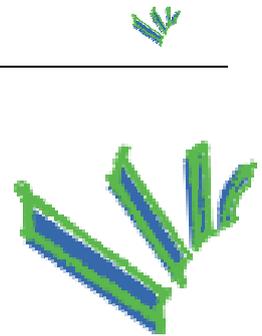




Charakterisierung von Rußaerosolen durch thermische Analyse



Diplomarbeit
im Studiengang Umweltplanung - Umwelttechnik

vorgelegt von
Nicole Blatt
Matr. Nr.: 925. 800

Angefertigt am
Institut für Meteorologie und Klimaforschung – Atmosphärische Aerosolforschung
Forschungszentrum Karlsruhe
unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Schurath,
für die Fachhochschule Trier, Umwelt-Campus Birkenfeld, unter der Betreuung
von Herrn Prof. Dr. Bronder (Korreferent Prof. Dr. Bottlinger)

Dezember 2002



Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1 EINLEITUNG | 1 |
| 1.1 GRUNDLAGEN DER RUßBILDUNG..... | 2 |
| 1.2 DIESEL- UND BIODIESELRUß | 7 |
| 1.3 PROBLEMSTELLUNG | 9 |
| 2 EXPERIMENTELLER AUFBAU UND ANALYSEMETHODEN..... | 13 |
| 2.1 GRUNDLAGEN DER RUßPROBENAHMEN | 13 |
| 2.1.1 Filtermaterial und Filterhalter..... | 14 |
| 2.1.2 Vorbehandlung und Lagerung der Quarzfaserfilter | 14 |
| 2.1.3 Kalibration der Massenflussregler..... | 15 |
| 2.1.4 Die Verdünnungsstufe | 15 |
| 2.2 DER FUNKENRUßGENERATOR..... | 16 |
| 2.2.1 Funktionsprinzip des Graphitaerosolgenerators | 16 |
| 2.2.2 Betrieb und Versuchsaufbau | 17 |
| 2.3 DIESELMOTOR MIT WIRBELSTROMBREMSE | 18 |
| 2.3.1 Versuchsaufbau und Betrieb | 19 |
| 2.3.2 Abgassystem mit Oxidationskatalysator..... | 21 |
| 2.4 PROPAN-BRENNER (CAST)..... | 22 |
| 2.4.1 Funktionsprinzip..... | 22 |
| 2.4.2 Betrieb und Versuchsaufbau | 24 |
| 2.4.3 Verwendete Gase..... | 25 |
| 2.5 DER THERMOGRAPH..... | 26 |
| 2.5.1 Funktionsweise und Aufbau | 26 |



| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.5.2 | <i>Der Analyseablauf</i> | 30 |
| 2.5.3 | <i>Die Kalibration des Thermographen</i> | 32 |
| 2.5.4 | <i>Test der Katalysatoreffizienz</i> | 35 |
| 2.6 | WEITERE ANALYSEMETHODEN | 37 |
| 2.6.1 | <i>Gravimetrie</i> | 37 |
| 2.6.2 | <i>Elektronenmikroskopie (REM)</i> | 37 |
| 2.6.3 | <i>Größenverteilungs- und Anzahlkonzentrationsmessungen (CPC, SMPS)</i> | 38 |
| 3 | ERGEBNISSE UND DISKUSSION | 40 |
| 3.1 | UNTERSUCHUNG DER BLINDWERTSTREUUNG | 40 |
| 3.2 | PALASRUß (FUNKENGENERATORRUß) | 42 |
| 3.2.1 | <i>Variation der Filterbeladung</i> | 43 |
| 3.2.2 | <i>Bestimmung der Anteile von OC und EC</i> | 46 |
| 3.2.3 | <i>Vergleich Gravimetrie – Thermographie</i> | 47 |
| 3.3 | DIESELRUß | 48 |
| 3.3.1 | <i>Variation der Versuchsbedingungen</i> | 50 |
| 3.3.2 | <i>Bestimmung der Anteile von OC und EC</i> | 53 |
| 3.3.3 | <i>Vergleich zwischen Thermographie und Gravimetrie</i> | 55 |
| 3.4 | BIODIESELRUß..... | 56 |
| 3.4.1 | <i>Variation der Versuchsbedingungen</i> | 57 |
| 3.4.2 | <i>Bestimmung der Anteile von OC und EC</i> | 60 |
| 3.4.3 | <i>Vergleich zwischen Gravimetrie und Thermographie</i> | 61 |
| 3.5 | PROPAN - BRENNER (CAST)..... | 63 |
| 3.5.1 | <i>Variation der Gasflüsse und des C/O Verhältnisses</i> | 64 |
| 3.5.2 | <i>Bestimmung der Anteile von OC und EC</i> | 67 |
| 3.5.3 | <i>Größenverteilungs- und Anzahlmessungen</i> | 69 |
| 3.5.4 | <i>Zusammenfassung der Resultate</i> | 72 |
| 3.6 | VERGLEICH DER VERSCHIEDENEN RUßSORTEN..... | 75 |
| 3.6.1 | <i>Vergleich der Thermogrammformen der vier Rußsorten</i> | 76 |
| 3.6.2 | <i>Vergleich der EC/OC – Anteile der Rußsorten</i> | 79 |
| 3.6.3 | <i>Vergleich zwischen Diesel- und Biodieseluß</i> | 81 |



| | |
|---|-----------|
| 3.7 FEHLERBETRACHTUNG..... | 83 |
| 3.7.1 <i>Statistische Fehler</i> | 83 |
| 3.7.2 <i>Systematische Fehler</i> | 85 |
| 4 ZUSAMMENFASSUNG | 87 |
| 5 ANHANG | 90 |
| 5.1 ABBILDUNGSVERZEICHNIS | 90 |
| 5.2 TABELLENVERZEICHNIS | 93 |
| 6 LITERATURVERZEICHNIS | 95 |



1 Einleitung

Die Belastung der Umwelt durch Schadstoffe stellt ein immer größer werdendes Problem dar. Neben vielen gasförmigen Emissionen werden auf der ganzen Welt Rußpartikel als schlecht definiertes kohlenstoffhaltiges Nebenprodukt bei fast allen Verbrennungsprozessen freigesetzt. In mittleren Breiten zählen fossile Brennstoffe [1] und in den Tropen sowie den Savannen die Verbrennung von Biomasse [2] mit einer Emission von 12 bis 14 Tg Kohlenstoff pro Jahr zu den Hauptquellen [3,4]. Neben Waldbränden als natürliche Quelle sind für die untere Troposphäre der Verkehr, insbesondere die Dieselfahrzeuge, die Kraftwerke und private Heizungen als wesentliche Quellen zu nennen. In der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre stellen Flugzeugabgase die primäre Rußquelle dar.

Das Vorkommen von Rußpartikeln in der Atmosphäre hat viele nachteilige Auswirkungen auf Umwelt und Mensch. Rußpartikel in der Atmosphäre können unser Klima ähnlich stark verändern wie das Treibhausgas Methan [5]. Rußpartikel sind die stärksten lichtabsorbierenden Aerosolpartikel in der Atmosphäre. Dies führt einerseits zu einer Sichtweitenreduzierung und andererseits zu einem direkten Einfluss auf die Strahlungsbilanz der Erde. Rußpartikel absorbieren Sonnenlicht, erwärmen sich und heizen die umgebenden Luftmassen auf. So kommt es zu aufsteigenden Luftmassen über smogreichen Regionen. Indirekt beeinflussen Rußpartikel das Erdklima, indem sie als Kondensationskeime für die Wolkenbildung dienen.

Für die gesundheitliche Belastung über die Außenluft sind insbesondere die kanzerogenen Eigenschaften von Rußpartikel von Bedeutung. An der Oberfläche der Rußpartikel können eine Vielzahl von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen (PAH= polycyclic aromatic hydrocarbons) adsorbiert sein, die erhebliche negative Einflüsse auf die menschliche

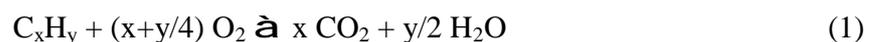


Gesundheit haben, da sie zum Teil mutagene oder karzinogene Eigenschaften aufweisen. Aus umweltmedizinischer Sicht sind hier in erster Linie die Dieselrußemissionen von Bedeutung. Dieselrußpartikel gelangen wegen ihres geringen Durchmessers ($< 0,2 \mu\text{m}$) mit der inhalierten Luft bis tief in die Atemwege [6]. Außerdem ist nicht auszuschließen, dass sie Allergien begünstigen. Mit einer Reduzierung von Rußemissionen in die Atmosphäre wäre also gleichzeitig Mensch und Umwelt geholfen.

Jedoch ist Ruß nicht nur ein unerwünschter Schadstoff, sondern auch ein handelsübliches großindustrieprodukt („carbon black“) mit 6 Mio. t/Jahr [7]. Industrieruß wird vor allem als Pigment für Druckerfarben und Beschichtungen eingesetzt oder findet als Verstärkerfüllstoff in Reifen und Gummiartikeln Verwendung. Während bei den meisten in die Umwelt gelangenden Verbrennungsrußen keine genauen Angaben über die Zusammensetzung gemacht werden können, da die wechselnden Verbrennungsbedingungen keine einheitlichen Produkte entstehen lassen, sind Industrieruße unter kontrollierten Bedingungen hergestellte, chemisch und physikalisch definierte Produkte [8].

1.1 Grundlagen der Rußbildung

Kohlenstoffhaltige Partikel sind ein Nebenprodukt der Verbrennung fester, flüssiger oder gasförmiger Brennstoffe. Partikel, die auf diesem Wege gebildet werden, sind als Ruß bekannt. Während unter idealen Bedingungen die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen nach folgender Gleichung zu Kohlendioxid und Wasser führt,





erfolgt die Rußbildung durch eine unvollständige Verbrennung, bei der zusätzlich Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Stickoxide etc. auftreten [9].

Ruß bildet sich in der Flamme als Ergebnis einer Kette von Prozessen, die mit der Oxidation bzw. Pyrolyse des Brennstoffs in kleine Moleküle beginnt. Bei Sauerstoffmangel werden durch Abspaltung von Wasserstoff ungesättigte Kohlenwasserstoffe, im Wesentlichen Acetylen (C_2H_2) gebildet, welche als Vorstufe für die Rußbildung gelten. An die chemischen Reaktionen dieser kleinen Verbindungen schließen sich Polymerisationsprozesse und Ringschlüsse an, die die Bildung hochmolekularer, zyklischer (u.a. PAH) Verbindungen zur Folge haben. Treffen zwei PAH Moleküle aufeinander, bilden sich dreidimensionale Strukturen (Partikelbildungsschritt). Der weitere Reaktionsweg führt schließlich über zusätzliche heterogene Wachstums- und Oxidationsreaktionen (durch fortgesetzte Acetylenanlagerung) an der Teilchenoberfläche zu graphitähnlichen Rußteilchen. Sie erreichen Durchmesser über 10 nm, wo sie zu koagulieren beginnen und große Aggregate bilden. Gelangen die Rußpartikel in sauerstoffreichere Zonen der Flamme, so können sie ganz oder teilweise wieder verbrennen [10]. Schematisch sind diese Vorgänge in Abbildung 1 dargestellt.

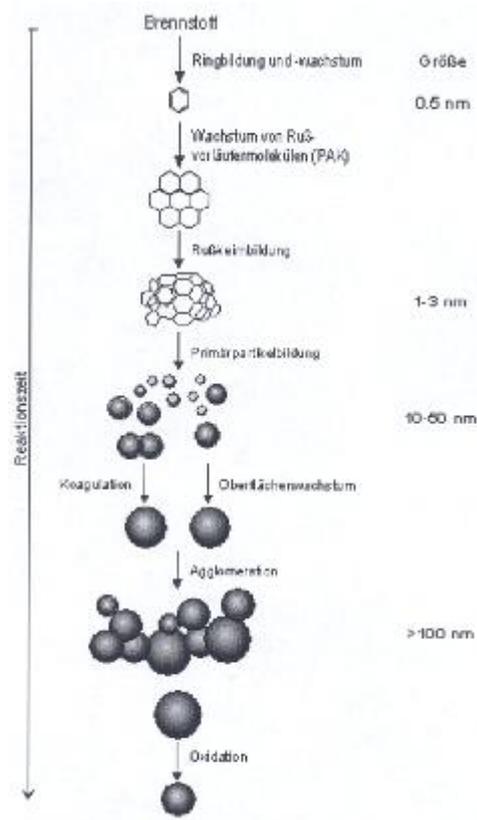


Abb.1: Bildung von Rußpartikeln durch Kondensation niedermolekularer Kohlenwasserstoffe [9,11].

Wie Abbildung 2 zeigt, sind Rußpartikel zusammengewachsene, dreidimensional verzweigte Agglomerate aus kleinen, annähernd runden elementaren kohlenstoffhaltigen Partikeln. Während die Größe und Form der Aggregate stark schwankt, variieren die Primärteilchen gewöhnlich in der Größe zwischen 20 und 30 nm. Sie lagern sich zu verzweigten Ketten zusammen. Diese wiederum agglomerieren und bilden sichtbare Rußpartikel, die Größen bis zu einigen Mikrometern besitzen [10].

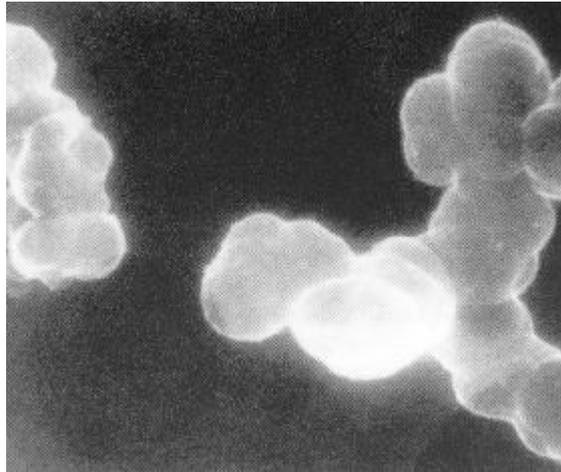


Abb. 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Rußteilchens [8].

Die Primärpartikel bilden keine Einheit aus hoch strukturiertem reinem Graphit, sondern sind vielmehr eine komplexe, dreidimensionale Anordnung von Kohlenstoff mit kleinen Mengen an anderen Elementen. Sie bestehen aus konzentrisch angeordneten und miteinander verwachsenen Kristalliten mit einem Durchmesser von 2 – 3 nm, wobei jeder Kristallit aus mehreren Kohlenstoffschichten besteht, die die hexagonale Struktur von Graphit besitzen [10].

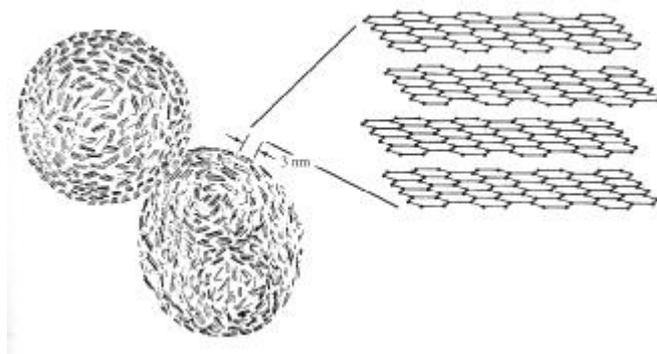


Abb. 3: Aufbau der Primärpartikel [10].



Die einzelnen Kristallite lagern sich zu gekrümmten Graphitschichten zusammen, die in schuppenartiger Überlagerung die Primärteilchen aufbauen (s. Abbildung 3). Die Schichten sind dabei häufig gegeneinander verdreht und weisen Vernetzungen und Unregelmäßigkeiten in den Abständen zur nächsten Schicht auf [8]. Die Primärteilchen bestehen daher nicht aus einer Ansammlung von isolierten Kristalliten, sondern sie besitzen eine teilkristalline Struktur.

Ruß ist keine einheitliche Substanz. Er besteht hauptsächlich aus Kohlenstoffatomen, aber auch aus Wasserstoff sowie Spuren anderer Elemente. Rußpartikel können bei der Abkühlung der Verbrennungsabgase organisches Kondensat, wie z.B. PAHs, unverbrannten Brennstoff, oder z.T. auch Asche aus der Biomassenverbrennung und anorganisches Kondensat (wie z.B. Schwefelsäure falls Schwefel im Brennstoff enthalten ist) auf den Primärpartikeln adsorbieren [10]. Es wird angenommen, dass die Oberfläche des Rußes aus unterschiedlichen reaktiven Stellen besteht, die für verschiedene chemischen Reaktionen zugänglich sind. Die chemischen Eigenschaften der Rußoberfläche (funktionelle Gruppen, Radikalstellen, adsorbierte Moleküle) sind für die Reaktivität bzw. für die potentielle katalytische Aktivität von Ruß verantwortlich. Durch seine Agglomeratstruktur bietet Ruß eine große spezifische Oberfläche, die bei Standard Dieselruß bei ca. 100 m²/g liegt [12]. Dies führt zu guten Adsorptionseigenschaften, die durch die Industrie gezielt genutzt werden (z.B. Aktivkohle).

1.2 Diesel- und Biodieselruß

Dieselemissionen sind ein komplexes Gemisch aus hunderten Bestandteilen. Gasförmige Komponenten beinhalten Kohlendioxid, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Stickstoff- und Schwefeloxide. Von toxikologischer Relevanz sind hier besonders die Aldehyde und PAHs [13]. Die in Dieselemissionen vorkommenden Partikel setzen sich aus elementarem Kohlenstoff, adsorbierten organischen Komponenten und kleinen Mengen an Sulfat, Nitrat, Metalloxiden und anderen Spurenstoffen zusammen [7], wie Abbildung 4 zeigt.

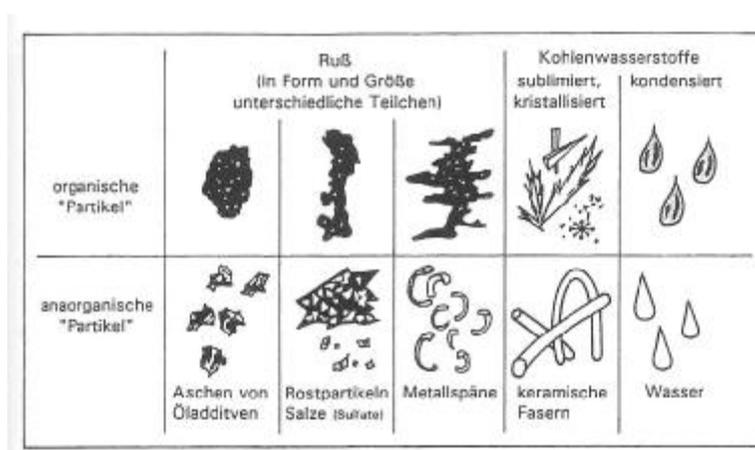


Abb. 4: Charakterisierung der auf Messfiltern gesammelten Partikel [14].

Dieselemissionen haben eine akute und chronische gesundheitsschädigende Wirkung. Sie sind höchst lungengängig und haben eine sehr große Oberfläche, was sie zu einem exzellenten Träger von adsorbierten anorganischen und organischen Komponenten macht [13].

Die Idee, Kraftfahrzeuge mit nachwachsenden Rohstoffen zu betreiben wurde in Deutschland mit Hilfe von Pflanzenölen realisiert. Auf Grundlage von Pflanzenöl entsteht PME, sowie als Nebenprodukt Glycerin durch die Zugabe von Methanol. PME ist die Abkürzung für Pflanzen-Methyl-Ester und hat etwa die Eigenschaften von handelsüblichem Dieselmotorkraftstoff. Die DIN 51606 Biodiesel spricht von Dieselmotorkraftstoff auf der Basis von PME. RME ist die Abkürzung für



Raps-Methyl-Ester, das durch die Umesterung von Rapsöl erzeugt wird. Da in Europa zum größten Teil Rapsöl als Pflanzenöl eingesetzt wird, hat sich die Abkürzung eingebürgert.

Biodiesel ist aufgrund einer Reihe positiver Eigenschaften eine umweltfreundliche Alternative zu herkömmlichem Dieseldieselkraftstoff. Er wird aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt, ist schwefelfrei und gibt bei der Verbrennung etwa soviel CO₂ ab, wie die Pflanze beim Wachstum aufgenommen hat. Er trägt also weniger zum Klimaantrieb durch CO₂ bei. Außerdem enthält er kein Benzol und keine anderen Aromaten [15].

Der Kraftstoff hat einen großen Einfluss auf die Abgasqualität. Biodiesel weist im Vergleich mit herkömmlichem Dieseldieselkraftstoff deutliche Vorteile bezüglich der Emissionen von Kohlenwasserstoffen, (vor allem von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen), CO und Partikeln auf. Außerdem vermindert sich der Rußanteil und die Partikelemissionen gehen im Vergleich zu fossilem Dieseldieselkraftstoff zurück. Aufgrund der Schwefelfreiheit von Biodiesel kann die Wirkung von Oxidationskatalysatoren hervorragend genutzt werden (keine Vergiftung des Katalysators), wodurch der Schadstoffgehalt im Abgas nochmals sinkt. Ein EURO-II-Motor mit Biodiesel erfüllt die Partikel-Grenzwerte für EURO-III. Wird zusätzlich ein Oxidationskatalysator eingesetzt, so wird der positive Effekt von Biodiesel noch deutlicher. Besonders in Ballungsgebieten macht sich diese Tatsache positiv bemerkbar [15,16].



1.3 Problemstellung

Die Kohlenstoffanteile atmosphärischer Aerosolpartikel teilt man in verschiedene Gruppen ein. Dabei wird zwischen sogenanntem „elementarem“ Kohlenstoff (EC), „organischem“ Kohlenstoff (OC) und „anorganischem“ Karbonat-Kohlenstoff (CC) unterschieden. Ruß setzt sich demnach aus „elementarem“ Kohlenstoff (EC) und primärem „organischem“ Kohlenstoff (OC) zusammen. Der Gesamtkohlenstoff (TC) repräsentiert die Summe aus EC, OC und CC. Zudem wird noch zwischen extrahierbarem bzw. nicht extrahierbarem Kohlenstoff (NEC) sowie flüchtigem und nicht flüchtigem Kohlenstoff (NVC) unterschieden [17].

