha}(t_{0\lambda})}$ hängen weder von α noch von $t_{0\lambda}$ ab.

In diesem Zusammenhang sei noch auf die kritische Bemerkung am Schluß des Abschnitts 3 hingewiesen.

Bei einer möglichen praktischen Anwendung von Formel (4.4) auf ein Luftverschmutzungsproblem bedeutet das Formel (4.4) zugrundeliegende Modell der Fremdstoffübertragung auf die reine Luft im allgemeinen eine weitgehende Idealisierung, wie schon in der Einleitung dargelegt wurde: Den einzelnen Quellbereichen mit zeitunabhängigen mittleren Massenkonzentrationen der auftretenden Komponenten entsprechen im realistischen Bild Nahfelder mit stationärer turbulenter Hauptströmung. Die (zeitunabhängigen) Schmutzstoffproduktionsraten des Quellbereichs α stimmen überein mit den mittleren Schmutzstoffproduktionsraten bei dem zum Quellbereich α im realistischen Bild gehörigen Freistrah. Die mittlere Massenkonzentration der Komponente i_x im α -ten Quellbereich stimmt überein mit einer passend gewählten mittleren Massenkonzentration der Komponente i_x in der Nahfeldvermischungszone der Hauptströmung bei dem zum Quellbereich α im realistischen Bild gehörigen Freistrah. Damit sind zwei Korrespondenzforderungen an das Formel (4.4) zugrundeliegende Modell der Schmutzstoffausbreitung gestellt. Im Rahmen der Möglichkeiten dieses Modells läßt sich die erstere allein offenbar exakt, die letztere allein näherungsweise erfüllen, wird in jedem Quellbereich α nur eine Schmutzstoffkomponente i_x frei dann lassen sich beide Korrespondenzforderungen näherungsweise erfüllen, was im folgenden gezeigt wird. Bei einer möglichen praktischen Anwendung von Formel (4.4) auf ein Luftverschmutzungsproblem erübrigt sich die Erfüllung der Korrespondenzforderung an die Schmutzstoffproduktionsraten in den einzelnen Quellbereichen α . Die rechte Seite von Formel (4.4) hängt ja direkt von den Produktionsraten gar nicht ab. (Bei Verwendung der Formeln (4.1), (3.25) erübrigt sich offenbar eine Korrespondenzforderung an die mittleren Massenkonzentrationen $\overline{c_{i_x}(t_{0\lambda})}$ in den einzelnen Quellbereichen α .)

Betrachten wir irgendeine Realisation wie im Abschnitt 3. $m_{i_x}(t_{0\lambda})$, die Masse der Komponente i_x im α -ten Quellbereich zur Zeit $t_{0\lambda} + 0$, läßt sich aufspalten in einen Anteil $\hat{m}_{i_x}(t_{0\lambda})$, welcher von der reinen Atmosphäre herrührt, und einen Anteil $\tilde{m}_{i_x}(t_{0\lambda})$, der von der Fremdstoffproduktion herrührt. Entsprechendes gilt für $M_x(t_{0\lambda})$, wobei $\hat{M}_x(t_{0\lambda})$ und $\tilde{M}_x(t_{0\lambda})$ die Anteile darstellen:

$$m_{i_x}(t_{0\lambda}) = \hat{m}_{i_x}(t_{0\lambda}) + \tilde{m}_{i_x}(t_{0\lambda}),$$

$$M_x(t_{0\lambda}) = \hat{M}_x(t_{0\lambda}) + \tilde{M}_x(t_{0\lambda}). \quad (6.1.1)$$

Unter der Voraussetzung

$$\left| \frac{\tilde{M}_x(t_{0\lambda})}{\hat{M}_x(t_{0\lambda}) + \tilde{M}_x(t_{0\lambda})} \right| \ll 1, \quad \tilde{M}_x(t_{0\lambda})$$

$$= \hat{M}_x(t_{0\lambda}) - \overline{\tilde{M}_x(t_{0\lambda})} \quad (6.1.2)$$

können wir folgendermaßen umformen:

$$c_{i_x}(t_{0\lambda}) = \frac{m_{i_x}(t_{0\lambda})}{\hat{M}_x(t_{0\lambda}) + \tilde{M}_x(t_{0\lambda})} \left(1 - \frac{\tilde{M}_x(t_{0\lambda})}{\hat{M}_x(t_{0\lambda}) + \tilde{M}_x(t_{0\lambda})} + \dots \right). \quad (6.1.3)$$

$$m_{i_x}(t_{0\lambda}) = M_{i_x}(t_{0\lambda})$$

für Schmutzstoffkomponenten i_x , (6.1.4)

$$m_{i_x}(t_{0\lambda}) = \overline{\tilde{m}_{i_x}(t_{0\lambda})} + \hat{m}_{i_x}(t_{0\lambda}) + \tilde{m}_{i_x}(t_{0\lambda}),$$

$$\hat{m}_{i_x}(t_{0\lambda}) = \hat{m}_{i_x}(t_{0\lambda}) - \tilde{m}_{i_x}(t_{0\lambda}) \quad \text{für Komponenten}$$

i_x des reinen Mediums. (6.1.5)

Bricht man die geometrische Reihe in Gl. (6.1.3) nach dem linearen Teil ab, dann führen die Aussagen (6.1.3) bis (6.1.5) zu dem Resultat

$$\overline{c_{i_x}(t_{0\lambda})} = \frac{M_{i_x}(t_{0\lambda})}{\hat{M}_x(t_{0\lambda}) + \tilde{M}_x(t_{0\lambda})}$$

für Schmutzstoffkomponenten i_x , (6.1.6)

$$\overline{c_{i_x}(t_{0\lambda})} = \frac{\overline{\tilde{m}_{i_x}(t_{0\lambda})} + M_{i_x}(t_{0\lambda})}{\hat{M}_x(t_{0\lambda}) + \tilde{M}_x(t_{0\lambda})}$$

für die Komponenten i_x des reinen Mediums bei Vernachlässigung des Gliedes $-\frac{\tilde{M}_x(t_{0\lambda})\overline{\tilde{m}_{i_x}(t_{0\lambda})}}{[\hat{M}_x(t_{0\lambda}) + \tilde{M}_x(t_{0\lambda})]^2}$. (6.1.7)