Die unvollständige Verbrennung kohlenstoffhaltiger Brennstoffe führt zur Bildung von Partikeln mit einer graphitartigen Mikrostruktur (s.o.), die Licht stark absorbiert. Diese werden daher „schwarzer“ Kohlenstoff (BC, „black carbon“) genannt, aber auch oft mit „elementarem“ Kohlenstoff (EC) gleichgesetzt. BC ist die sichtbares Licht stark absorbierende Fraktion der kohlenstoffhaltigen Partikel. Für atmosphärisches Aerosol wird sein Massenanteil oftmals dem des EC gleichgesetzt, obwohl EC über sein thermochemisches Verhalten definiert ist. Als EC bezeichnet man die Kohlenstofffraktion, die sich im Inertgas nicht unter 650°C verflüchtigt und die in Sauerstoff (bzw. Luft) nicht unterhalb von 340°C abbrennt [17-19]. Neuere Untersuchungen an für die Atmosphäre relevanten Rußpartikeln haben gezeigt, dass die Gleichsetzung $EC = BC$ insbesondere für gealtertes Rußaerosol nur bedingt richtig ist [20].

Organischer Kohlenstoff (OC) wird entweder direkt von anthropogenen Quellen emittiert oder in der Atmosphäre aus gasförmigen Vorläufersubstanzen (sekundäre organische Aerosole, SOA) gebildet. Er enthält neben Kohlenstoff auch noch Elemente wie Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff.



Es wird angenommen, dass die Verbindungen, die dem organischen Kohlenstoff zugerechnet werden, zum großen Teil an der Oberfläche der Partikel des elementaren Kohlenstoffs kondensiert oder adsorbiert sind, und z.B. von unverbranntem Brennstoff herrühren und aus PAHs oder sekundären organischen Verbindungen bestehen.

Es ist in diesem Zusammenhang darauf hinzuweisen, dass es bisher keine einheitliche Definition gibt, welche eine eindeutige Trennung zwischen organischen Kohlenwasserstoffverbindungen (OC) und elementarem Kohlenstoff (EC) vornimmt. Die Unterscheidung zwischen diesen beiden Fraktionen ist von der angewandten Analyseverfahren abhängig.

Es gibt einige z.T. neuere Rußbestimmungsverfahren, die die Rußpartikel im luftgetragenen Zustand („in situ“) vermessen (z.B. Photoakustik). Die meisten Rußanalyseverfahren beruhen allerdings immer noch auf der Abscheidung von Rußpartikeln auf Quarzfiltern. Diese Filter werden dann „on line“ (z.B. Aethalometer) oder aber mit klassischen physikalisch-chemischen Methoden analysiert. Neben Extraktion (extrahierbarer Kohlenstoff) finden vor allem thermographische Verfahren und thermo-optische Verfahren (TOR, TOT) Verwendung. Die Detektion des Kohlenstoffs erfolgt dabei zumeist durch seine Umwandlung in Kohlendioxid, welches entweder elektrochemisch (Coulometrie) oder optisch (NDIR) nachgewiesen werden kann.

Kohlenstoff-Analysemethoden unterscheiden sich vor allem durch die Heiztemperaturen, die Länge der Analysezeiten für die einzelnen Temperaturen, die Rate des Temperaturanstieges, die Gase, die für die Oxidation der organischen Komponenten verwendet werden, und die Methode, die benutzt wird, um die Pyrolyse organischer Kohlenstoffverbindungen zu verhindern. Näheres über die einzelnen Analysemethoden finden sich in den Werken von Seinfeld [10] und Baron [21].

Für reines Rußaerosol und bekannte Extinktionskoeffizienten kann die Trübung (Extinktion) einer Rußpartikel enthaltenden Luftmasse direkt gemessen werden. Mit Kohlenstoff belegte Filter



sind grau bis schwarz gefärbt, je nach Stärke der Beladung mit Rußpartikeln. Der aus der Schwärzung ermittelte Kohlenstoff-Anteil wird als schwarzen Kohlenstoff bezeichnet (BC).

Aethalometer messen die Transmission durch einen mit Ruß beladenen Quarzfaserfilter. Das ausgegebene Signal ist proportional der jeweils gesammelten Menge an BC. Die Photoakustik basiert auf der Absorption von meist Laserlicht durch luftgetragenen Ruß. Dabei wird ein akustisches Signal gemessen, das proportional zur absorbierten Lichtmenge ist. Die zugrunde liegenden Extinktions- bzw. Absorptionskoeffizienten stellen bei allen Verfahren eine beachtliche Unsicherheit dar [21].

Die beiden meist verwendeten thermisch-optischen Methoden sind die thermisch optische Transmission (TOT) und die thermisch optische Reflektion (TOR). Die Methoden unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Art und Weise wie sie den zu EC pyrolysierten OC-Anteil berücksichtigen. OC wird zunächst in mehreren Temperaturschritten in einem Heliumstrom bestimmt. Die Analyse von EC erfolgt in einem Helium/Sauerstoffstrom, ebenfalls in mehreren thermischen Schritten. Der jeweils entstandene Kohlenstoff wird katalytisch zuerst zu CO₂ oxidiert, dann zu Methan reduziert und schließlich mit einem Flammen-Ionisationsdetektor quantifiziert. Die thermographisch bestimmten OC und EC-Werte werden noch für die von OC zu EC pyrolysierten Anteile korrigiert. Dazu dienen die gemessenen Transmissionen bzw. Reflektionen [21].

Es gibt verschiedene Methoden, die mit unterschiedlichen Temperaturprogrammen und Gasmischungen arbeiten, um die OC und EC Anteile getrennt voneinander zu erfassen. Dabei wird OC als eine Inertgas flüchtige Komponente erfasst, EC dagegen erst durch Verbrennung im Sauerstoffstrom und bei höheren Temperaturen. Ein Verfahren, das auf der thermographischen Analyse von rußbeladenen Quarzfiltern beruht, wird im folgenden Kapitel eingehend beschrieben. In dieser Arbeit sollen unterschiedliche Rußsorten anhand ihres OC/EC Gehaltes charakterisiert werden. Dabei sind OC- und EC-Anteile über das verwendete thermische Verfahren gemäß VDI 2465 definiert. Beide Gruppen (OC und EC) werden durch ein Temperaturprogramm thermisch getrennt und als CO₂ quantitativ bestimmt. Dabei ist die



Differenzierung nach OC und EC von der Temperaturregelung und der Gaszusammensetzung abhängig.

Gegenstand dieser Arbeit war die gezielte Untersuchung des Gesamtkohlenstoffausstoß (TC) und die Unterteilung in OC/EC von vier verschiedenen Rußquellen. Zum einen wurde Ruß eines Graphit-Funkengenerators untersucht, um mit dem gut charakterisierten „Modellruß“ Vergleichsdaten zu sammeln und das Analyseverfahren zu erproben. Weiterhin wurde dann Ruß eines modernen PKW Turbodieselmotors unter realistischen Lastbedingungen untersucht. Dabei wurde neben dem Einfluss der Motorbetriebszustände auch der Einfluss des Kraftstoffs (Mineraldiesel bzw. Biodiesel) auf den Rußausstoß und seine Zusammensetzung untersucht. Um den Einfluss der Verbrennungsbedingungen auf die Rußbildung über einen weiten Bereich von Brennstoff-Oxidations-Verhältnissen zu untersuchen, wurde ein Propan-Brenner in Betrieb genommen und bei verschiedenen Betriebszuständen umfassend charakterisiert. Dazu zählt neben Rußausstoß und Zusammensetzung auch Anzahl und Größenverteilung der von dem Propanbrenner emittierten Rußpartikel.



2 Experimenteller Aufbau und Analysemethoden

Es wurden vier verschiedene Rußsorten mit drei verschiedenen Methoden erzeugt, auf Quarzfilter gesammelt und u.a. thermographisch analysiert. Zudem wurden elektronenmikroskopische Bilder angefertigt sowie Größenverteilungen und Anzahlkonzentrationen gemessen.

2.1 Grundlagen der Rußprobenahme

Die Probenahme verlief bei allen drei Rußquellen ähnlich. Die Aerosolproben wurden unter definierten an Massenflussreglern eingestellten Durchflussraten auf Quarzfaserfiltern gesammelt. Gegebenenfalls erfolgte eine Verdünnung des Aerosolstroms über eine Verdünnungsstufe. Weitere Details zur Probenahme finden sich in den Abschnitten zu den jeweiligen Rußquellen.



2.1.1 Filtermaterial und Filterhalter

Für die Kohlenstoffanalyse müssen thermisch stabile Filtermaterialien verwendet werden. Mit Quarzfaserfiltern wurden sehr gute Erfahrungen gesammelt. Das einzusetzende Filtermaterial sollte möglichst kohlenstofffrei sein, um den Blindwert bei der Kohlenstoffanalyse so gering wie möglich zu halten. Aufgrund dieser Anforderungen, sowie durchgeführter Voruntersuchungen, wurden Quarzfaserfilter (Fa. Munktell, Typ MK 360) mit einem Durchmesser von 47 mm ausgewählt. Zusätzlich wurden Nucleopore-track-Etch Membrane-Filter (Fa. Whatman, Porengröße 0,2 μm) für zusätzliche rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eingesetzt.

Es wurden 47 mm Edelstahl-Filtrationsgehäuse (Fa. Sartorius AG, modifiziert mit Kf 16 Anschlüssen aus Edelstahl) als Filterhalter bei der Aerosolprobenahme verwendet.

2.1.2 Vorbehandlung und Lagerung der Quarzfaserfilter

Die Filter wurden vor Gebrauch für mindestens 12 Stunden bei 650 °C in einem Muffelofen ausgeheizt, um den Kohlenstoffblindwert so gering wie möglich zu halten. Die thermisch behandelten Filter wurden anschließend in einem Gefrierschrank bei -30 °C bis zur Verwendung eingelagert. Diese Art der Filteraufbewahrung reduzierte die Adsorption von kohlenstoffhaltigen Gasen auf den Filtern. Vor Gebrauch wurden die Filter schließlich im Trockenschrank auf Umgebungstemperatur gebracht. Die belegten Filter wurden bis zur Wägung und thermographischen Analyse unter konstanten Bedingungen, d.h. konstanter Temperatur ($T=24^{\circ}\text{C}$) und Feuchte < 5 (10) %, in einem Trockenschrank aufbewahrt. (Teile der Proben wurden für eine spätere Analyse ebenfalls im Trockenschrank aufbewahrt.)



2.1.3 Kalibration der Massenflussregler

Über die Massenflussregler (MFC, Fa. Tylan, Typ FC 290) wurde der Aerosolstrom durch den Filter (in Standardliter pro Minute (SLM); 0°C, 1 atm) eingestellt. Eine Kalibrierung der Geräte erfolgte mit einem Seifenblasenströmungsmesser (Gilibrator, Fa. MS Will GmbH) bei mindestens fünf verschiedenen Durchflüssen.

2.1.4 Die Verdünnungsstufe

Ein Verdünnungssystem hat in erster Linie den Zweck, die Konzentration eines vorgegebenen Aerosols herabzusetzen, ohne dabei die Partikelgrößenverteilung des Aerosols zu verändern. Im verwendeten Verdünnungssystem VKL 10 (Fa. Palas) wird dies dadurch erreicht, dass eine definierte Menge Reinluft mit einer definierten Menge Aerosol homogen durchmischt wird. Aerosol- und Reinluftmenge stehen dabei in einem vorgegebenen, festen Verhältnis. Die externe Reinluft strömt durch ein Ejektordüsensystem. Dabei entsteht ein Unterdruck, der das Ansaugen des zu verdünnenden Aerosolvolumenstroms bewirkt. Die Verdünnungsstufe hat standardmäßig einen Verdünnungsfaktor von 10. Wird ein höherer Verdünnungsfaktor benötigt, so können mehrere Einzelverdünner hintereinander geschaltet werden (Kaskadenschaltung).

Zwei Verdünnungsstufen wurden für SMPS und CPC-Messungen in Kaskadenschaltung (Verdünnung 1:100) betrieben, um Veränderungen in Anzahl und Größenverteilung durch Koagulation bei hohen Anzahlkonzentrationen zu vermeiden. Zudem wurde bei der Probenahme am Dieselmotor 1:10 verdünnt, um die Kondensation von Wasserdampf auf dem Filter zu verhindern.



2.2 Der Funkenrußgenerator

Der Funkenrußgenerator (GfG 1000, Palas) wird in vielen Laboratorien zur reproduzierbaren Erzeugung von Rußaerosol eingesetzt. Obwohl sich der Funkengeneratorruß hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung und Morphologie deutlich von „realen“ Rußpartikeln wie z.B. Dieselruß, Flugzeugruß oder Ruß aus der Biomasseverbrennung unterscheidet, wird er oft als Modell- bzw. Standardruß verwendet, weil er gut charakterisiert ist und einfach und reproduzierbar hergestellt werden kann [22].

2.2.1 Funktionsprinzip des Graphitaerosolgenerators

Der Aerosolgenerator GfG-1000 erzeugt kleinste Kohlenstoffpartikel durch eine Funkenentladung (2-300 Hz) zwischen zwei in einem Abstand von 1,8 mm befindlichen Graphitelektroden (siehe Abbildung 5). Durch Spülen des Elektrodenraumes mit Argon wird eine Oxidation des Kohlenstoffes vermieden. Der in der Funkenstrecke verdampfende Graphit wird vom Argonstrom aus dem Bereich zwischen den Elektroden heraustransportiert und kondensiert anschließend zu kleinsten Primärpartikeln aus reinem Kohlenstoff, die während des weiteren Transportes je nach Konzentration zu mehr oder weniger großen Agglomeraten koagulieren. Über die Funkenfrequenz lässt sich der Partikelmassenstrom einstellen. Der Elektrodenabbrand wird durch eine automatische Nachführung der Elektroden kompensiert, wodurch sichergestellt wird, dass stets ein gleicher Abstand zwischen den Elektroden herrscht. Damit wird ein sehr konstanter Betrieb des Generators gewährleistet. Durch eine gezielte Verdünnung des Aerosols direkt nach der Entstehung kann die Agglomeratbildung verringert werden.

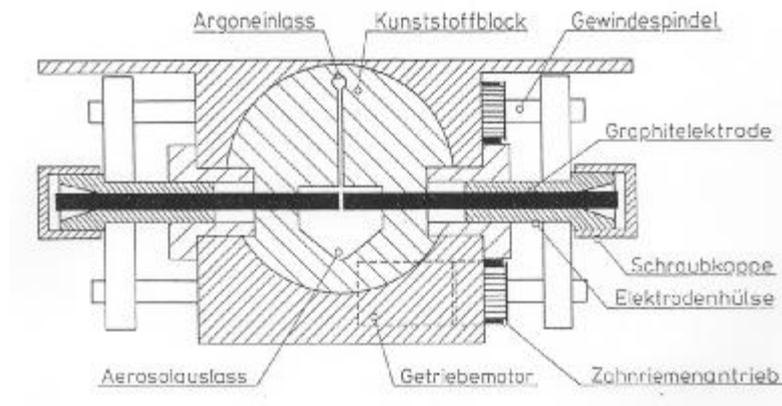


Abb. 5: Schematische Darstellung der Generatoreinheit des GfG 1000 [23].

Der Durchmesser der Primärpartikel liegt im Bereich weniger Nanometer ($\sim 3\text{-}7\text{ nm}$). Der mittlere Durchmesser der Agglomerate liegt je nach Betriebsbedingungen zwischen 20 nm und 150 nm. Sie sind damit natürlichen Rußpartikeln aus Verbrennungsvorgängen (z.B. Dieselruß) sehr ähnlich [23]. Durch die im Vergleich zu typischen Verbrennungsrüßen relativ kleinen Primärpartikelgrößen verfügen diese Modellrußpartikel jedoch über eine relativ große spezifische Oberfläche von ca. $300\text{ m}^2/\text{g}$ [24].

2.2.2 Betrieb und Versuchsaufbau

Am Ausgang von zwei parallel mit maximalem Rußausstoß (Funkenfrequenz) betriebenen Funkenrußgeneratoren (Fa. Palas, GfG 1000) wurden Quarzfaserfilter zwischen 0,5 und 18 Minuten mit Ruß beaufschlagt. Als Trägergas wurde Argon (6.0, Messer Griesheim) mit einer Durchflussrate von 5 SLM pro Generator verwendet. Entsprechend den Abmessungen der Leitungen (siehe Abb. 6) und dem Durchfluss ergab sich eine Koagulationszeit von $t = 3,1\text{ s}$.

Die Probenahme erfolgte durch Umschalten des ins Abgas strömenden Aerosols auf den Filter. Der eingestellte Volumenstrom (Argon) wurde nach dem Filterhalter mittels



Seifenblasenströmungsmesser überprüft. Somit konnte eine Abnahme des Flusses bei zu starker Filterbeladung bzw. zunehmendem Differenzdruck vermieden werden.

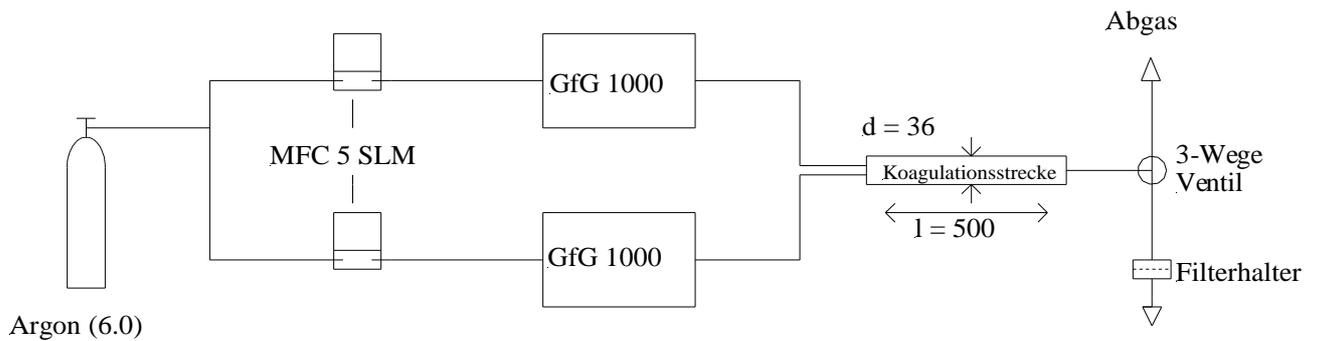


Abb. 6: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Erzeugung und zur Probenahme von Funkengeneratorruß (Längenangaben in mm).

2.3 Dieselmotor mit Wirbelstrombremse

Diesel- und Biodieselrußaerosole wurden mit einem VW Vierzylinder Turbo Dieselmotor (TDI, 1Z, 1,9 Liter Hubraum, 66 kW, Direkteinspritzung und Turbolader) erzeugt. Der an eine Wirbelstrombremse angeschlossene Motor war ausgestattet mit einem kompletten Abgassystem einschließlich Abgasrückführung und Oxidationskatalysator.



2.3.1 Versuchsaufbau und Betrieb

Um reale Betriebsbedingungen zu simulieren, ist der Motor zur Leistungssteuerung an eine Wirbelstrombremse (Fa. Weinlich GmbH, Typ 80/6000) gekoppelt. Bei der Probenahme mussten die Betriebsbedingungen der Wirbelstrombremse eingehalten werden, um ein Überhitzen der Wirbelstrombremse zu vermeiden. Die Probenahmezeiten bzw. konstanten Betriebsdauern waren daher bei hohen Motordrehzahlen begrenzt (z.B. 20 Minuten bei 3000 U/min, 30 kW und 2 Minuten bei 3000 U/min, 50 kW). Die Variation der Betriebsbedingungen in der durchgeführten Versuchsreihe lag im Bereich von 900 U/min, 0 kW (unbegrenzt) bis 3500 U/min, 54 kW (max. 3 Minuten) möglich. Der Motor wurde unter verschiedenen Bedingungen (Variation der Last und Drehzahl des Motors) betrieben, die in Tabelle 7 (siehe 3.3.1) aufgeführt sind. Die typische Abgastemperatur lag bei ca. 250 °C.

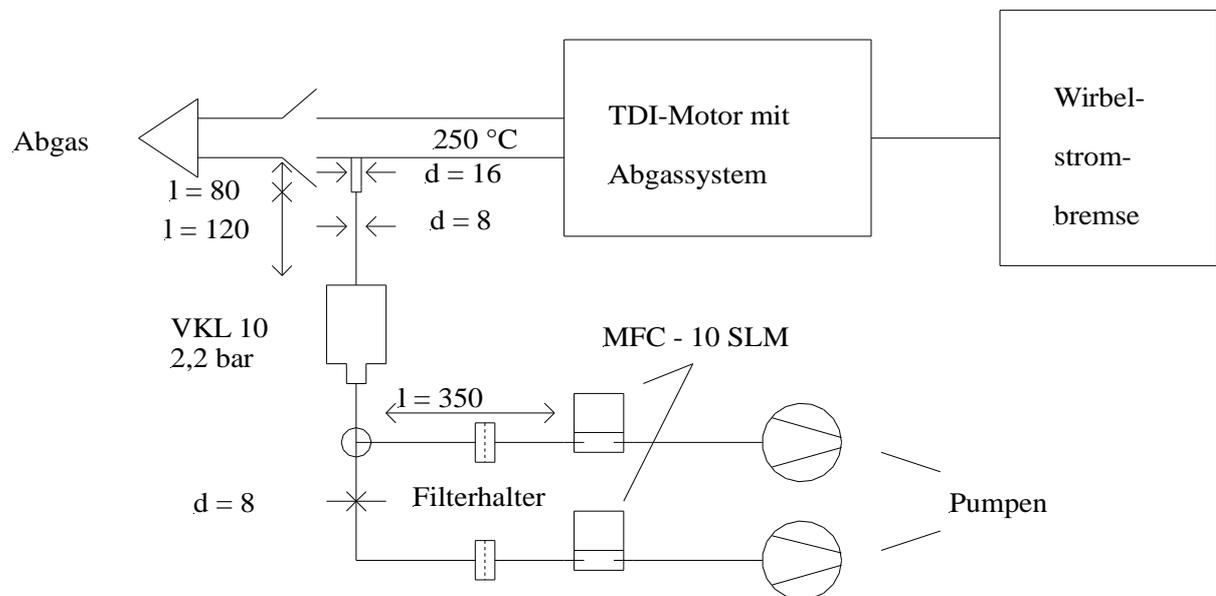


Abb. 7: Schematische Darstellung des Motorenteststandes zur Probenahme von Diesel- und Biodieselauß.



Vor jeder Probenahme erfolgte eine mindestens fünfminütige Warmlaufphase des Motors. Zwei Quarzfaserfilter wurden anschließend jeweils gleichzeitig bei einem Probenahmefluss von je 10 SLM für 6 Minuten mit Ruß belegt. Die Probenahme erfolgte parallel, da der Rußausstoß des Motors vermutlich aufgrund der Schwankungszyklen des Oxidationskatalysators zeitlich nicht konstant ist.

Die Entnahme der Dieselußproben erfolgte am Ausgang der Verdünnungsstufe nach einer Verdünnung von 1:10 durch synthetische Luft, welche an ein T-Stück am Ende des Abgasrohres angeschlossen war. Durch die Verdünnung wurde eine Wasser-Kondensation beim Abkühlen des Abgases von 250 °C auf 25 °C vermieden. Die Koagulationszeit der Aerosolpartikel betrug entsprechend den Abmessungen (siehe Abbildung 7) und einem Vordruck an der Verdünnungsstufe von 2,2 bar (Ansaugvolumenstrom von 4 l/min) nur ca. $t = 0,3$ s.

Die chemische Analyse der verwendeten Kraftstoffe (Diesel und Biodiesel), die von kommerziellen Tankstellen bezogen worden waren, durch die Fa. Petro Lab ergab folgende Resultate:

- Die Untersuchung der Dieselmotorkraftstoffprobe ergab einen Schwefelgehalt von 105 ppm sowie einen Gesamtaromatengehalt von 27,1 Gew. %. Dabei betrug der Anteil der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH) 3,5 Gew. %.
- Eine Bestimmung der Fettsäureverteilung im Biodiesel-Kraftstoff ergab als wesentliche Bestandteile einen Anteil von 63,1 Gew. % Ölsäure, 24,2 Gew. % Linolsäure und 9,3 Gew. % Linolensäure. Die daraus berechnete Elementarzusammensetzung ergab einen Kohlenstoffgehalt von 77,2 %, einen Wasserstoffgehalt von 11,9 % und einen Sauerstoffgehalt von 10,9 %.



2.3.2 Abgassystem mit Oxidationskatalysator

Die Abgase jedes Verbrennungsmotors entstehen aus den Kohlenwasserstoffen der Kraftstoffe und der zur Verbrennung benötigten Luft. Die wesentlichen Schadstoffe, die dabei entstehen sind Kohlenmonoxid (CO), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NO_x) und Partikel (PM). Aufgrund des Schwefelgehaltes des Dieselmotors (s.o.) ist davon auszugehen, dass auch SO₂ bzw. H₂SO₄ im Abgas auftreten.

Es gibt eine Anzahl von Möglichkeiten, die Emissionen des Straßenverkehrs zu reduzieren:

- die Optimierung der Motoren,
- den Einsatz von Abgasnachbehandlungssystemen und
- die Auswahl des Kraftstoffes.

Das bekannteste Abgasnachbehandlungssystem ist der Katalysator.

Viele Dieselmotoren, die prinzipbedingt mit Luftüberschuss betrieben werden und daher nicht für einen 3-Wege-Katalysator geeignet sind, werden mit einem Oxidationskatalysator ausgerüstet. Dieser Katalysator besteht aus einem zylindrischen Keramikkörper, der von vielen kleinen Kanälen durchzogen ist. Dadurch entsteht eine große Oberfläche im Inneren des Keramikkörpers. Auf diese Oberfläche ist das aktive Katalysatormaterial (Platin) aufgedampft [25]. Durch den Kontakt mit dem Katalysatormaterial werden schädliche Abgasbestandteile umgewandelt. Die Wirkung des Oxidationskatalysators beschränkt sich im Wesentlichen auf zwei Schadstoffarten: Das Kohlenmonoxid (CO) und die unverbrannten Kohlenwasserstoffe (HC = hydrocarbons) [7]. Im Oxidationskatalysator werden die nur teilweise verbrannten Kohlenwasserstoffe (HC) in Wasserdampf und Kohlendioxid (CO₂) umgewandelt. Aus giftigem Kohlenmonoxid (CO) wird Kohlendioxid (CO₂). Stickoxide (NO_x) können wegen des beim Dieselmotors notwendigen Luftüberschusses nur zu einem geringen Teil umgewandelt werden. Katalysatoren reagieren empfindlich auf Schwefel. Dieser Stoff „vergiftet“ zum einen auf längere Sicht den Katalysator und führt zudem zu einem höheren Partikelaustritt [25]. Optimale Wirkung erzielen diese Geräte daher mit stark entschwefelten Kraftstoffen bzw. mit dem von Natur aus fast schwefelfreien Biodiesel [15,16].



2.4 Propan-Brenner (CAST)

Zur Erzeugung von gut definiertem Verbrennungsruß wurde ein CAST - (Combustion Aerosol Standard) Brenner (Jing-CAST Technology) eingesetzt. Es handelt sich dabei um einen Generator realer Verbrennungsaerosole und wurde von Lianpeng Jing am Schweizer Bundesamt für Metrologie und Akkreditierung zur reproduzierbaren Erzeugung von definiertem Rußaerosol entwickelt. Die CAST-Brennereinheit gewährt kontrollierte und einstellbare Brennbedingungen und damit definierten Rußausstoß. Durch Gasregelung können Rußpartikel reproduzierbarer Größe und Konzentration erzeugt werden. Die einstellbaren mittleren Mobilitätsdurchmesser der Rußagglomerate reichen von 20 bis 250 nm. Die Partikelkonzentrationen liegen im Bereich von $10^7 - 10^9$ Partikel/cm³. Die Struktur der Rußpartikel gleicht denen, die von Verbrennungsprozessen wie Dieselmotoren, Holz- oder Kohleverbrennungen herrühren [26-28].

2.4.1 Funktionsprinzip

Wie Abbildung 8 illustriert, wird der gasförmige Brennstoff (Propan) konzentrisch von einem Luftstrom umgeben. Die zylindersymmetrische Diffusionsflamme breitet sich in einen Stahlkonus aus. Die Flammenhöhe betrug in den durchgeführten Versuchen ca. 30 mm. Um Rußpartikel zu erzeugen, wird die umströmende Luft im Unterschuss gehalten, damit die Rußpartikel innerhalb der Verbrennungskammer nicht abbrennen können. Beim Austritt der Partikel aus der Verbrennungskammer werden sie von den Abgasen, welche sich um die Flamme bilden, umhüllt und daran gehindert sich an der Brennerwand abzusetzen. Zusätzlich wird Stickstoff durch ein Rohr, das im rechten Winkel zur Flammenachse angeordnet ist, dem Partikelstrom beigemischt, um weitere Verbrennungsprozesse zu verhindern und die Rußpartikel durch Verdünnung zu stabilisieren.

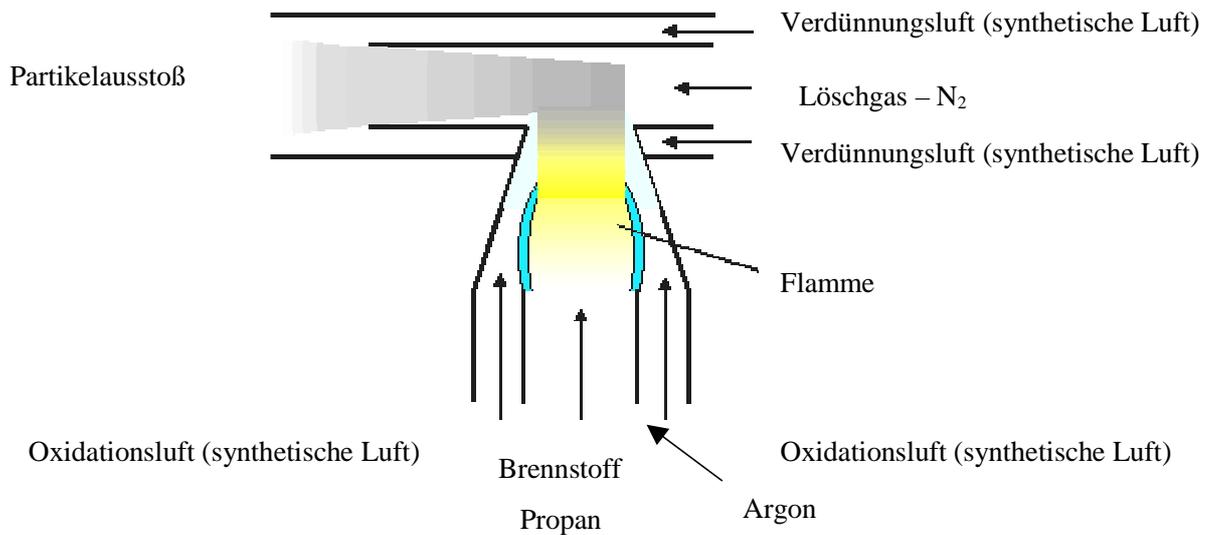


Abb. 8: Schematische Darstellung der Brennereinheit [28].

Das kalte „Löschgas“ stoppt den Verbrennungsprozess und verhindert durch den Verdünnungseffekt eine Kondensation von z.B. Wasser auf den Rußpartikeln und verlangsamt die weitere Koagulation. Um den Partikelstrom weiter zu verdünnen, wird dem abgeschreckten Partikelstrom Luft beigemischt. Argon dient als Verdünnungsluft (z.B. für den Brennstoff) und zum Spülen der Leitungen.

2.4.2 Betrieb und Versuchsaufbau

Die Gaseinlassventile des CAST-Brenners sind über Massenflußregler und Edelstahlrohre mit der entsprechenden Gasversorgung verbunden. Rußpartikel wurden in der Jing-CAST Brennereinheit erzeugt, und ihre Größe und Konzentration wurde durch die Durchflusseinstellung festgelegt.

Der CAST-Brenner wurde unter verschiedenen Betriebsbedingungen betrieben, wie aus Tabelle 10, Kapitel 3.5.1 zu entnehmen ist. Der Abgasstrom des CAST-Brenners von ca. 29 SLM wurde differenzdruckfrei direkt in die Abluft geführt. Die Filterprobenahme erfolgte direkt nach dem CAST-Brenner über ein T-Stück mit einem Durchfluss von 5 SLM (s. Abbildung 9). Vor der Probenahme wurden jeweils mindestens 15 Minuten abgewartet, damit sich stabile Durchflussbedingungen bzw. Anzahlkonzentrationen einstellen konnten.

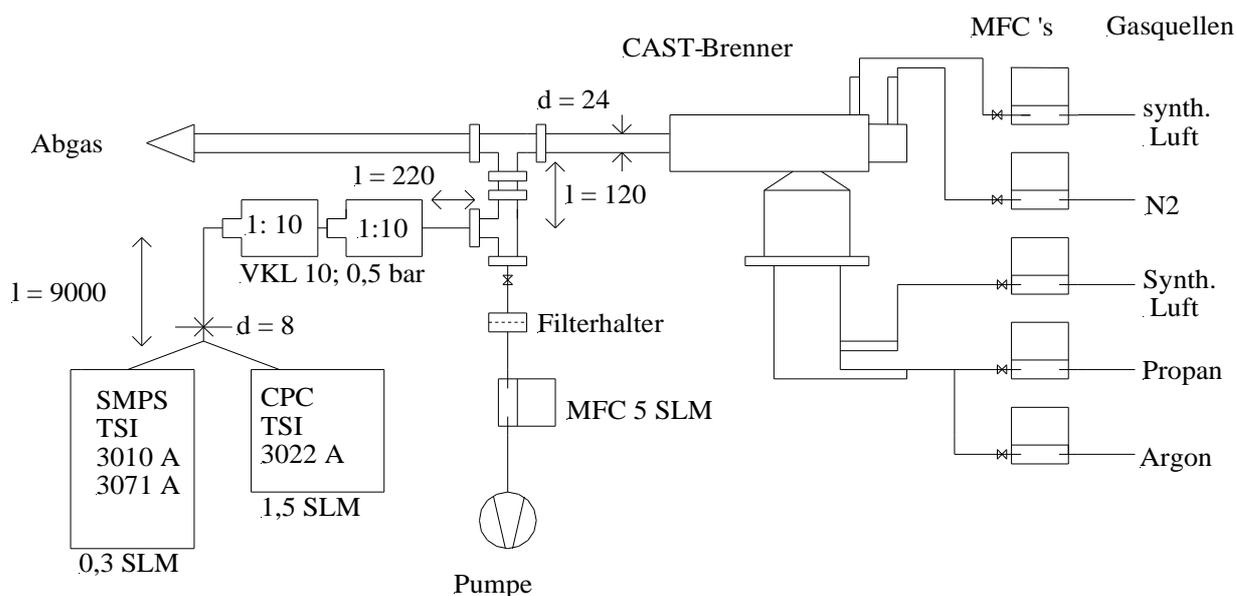


Abb. 9: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Erzeugung und Probenahme von Verbrennungsruß.



Für die anschließenden SMPS- und CPC-Messungen wurde der Aerosolstrom über zwei Verdünnungsstufen geleitet und im Verhältnis 1:100 verdünnt. Größenverteilung und Anzahlkonzentration wurden gleichzeitig gemessen. Die Koagulationszeit bis zu den beiden Verdünnungsstufen betrug $t = 2$ s bei einem Ansaugvolumenstrom von 2 l/min. Die Koagulationszeit bis zum SMPS und CPC betrug bei einem inneren Durchmesser des Edelstahlrohres von 0,8 cm und einer Länge von 900 cm $t = 15$ s.

Eine Modellrechnung mit dem COSIMA – Modell ergab, dass die Verweilzeit von 15 s in der Zuleitung zum SMPS bzw. CPC nicht ausreicht um die Messwerte signifikant zu beeinflussen. Bei einer Partikelgröße von ca. 116 nm und einer Anzahlkonzentration von $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ verändert sich die Anzahlkonzentration um weniger als 1 %. Die 2 s Verweilzeit bei $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ führen allerdings zu deutlichen Veränderungen der Partikelgröße bzw. Anzahl. Sie ist aber nicht zu vermeiden.

2.4.3 Verwendete Gase

Alle Gase wurden handelsüblichen Gasflaschen (Fa. Messer Griesheim) entnommen und die Massenströme durch Massenflussregler reproduzierbar eingestellt.

Tabelle 1: Auflistung der verwendeten Gase und deren Reinheit, sowie der verwendeten Massenflussregler mit ihren Einstellungen für $C/O = 0,29$.

| Gasart | Funktion | Reinheit | MFC (SLM) | Durchflüsse (SLM) |
|----------------|-----------------|------------|-----------|-------------------|
| Propan | Brennstoff | 99,95 % | 0 - 0,1 | 0,06 |
| Synth. Luft | Oxidationsluft | > 99,996 % | 0 - 2 | 1,5 |
| N ₂ | Löschgas | 99,99 % | 0 - 10 | 7,5 |
| Synth. Luft | Verdünnungsluft | > 99,996 % | 0 - 200 | 20 |
| Argon | Verdünnungsgas | 99,9999% | 0 - 1 | - |



2.5 Der Thermograph

Das Fachgebiet Luftreinhalte der Technischen Universität Berlin entwickelte 1990 im Rahmen des Forschungsvorhabens „Analyse der Herkunft und Zusammensetzung der Schwebstaubimmission“ eine Methode zur Charakterisierung von luftgetragenen Kohlenstoff (Rußaerosol) durch thermische Desorption. Der entwickelte Rußanalysator (RA 10 M) analysiert den auf Quarzfiltern gesammelten Kohlenstoff nach Fraktionen unterschiedlicher Flüchtigkeit bzw. Reaktivität mit Sauerstoff. Dabei wird die Probe zunächst im Heliumgasstrom stufenweise bis 650 °C erhitzt. Der dabei flüchtige Kohlenstoff wird als CO₂ nachgewiesen und als „organischer Kohlenstoff“ (OC) klassifiziert. Der bei 650 °C im Sauerstoffstrom frei werdende Kohlenstoff (bzw. CO₂) wird dagegen als „elementarer Kohlenstoff“ (EC) definiert [29-31]. Das entwickelte Verfahren ist die Basis für die Richtlinie 2465 des Vereins Deutscher Ingenieure (VDI) zum Messen von Ruß [32].

2.5.1 Funktionsweise und Aufbau

Das Messprinzip des RA 10 M basiert auf der thermischen Analyse von auf Quarzfiltern gesammelten Rußpartikeln. Durch die Anwendung eines Temperaturprogrammes und die Steuerung der Gaszusammensetzung bzw. der Gasströme findet die thermische Desorption unter definierten Bedingungen statt. Für eine vollständige thermische Desorption sind Temperaturen notwendig, die über dem Zündpunkt des reinen Kohlenstoffs liegen. Daher muss die thermische Desorption der flüchtigen organischen Bestandteile in einer sauerstofffreien Atmosphäre, wie z.B. Helium, durchgeführt werden, um einen gleichzeitigen Rußabbrand zu vermeiden [33].

Im ersten Teil der Analyse wird die Probe zunächst in einem Heliumstrom (Fa. Messer Griesheim, 5.0) bei 350 °C verflüchtigt (bezeichnet als OC I) und anschließend bei einer Temperatur von 650 °C pyrolysiert (bezeichnet als OC II). Die verdampften bzw. pyrolysierten



Kohlenwasserstoffe werden dann über einen Oxidationskatalysator geleitet, dort mit separat zugeführtem Sauerstoff zu CO₂ oxidiert und in einem nachfolgenden NDIR-Detektor als CO₂ nachgewiesen. Der unter diesen Bedingungen erfasste Kohlenstoff unterschiedlicher Flüchtigkeit wird in der Fraktion des „organischen Kohlenstoffs“ (OC I + OC II) zusammengefasst.

Nach der Desorption des organischen Kohlenstoffs wird die Probe auf unter 300 °C abgekühlt. Im zweiten Teil der Analyse wird der Gasstrom dann auf Sauerstoff (Fa. Messer Griesheim, 4.8) umgestellt und die Probe erneut auf eine Temperatur von 650 °C gebracht. Der noch auf dem Filter befindliche Kohlenstoff wird verbrannt und ebenfalls, nach Passieren des Katalysators, als CO₂ gemessen. Dieser Kohlenstoff wird als „elementarer Kohlenstoff“ (EC) bezeichnet. Die gesamte Kohlenstoffmenge (TC) ergibt sich aus der Summe von OC und EC.

Der Aufbau der vollständigen Analyseeinheit ist in Abb. 10 schematisch dargestellt. Die Analyseapparatur besteht aus einer geregelten Gaszufuhr (He, O₂), der Probenaufgabe (Probenschleuse), dem Analyse- und Katalysatorrohr mit zwei dazugehörigen Öfen, die über zwei Eurotherm Regler gesteuert werden (Fa. Eurotherm, Typ 2704 und 2216e), sowie einem CO₂ – NDIR-Detektor (Fischer-Rosemont, Typ NGA 2000).

Das Kernstück dieser Anlage ist das Analyserohr aus Quarzglas. Hier erfolgt die Desorption der Proben. Das Rohr ist durch eine Verjüngung in das Pyrolyserohr und das Katalysatorrohr aufgeteilt. Über die an das Pyrolyserohr anschließende gasdichte Probeschleuse wird der Edelstahl-(V4A)-Proben-Zylinder, welcher die ausgestanzten Filterproben enthält, mittels einer Transportvorrichtung bis an die Verjüngung herangeschoben. Dort ist der Zylinder so positioniert, dass er die Spitze eines Thermoelementes (NiCr-Ni) umschließt. Durch diese Anordnung wird sichergestellt, dass die tatsächliche Probentemperatur gemessen wird. Die Filterprobe wird so in den Probenzylinder gebracht, dass die belegte Seite frei zum Gasstrom liegt.

Das Pyrolyserohr befindet sich in einem Infrarot-(IR)-Ofen. Mit Hilfe dieses IR-Ofens wird der Probenzylinder, einschließlich der darin befindlichen Probe aufgeheizt. Der IR-Ofen beinhaltet



zudem zwei Kühlsysteme, einen Kühlwasserumlauf, der als Geräteschutz dient, und ein Kühlluftsystem, welches die Abkühlphasen durch konvektiven Wärmetransport verkürzt und dadurch auch die gesamte Analysezeit deutlich verringert.

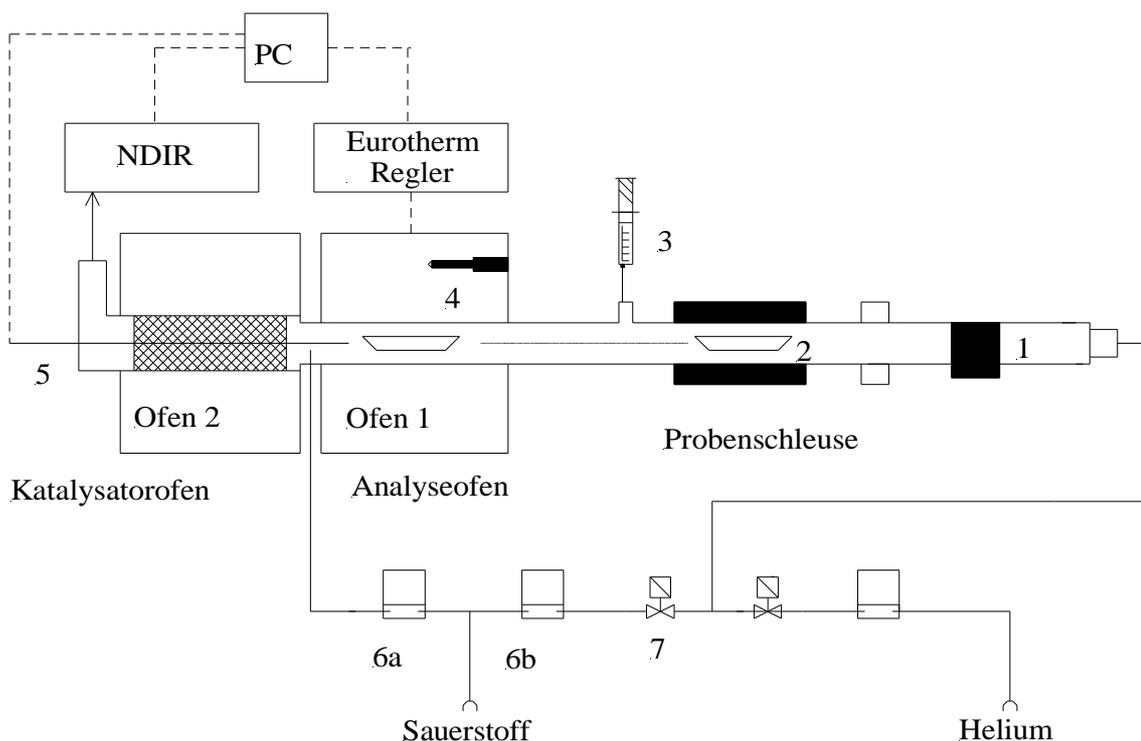


Abb. 10: Schematische Darstellung der Apparatur zur thermischen Analyse von Rußproben (RA 10 m).