$\tilde{M}_x(t_{0\lambda})$ baut sich auf aus den Produktionsmengen zur Zeit $t_{0\lambda} + 0$:

$$\tilde{M}_x(t_{0\lambda}) = \sum_{i_x} M_{i_x}(t_{0\lambda}), \quad (6.1.8)$$

wobei über alle im α -ten Quellbereich vorkommenden Schmutzstoffkomponenten und die Komponenten des reinen Mediums zu summieren ist. Die in den Aussagen (6.1.6), (6.1.7) auftretenden Mittelwerte $\overline{M_x(t_{0\lambda})}$ und $\overline{\tilde{m}_{i_x}(t_{0\lambda})}$ hängen von den dort auftretenden Produktionsmengen gar nicht ab, anderenfalls würde ja das Kausalitätsprinzip verletzt. Nach Vorgabe der $\overline{c_{i_x}(t_{0\lambda})}$ und der Produktionsmenge einer Schmutzstoffkomponente $i_x = S_x$ in den Gleichungen (6.1.6) und (6.1.7) im Einklang mit den Bedingungen

$$\overline{c_{i_x}(t_{0\lambda})} \begin{cases} \geq 0 & \text{für Schmutzstoffkomponenten } i_x \\ > 0 & \text{für Komponenten } i_x \text{ des reinen Mediums} \end{cases} \quad (6.1.9)$$

$$\sum_{i_x} \overline{c_{i_x}(t_{0\lambda})} = 1, \quad M_{S_x}(t_{0\lambda}) > 0, \quad \overline{c_{S_x}(t_{0\lambda})} > 0$$

folgen aus den Aussagen (6.1.6), (6.1.7) Bestimmungsgleichungen für die Produktionsmengen $M_{i_x}(t_{0\lambda})$:

$$\frac{\overline{c_{i_x}(t_{0\lambda})}}{\overline{c_{S_x}(t_{0\lambda})}} = \frac{M_{i_x}(t_{0\lambda})}{M_{S_x}(t_{0\lambda})}$$

für die Schmutzstoffkomponenten i_x . (6.1.10)

$$\frac{\overline{c_i(t_{0\lambda})}}{\overline{c_{S_i}(t_{0\lambda})}} = \frac{\overline{m_i(t_{0\lambda})} + M_{S_i}(t_{0\lambda})}{M_{S_i}(t_{0\lambda})}$$

für die Komponenten i_α des reinen Mediums. (6.1.11)

Durch Addition der Gl. (6.1.10), (6.1.11) ergibt sich formal Gl. (6.1.6) für $i_\alpha = S_\alpha$. Offenbar bilden die $M_{S_i}(t_{0\lambda})$ in den Bestimmungsgleichungen (6.1.10), (6.1.11) eine Lösung des Gleichungssystems (6.1.6), (6.1.7) mit den vorgegebenen $\overline{c_i(t_{0\lambda})}$.

Wir erkennen: im Rahmen der Möglichkeiten des Formel (4.4) zugrundeliegenden Modells kann die Korrespondenzforderung an die mittleren Massenkonzentrationen in den einzelnen Quellbereichen näherungsweise erfüllt werden.

$M_{S_i}(t_{0\lambda})$ kann man sich nach Gl. (3.27) für $i_\alpha = S_\alpha$ gewählt denken, wobei Γ_{S_i} übereinstimmt mit der mittleren Produktionsrate der Schmutzstoffkomponente S_α bei dem zum α -ten Quellbereich im realistischen Bild gehörigen Freistrah. Die Freiheit bei der Wahl von $M_{S_i}(t_{0\lambda})$ erklärt sich aus der linearen Abhängigkeit zwischen den Gleichungen (6.1.6), (6.1.7) zu den vorgegebenen $\overline{c_i(t_{0\lambda})}$ gemäß Bedingung (6.1.9). Im Rahmen der Möglichkeiten des Formel (4.4) zugrundeliegenden Modells kann also auch die Korrespondenzforderung an die Schmutzstoffproduktionsraten näherungsweise erfüllt werden, sofern in jedem Quellbereich α nur eine Schmutzstoffkomponente i_α frei wird.

Bei dem vorangehenden Beweis der Erfüllbarkeit der Korrespondenzforderungen wurden die Voraussetzungen 3, 5 und 6 gar nicht benötigt.

6.2 Milderung der Umweltverseuchung mittels Schmutzstoffnachverbrennung

Die chemische Industrie benutzt eine Reihe unterschiedlicher Verfahren zur Abgasreinigung. Industrieabgase, welche nur aus gasförmigen Komponenten mit brennbaren Schmutzstoffen bestehen, reinigt man in der Praxis vielfach durch Nachverbrennung der Schmutzstoffe. Abb. 1 und 2 skizzieren die gebräuchlichen Durchführungen der Nachverbrennung schematisch. Das Schema einer (katalytischen) Nachverbrennungsanlage zeigt Abb. 3. Diese Verfahren haben natürlich nur dann einen Sinn, wenn die in die Atmosphäre* gelangenden Verbrennungsprodukte umweltfreundlich sind.

Abgasfackel. Wir beschränken uns auf nur eine Fackel in stationärem Betrieb† in einer atmosphärischen Strömung reiner trockener Luft. Das Abgas sei ein gasförmiger Brennstoff der chemischen

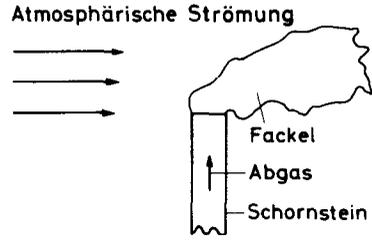


ABB. 1. Abgasfackel (schematisch).