- | | |
|-------------------------------|---------------------------------------|
| 1) Führung für Probenzylinder | 6a) MFC – O ₂ (100 ml/min) |
| 2) Probenzylinder | 6b) MFC – O ₂ (100 ml/min) |
| 3) Kalibriergasaufgabe | 6c) MFC – He (500 ml/min) |
| 4) Halogenlampe | 7) Umschaltventil |
| 5) Thermoelement | |



Ein programmierbarer Regler (Fa. Eurotherm, Typ 2704) steuert den IR-Ofen sowie das Umschalten zwischen Helium und Sauerstoff. Letzteres erfolgt über zwei relaisgesteuerte Magnetventile.

Im ersten Abschnitt der Analyse wird ein Helium-Volumenstrom von ca. 500 ml/min und im zweiten Abschnitt ein Sauerstofffluss von ebenfalls etwa 500 ml/min über die Probe geleitet. Die Gasflüsse werden über elektronische Massenflussregler (Fa. Tylan General, FC 290) geregelt. Der Hauptvolumenstrom passiert den Oxidationskatalysator aus Kupfer- und Ceroxid, der sich an die Verjüngung anschließt und sich im zweiten Abschnitt des Analyserrohrs befindet. Das Katalysatorrohr ist von einem Rohrofen umgeben, welcher konstant auf einer Temperatur von 900 °C gehalten wird. An den Übergang zwischen Pyrolyserohr und Katalysatorrohr wird für den Oxidationskatalysator ein Sauerstoffstrom von ca. 100 ml/min zugeführt. Der Katalysator konvertiert alle kohlenstoffhaltigen Gase mit einem Wirkungsgrad nahe 100 % zu CO₂.

Der in CO₂ überführte Kohlenstoff wird danach dem „nichtdispersiven Infrarot“ (NDIR) - Detektor (Fa. Rosemont, Typ NGA 2000) zugeführt. Der NDIR-Detektor verfügt über eine automatische Umschaltung der Messbereiche. Diese reichen von 0-50 ppm (Messbereich 1) bzw. 0-2000 ppm (Messbereich 4). Die Signale des NDIR-Detektors und des Thermoelementes werden über einen Analog-Digital-Wandler einem Computer (PC) zugeführt. Die registrierten Daten werden mit einem speziellen Labviewprogramm dargestellt, integriert und gespeichert. Mit Hilfe des PC's wird das Temperaturprogramm und der Umschaltzeitpunkt von Helium zu Sauerstoff dem zentralen Eurothermregler (Typ 2704) vorgegeben.

Ein Septum, welches vor dem IR-Ofen angeordnet ist, dient zur Injektion gasförmiger Substanzen für die Kalibrierung der Anlage. Dabei wird mit gasdichten Spritzen z.B. CO₂ oder Propan im µl-Bereich in den Analysengasstrom injiziert (siehe dazu 2.5.3).



2.5.2 Der Analyseablauf

Bevor mit der eigentlichen Analyse begonnen wird, sind die Probenzylinder, welche die Filterteilproben enthalten, in dem Thermographen vorzuglühen. Damit sollen mögliche Kontaminationen, welche die Analyse erheblich beeinflussen können, von dem Probenzylinder entfernt werden. Die Probenzylinder wurden nur mit Pinzetten angefasst.

Der Blindwert des Verfahrens wurde durch die Analyse vorbehandelter Leerfilter bestimmt. Dazu wurden die Leerfilter der gesamten Analyseprozedur unterzogen. Aus dem Messdatenkollektiv wurden der Mittelwert und die Standardabweichung der Blindwerte bestimmt.

Von den Quarzfaserfiltern (Fa. Munktell, Typ MK 360) mit 47 mm Durchmesser wurden runde 11 mm große, repräsentative Teilproben für die thermische Analyse mit speziell angefertigten Stanzmessern aus Stahl ausgestanzt. Vor jeder Ausstanzung wurden die Stanzmesser von den Resten des Filtermaterials befreit. Bei der Wahl der Ausstanzung ist zu beachten, dass weder genau am Rand noch in der Mitte der belegten Filterfläche eine Teilprobe entnommen wird. Am Rand scheiden sich bevorzugt Partikelflocken ab, während in der Mitte des Filters eine Anhäufung der Partikel die Teilprobe beeinflussen kann. Ein weiterer Parameter, der die Genauigkeit der Teilprobenahme beeinflussen kann, ist die Größe der Teilprobe bzw. des Ausstanzungsdurchmessers [31]. Je kleiner der Durchmesser der Ausstanzung wird, desto größer wird der Anteil des Randes und somit der Fehler, der durch den Randabrieb des Ausstanzungsmessers entsteht. Mit der Auswahl des Durchmessers von 11 mm wurde aus Vorversuchen ein Optimum an Präzision für die Routineanalyse gefunden. Es ist möglich ca. 5-6 Proben von 11 mm Durchmesser aus einem 47 mm Quarzfaserfilter zu erhalten. Die ausgestanzten Filterproben wurden schließlich so in den Probenzylinder eingelegt, dass die belegte Seite nach oben weist. Anschließend wurde der Probenzylinder über die gasdichte Probeschleuse in das Analyserohr eingebracht. Danach wird etwa 7 Minuten abgewartet bis die Luft-CO₂-Reste mit dem Heliumstrom die Apparatur verlassen haben und somit die Anzeige des CO₂-Detektors bei 0 liegt. Dann wird über das Labview-Programm (PC) das Temperaturprogramm (via Eurotherm-Regler) und die Datenaufzeichnung gestartet.



In Tabelle 2 sind die Integrationsbereiche für OC und EC angegeben, sowie der genaue Ablauf des achtminütigen Temperaturprogrammes.

Tabelle 2: Ablauf des Temperaturprogramms.

| Temperatur | | Integrationszeit |
|-------------------|---|------------------|
| 30 – 60 °C | Probenaufgabe | 0 – 1,5 min |
| 80 °C | Anfangstemperatur für OC I Analyse (Heliumstrom) | OC I |
| 350 °C | Endtemperatur für OC I Analyse | |
| 350 °C bis 650 °C | OC II Analyse (Heliumstrom) | 1,5 – 4,5 min |
| 650 °C | Endtemperatur der OC-Fraktion | OC II |
| 650 °C – 300 °C | Abkühlen und Umschalten auf Sauerstoffstrom | 4,5 – 8,0 min |
| 300 °C | Anfangstemperatur der EC-Fraktion | |
| 650 °C | Endtemperatur für EC Analyse | |
| | | EC |

Die Probenaufgabe erfolgt in einem Temperaturbereich zwischen 30 und 60°C über die Probeschleuse in den Ofen. Dort werden zunächst die leichtflüchtigen Kohlenstoffverbindungen im Heliumstrom bei Temperaturen bis 350 °C verdampft (OC I), während schwerflüchtige Kohlenstoffverbindungen auf dem darauffolgenden Temperaturniveau von 650 °C pyrolysiert werden (OC II). Danach wird die Temperatur von 650 °C auf unter 300 °C abgesenkt, und es erfolgt eine Umschaltung auf Sauerstoffstrom. In der sich anschließenden Stufe wird die Temperatur dann von 300 °C auf 650 °C erhöht, und der noch auf dem Filter befindliche „elementare Kohlenstoff“ (EC) wird verbrannt.

Anorganische Kohlenstoffverbindungen wie z.B. CaCO_3 setzen Kohlenstoff erst bei Temperaturen oberhalb von 650 °C frei und werden somit nicht erfasst. Außerdem birgt die Pyrolyse von organischen Substanzen die Gefahr einer Verkokung organischer Verbindungen zu



elementarem Kohlenstoff. Dies würde einen Überbefund an „elementarem“ und einem Unterbefund an „organischem“ Kohlenstoff bedeuten. Daher war es bei der Filtereinlegung wichtig darauf zu achten, dass die belegte Seite zum Gasstrom zeigt.

Bei der Wahl der hohen Heizrate von 12 °C/s ist davon auszugehen, dass die organischen Verbindungen eher pyrolysiert (gecrackt) werden, bevor ihnen die Wasserstoff- und Sauerstoffbestandteile entzogen werden können (Verkohlung).

Die Thermogramme werden mit Hilfe geeigneter Software (Labview) durch die Flächenintegration der Peaks ausgewertet. Der erhaltene Informationswert in (ppm CO₂ * s) wird durch die Kalibriergerade in µg C umgerechnet. Das Messergebnis wird mit Hilfe der Probenahmedaten in µg C/m³ übertragen.

2.5.3 Die Kalibration des Thermographen

Die Kalibrierung des Gesamtsystems erfolgt mit reinem CO₂. Dieses wird aus einer Druckflasche (AGA Gas GmbH, 4.5) entnommen und mit einer gasdichten Spritze (Fa. Hamilton, Typ CR-700-20) über ein Septum in den Trägergasstrom injiziert. Die Berechnung der Kohlenstoffmenge erfolgt über das Flächenintegral der Thermogramme. Es werden für jede Fraktion (OC I, OC II und EC), welche durch das Temperaturprogramm definiert werden, vier Einspritzungen gleichen Volumens vorgenommen. Die vier Injektionen ergeben in der Summe die Kohlenstoffmenge für eine Fraktion. Es sind jeweils vier Einspritzungen erfolgt, um Schwankungen zwischen den einzelnen Injektionen auszumitteln. Abb. 11 zeigt ein Beispiel eines Thermogrammes zur CO₂-Kalibration.

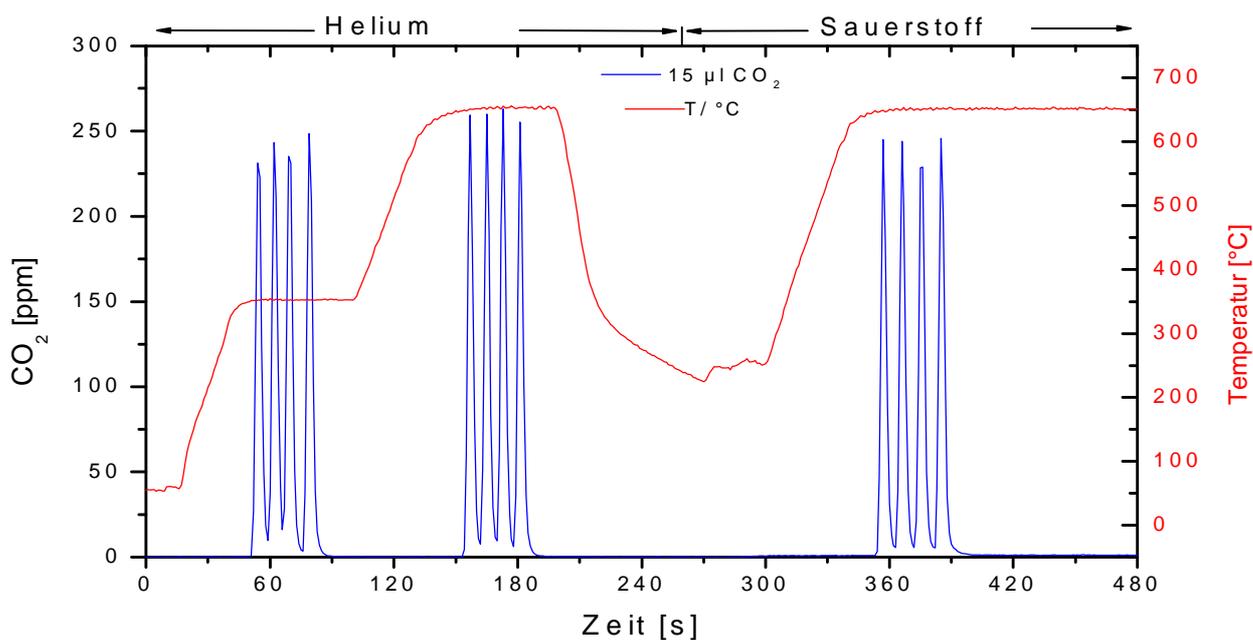


Abb. 11: Thermogramm zur Kalibration des Thermographen mit CO₂.

Die Kalibrierung wurde mit fünf verschiedenen Einspritzvolumina durchgeführt (2,5 µl, 5 µl, 10 µl, 15 µl, 20 µl), so dass eine Reihe von Konzentrationen erhalten wurde, um daraus eine Kalibriergerade zu erstellen. Eingespritzt wurden die verschiedenen Volumina jeweils auf den Temperaturplateaus (der Thermogramme), das bedeutet im Heliumstrom einmal bei 350°C als Endtemperatur für die OC I Fraktion, bei 650 °C für die OC II Fraktion und schließlich im Sauerstoffstrom bei 650 °C für den „elementaren Kohlenstoff“.



Tabelle 3: Resultate der neuen Kalibration mit gasförmigem CO₂ im Vergleich zur Ursprünglichen Kalibration.

| | Steigung ($\pm 2\sigma$) | Achsenabschnitt/ [$\mu\text{g C}$] |
|--------------|--|--|
| OC I | 0,97 \pm 0,03 | 0,4 \pm 0,6 |
| OC II | 0,98 \pm 0,03 | 1,0 \pm 0,4 |
| EC | 0,93 \pm 0,03 | 1,6 \pm 0,7 |

In Abbildung 12 ist ein systematischer Offset (y-Achsenabschnitt) bei allen Fraktionen zu sehen, was evtl. auf einen systematischen Spritzenfehler zurückzuführen ist, der bei kleineren Einspritzungen größer wird. Insgesamt wurden 2 Kalibrationen durchgeführt, die sowohl untereinander als auch mit früheren Kalibrationen mit nicht mehr als 7 % Abweichung übereinstimmten. Aufgrund dieser geringen Abweichungen wurden die ursprünglichen Kalibrationswerte weiterverwendet. Der Umrechnungsfaktor von $\mu\text{l CO}_2$ zu $\mu\text{g C}$ beträgt: $m = 0,484$ (24 °C, 996 mbar).

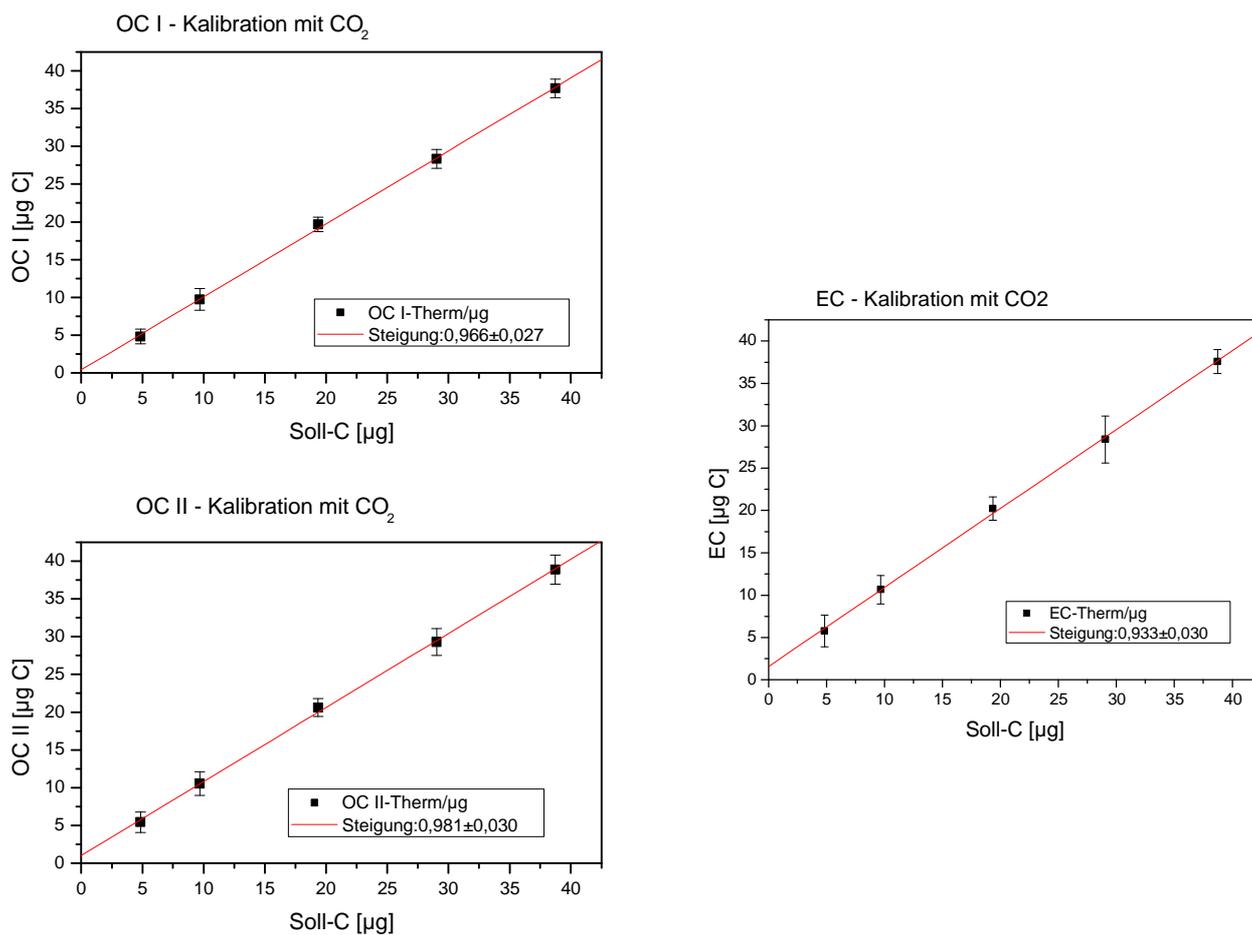


Abb. 12: Resultate der CO₂-Kalibration.

2.5.4 Test der Katalysatoreffizienz

In Analogie zur oben beschriebenen CO₂-Kalibrierung wurde Propan (Fa. Messer Griesheim, 99,95 %) mit der gasdichten Spritze injiziert, um die Katalysatoreffizienz zu testen (Abbildung 13). Abgesehen von der dreifachen Menge an CO₂ ergaben sich im Rahmen der Fehler die gleichen Kalibrierfaktoren.



Tabelle 4: Resultate zum Test der Katalysatoreffizienz mit Propan.

| | Steigung ($\pm 2\sigma$) | Achsenabschnitt [$\mu\text{g C}$] |
|--------------|----------------------------|-------------------------------------|
| OC I | $0,98 \pm 0,02$ | $1,3 \pm 0,8$ |
| OC II | $0,96 \pm 0,02$ | $1,6 \pm 0,8$ |
| EC | $0,97 \pm 0,08$ | $- 1,1 \pm 2,8$ |

Die Katalysatoreffizienz liegt für alle Fraktionen nahe 100 %. Der Faktor zur Umrechnung von μl Propan zu $\mu\text{g C}$ beträgt hier: $m = 1,452$ ($24\text{ }^\circ\text{C}$, 996 mbar).

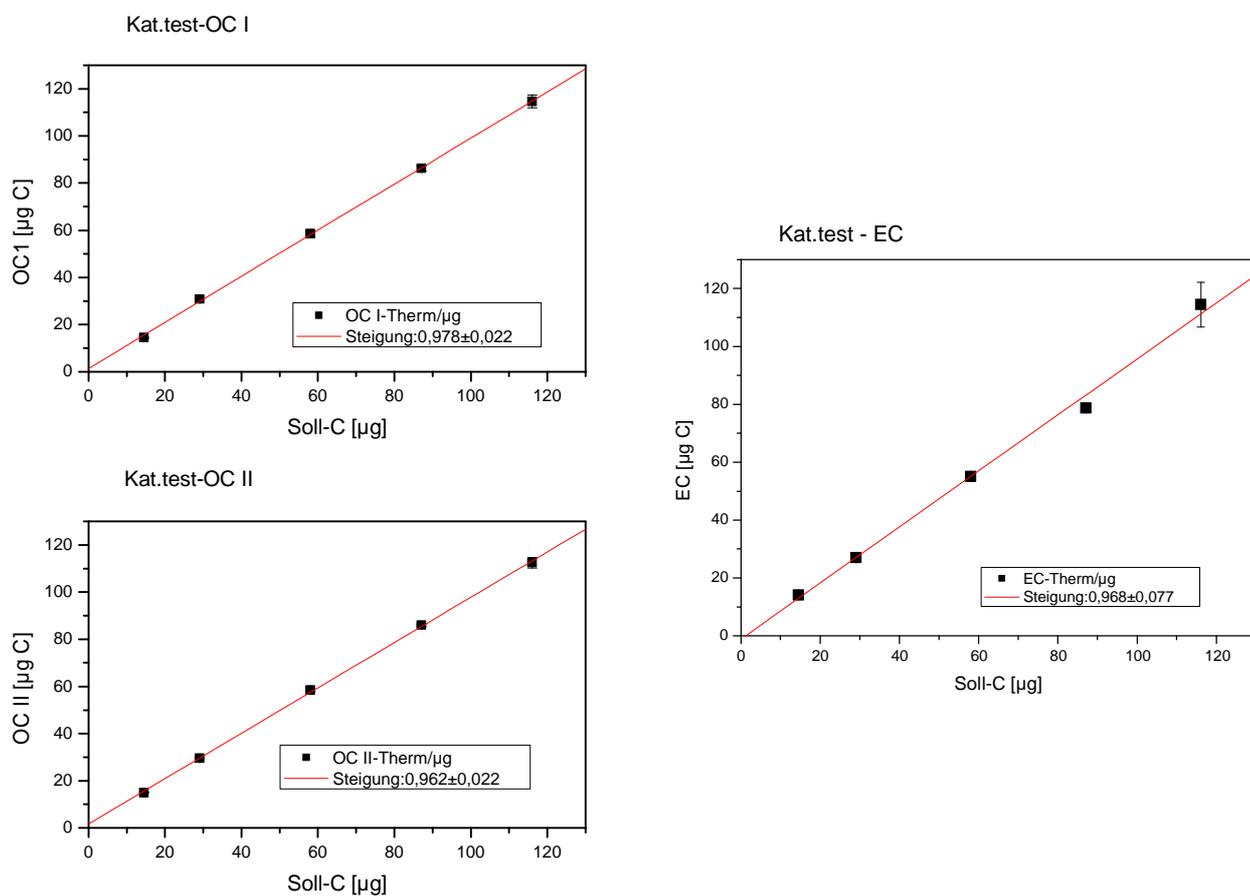


Abb. 13: Resultate zum Test der Katalysatoreffizienz mit Propan



2.6 Weitere Analysemethoden

Zusätzlich zur thermographischen Analyse der Rußproben wurde die auf den Filtern gesammelte Gesamtmasse gravimetrisch bestimmt. Darüber hinaus wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop (REM) angefertigt und Größenverteilungen und Anzahlkonzentrationen gemessen, wobei ein „Scanning Mobility Particle Sizer“ (SMPS) und ein Kondensationskernzähler (CPC) eingesetzt wurde.