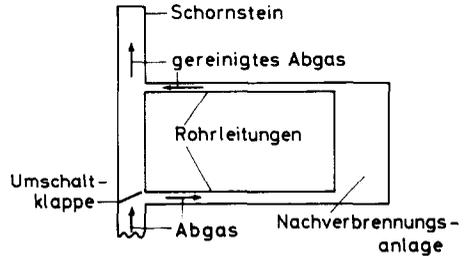


ABB. 2. Abgasreinigung mittels Brennkammer (schematisch).

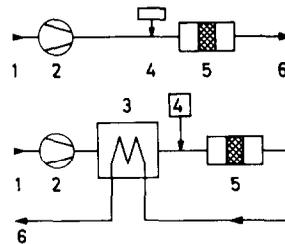
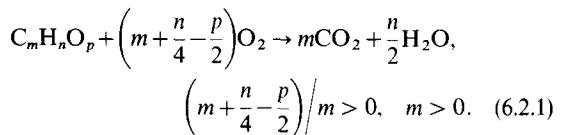


ABB. 3. Schema einer katalytischen Nachverbrennungsanlage ohne und mit Wärmeaustauscher. 1. Abgaseintritt; 2. Ventilator; 3. Wärmeaustauscher; 4. Zusatzheizung; 5. Kontakt mit Katalysator; 6. Abgasaustritt.

Summenformel $C_m H_n O_p$ (m, n natürliche Zahlen, p ganze Zahl ≥ 0). Die Verbrennung sei vollkommen mit der zusammengesetzten Reaktion



Formel (4.4) liefert dann für den Einflußfaktor im Fernfeld einfach

$$E_{C_m H_n O_p} = (1 - \lambda) U(1 - \lambda). \quad (6.2.2)$$

U steht für die Einheitsprungfunktion. Das effektive Luftverhältnis λ läßt sich folgendermaßen ausdrücken:

$$\lambda = \frac{\overline{c_{O_2}} W_{C_m H_n O_p}}{\left(m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2}\right) W_{O_2} \overline{c_{C_m H_n O_p}}}. \quad (6.2.3)$$

*Komponenten der reinen Luft: N_2, O_2, Ar, CO_2 (permanent), H_2O (in allen drei Aggregatzuständen, nicht-permanent).
†d.h. stationäre turbulente Hauptströmung im Nahfeld.

W_{O_2} , $\overline{W}_{C_mH_nO_p}$, \overline{c}_{O_2} , $\overline{c}_{C_mH_nO_p}$ bezeichnen der Reihe nach das Molekulargewicht des Sauerstoffs und des Brennstoffs, die mittleren Massenkonzentrationen des Sauerstoffs und des Brennstoffs an einer passend gewählten Stelle in der Nahfeldvermischungszone der Hauptströmung. Die infragekommende Stelle fällt zusammen mit einer Stelle beginnender Reaktion in der Hauptströmung, im Einklang mit der Korrespondenzforderung für die mittleren Massenkonzentrationen im Quellbereich. Bezeichnet λ_{\min} das absolute Minimum des effektiven Luftverhältnisses λ gemäß Definition (6.2.3) in der Zone beginnender Reaktion, dann können wir schreiben:

$$0 \leq E_{C_mH_nO_p} \leq (1 - \lambda_{\min})U(1 - \lambda_{\min}). \quad (6.2.4)$$

In der chemischen Industrie werden beispielsweise als Folge von Betriebsstörungen anfallende überschüssige Kohlenwasserstoffe und auch aminhaltige Abgase zusammen mit Abfallwasserstoff in Fackeln verbrannt. Auf diese Weise gelingt es insbesondere, den unangenehmen Fischgeruch, den die meisten Amine aufweisen, innerhalb des Werkes und in seiner Umgebung spürbar zu vermindern. Trimethylamin $[(CH_3)_3N]$ nimmt die menschliche Nase in trockenerer Luft bereits oberhalb einer Verdünnung* von $2,5 \times 10^{-8}$ wahr, Butan (C_4H_{10}) dagegen erst oberhalb einer Verdünnung von 5×10^{-3} . Das Problem der Geruchsbelästigung durch chemische Produktion läßt sich derzeit auch mit größtem technischen Aufwand nicht restlos lösen ([17], S.17–19).

Abgasreinigung mittels einer Nachverbrennungsanlage. Wir beschränken uns wieder auf nur eine Schmutzstoffquelle in einer atmosphärischen Strömung reiner Luft. Die Quelle liegt am oberen Ende eines Schornsteins. Das nachzubehandelnde Abgas sei die Abluft aus einer Trocknungsanlage für Oberflächenbindemittel (Lacktrockner). Sie setzt sich zusammen aus den Komponenten der reinen Luft und brennbaren Schmutzstoffkomponenten. Im Abgas und im Nahfeld des Abgasfreistrahls in der Atmosphäre herrsche stationäre turbulente Hauptströmung (stationärer Betrieb). Chemische Reaktionen außerhalb der Brennkammer schließen wir aus. Für Γ_S , die mittlere Produktionsrate der Schmutzstoffkomponente S , kann gesetzt werden:

$$\Gamma_S = (1 - G_S)\Gamma_{Sg}. \quad (6.2.5)$$

Bei fehlender Nachverbrennung würde die mittlere Produktionsrate für die Schmutzstoffkomponente S den Wert Γ_{Sg} haben. G_S ist die Ausbrandgüte für die Schmutzstoffkomponente S . Das Verhältnis gebildet aus den mittleren Dichten der Schmutzstoffkomponente S am Ort x zur Zeit t für den Fall

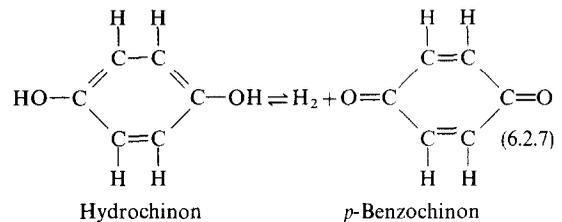
* $(CH_3)_3N$ -Teilchen-Dichte dividiert durch die Summe der Teilchendichten von N_2 , O_2 , Ar, CO_2 .