2.6.1 Gravimetrie

Eine alternative Analysemethode zur Thermographie stellt die Gravimetrie dar. Zur Bestimmung der auf einem Filter abgeschiedenen Gesamtaerosolmasse wurden die Filter ausgewogen. Dies erfolgt durch Differenzwägung nach dem Äquilibrierverfahren. Das bedeutet, dass die Filter jeweils vor (Blindfilter) und nach der Beladung gewogen werden. Die Wägungen wurden mit einer Waage vom Typ A 200 S der Firma Sartorius durchgeführt (Nachweisgrenze $\pm 12 \mu\text{g}$).

2.6.2 Elektronenmikroskopie (REM)

Zur Untersuchung (Visualisierung) der Struktur der verschiedenen Ruße wurden Proben mit Nucleoporfiltern gesammelt. Von den Nucleoporfiltern wurden kleine Teilausschnitte auf Aluminiumträger gelegt und mit Gold besputtert, damit die Oberflächen der Proben leitfähig sind. Danach erfolgt die Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop (Fa. Joel, Typ JSM - 840).

2.6.3 Größenverteilungs- und Anzahlkonzentrationsmessungen (CPC, SMPS)

Zur Anzahlkonzentrationsbestimmung wurden Kondensationskernzähler (CPC) (Fa. TSI, Typ 3010 und 3022 A) verwendet. Abbildung 14 zeigt den Aufbau eines solchen Gerätes.

Die wesentlichen Komponenten des CPC's sind Sättiger, Kondensator und Detektoroptik. In dem Kondensationskernzähler wird ein Probenahmestrom durch ein beheiztes Rohr geleitet und mit n-Butanol-Dampf gesättigt. Durch anschließende Abkühlung kondensiert der nun übersättigte Dampf auf den vorhandenen Partikeln. Dadurch wachsen die Partikel zu Tröpfchen einheitlicher Größe heran an und können anschließend optisch nachgewiesen werden [34].

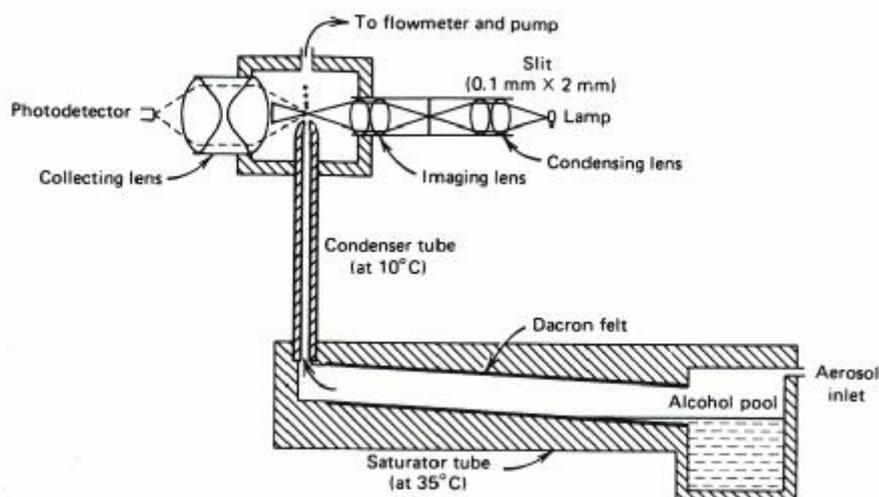


Abb. 14: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Kondensationskernzählers [34].

Zur Messung von Größenverteilungen von Partikeln werden „Scanning Mobility Particle Sizer“ (SMPS) eingesetzt, wobei Größenverteilungen im Bereich von $0.01 - 1 \mu\text{m}$ gemessen werden können. Das Kernstück eines solchen Gerätes bilden zwei koaxial zueinander angeordnete Edelstahlzylinder. Der innere Zylinder liegt dabei bezogen auf den äußeren geerdeten Zylinder auf einer veränderlichen Hochspannung. Dem inneren Zylinder wird partikelfreie Hüllluft



(„sheath air“) zugeführt; entlang der Innenseite des äußeren Zylinders fließt der Aerosolstrom (sample flow) als dünne Schicht. Die beiden Gasströme werden durch eine Schneide getrennt und fließen nebeneinander laminar durch den SMPS, so dass eine Vermischung der beiden Ströme nicht stattfindet. Die zuvor durch eine Kr-85-Quelle elektrisch aufgeladenen Partikel bewegen sich nun in den partikelfreien Luftstrom in Richtung auf den inneren geladenen Zylinder. Die Teilchenbahnen fächern sich dabei entsprechend den verschiedenen Beweglichkeiten (Partikelradien) auf. Der Zylinder besitzt am unteren Ende eine umlaufende schmale Spaltöffnung. Durch diese Öffnung gelangen jeweils nur die Partikel ins Innere des inneren Zylinders, die entsprechend ihrer elektrischen Mobilität bei der gerade anliegenden Hochspannung dort eintreffen. Wird also die Hochspannung kontinuierlich verändert, so trifft bei jeder Spannung nur eine Partikelgröße bestimmter elektrischer Mobilität ins Innere des inneren Zylinders ein. Diese Partikel werden dann mittels eines Kondensations-Partikelzählers (CPC) detektiert. Eine kleinere Spannung entspricht dabei also kleineren Partikeln (Partikel mit höherer elektrischer Mobilität), eine höhere Spannung größeren Partikeln [34].

Für die durchgeführten Messungen wurde ein SMPS – Gerät bestehend aus einer Kombination von einem Kondensationskernzähler (CPC, Fa. TSI, Typ 3010) mit einem differentiellen Mobilitätsanalysator (DMA, Fa. TSI; Typ 3071) eingesetzt. Dem DMA war ein Impaktor zur Entfernung großer Partikel vorgeschaltet. Es erfolgte eine Ladungskorrektur bei der Größenverteilungsaufnahme durch das TSI Programm.

Der Aerosolstrom wurde über 2 Verdünnungsstufen (VKL 10, Palas) geleitet und 1:100 verdünnt, um eine Koagulation der Partikel bei höheren Anzahlkonzentrationen weitestgehend zu vermeiden.



3 Ergebnisse und Diskussion

Die in den nächsten Abschnitten diskutierten Ergebnisse sind wie folgt gegliedert: In Abschnitt 3.1 wird auf die Nachweisgrenze der Analysenmethode zur Bestimmung des Gehalts von Ruß an „organischem“ (OC) und „elementarem“ Kohlenstoff (EC) eingegangen. In den folgenden Abschnitten 3.2 bis 3.5 werden die OC/EC-Analysen von Palasruß, Dieselruß, Biodieselruß sowie von Ruß aus einem mit Propangas betriebenen Spezialbrenner (CAST) beschrieben. Auf die Variation der Filterbeladung und der Betriebsbedingungen der verschiedenen Rußquellen, auf die Bestimmung der Anteile an OC und EC und auf die gravimetrische Rußbestimmung wird jeweils in Unterkapiteln eingegangen. Im Falle des CAST-Brennerrußes wird zusätzlich über Messungen der Partikel-Größenverteilungen und der Anzahlkonzentrationen berichtet. Ein Vergleich der verschiedenen Rußsorten in Abschnitt 3.6 sowie eine Fehlerbetrachtung in Abschnitt 3.7 schließen das Kapitel ab.

3.1 Untersuchung der Blindwertstreuung

Vor der thermographischen Analyse (OC/EC) rußbeladener Quarzfilter wurden unbeladene Filter analysiert, um die Blindwertstreuung und somit die Nachweisgrenze der Analysenmethode festzustellen. Die Vorbehandlung der „Blindfilter“ erfolgte in allen Fällen genauso wie die der



belegten Filter (s. Kapitel 2.5.2). Voruntersuchungen haben ergeben, dass unterschiedliche Blindwerte z.B. durch unterschiedliche Filterchargen auftreten können [33].

Die absolute Nachweisgrenze des Analyseverfahrens wird aus dem Mittelwert der Blindwertstreuung (Abbildung 15) der Leerfilter bestimmt. Die Blindwerte streuen um die in Tabelle 5 angegebenen Mittelwerte. Für einen aus einem 47 mm Rundfilter ausgestanzten Filterteil von 11 mm Durchmesser ergab sich ein durchschnittlicher Blindwert für die Gesamtkohlenstoffmenge (TC) von $(0,15 \pm 1,5) \mu\text{g C}$. Die Nachweisgrenze für den Gesamtkohlenstoff ist demnach etwa $1,5 \mu\text{g C}$ auf einem Filterteil von 11 mm Durchmesser. Bezogen auf den 47 mm Filter bedeutet dies eine Nachweisgrenze im Mittel von $18,3 \mu\text{g C}$ bei einem durchschnittlich belegten Durchmesser von $(38,4 \pm 0,7) \text{ mm}$.

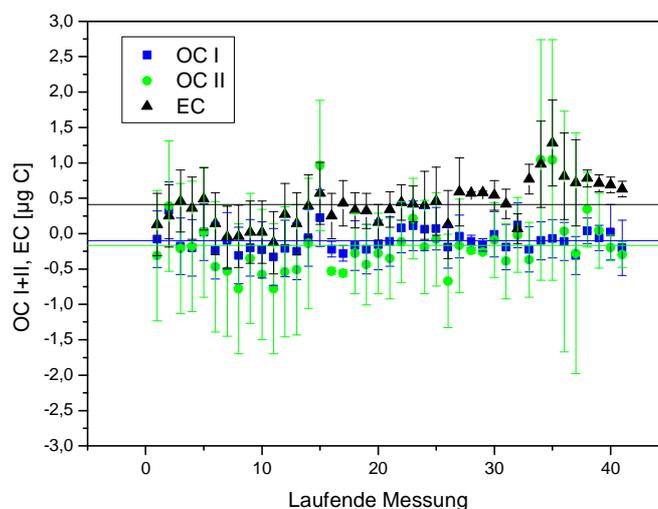


Abb. 15: Darstellung der Streuung der Werte aller analysierten unbeladenen Filter.



Tabelle 5: Mittelwerte und Standardabweichung der Blindwertanalyse.

| | OC I [$\mu\text{g C}$] | OC II [$\mu\text{g C}$] | EC [$\mu\text{g C}$] | TC [$\mu\text{g C}$] |
|-------------------------------------|--------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|
| Mittelwert | - 0,10 | -0,17 | 0,41 | 0,15 |
| Standardabweichung (2 s) | 0,3 | 0,9 | 0,6 | 1,5 |

Die z.T. negativen Werte in Tabelle 5 ergeben sich aus der unvermeidlichen Nullpunktsdrift des NDIR-Sensors sowie durch die Berücksichtigung vor allem der OC-Blindwerte in der Auswertung.

3.2 Palasruß (Funkengeneratorruß)

Palasruß wird in vielen Laboratorien als Standardruß angesehen und zum Vergleich für andere Rußarten herangezogen. In Abhängigkeit von den möglichen Betriebsbedingungen und der Koagulationszeit der Primärpartikel in den Leitungen liegt die mittlere Agglomeratgröße hier zwischen 20 nm und 150 nm. Die Größe der Primärpartikel liegt zwischen 5 – 7 nm [35]. Abbildung 16 zeigt eine elektronenmikroskopische (REM) Aufnahme einer Funkengeneratorrußprobe auf einem Nucleopore-Filter.

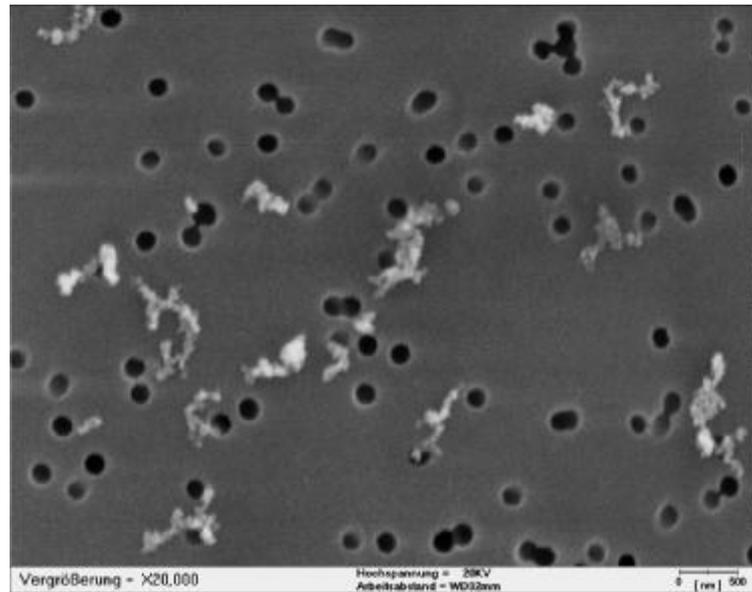


Abb. 16: Elektronenmikroskopische (REM) Aufnahme einer Palasrußprobe.

Die Rußteilchen bestehen aus annähernd kugelförmigen Primärpartikeln, die zu verzweigten Agglomeraten koaguliert sind. Die schwarzen Kreise sind die Poren des Filters.

3.2.1 Variation der Filterbeladung

Bei der Untersuchung von Palasrußproben wurde zunächst untersucht, ob sich die Filterbeladung auf das Analyseergebnis und damit auf das OC/EC Verhältnis auswirkt. Es sollte damit überprüft werden, ob eine höhere Filterbeladung zu Pyrolyse und gegebenenfalls zu höheren EC-Werten führt. Die Durchführung der Probenahme an den beiden Rußgeneratoren erfolgte dazu unter gleichbleibenden Betriebsbedingungen (5 SLM pro Generator) bei maximaler Funkenfrequenz mit einer zeitlichen Variation der Filterbeladung zwischen 0,5 und 18 Minuten.

Bei verschiedenen Beladungszeiten während der Probenahme ergeben sich Thermogramme, die ausschnittsweise in Abbildung 17 dargestellt sind. Die Peakgrößen steigen mit zunehmender Dauer der Beladungszeit an, sowohl im ersten Teil der Analyse (OC – Fraktion), wie auch im Sauerstoffstrom bei der Verbrennung des „elementaren Kohlenstoffs“. Es wird zudem deutlich, dass die Blindwerte vor allem für die flüchtigen Fraktionen (OC) zu berücksichtigen sind, aber für EC kaum eine Rolle spielen.

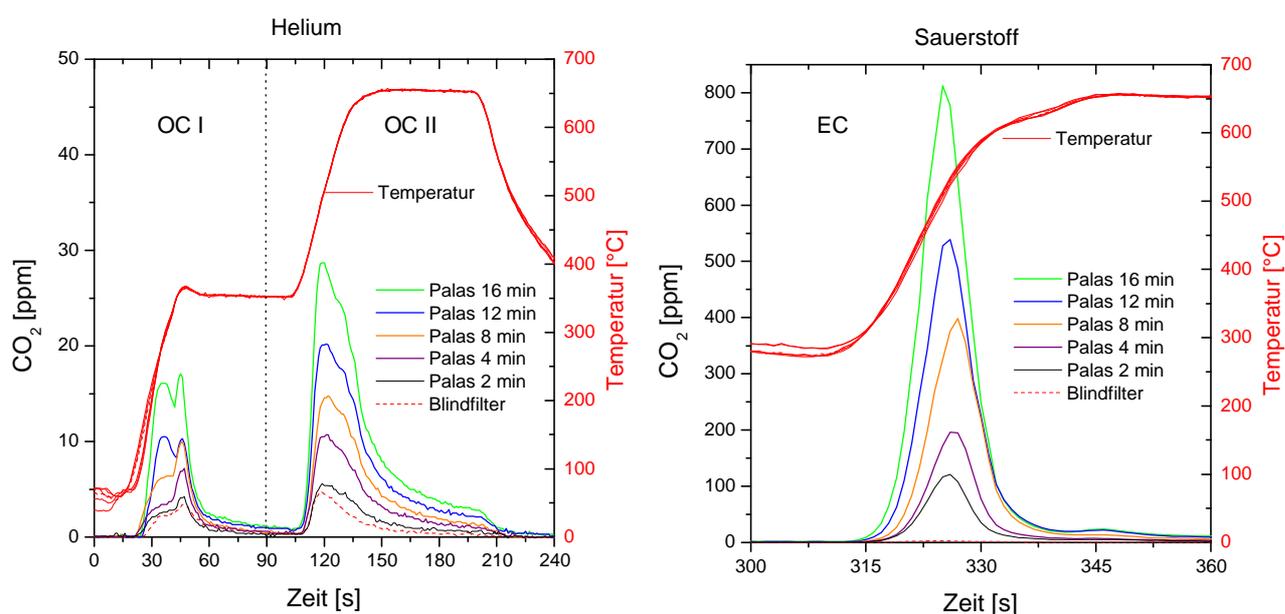


Abb. 17: Ausschnitte von Thermogrammen mit unterschiedlicher Palasrußbeladung.

Im Thermogramm der OC I Fraktion erkennt man, dass die Rate des Temperaturanstieges einen starken Einfluss auf die Peakform hat. Bei allen hier analysierten Proben ist z. B. bei etwa 45 s ein zweiter OC I Peak genau dort erkennbar, wo der Temperaturverlauf nach vorübergehendem Abflachen wieder steil ansteigt. Die Maxima der Peaks im zweiten Teil der Analyse (Sauerstoffstrom) liegen um 326 ± 2 s. Die Schwankungen der Peakmaxima liegen aber im Bereich der Schwankungen im Temperaturverlauf. Insgesamt war die Belegung der Filter mit

Palasruß eher gering, so dass ein Einfluss der Filterbelegung (TC) auf die Thermogrammform bzw. Peakposition keine Rolle spielt.

Ein sehr viel kleinerer zweiter EC-Peak ist bei 345 s zu erkennen, was ebenfalls auf den Temperaturverlauf zurückgeführt wird: während die Rate des Temperaturanstiegs nach 330 s zunächst abnimmt, folgt genau dort, wo der zweite Peak erscheint, ein nochmaliger schnellerer Temperaturanstieg, bis nach 345 s die konstante Solltemperatur von 650 °C erreicht ist. Es ist daher nicht möglich, aus den Peakformen Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe zu ziehen.

In Abbildung 18 a) sind die einzelnen Kohlenstoff-Fraktionen: OC I, OC II, EC und ihre Summe (TC) in Abhängigkeit des durch den Filter geleiteten Gasvolumens (Generatorsausstoß, 10 SLM) dargestellt.

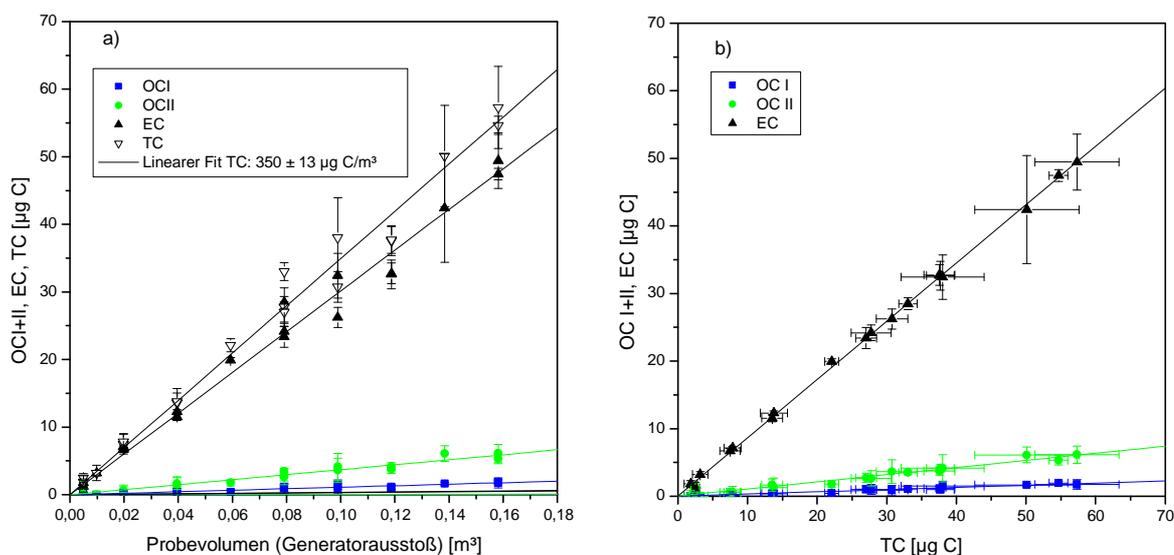


Abb. 18: Abhängigkeit der Anteile der verschiedenen Kohlenstofffraktionen (OC, EC) a) vom Gasvolumen (Generatorsausstoß), sowie b) von der insgesamt auf dem ausgestanzten Filterteil (Ø 11 mm) gefundenen Kohlenstoffmenge.



Die Masse der auf den Filtern abgeschiedenen Kohlenstoffmenge steigt bei konstantem Argonstrom (10 SLM) durch die Funkengeneratoren mit zunehmender Beladungszeit bzw. Gasvolumen linear an. Der Rußstoß zweier Palasgeneratoren liefert somit bei voller Leistung ($4,3 \pm 0,2$) mg C/m³ bzw. ($42,5 \pm 1,5$) µg C/min (umgerechnet auf die Gesamtfilterfläche). Zudem ist aus Abbildung 18 b) ersichtlich, dass die Stärke der Filterbeladung keinen Einfluss auf das OC/EC Verhältnis hat. Mit zunehmender Filterbelegung steigen alle Anteile linear an. Daraus ist zu schließen, dass eine höhere Beladung des Filters nicht zur Pyrolyse des OC-Anteils führt.

3.2.2 Bestimmung der Anteile von OC und EC

Wie die thermographischen Auswertungen ergaben (siehe dazu Abb. 19), betrug der organische Anteil des Funkengeneratorrußes im Mittel (12 ± 9) %; der elementare Kohlenstoff machte (88 ± 9) % des gesamten Kohlenstoffes aus.

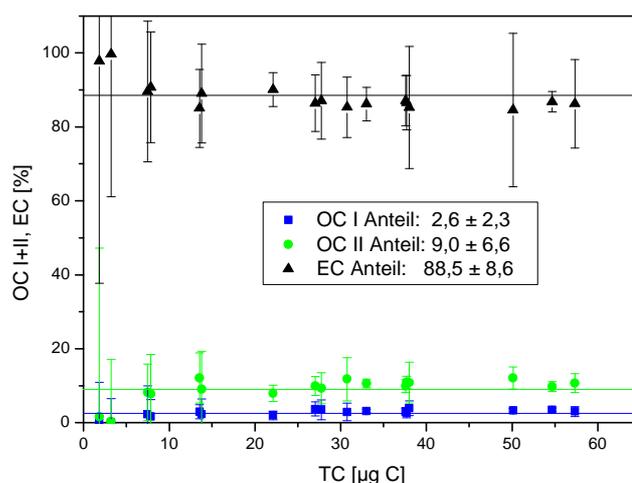


Abb. 19: Kohlenstoffanteile (OC und EC) im Palasruß (11 mm Filterteil).