$\Gamma_S = (1 - G_S)\Gamma_{Sg}$ (mit Nachverbrennung) und $\Gamma_S = \Gamma_{Sg}$ (keine Nachverbrennung) bezeichnen wir mit E_S^* (Einflußfaktor) im Einklang mit der Definition im Abschnitt 4. Formel (4.1) führt bei Beachtung der Beziehungen (3.25), (3.27) und (6.2.5) im Fernfeld zu

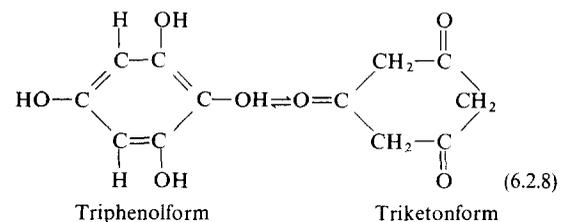
$$E_S^* = 1 - G_S \quad (6.2.6)$$

unter der Zusatzvoraussetzung, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten \overline{P}_{x,t_0} im Fernfeld von dem Schmutzstoffauswurf unabhängig angesehen werden können; die letzte Annahme ist sicher erfüllt, wenn das Geschwindigkeitsfeld als unabhängig vom Schmutzstoffauswurf angesehen werden kann.

Unter den brennbaren Schmutzstoffen aus Trocknungs- und Härtnungsanlagen für Oberflächenbinde- und Oberflächenschutz-Mittel treten zahlreiche geruchsintensive Stoffe auf, beispielsweise Phenole. Hydrochinon bildet sich unter Abspaltung von Wasserstoff leicht um zu *p*-Benzochinon ([14], S.307):



Zwischen den Substanzen auf der linken und der rechten Seite der Darstellung (6.2.6) stellt sich ein chemisches Gleichgewicht ein. Zwischen den tautomeren Formen des Phloroglucins bildet sich ebenfalls ein chemisches Gleichgewicht aus ([14], S. 305):



Eine Umlagerungsreaktion in der Art (6.2.8) oder (6.2.7) kann natürlich für die Geruchsbelästigung der Umwelt von Wichtigkeit sein, sofern sich die chemischen Verbindungen auf der linken und rechten Seite hinsichtlich der Geruchsintensität wesentlich unterscheiden.

Ändern wir die dem Ergebnis (6.2.6) zugrundeliegenden Voraussetzungen folgendermaßen ab:

Die Umlagerungsreaktion (6.2.8) ist als einzige chemische Reaktion außerhalb der Brennkammer zugelassen, und zwar in der Atmosphäre.

Im Fernfeld herrscht praktisch chemisches Gleichgewicht zwischen der Triphenol- und der Triketonform.

Die verschmutzte Luft kann als ideales Gasgemisch

betrachtet werden. Das Verhältnis gebildet aus den mittleren Dichten der Schmutzstoffkomponente S zur Zeit t am Ort x im Fernfeld für die Fälle mit Nachverbrennung und Umlagerungsreaktion (6.2.8) sowie mit Nachverbrennung aber ohne Umlagerungsreaktion (6.2.8) beschreibt den Einfluß der Umlagerungsreaktion auf die Verseuchung des Fernfeldes durch die Schmutzstoffkomponente S . Bei diesem Verhältnis handelt es sich offenbar um einen Einflußfaktor im Sinne der Definition in Abschnitt 4. Zur Berechnung dieses Faktors—wir nennen ihn E_S —dienen die Beziehungen (4.4) und (5.9), (5.10). Für Schmutzstoffkomponenten S verschieden von den tautomeren Formen in der Darstellung (6.2.8) gilt natürlich $E_S = 1$. Wir ordnen der Triphenolform den Index $i_x = 1$ und der Triketonform den Index $i_x = 2$ zu. Durch die Substitution

$$v_i^{(1)'} - v_i^{(1)'} = \begin{cases} -1 & \text{für } i_x = 1 \\ 1 & \text{für } i_x = 2 \\ 0 & \text{für alle übrigen Komponenten} \end{cases},$$

$$\overline{c_1(t_{0\lambda})} = \overline{c_1}, \quad \overline{c_2(t_{0\lambda})} = \overline{c_2}, \quad \frac{c_1}{c_{\sigma_2}(t_{0\lambda})} = E_1, \\ \frac{c_2}{c_{\sigma_2}(t_{0\lambda})} = \frac{\overline{c_2}}{c_1} E_2 \quad (6.2.9)$$

gehen die Beziehungen (5.9), (5.10) über in die Bestimmungsgleichungen

$$E_1^{-1} E_2 = \frac{\overline{c_1}}{c_2} K(\overline{T}), \quad \frac{\overline{c_2}}{c_1} E_2 + E_1 = \frac{\overline{c_2}}{c_1} + 1, \quad (6.2.10)$$

wobei $K(T)$ die Gleichgewichtskonstante der Umlagerungsreaktion (6.2.8) bedeutet. Die mittlere Temperatur \overline{T} im Fernfeld hängt natürlich im allgemeinen vom Ort und der Zeit ab. $\overline{c_2}/\overline{c_1}$ läßt sich durch die Produktionsraten Γ_1 und Γ_2 ausdrücken:

$$\frac{\overline{c_2}}{c_1} = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1}. \quad (6.2.11)$$

Damit ist die Berechnung der Einflußfaktoren E_1 und E_2 zurückgeführt auf ein rein thermodynamisches Problem: die Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten für die Umlagerungsreaktion (6.2.8) mit den Reaktionspartnern im gasförmigen Aggregatzustand. Für die Einflußfaktoren ergibt sich die Darstellung

$$E_1 = \frac{1 + \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1}}{1 + K(\overline{T})}, \quad E_2 = \frac{1 + \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2}}{1 + \frac{1}{K(\overline{T})}}. \quad (6.2.12)$$