Bei geringer Beladung fallen die Blindwertstreuung sowie weitere statistische und systematische Fehlerquellen stärker ins Gewicht (s. Kapitel 3.7).

3.2.3 Vergleich Gravimetrie – Thermographie

Als alternative Methode zur Bestimmung der Kohlenstoffmasse durch die Thermographie wurde die gesammelte Partikelmasse durch Differenzwägung der belegten und unbelegten Filter bestimmt. Die Filter wurden daher jeweils vor und nach der Probenahme gewogen.

Abbildung 20 a) zeigt die Ergebnisse der gravimetrischen Massenbestimmung. Die auf den Filtern abgeschiedene Gesamtmasse nimmt mit zunehmender Probenahmezeit linear zu, was den konstanten Rußausstoß des Funkengenerators von $(5,0 \pm 0,4)$ mg/m³ bzw. $(0,05 \pm 0,04)$ mg/min belegt (s. Tabelle 6).

Für den Vergleich zwischen Thermographie und Gravimetrie wurden die für die ausgestanzten 11 mm großen Filterflächen bestimmten Kohlenstoffmassen jeweils auf die mittlere Beladungsfläche mit einem Durchmesser von $(38,6 \pm 0,6)$ mm hochgerechnet.

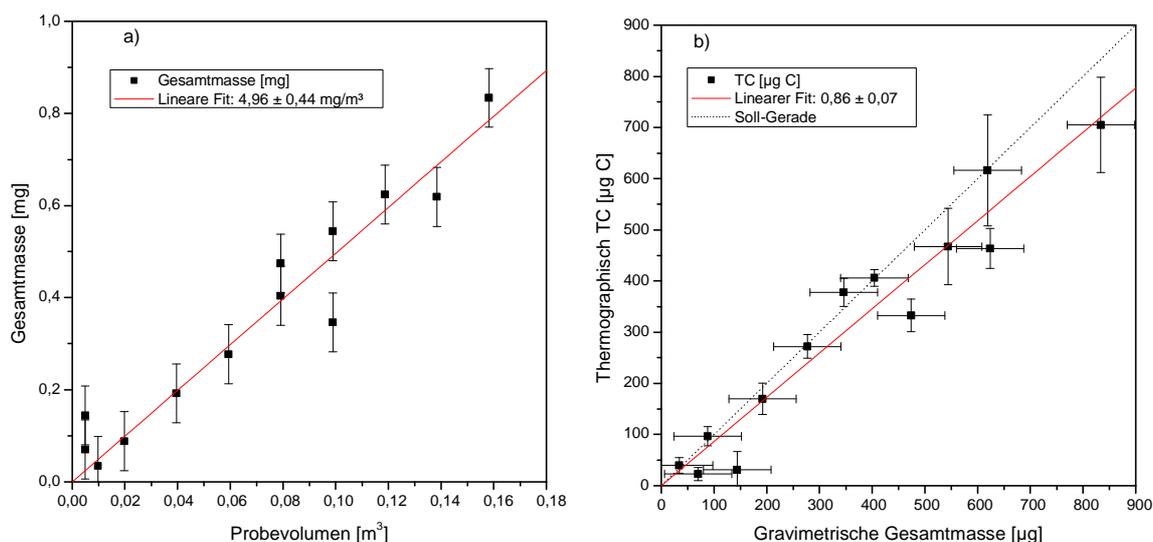


Abb. 20: Abhängigkeit der gravimetrisch bestimmten Palasrußmasse von dem gesammelten Aerosolvolumen a) und Vergleich zwischen thermographisch und gravimetrisch bestimmten Rußmassen b).



Ein Vergleich der beiden Analysemethoden ergibt eine relativ gute Übereinstimmung, wie aus Abbildung 20 b) zu entnehmen ist. Etwa $(86 \pm 7) \%$ der Rußmasse werden demnach durch die Thermographie als Kohlenstoff wiedergegeben. Die Differenz wird vermutlich durch Sauerstoff und Wasserstoffatome im Rußmaterial selbst und durch am Filter adsorbierten Wasserdampf hervorgerufen. Es lässt sich daraus ableiten, dass mehr als 86 % der Palasrußmasse aus reinem Kohlenstoff besteht.

Aufgrund der Nachweisgrenze der Waage von ca. $12 \mu\text{g}$ (s. Abschnitt 2.6.1) bereitet die gravimetrische Bestimmung der Partikelmasse allerdings Probleme bei sehr geringer Filterbeladung.

Tabelle 6: Rußausstoß der zwei Graphit-Funkenrußgeneratoren (GfG 1000, Fa. Palas) bei voller Leistung (Argon-Flussrate 10 SLM).

| | Rußausstoß | |
|----------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Thermographie | $4,3 \pm 0,2 \text{ mg C/m}^3$ | $43 \pm 2 \mu\text{g C/min}$ |
| Gravimetrie | $5,0 \pm 0,4 \text{ mg/m}^3$ | $50 \pm 40 \mu\text{g/min}$ |

3.3 Dieselruß

Dieselrußemissionen variieren in ihrer chemischen Zusammensetzung und Partikelgröße mit verschiedenen Motortypen und Betriebsbedingungen (Beschleunigen, Bremsen, Leerlaufbetrieb) sowie dem verwendeten Kraftstoff. Die Zusammensetzung des verwendeten Dieselkraftstoffes findet sich in Kapitel 2.3.1.



Die mittlere Agglomeratgröße bei Dieselruß ist zudem stark abhängig von dem jeweils verwendeten Abgassystem (Leitungen, Temperatur, Oxidationskatalysator, etc.). Für den in dieser Arbeit verwendeten Aufbau wurden von Saathoff et al. [22] mobilitätsäquivalente Durchmesser von 90 nm nach der Verdünnungsstufe bei 2500 U/min und 18 kW gemessen. Die Primärpartikelgrößen wurde von Wentzel et al. [35] zu ca. 28 nm bestimmt. Diese Werte stimmen mit typischen Werten aus der Literatur überein [7]. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme von auf einem Nucleoporefilter abgeschiedenen Dieselruß zeigt Abbildung 21.

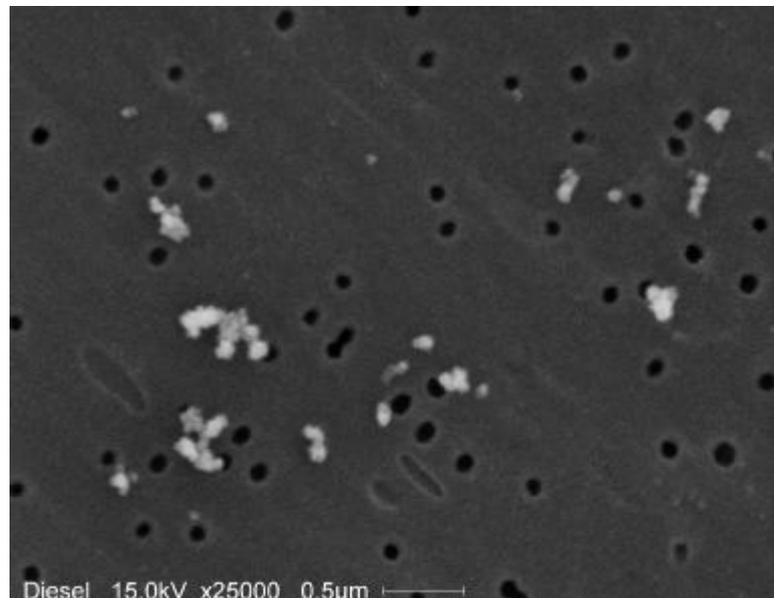


Abb. 21: Elektronenmikroskopische (REM) Aufnahme einer Dieselrußprobe.

Auf der elektronenmikroskopischen Aufnahme sind kleinere und größere Zusammenlagerungen von Primärpartikeln zu kettenförmigen Rußagglomeraten zu erkennen. Im Vergleich zum Palasruß enthalten die Aggregate hier weniger, aber größere Primärpartikel.



3.3.1 Variation der Versuchsbedingungen

Bei der Untersuchung von Dieseldieselruß sollte in Abhängigkeit von verschiedenen Betriebsbedingungen der Gehalt an Gesamtkohlenstoff und das OC/EC-Verhältnis untersucht werden. Variiert wurden Last und Drehzahl (Drehmoment) des Motors.

Tabelle 7 zeigt die Versuchsmatrix zur Filterprobenahme an dem mit einer Wirbelstrombremse zur Leistungssteuerung ausgestatteten Motorenteststand.

Tabelle 7: Übersicht der verwendeten Betriebsbedingungen des Dieselmotors im Betrieb mit Dieseldieselkraftstoff.

| Last [kW] | Drehzahl [U/min] bzw. Drehmoment [Nm] | | | | | | | |
|-----------|---------------------------------------|---|------|-----|------|-----|------|-----|
| 0 | 900 | 2 | 1500 | 2 | 2500 | 6 | 3500 | 6,5 |
| 9 | | | 1500 | 57 | 2500 | 35 | 3500 | 25 |
| 18 | | | 1500 | 114 | 2500 | 69 | 3500 | 47 |
| 28 | | | | | 2500 | 107 | | |
| 36 | | | | | 2500 | 138 | 3500 | 99 |
| 54 | | | | | | | 3500 | 148 |

Bei Veränderung der Filterbeladung durch Variation der Beladungszeit wurden die Einstellungen des Motors so gewählt, dass sie den Bedingungen des Straßenverkehrs im Stadtbereich entsprachen (2500 U/min, 18 kW Leistung) [36]. Allerdings unterliegt der Rußausstoß Schwankungszyklen aufgrund des mit einem Oxidationskatalysator ausgestatteten Abgassystems. Um zwei Proben unter identischen Betriebsbedingungen zu erhalten, wurden daher immer zwei Quarzfilterproben parallel gesammelt.

Beispielhaft zeigt Abbildung 22 Ausschnitte von Thermogrammen von Dieselrußproben, die unter verschiedenen Betriebsbedingungen des Motors erhalten wurden.

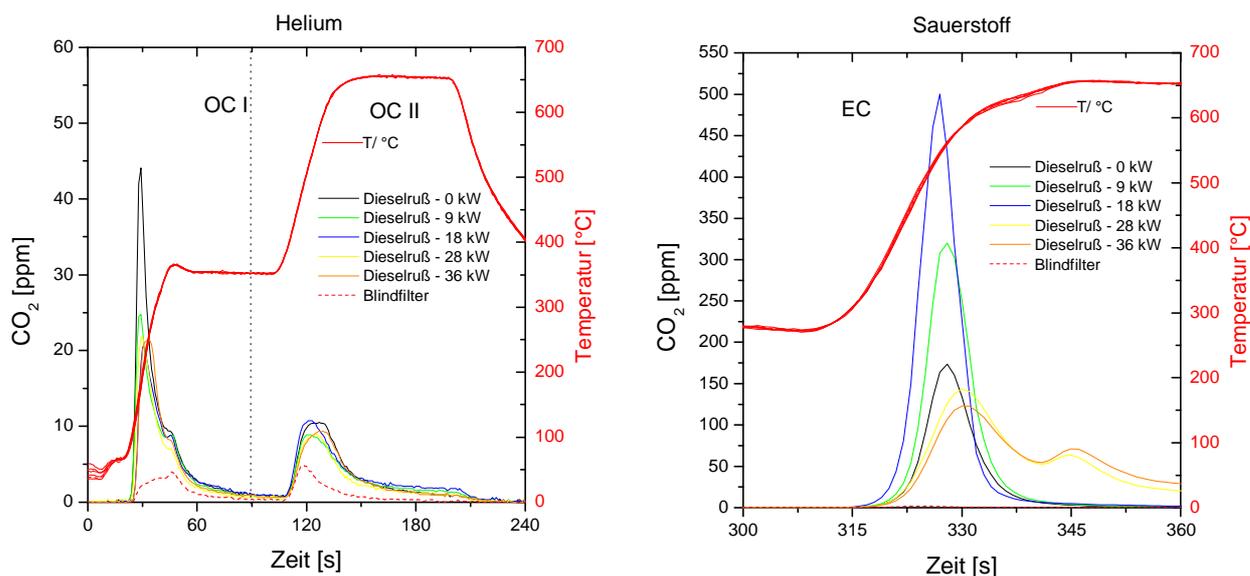


Abb. 22: Thermogrammausschnitte von Dieselrußproben (Drehzahl: 2500 U/min, konstantes Probevolumen).

Der Übersichtlichkeit wegen wurden hier nur Thermogramme bei einer Drehzahl von 2500 U/min und verschiedenen Leistungen ausgewählt.

Wie schon beim Palasruß erläutert, weisen auch hier die Peaks der OC I Fraktion eine zweite Erhöhung bei einer Analysezeit von 45 s auf (Temperaturhöcker). Die Peakmaxima der EC Fraktion schwanken um den Bereich von 329 ± 3 s. Die Verläufe der einzelnen Thermogramme sind unterschiedlich. Es ist aber keine eindeutige Systematik zu erkennen, da z.B. der Temperaturverlauf einen Einfluss auf den zweiten Peak bei 345 s hat. Allerdings scheinen auch die eingestellten Betriebsbedingungen eine Rolle zu spielen. Es zeigte sich, dass mit steigender Drehzahl erst mit einer Erhöhung der Lastverhältnisse ein zweiter Peak (bei 345 s) im Sauerstoffstrom deutlich wird (z.B: 28 und 36 kW bei 2500 U/min). Im unteren Lastbereich (0

kW) hatte eine Drehzahlsteigerung keine deutlichen Auswirkungen auf die Peakform, abgesehen von der Tatsache, dass die Peakhöhe mit einer Erhöhung der Drehzahl anstieg.

Aus der starken Verschiebung der EC-Peaks bei hoher Leistung (28 bzw. 36 kW) kann man den Schluss ziehen, dass offenbar wegen der mit hoher Leistung verbundenen hohen Temperatur im Zylinder ein stark graphitisierter Ruß entsteht, der sehr viel schwerer oxidiert werden kann.

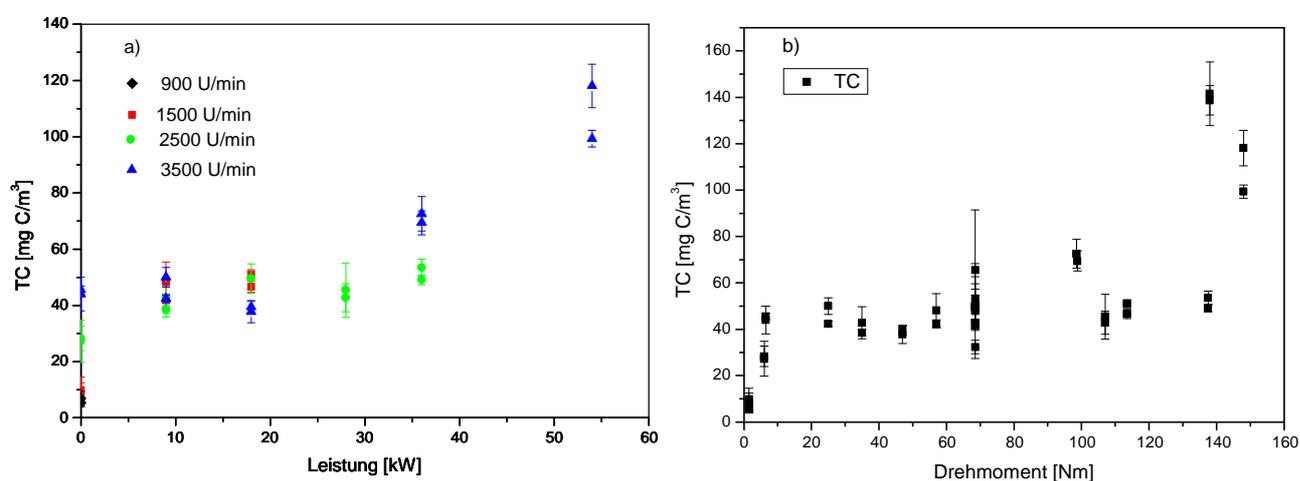


Abb. 23: Abhängigkeit des vom Dieselmotor emittierten Gesamtkohlenstoffs (a) von der Motorleistung bzw. (b) vom Drehmoment.

Die vom Dieselmotor emittierte Gesamtkohlenstoffmenge (TC) nimmt mit steigender Leistung zu. Sie ist im Bereich bis ca. 32 kW konstant um 46 mg C/m³ und verdreifacht sich fast im Bereich von 36 kW bis 54 kW (Abb. 23 a). Die Abhängigkeit vom Drehmoment (Abb. 23 b) zeigt bis ca. 120 Nm einen flachen Verlauf bei ca. 46 mg C/m³, um dann stark anzusteigen. Eine Ursache für die geringeren Werte bei Betrieb ohne Last kann darin begründet liegen, dass im Leerlaufbetrieb weniger Kraftstoff verbrannt wird und somit insgesamt der Ausstoß geringer ist. Im höheren Leistungsbereich steigen die Werte für TC stark an. Auch hier dürfte eine Ursache für den zunehmenden Rußausstoß der höhere Kraftstoffverbrauch bei höherer Leistung sein. Die

deutliche Erhöhung (Faktor 3) bei höheren Lasten muss aber auch von geänderten Verbrennungsbedingungen im Motor, bzw. den gestiegenen Abgastemperaturen abhängen. Eine systematische Abhängigkeit von der Drehzahl ist dagegen nicht erkennbar.

3.3.2 Bestimmung der Anteile von OC und EC

Trotz der o.g. Schwankungen des Rußausstoßes ergibt sich immer noch ein fast linearer Zusammenhang zwischen Abgas bzw. Probevolumen und gefundener Rußmasse (s. Abbildung 24 a).

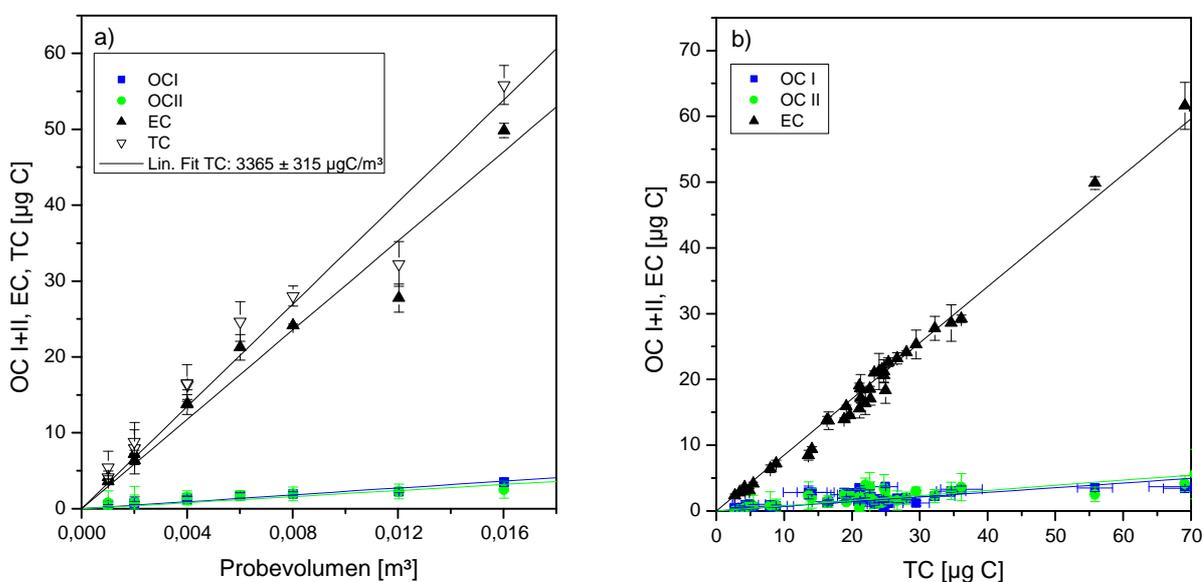


Abb. 24: Abhängigkeit der Anteile der verschiedenen Kohlenstofffraktionen a) vom Abgasvolumen (2500 U/min; 18 kW) und b) von der Gesamtmasse (TC) (unter Verschiedenen Betriebsbedingungen) auf dem Filterteil (\varnothing 11 mm).



In Abbildung 24 b) sind alle bei dem unter verschiedenen Bedingungen (siehe Tabelle 7) betriebenen Motor erhaltenen Werte bei der durchgeführten Probenahme aufgezeigt. Auch hier zeigt sich ein linearer Anstieg von OC und EC mit der insgesamt auf dem Filter abgeschiedenen Kohlenstoffmasse. Der Rußausstoß beträgt $(42 \pm 4) \text{ mg C/m}^3$.

Die Auftragung der Anteile gegen TC und gegen das Drehmoment ergaben, dass im Mittel $(19 \pm 18) \%$ des Gesamtkohlenstoffs auf den OC-Anteil entfallen. Etwa $(81 \pm 15) \%$ macht der „elementare“ Kohlenstoff aus. Dabei ergibt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den Betriebsbedingungen mit oder ohne Last. Beide OC-Anteile (I+II) sind etwa gleich groß. Im Vergleich etwa zum Palasruß liegt der organische Anteil hier deutlich höher.

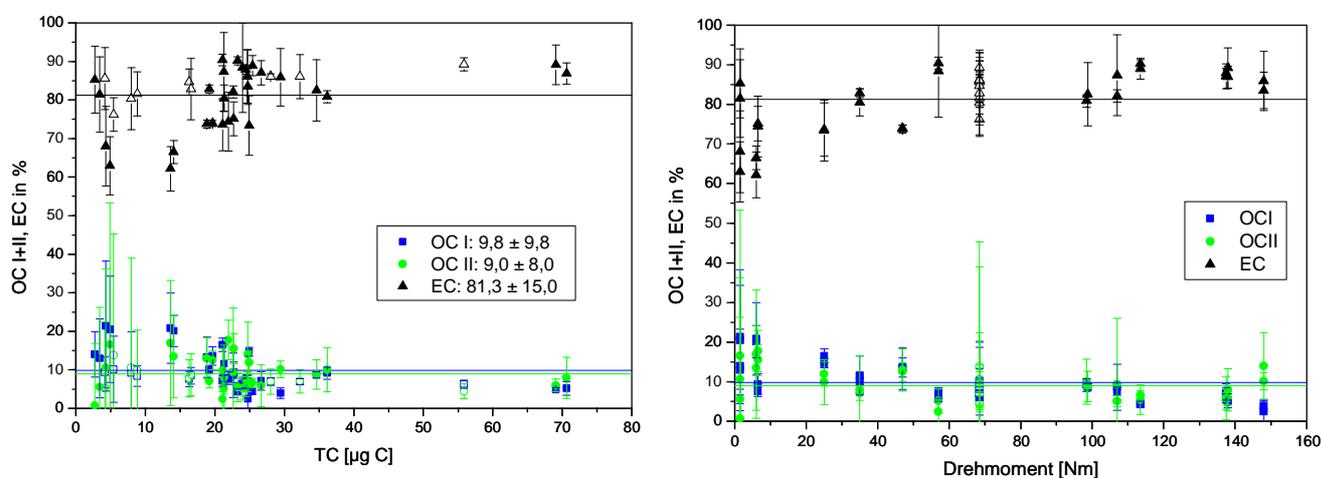


Abb. 25: Abhängigkeit der einzelnen Kohlenstofffraktionen von TC (a) bzw. vom Drehmoment (b). Die jeweils unausgefüllten Symbole kennzeichnen die Filterwerte bei denen unter konstanten Betriebsbedingungen nur die Probenahmezeit variiert wurde.