7. ÜBER DIE ANWENDBARKEIT DER THEORIE "LINEARER" PROZESSE

Unter den allgemeinen Voraussetzungen im Abschnitt 2 kann bei irgendeiner Realisation die Bilanz-

gleichung für die Komponente i_x außerhalb der Quellbereiche in der Form

$$\rho \frac{Dc_{i_x}}{Dt} = Q_{i_x} \quad (7.1)$$

geschrieben werden. Q_{i_x} steht für die chemische Produktionsdichte der Komponente i_x . Der Operator

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \text{grad} \quad (7.2)$$

beschreibt die substantielle Differentiation. Die Komponenten der Strömungsgeschwindigkeit \mathbf{v} in x_1, x_2, x_3 -Richtung und c_{i_x} spalten wir wie üblich in einen Mittelwert und eine turbulente Schwankung auf:

$$v_v = \bar{v}_v + v'_v, \quad v = 1, 2, 3, \quad (7.3)$$

$$c_{i_x} = \bar{c}_{i_x} + c'_{i_x}. \quad (7.4)$$

Die Bilanzgleichung (7.1) läßt sich überführen in

$$\frac{\partial \bar{c}_{i_x}}{\partial t} + \sum_{v=1}^3 \bar{v}_v \frac{\partial \bar{c}_{i_x}}{\partial x_v} = - \sum_{v=1}^3 \frac{\partial (\bar{v}'_v c'_{i_x})}{\partial x_v} + \bar{c}'_{i_x} \\ + c'_{i_x} \sum_{v=1}^3 \frac{\partial \bar{v}'_v}{\partial x_v}, \quad \bar{c}'_{i_x} = \frac{Q_{i_x}}{\rho}. \quad (7.5)$$

Unter der Zusatzannahme $\rho = \text{const}$ würde

$$c'_{i_x} \sum_{v=1}^3 \frac{\partial \bar{v}'_v}{\partial x_v}$$

in Gl. (7.5) fortfallen. Die Vernachlässigbarkeit dieses Gliedes wird bei Anwendung der Bilanzgleichung (7.5) auf Luftverschmutzungsprobleme meist stillschweigend angenommen, und die turbulenten Transportkoeffizienten K_v definiert man dann durch

$$\bar{v}'_v c'_{i_x} = -K_v \frac{\partial \bar{c}_{i_x}}{\partial x_v}, \quad v = 1, 2, 3. \quad (7.6)$$

Wir beschränken uns in den folgenden Ausführungen unter Ziffer 7 auf nur einen Quellbereich und lassen den Index α der Einfachheit halber fort. Das Medium des strömenden Massenteilchens sei in diesem Teilabschnitt als ideales Gasgemisch vorausgesetzt. Für jede Schmutzstoffkomponente i kann dann gesetzt werden (siehe etwa [12], 2.5)

$$\bar{c}'_i = \sum_{\mu=1}^m \frac{W_i}{\tau^{(\mu)}} \{v_i^{(\mu)'} - v_i^{(\mu)}\} \left[K^{(\mu)} \prod_{j=1}^I \left\{ \left(\frac{\rho}{W_j} \right)^{v_j^{(\mu)'} - v_j^{(\mu)}} c_j^{(\mu)'} \right\} \right. \\ \left. - \prod_{j=1}^I c_j^{(\mu)} \right] = \bar{c}(T, \rho, c_1, \dots, c_I) \quad (7.7)$$

mit der chemischen Relaxationszeit der μ -ten Reaktion im verschmutzten Teilchen

$$\tau^{(\mu)} = \frac{\rho}{k_R^{(\mu)}} \prod_{i=1}^I \left(\frac{\rho}{W_i} \right)^{-v_i^{(\mu)}}. \quad (7.8)$$

$K^{(\mu)}$, die Gleichgewichtskonstante der μ -ten chemischen Reaktion, sowie $k_R^{(\mu)} = K^{(\mu)} k_R^{(\mu)}$ und $k_R^{(\mu)}$, die Reaktions-

geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion zur μ -ten chemischen Reaktion, hängen nur von der Temperatur ab. In Gl. (7.7) sind Ausdrücke der Form c_j^0 eins zu setzen. Für ein unverschmutztes Masseteilchen liefert Formel (7.7) $\dot{c}_i = 0$. Zur Zeit $t = t^*$ am Ort $\mathbf{x} = \mathbf{x}^*$ irgendeiner Realisation entwickeln wir \dot{c}_i in eine Taylorreihe:

$$\begin{aligned} \dot{c}_i(T, \rho, c_1, \dots, c_I) &= \dot{c}_i(\bar{T}, \bar{\rho}, \bar{c}_1, \dots, \bar{c}_I) \\ &+ \dot{c}_{iT}(\bar{T}, \bar{\rho}, \bar{c}_1, \dots, \bar{c}_I)T' + \dot{c}_{i\rho}(\bar{T}, \bar{\rho}, \bar{c}_1, \dots, \bar{c}_I)\rho' \\ &+ \sum_{j=1}^I \dot{c}_{ic_j}(\bar{T}, \bar{\rho}, \bar{c}_1, \dots, \bar{c}_I)c'_j + R_i. \end{aligned} \quad (7.9)$$

Das Restglied R_i baut sich aus quadratischen Gliedern in den turbulenten Schwankungen

$$T' = T - \bar{T}, \quad \rho' = \rho - \bar{\rho}, \quad c'_j = c_j - \bar{c}_j, \quad j = 1, \dots, I \quad (7.10)$$

auf T als Index bedeutet partielle Differentiation nach T , entsprechendes gilt für ρ und die c_j . Mittlung der Entwicklung (7.9) führt zu

$$\overline{\dot{c}_i(T, \rho, c_1, \dots, c_I)} = \dot{c}_i(\bar{T}, \bar{\rho}, \bar{c}_1, \dots, \bar{c}_I) + \bar{R}_i. \quad (7.11)$$

In der Theorie "linearer" Prozesse (siehe etwa [4], S.380) tritt an die Stelle der Aussage (7.11) die lineare Beziehung

$$\overline{\dot{c}_i} = -\frac{\dot{c}_i}{\tau} \quad (7.12)$$

mit der Konstanten τ . Wenn sich die beiden letzten Gleichungen vertragen sollen, muß das Restglied \bar{R}_i verschwinden und \dot{c}_i darf nur von c_i abhängen. Nach Aussage (7.7) läßt sich \dot{c}_i in der Form

$$\sum_{\mu} F_{\mu}(T)\rho^{N_{\mu}} \prod_{j=1}^I c_j^{n_j^{(\mu)}} + \Phi(T, \rho, c_k), \quad n_i^{(\mu)} > 0 \quad (7.13)$$

darstellen mit den nicht negativen ganzen Zahlen N_{μ} , $n_j^{(\mu)}$ sowie den Funktionen F_{μ} und Φ . Das Symbol c_k steht abkürzend für alle I Massenkonzentrationen abgesehen von c_i . Die Summe ist über alle μ mit $v_i^{(\mu)'} \neq v_i^{(\mu)}$ zu erstrecken. Wir erkennen, Aussage (7.7) steht im Widerspruch zu der Forderung, daß \dot{c}_i nur von c_i abhängen darf, und folglich auch im Widerspruch zum linearen Ansatz (7.12), es sei denn $|\tau| = \infty$.

Die Lösung der anschließend formulierten Randwertaufgabe beschreibt ein einfaches mathematisches Modell der Schmutzstoffausbreitung in einem Parallelstrom, und zwar von einer kontinuierlichen Einzelquelle konstanter Produktionsrate $\Gamma_i > 0$ aus mit chemischer Umwandlung. Nimmt man in der Bilanzgleichung (7.5) mit i statt i_z

$$\begin{aligned} \bar{v}_1 = \text{const} > 0, \quad \bar{v}_2 = \bar{v}_3 = 0, \quad K_1 = 0, \\ K_2 = \text{const} > 0, \quad K_3 = \text{const} > 0, \quad \bar{c} = -\frac{\dot{c}_i}{\tau}, \\ \tau > 0, \quad \rho = \text{const} \end{aligned} \quad (7.14)$$

an, dann entsteht eine lineare partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung für \bar{c}_i allein. Sie läßt sich unter den Randbedingungen

$$\bar{c}_i \rightarrow \Gamma_i \delta(x_2) \delta(h - x_3) / (\rho \bar{v}_1) \quad \text{für } x_1 \rightarrow 0 + 0, \quad (7.15)$$

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial x_3} = 0 \quad \text{für } x_3 = 0, \quad (7.16)$$

$$\bar{c}_i = 0 \quad \text{für } x_3 = \infty \quad (7.17)$$

im Integrationsgebiet $x_1 > 0, -\infty < x_2 < \infty, 0 < x_3 < \infty$ analytisch lösen (siehe etwa [4], Gl. (13)):

$$\begin{aligned} \bar{c}_i &= \frac{\Gamma_i}{2\pi\rho\bar{v}_1\sigma_2\sigma_3} \exp\left[-\frac{x_1}{\bar{v}_1\tau}\right] \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x_2}{\sigma_2}\right)^2\right] \\ &\times \left\{ \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x_3-h}{\sigma_3}\right)^2\right] + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x_3+h}{\sigma_3}\right)^2\right] \right\} \end{aligned} \quad (7.18)$$

mit den Dispersionskoeffizienten

$$\sigma_2 = \left[\frac{2K_2x_1}{\bar{v}_1}\right]^{1/2}, \quad \sigma_3 = \left[\frac{2K_3x_1}{\bar{v}_1}\right]^{1/2}. \quad (7.19)$$

Die Randbedingung (7.15) entspringt der Forderung, daß die in der Zeiteinheit durch eine Ebene $x_1 = \text{const} > 0$ tretende mittlere Menge der Schmutzstoffkomponente i für $x_1 \rightarrow 0 + 0$ gegen die konstante Produktionsrate Γ_i der kontinuierlichen Quelle am Ort $(0, 0, h)$ streben muß. Diese Forderung lautet in mathematischer Formulierung

$$\int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_i \bar{v}_1(x_1, x_2, x_3) dx_2 dx_3 \rightarrow \Gamma_i \quad \text{für } x_1 \rightarrow 0 + 0. \quad (7.20)$$

ρ_i bedeutet die Partialdichte der Schmutzstoffkomponente i . Randbedingung (7.15) liefert dagegen

$$\int_0^{+\infty} \int_{-\tau}^{+\infty} \rho \bar{v}_1 \bar{c}_i(x_1, x_2, x_3) dx_2 dx_3 \rightarrow \Gamma_i \quad \text{für } x_1 \rightarrow 0 + 0. \quad (7.21)$$

Den Integranden in der Forderung (7.20) können wir umformen:

$$\begin{aligned} \rho_i \bar{v}_1(x_1, x_2, x_3) &= \bar{\rho}_i(x_1, x_2, x_3) \bar{v}_1(x_1, x_2, x_3) \\ &+ \bar{\rho}'_i \bar{v}'_1(x_1, x_2, x_3). \end{aligned} \quad (7.22)$$

Bei Vernachlässigung der Korrelation zwischen den Schwankungsgrößen ρ'_i, v'_1 und unter den Zusatzannahmen $\bar{v}_1(x_1, x_2, x_3) = \text{const}, \rho = \text{const}$ geht die rechte Seite der Beziehung (7.22) über in den Integranden der Aussage (7.21).