Aus Abbildung 25 kann man einen schwachen systematischen Trend zu abnehmendem EC-Anteil und zunehmendem OC-Anteil bei niedrigen Drehmomenten entnehmen.

3.3.3 Vergleich zwischen Thermographie und Gravimetrie

Analog zur Vorgehensweise bei den Palasproben, wurden die beladenen Filter vor und nach der Probenahme gewogen. Die dabei erhaltenen Werte für die Rußmasse wurden mit den thermographisch erhaltenen Werten verglichen.

Abbildung 26 a) zeigt die gravimetrisch bestimmte Rußmasse in Abhängigkeit des beprobten Abgasvolumens. Trotz erheblicher Schwankungen, die z.T. auch auf die Oxidationszyklen zurückzuführen sind, ergibt sich insgesamt ein linearer Anstieg von $(44,0 \pm 7,2)$ mg /m³ bei 2500 U/min und 18 kW. Allerdings weist ein Vergleich der beiden Analysemethoden für die Gravimetrie eine schlechtere Korrelation auf (siehe Abbildung 26 b). Die Steigung der Geraden beträgt $0,75 \pm 0,05$. Die Streuung der Werte ist allerdings erheblich.

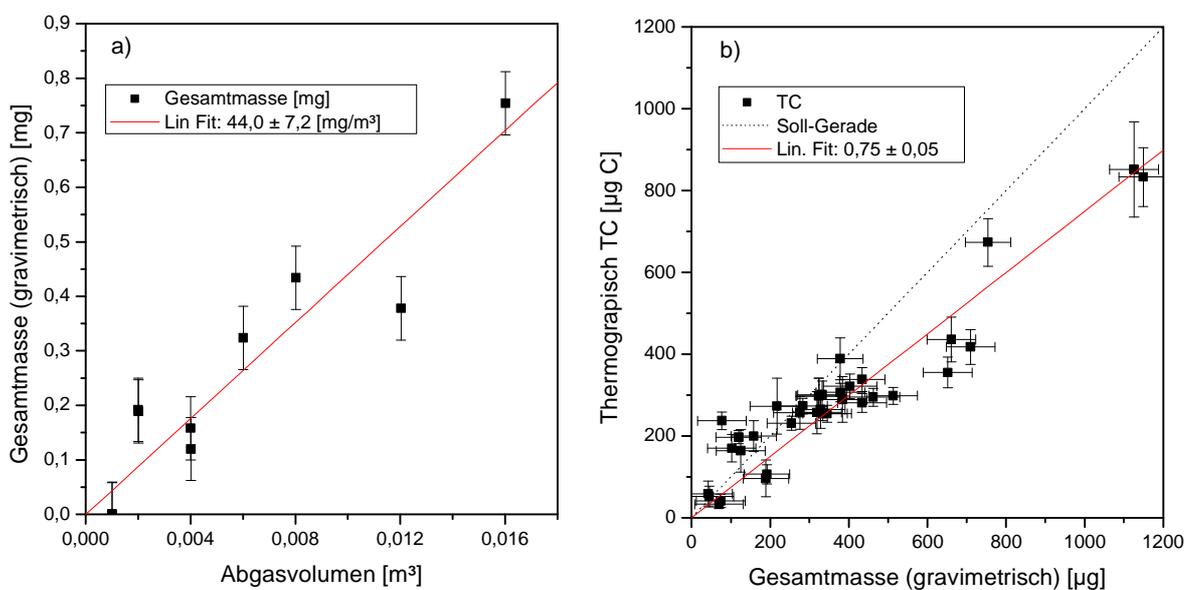


Abb. 26: a) Abhängigkeit der gravimetrisch bestimmten Gesamtrußmasse vom beprobten Abgasvolumen (2500 U/min; 18 kW); b) Korrelation zwischen thermographisch bestimmtem Gesamtkohlenstoff und gravimetrisch bestimmter Rußmasse (alle Motorbetriebsbedingungen).



Ursache für die höheren Ergebnisse bei der Gravimetrie, kann wieder darin begründet liegen, dass auch Sauerstoff-, Schwefel- und Wasserstoffatome und auf den Filtern kondensiertes Wasser mitgewogen wurde, die bei dem thermographischen Verfahren nicht erfasst werden. Da eine gravimetrische Messung zum gleichen Zeitpunkt (unmittelbar nach der Probenahme oder nach Lagerung im Exsikkatorschrank) nicht immer möglich war, stellt der Zeitpunkt der jeweiligen Messung auch eine Fehlerquelle dar.

Tabelle 8: Rußausstoß des Turbodieselmotors im Betrieb mit Dieselkraftstoff (bezogen auf einen Kubikmeter Abgas).

| | Rußausstoß bei 2500 U/min; 18 kW |
|----------------------|---|
| Thermographie | $42 \pm 4 \text{ mg C/m}^3$ |
| Gravimetrie | $44 \pm 7 \text{ mg/m}^3$ |

3.4 Biodieseluß

Biodiesel wird vorwiegend aus Rapsöl hergestellt. Durch einen einfachen chemischen Prozess, die Umesterung, wird aus dem Pflanzenöl ein Pflanzenöl-Methylester, kurz PME bzw. Rapsölmethylester (RME) hergestellt, der volkstümlich auch Biodiesel genannt wird. Die Zusammensetzung des verwendeten Biodiesels findet sich in Kapitel 2.3.1.

Eine elektronenmikroskopische Aufnahme von auf einem Nucleoporefilter abgeschiedenen Biodieseluß zeigt Abbildung 27.

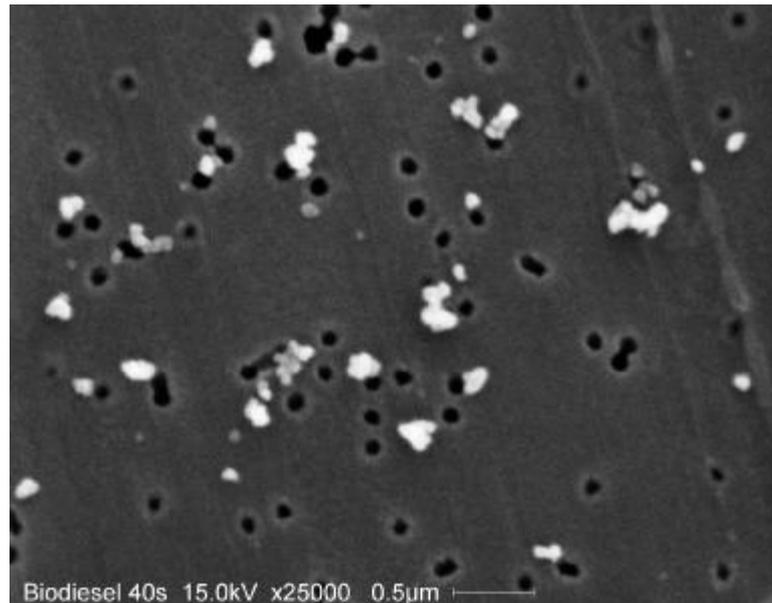


Abb. 27: Elektronenmikroskopische (REM) Aufnahme einer Biodieselsußprobe

Die Probenahme erfolgte nach der Verdünnungsstufe bei 2500 U/min und 18 kW auf Nucleoporfilterpapier. Die Biodieselsuß-Aggregate sind vergleichbar mit denen des Dieselsußes.

3.4.1 Variation der Versuchsbedingungen

Auch bei Betrieb mit „Biodiesel“ wurden die Betriebszustände des Motors variiert und der Ausstoß an Gesamtkohlenstoff sowie das OC/EC-Verhältnis untersucht. Bei einer konstanten Drehzahl von 2500 U/min wurde die Leistung (Last) des Motors variiert. Die Versuchsmatrix zur Filterprobenahme am VW-Dieselmotor (1,9 l TDI, VW) zeigt Tabelle 9.



Tabelle 9: Übersicht der Betriebszustände des Dieselmotors unter Verwendung von Biodiesel als Kraftstoff.

| Last [kW] | Drehzahl [U/min] | Drehmoment [Nm] |
|-----------|------------------|-----------------|
| 0 | 2500 | 5,5 |
| 9 | 2500 | 9 |
| 18 | 2500 | 69 |
| 28 | 2500 | 108 |
| 36 | 2500 | 137,5 |

Die Untersuchung der Biodieselproben bei gleichbleibender Drehzahl aber veränderlicher Last ergibt insgesamt ähnliche Thermogrammverläufe (Abbildung 28).

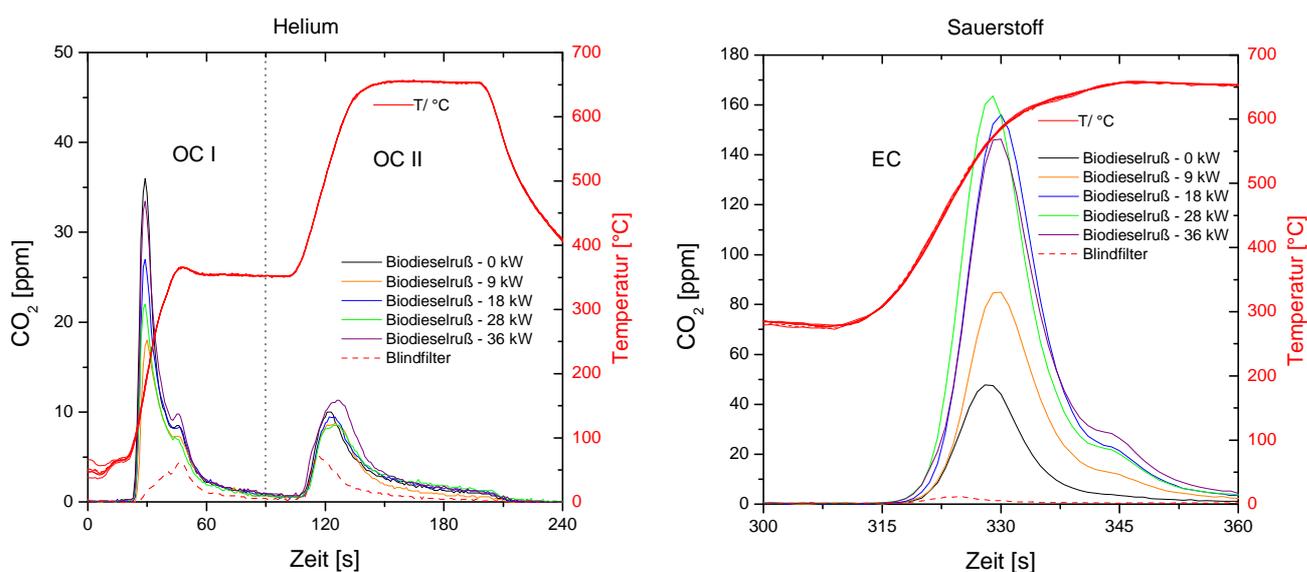


Abb. 28: Thermogrammausschnitte von Biodieselrußproben (Drehzahl 2500 U/min; verschiedene Lasten).



Im Sauerstoffstrom weisen die Peaks der EC Fraktion alle einen kleinen zusätzlichen Peak bei 345 s auf, was auch bei Dieselproben im höheren Leistungsbereich der Fall war. Die Stärke der Filterbelegung (die Menge an TC) kann den zweiten Peak beeinflussen und je nach Beladung stärker hervorbringen. Die Maxima der einzelnen Peaks liegen hier bei 330 ± 2 s und somit auch im Bereich der Schwankungen, die durch das Temperaturprogramm hervorgerufen wird. Auch hier ist mit steigender Drehzahl eine leichte Verschiebung der Peaks von 1-2 s zu höheren Zeiten zu beobachten.

Es fällt auf, dass der EC-Peak von Biodiesel bei niedriger Last deutlich breiter ist als der von Dieselruß. Auch der zweite Peak tritt bei Biodiesel schon bei niedriger Last auf. Soweit keine zufällige Veränderung im Temperaturverlauf die Ursache ist, könnte das auf eine Graphitisierung des Biodieselrußes bereits bei geringeren Lastzuständen hindeuten.

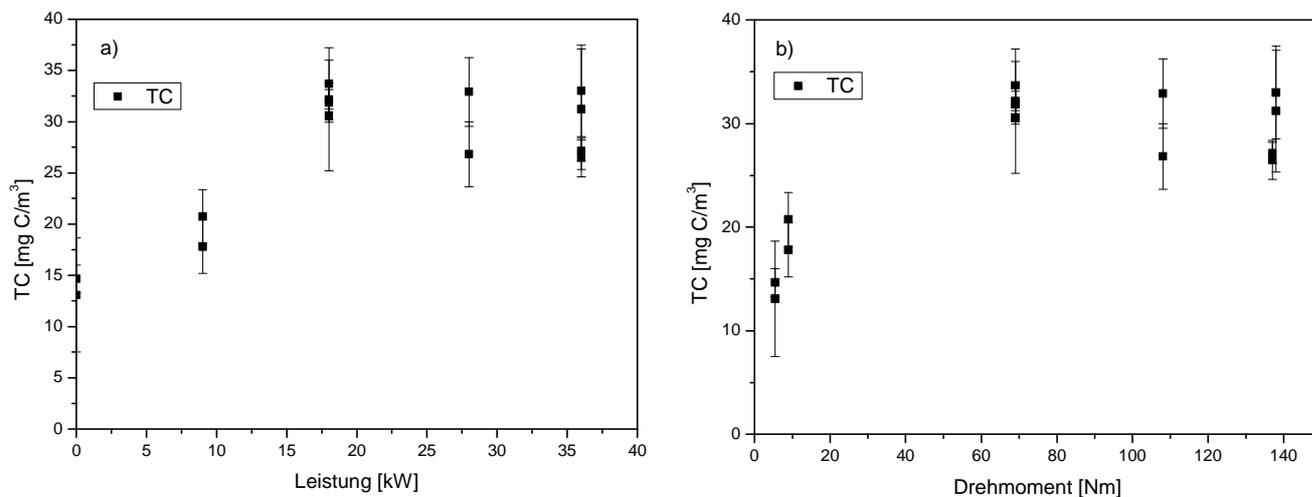


Abb. 29: Abhängigkeit des vom Dieselmotor emittierten Gesamtkohlenstoffs von der Motorleistung a) bzw. vom Drehmoment b).

Die Auftragung des Gesamtkohlenstoffgehaltes gegen die Leistung ergibt im Mittel einen Wert für TC von (27 ± 14) mg/m³. Die emittierte Menge an TC bleibt im Bereich von 18 bis 36 kW



mit steigender Leistung etwa konstant um 30 mg C/m^3 (Abbildung 29). Die niedrigeren Werte im unteren Leistung- und Drehmomentbereich lassen sich auf den geringeren Kraftstoffverbrauch zurückführen.

3.4.2 Bestimmung der Anteile von OC und EC

Der OC I Anteil liegt, wie Abbildung 30 zeigt, für Biodiesel deutlich über den Werten der OC II Fraktion. Für Dieselkraftstoff waren beide Anteile dagegen etwa gleich groß.

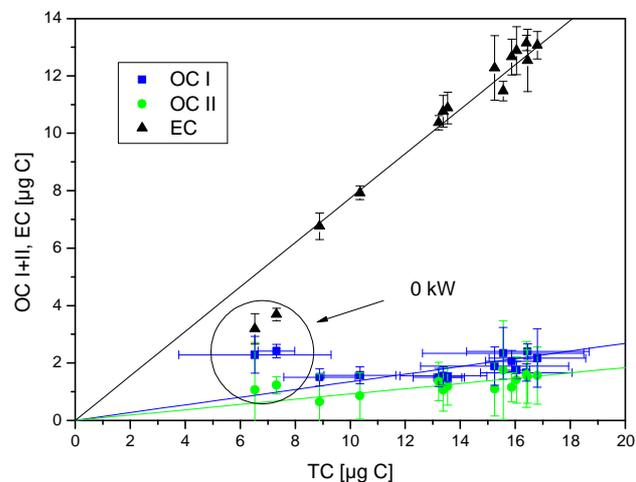


Abb. 30: Abhängigkeit der verschiedenen Kohlenstofffraktionen von der Gesamtmasse (TC) auf dem Filterteil ($\varnothing 11 \text{ mm}$). Es wird nicht nach Lastzuständen unterschieden.

Es zeigt sich ein linearer Anstieg von OC und EC mit der insgesamt auf dem Filter abgeschiedenen Kohlenstoffmasse. Eine Ausnahme bilden die Werte bei 0 kW (Leerlauf), bei denen die OC-Werte systematisch über, die EC-Werte systematisch unter den Ausgleichsgeraden liegen.



Wie aus Abbildung 31 zu erkennen ist, sind die Anteile relativ konstant über den gesamten Bereich. Die „organische“ Fraktion macht im Mittel (26 ± 21) % des Gesamtkohlenstoff aus. EC ist mit (74 ± 21) % beteiligt. Unter Vernachlässigung des Leerlaufbetriebs bei 0 kW verschieben sich die Anteilswerte geringfügig ($OC = 22 \pm 7$ %; $EC = 78 \pm 5$ %).

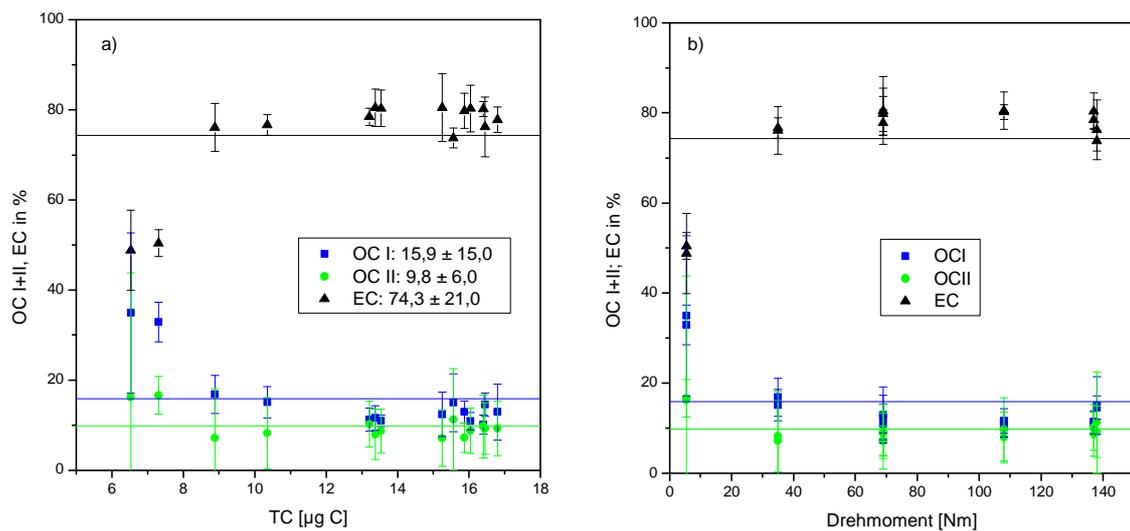


Abb. 31: Abhängigkeit der einzelnen Kohlenstofffraktionen von TC (a) bzw. vom Drehmoment (b).

3.4.3 Vergleich zwischen Gravimetrie und Thermographie

Ein Vergleich zwischen Thermographie und Gravimetrie weist trotz relativ großer Wägeunsicherheiten eine gute Korrelation auf (Korrelationskoeffizient = 0,76). Auch hier wird deutlich, dass der mittels Thermographie bestimmte Wert mit ca. (90 ± 10) % unterhalb der gravimetrisch bestimmten Gesamtmasse liegt (Abbildung 32).



Insgesamt ist zu sehen, dass die Rußbelastung um einiges kleiner ist als beim Dieselruß. Die TC Werte liegen bei maximal 270 μg (Gravimetrie) und 200 μg (Thermographie), wohingegen die Werte beim Diesel unter den gleichen Bedingungen bis 400 μg (Gravimetrie) bzw. 300 μg (Thermographie) reichen.

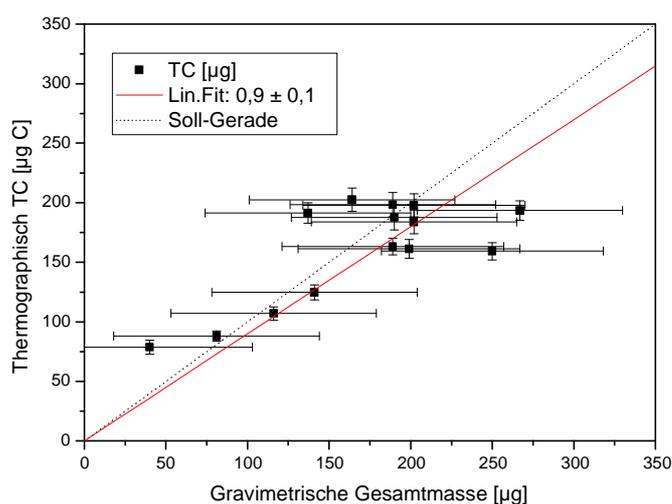


Abb. 32: Vergleich zwischen Thermographie und Gravimetrie.

Der Rußausstoß des Motors betrieben mit Biodiesel für 2500 U/min und 18 kW, bezogen auf den Kubikmeter Abgas, beträgt (32 ± 3) mg C/m³ (Thermographie) bzw. (32 ± 19) mg/m³ (Gravimetrie).

3.5 Propan - Brenner (CAST)

Der CAST-Brenner bietet ein großes Spektrum an veränderbaren Betriebsbedingungen. In erster Linie sollte der Einfluss des Brennstoff zu Sauerstoff Verhältnisses (C/O) auf das OC/EC – Verhältnis im Ruß, die Partikelgrößenverteilung und die Anzahlkonzentration untersucht werden. Zusätzlich sollte die Partikelgröße durch Variation des Löschgasstromes und durch Verdünnung des Brenngasstromes verändert werden. Ein Vergleich zwischen Thermographie und Gravimetrie war wegen eines technischen Defektes der Waage hier leider nicht möglich.