Für den Fall, daß alle möglichen chemischen Reaktionen mit Beteiligung von frei werdenden Schmutzstoffkomponenten als reagierenden Komponenten gehemmt sind, gilt nach Gl. (7.18):

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_i &= \frac{\Gamma_i}{2\pi\bar{v}_1\sigma_2\sigma_3} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x_2}{\sigma_2}\right)^2\right] \left\{ \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x_3-h}{\sigma_3}\right)^2\right] \right. \\ &\left. + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x_3+h}{\sigma_3}\right)^2\right] \right\}. \end{aligned} \quad (7.23)$$

In den dimensionslosen Größen

$$X_v = \frac{x_v}{[(2LK_v)/\bar{v}_1]^{1/2}}, \quad v = 2, 3, \quad H = \frac{h}{[(2LK_3)/\bar{v}_1]^{1/2}},$$

$$X_1 = \frac{x_1}{L}, \quad \chi_i = \frac{\bar{\rho}_{ig} 4\pi(K_2 K_3)^{1/2} L}{\Gamma_i} \quad (7.24)$$

mit der Bezugslänge L lautet die Lösung (7.23)

$$\chi_i = \frac{1}{X_1} \exp\left[-\frac{X_2^2}{2X_1}\right] \left\{ \exp\left[-\frac{(X_3-H)^2}{2X_1}\right] + \exp\left[-\frac{(X_3+H)^2}{2X_1}\right] \right\}. \quad (7.25)$$

Verträgt* sich die Aussage (7.23) im Fernfeld mit den Formel (4.4) zugrundeliegenden Voraussetzungen,

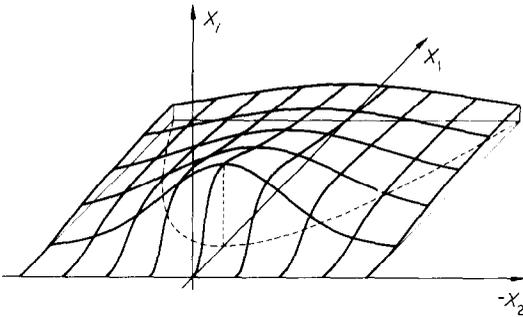


ABB. 4. Blockdiagramm für die mittlere Schmutzstoffdichte am Boden ($X_3 = 0$) nach Formel (7.25) für $H > 0$ (schematisch). Das absolute Maximum liegt bei $X_2 = 0, X_1 = H^2/2$. Das absolute Maximum der Schnittkurve mit der Ebene $X_2 = \text{const}$ befindet sich an der Stelle $X_1 = (H^2 + X_2^2)/2$. Die Parabel $X_1 = (H^2 + X_2^2)/2$ ist gestrichelt gezeichnet.

dann kann der Nenner auf der linken Seite von Formel (4.4) $\bar{\rho}_{ig}$ geschrieben werden. Die Berechnung der rechten Seite von Formel (4.4), welche die Beeinflussung der Schmutzstoffausbreitung durch chemische Umwandlung beschreibt, erfolgt für ein ideales Gasgemisch mit Hilfe von Abschnitt 5. Wir betrachten hier den einfachen Fall

$$I = 3, \quad I_p = 2, \quad I_s = 1, \quad m = 1,$$

i	1	2	3
	N_2O_4	NO_2	N_2



ε steht für den Katalysen. Mit Aussage (7.26) und $c_1 = c_s, \bar{c}_1(t_{0i}) = \bar{c}_s$ schrumpft Gl. (5.13) zusammen auf die Beziehung

$$\left(\frac{c_s}{\bar{c}_s}\right)^{-1} \left(\frac{c_s}{\bar{c}_s} - 1\right)^2 = \frac{K^{(1)}(\bar{T}) W_1}{4\bar{\rho} \bar{c}_s}. \quad (7.27)$$

*Die Verträglichkeit liegt keineswegs auf der Hand wegen der Annahme konstanter turbulenter Transportkoeffizienten K . Diese Annahme läßt sich für die turbulente Dispersion im Fernfeld untermauern (siehe etwa [10], II).

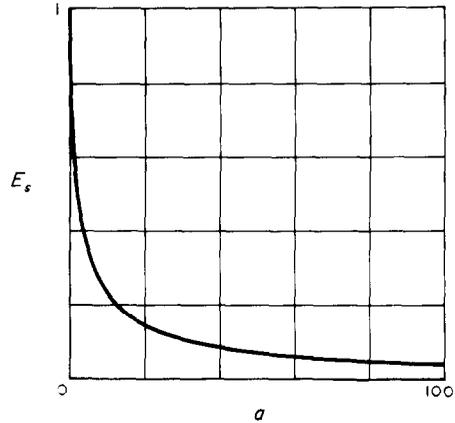


ABB. 5. Verlauf des Einflußfaktors über der Kennzahl a nach Formel (7.28).

Sie liefert die physikalische Lösung

$$\frac{c_s}{\bar{c}_s} = E_s = 1 + \frac{a}{8} - \frac{a}{8} \sqrt{1 + \frac{16}{a}}, \quad a = \frac{K^{(1)}(\bar{T}) W_1}{\bar{\rho} \bar{c}_s}. \quad (7.28)$$

Formel (5.8) liefert

$$\bar{\rho} \bar{c}_s = \bar{\rho}_1 + \bar{\rho}_2. \quad (7.29)$$

Für die Gleichgewichtskonstante $K^{(1)}(T)$ in der Kennzahl a existiert eine analytische Näherungsformel aufgrund von Versuchen (siehe etwa [18], Gl. 17):

$$K^{(1)}(T) = K_p(T) (RT)^{-1}, \quad (7.30)$$

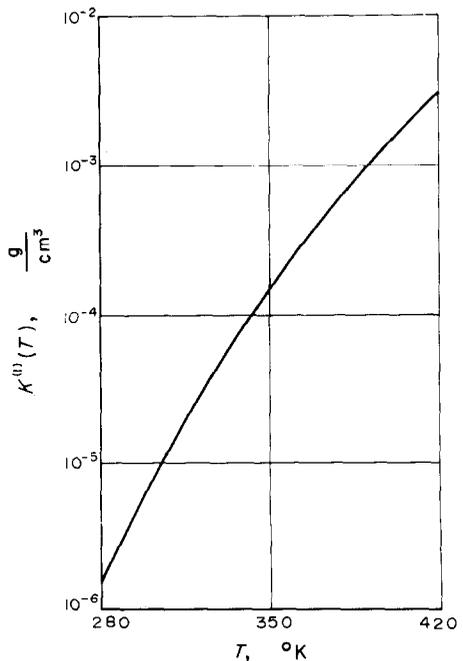


ABB. 6. Verlauf der Gleichgewichtskonstanten über der Temperatur nach Formel (7.30). (7.31).

wobei für die aus den Partialdrücken gebildete Gleichgewichtskonstante die empirische Formel

$$K_p(T) = \text{atm} \exp \left\{ \left[-\frac{2930^\circ\text{K}}{T} + 9 \right] \ln 10 \right\}$$

für $282^\circ\text{K} < T < 404^\circ\text{K}$ (7.31)

zur Verfügung steht.

Nach der Theorie linearer Prozesse ergäbe sich anstelle des Ergebnisses (7.28) als Einflußfaktor $\exp[-x_1/(\tau\bar{v}_1)]$. Hiernach müßte der Einflußfaktor in Windrichtung exponentiell abklingen.

LITERATUR

1. J. B. Heywood, J. A. Fay und L. H. Linden, Jet aircraft pollutant production and dispersion, *AIAA JI* **9**, 841–850 (1971).
2. P. Slawson und G. T. Csanady, The effect of atmospheric conditions on plum rise, *J. Fluid Mech.* **47**, 33–49 (1971).
3. R. W. Shaw und R. E. Munn, Air pollution meteorology, in *Introduction to the Scientific Study of Atmospheric Pollution* (Herausgeber: B. M. McCormac), D. Reidel, Dordrecht (1971).
4. M. I. Hoffert, Atmospheric transport, dispersion, and chemical reactions in air pollution: A review, *AIAA JI* **10**, 377–387 (1972).
5. G. K. Batchelor, Diffusion in free turbulent shear flows, *J. Fluid Mech.* **3**, 67 (1957).
6. J. E. Cermak, Langrangian similarity hypothesis applied to diffusion in turbulent shear flow, *J. Fluid Mech.* **15**, 49–64 (1963).
7. M. Porch und K. S. Hsu, Diffusion from a line source in a turbulent boundary layer, *Int. J. Heat Mass Transfer* **14**, 1473–1483 (1971).
8. W. Klug, Diffusion in the atmospheric surface layer: Comparison of similarity theory with observations, AGARD CP No. 48, paper 21 (1970).
9. J. E. Cermak, Laboratory simulation of the atmospheric boundary layer, *AIAA JI* **9**, 1746–1754 (1971).
10. D. J. Wilson, Turbulent dispersion in atmospheric shear flow and its wind tunnel simulation, VKI TN 76 (1971).
11. D. R. Caldwell und C. W. Van Atta, Some measurements of instabilities and turbulence in Ekman-boundary layers, AGARD CP No. 48, paper 22 (1970).
12. G. Romberg, Gasströmungen mit thermodynamischer Relaxation, in *Übersichtsbeiträge zur Gasdynamik* (Herausgeber: E. Leiter und J. Zierep) Springer, Wien (1971).
13. H. Brauer, *Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmung*, Sauerländer, Aarau (1971).
14. F. Ische, H. Kelker, F. Klages, G. Korger, W. Kuchen, W. Kupfer, N. Pechthold, A. Köster-Pflugmacher, M. Rieber, H. Rohleder, H. Romatowsky und R. Schwarz, *Chemielexikon*, Fischerbücherei, Frankfurt (1968).
15. J. L. Lumley und H. A. Panofsky, *The Structure of Atmospheric Turbulence*, Interscience Monographs and Texts in Physics and Astronomy Bd. XII (Herausgeber: R. E. Marshak) John Wiley, New York (1964).
16. E. Plate, Aerodynamic Characteristics of Atmospheric Boundary Layers, U.S. Atomic Energy Commission Critical Review Series TID-25465 (1971).
17. Badische Anilin- und Sodafabrik AG Ludwigshafen, Herausgeber, Werk und Umwelt (1972).
18. P. P. Wegener, Supersonic nozzle flow with a reacting gas mixture, *Physics Fluids* **2**, 264–275 (1959).

INFLUENCE OF CHEMICAL REACTIONS ON THE TURBULENT DISPERSION OF POLLUTANTS IN THE ATMOSPHERE

Abstract—The farfield dispersion of reactive pollutants in the atmosphere is treated from the viewpoint of chemical engineering. The ratio ("influence factor") formed of the average densities of a pollutant for the cases with and without chemical reactions is determined as a thermodynamic function of average temperature and average density. Two chemical engineering applications (combustion of exhaust gas in the atmosphere, afterburning device for smelling organic pollutants) illustrate the approach to the problem of pollution abatement presented in this paper.

INFLUENCE DES RÉACTIONS CHIMIQUES SUR LA DISPERSION TURBULENTE DES POLLUANTS DANS L'ATMOSPHERE

Résumé—La dispersion des polluants en réaction dans l'atmosphère est traitée à partir du point de vue du génie chimique. Le rapport ("facteur d'influence") des densités moyennes de polluant pour les cas avec ou sans réaction chimique est déterminé comme une fonction thermodynamique de la température moyenne et de la masse volumique moyenne. Deux applications au génie chimique (combustion de torchères dans l'atmosphère, post-combustion des polluants organiques odorants) illustrent l'approche du problème de la pollution présenté dans cet article.

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ТУРБУЛЕНТНОЕ РАССЕЯНИЕ
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРЕ**

Аннотация — Рассматривается рассеяние химически активных загрязняющих веществ в атмосфере применительно к химической технологии. Параметр («фактор влияния»), учитывающий среднюю плотность загрязняющих веществ при наличии и отсутствии химических реакций, представляет собой термодинамическую функцию средней температуры и средней плотности. В данной статье проблема уменьшения загрязнения рассматривается на двух примерах: сгорание выхлопных газов в атмосфере, дожигание органических загрязняющих веществ с запахом.