Die gemessenen mittleren Mobilitätsdurchmesser (CMD; count mean diameter) reichten von 20 bis 340 nm. Die Anzahlkonzentrationen lagen im Bereich von 10^5 bis 10^7 Partikel/cm³. Abbildung 33 zeigt eine elektronenmikroskopische (REM) Aufnahme einer Castbrenner-Rußprobe. Die Rußprobe wurde auf Nucleoporefilter bei einem C/O Verhältnis von 0,29 gesammelt. Das Bild zeigt viele Agglomerate aus annähernd kugelförmigen Primärpartikeln vergleichbar mit denen der Diesel- und Biodieselemissionen.

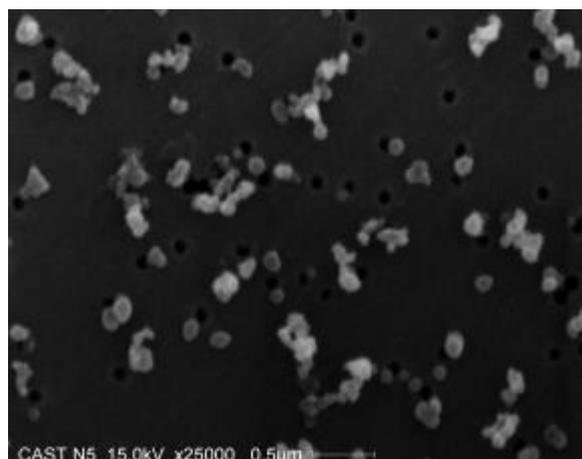


Abb. 33: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Probe des CAST-Brennerrußes
(Experiment Nr. 3; C/O = 0,29)



3.5.1 Variation der Gasflüsse und des C/O Verhältnisses

Tabelle 10 zeigt eine Auflistung der Betriebsbedingungen, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Die Beladungszeiten für die Quarzfilterproben wurden in Abhängigkeit von der jeweiligen Anzahlkonzentration und vom mittleren Partikeldurchmesser so gewählt, dass eine ausreichende Belegung der Filter gewährleistet war.

Tabelle 10: Betriebsbedingungen bzw. Gasflüsse des CAST-Brenners.

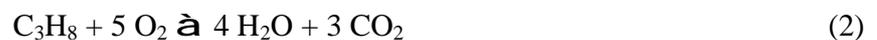
| Exp. Nr. | C/O | Propan (SLM) | Ox-luft (SLM) | Argon (SLM) | Quench-N ₂ (SLM) | Verd.Luft (SLM) | Kommentar |
|----------|-------------|--------------|---------------|-------------|-----------------------------|-----------------|---|
| 1 | 0,22 | 0,06 | 2,00 | 0 | 7,5 | 20 | Variation des C/O - Verhältnisses |
| 2 | 0,25 | 0,06 | 1,76 | 0 | 7,5 | 20 | |
| 3 | 0,29 | 0,06 | 1,50 | 0 | 7,5 | 20 | |
| 4 | 0,37 | 0,06 | 1,20 | 0 | 7,5 | 20 | |
| 5 | 0,44 | 0,06 | 1,00 | 0 | 7,5 | 20 | |
| 6 | 0,50 | 0,06 | 0,88 | 0 | 7,5 | 20 | |
| 7 | 0,55 | 0,06 | 0,80 | 0 | 7,5 | 20 | |
| 8 | 0,61 | 0,06 | 0,72 | 0 | 7,5 | 20 | |
| 9 | 0,68 | 0,06 | 0,65 | 0 | 7,5 | 20 | |
| 10 | 0,80 | 0,08 | 0,73 | 0 | 7,5 | 20 | |
| 11 | 0,88 | 0,06 | 0,50 | 0 | 7,5 | 20 | |
| 12 | 0,90 | 0,08 | 0,65 | 0 | 7,5 | 20 | |
| 13 | 1,00 | 0,06 | 0,24 | 0 | 7,5 | 20 | |
| 14 | 0,29 | 0,06 | 1,50 | 0,1 | 7,5 | 20 | Verdünnung des Brennstoffes mit Argon (C/O= 0,29) |
| 15 | 0,29 | 0,06 | 1,50 | 0,2 | 7,5 | 20 | |
| 16 | 0,29 | 0,06 | 1,50 | 0,3 | 7,5 | 20 | |
| 17 | 0,55 | 0,06 | 0,80 | 0,1 | 7,5 | 20 | Verdünnung des Brennstoffes mit Argon (C/O= 0,55) |
| 18 | 0,55 | 0,06 | 0,80 | 0,2 | 7,5 | 20 | |
| 19 | 0,55 | 0,06 | 0,80 | 0,3 | 7,5 | 20 | |
| 20 | 0,44 | 0,06 | 1,00 | 0 | 3 | 20 | Variation des Quenchgasflusses |
| 21 | 0,44 | 0,06 | 1,00 | 0 | 10 | 20 | |



Eine wichtige Größe, die bei der Probenahme untersucht werden sollte, war der Einfluss des C/O-Verhältnisses auf die Rußzusammensetzung (OC/EC). In den Experimenten 1-13 wurde das C/O-Verhältnis von 0,22 bis 1,00 variiert. Außerhalb dieses Bereiches konnten keine stabilen Betriebsbedingungen des Brenners eingestellt werden. Eine Verminderung der Sauerstoffzufuhr führt zu „fetteren“ Bedingungen. Durch Erhöhung der Oxidationsluft erhält man entsprechend „magerere“ Flammenbedingungen.

In den Experimenten 14-19 wurde der Brenngasstrom mit Argon bei C/O = 0,29 und 0,55 verdünnt. Bei Experiment 5, 20 und 21 wurde der Quenchgasstrom bei einem C/O-Verhältnis von 0,44 variiert.

Im idealen Fall erfolgt die Verbrennung von Propan mit Sauerstoff gemäß folgender Gleichung:



Dies bedeutet, dass die stöchiometrische Verbrennung bei einem C/O-Verhältnis von 0,3 erfolgt. Abbildung 34 macht deutlich, dass die Thermogramme des Brennerrußes bzw. die Zusammensetzung des Rußes deutlich von den Verbrennungsbedingungen abhängen. Erwartungsgemäß sank der EC Gehalt mit fetterer Flamme, also zunehmendem C/O-Verhältnis, wohingegen der organische Anteil immer größer wurde. Bei steigendem C/O – Verhältnis wird der Brennstoff immer unvollständiger verbrannt.

Wie in den vorherigen Abschnitten schon diskutiert wurde, hat der Temperaturverlauf einen wesentlichen Einfluss auf die Thermogrammform. In Abbildung 34 sind die Peaks bei 345 s bei C/O Verhältnissen mit hoher Filterbelastung (TC) sehr stark ausgeprägt. Einher mit einer TC Erhöhung (bei C/O Verhältnissen von 0,8 bis 0,37) geht eine leichte Verschiebung der Thermogramme im Sauerstoffstrom zu höheren Zeiten. Gleiches gilt für die Zunahme der Größe der Peaks bei 345 s. Die Maxima der EC-Peaks reichen von 326 s bei einem C/O Verhältnis von 0,8 bis zu 331 s bei einem C/O Verhältnis von 0,29.



Beim Palasruß, bei dem die Beladung an TC insgesamt geringer war, waren die EC-Peaks bei 345 s deutlich schwächer ausgeprägt als hier beim CAST-Ruß. Die Position des EC-Hauptpeaks lag an der gleichen Stelle. Durch die hohe Beladung an TC wird der Verbrennungsvorgang verlängert und der „EC-Schweif“ wird breiter.

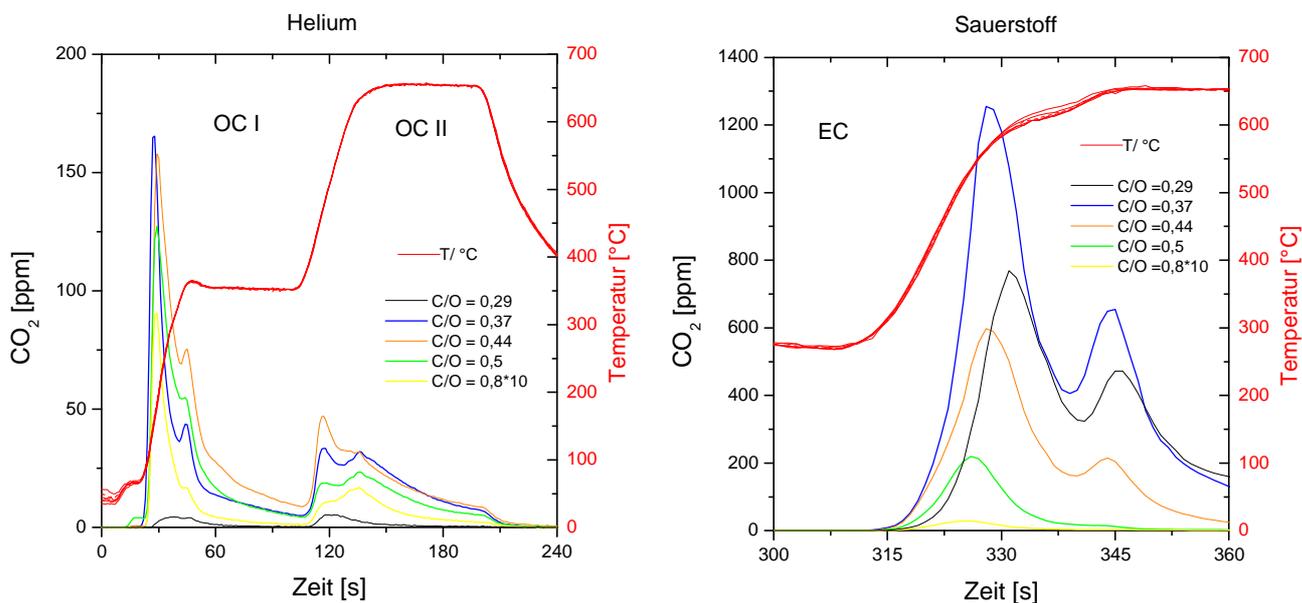


Abb. 34: Ausschnitte von Thermogrammen von CAST- Brennerrußproben bei Variation der C/O -Verhältnisse.

Abbildung 35 zeigt Thermogramme von drei Proben, die aus demselben Filter ausgestanzt worden waren und daher gleich aussehen sollten. Die unterschiedlichen Ergebnisse verdeutlichen den Einfluss geringster Schwankungen im Temperaturverlauf auf die Form der Thermogramme. In der Regel waren die Abweichungen deutlich kleiner. Die Schwankungen der TC Beladung lagen in diesem Beispiel bei $\pm 5 \mu\text{g C}$.

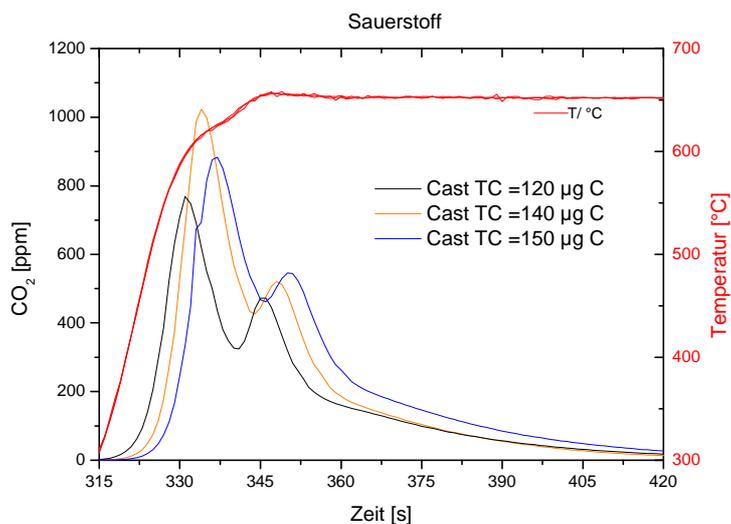


Abb. 35: Thermogramme von drei Proben (\varnothing 11 mm) desselben Filters (Experiment Nr. 3; C/O-Verhältnis = 0,29).

3.5.2 Bestimmung der Anteile von OC und EC

Es wurden vier Gruppen von C/O-Verhältnissen gebildet, die jeweils ähnliche EC Anteile enthielten. In Tabelle 11 sind die jeweiligen Mittelwerte aufgeführt. In Abbildung 36 sind die Anteile graphisch dargestellt.



Tabelle 11: Kohlenstofffraktionen des CAST-Brennerrußes bei verschiedenen C/O-Verhältnissen in % des Gesamtkohlenstoffgehalts (TC).

| C/O | OC I [%] | OC II [%] | EC [%] |
|-------------|-------------|------------|-------------|
| 0,25 – 0,37 | 2,4 ± 4,2 | 1,6 ± 3,7 | 96,1 ± 7,7 |
| 0,44 | 20,5 ± 2,8 | 14,7 ± 1,2 | 64,8 ± 2,3 |
| 0,50 – 0,61 | 39,0 ± 10,5 | 25,9 ± 7,9 | 35,1 ± 11,8 |
| 0,68 – 1,00 | 40,8 ± 14,4 | 34,8 ± 7,9 | 24,4 ± 9,2 |

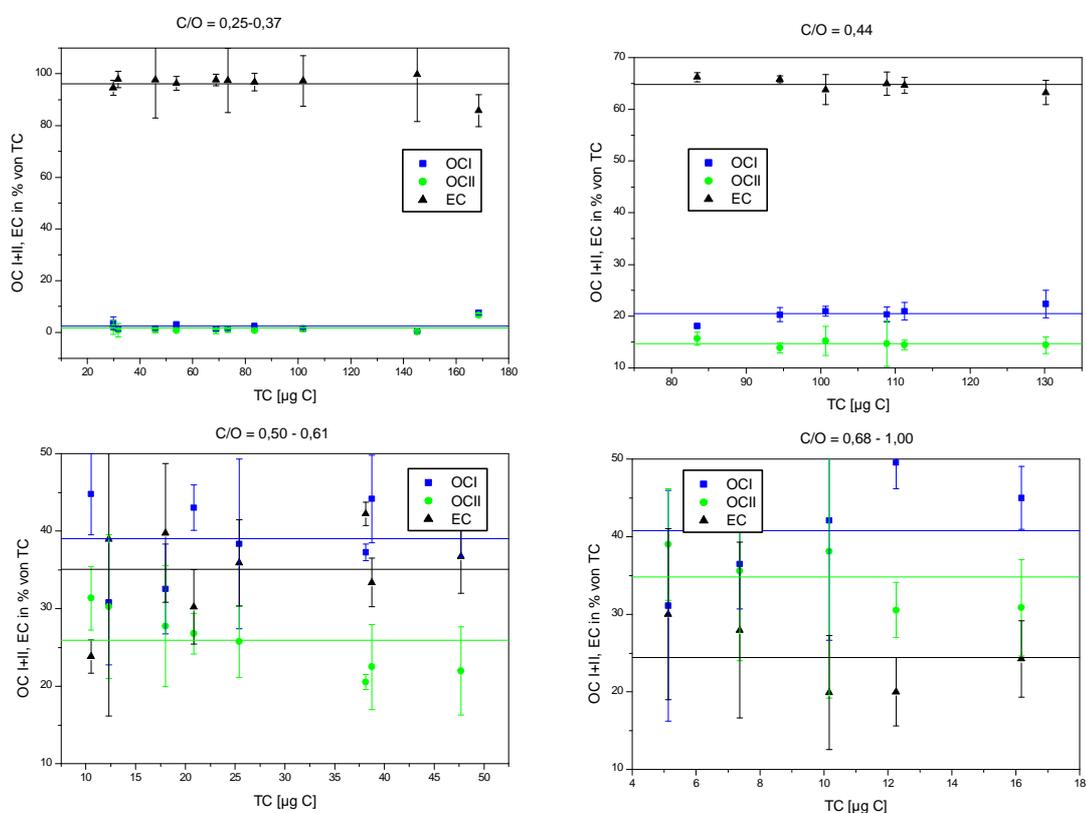


Abb. 36: Abhängigkeit der einzelnen Kohlenstofffraktionen von der Gesamtkohlenstoffmenge (TC) bei unterschiedlichen C/O - Verhältnissen. Die eingezeichneten Linien stellen die jeweiligen Mittelwerte dar.

In Abhängigkeit vom jeweiligen C/O-Verhältnis ändern sich die Anteile der einzelnen Fraktionen. Wie aus den Graphen deutlich wird, nimmt EC mit fetterer Flamme und damit steigendem C/O Verhältnis immer mehr ab. Der organische Anteil nimmt entsprechend zu, wobei OC I stets über der OC II Fraktion liegt. Abgesehen von dem C/O-Verhältnis von 0,22, bei dem die Verhältnisse relativ instabil und mit großen Fehlern behaftet waren, wurde bei einem C/O-Verhältnis von 0,25 ein OC - Anteil von $(2,2 \pm 4,3) \%$ und ein EC-Anteil von $(97,8 \pm 3,2) \%$ gefunden. Ein C/O - Verhältnis von 1,00 lieferte dagegen einen OC Anteil von $(80,2 \pm 34,3) \%$ und einen EC Anteil von $(19,9 \pm 7,4) \%$.

3.5.3 Größenverteilungs- und Anzahlmessungen

Parallel zur Filterprobenahme wurden Größenverteilungs- und Anzahlkonzentrations-Messungen bei verschiedenen C/O Verhältnissen durchgeführt. Wie Abbildung 37 zu entnehmen ist, hängt die beobachtete Agglomeratgröße stark von dem eingestellten C/O-Verhältnis ab. Der mittlere Mobilitätsdurchmesser reichte von 20 bis 340 nm.

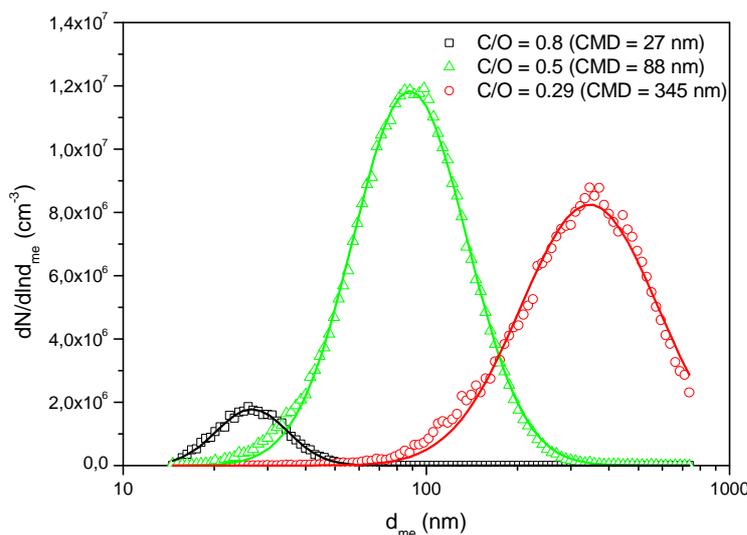


Abb. 37: Darstellung von drei Größenverteilungen bei C/O - Verhältnissen von 0,29, 0,5 und 0,8, angefüttet mit einer Log-Normalverteilung.



Aerosolverteilungen werden gewöhnlich durch eine oder mehrere Log-Normalverteilungen $\Phi(d)$ angefitet [34],

$$\Phi(d) = \frac{dN}{d \ln d} = \frac{N_0}{\sqrt{2p \ln S_g}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{\ln CMD - \ln d}{\ln S_g} \right)^2 \right\} \quad (3)$$

wobei der „count mean diameter“ (CMD) die Lage des Maximums der Verteilung kennzeichnet und σ_g den geometrischen Standardabweichungen entspricht.

Ohne Annahme einer Log-Normalverteilung ergeben sich Werte für CMD aus Tabelle 12. Bei Verwendung von Log-Normalfits erkennt man, dass die Werte geringfügig abweichen, aber im Rahmen der Fehler liegen.

Durch Verdünnung des Brenngasflusses mit Argon kann die Partikelgröße ebenfalls verändert werden. Abbildung 38 zeigt vier Größenverteilungen, die bei einem C/O-Verhältnis von 0,29 durch Verdünnung des Brenngases mit Argon (0,1 - 0,3 SLM) eingestellt wurden.

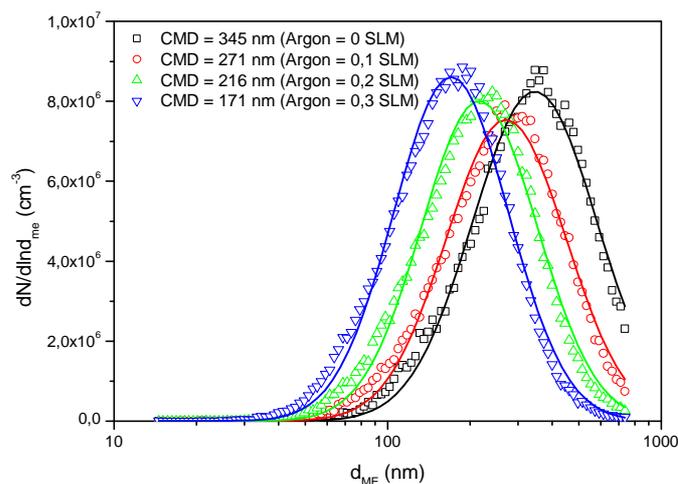


Abb. 38: Exemplarische Darstellung von Größenverteilungen bei verschiedenen Verdünnungen des Brenngases bei einem C/O-Verhältnis von 0,29, angefitet mit einer Log-Normalverteilung. Die Mittelwerte sind aus Tabelle 12 zu entnehmen (Exp. Nr. 3, 14-16).



Die gemessenen Anzahlkonzentrationen lagen zwischen 10^5 und 10^7 Partikel/cm³. Wie Abbildung 38 zeigt, lässt sich mit einer Verdünnung des Brenngases die Partikelgröße leicht reduzieren. Weiteres über die Abhängigkeit der Partikelgröße vom C/O – Verhältnis wird in Kapitel 3.5.4 erläutert.



3.5.4 Zusammenfassung der Resultate

Tabelle 12: Zusammenstellung der Resultate der CAST-Brenner Untersuchungen bezogen auf den direkten Brennerausstoß.

| Exp. Nr. | C/O | TC [mg/m ³] | Anzahlkonzentration [10 ⁷ cm ³] | CMD [nm] | Verteilungsbreite s | S OC [%] | EC [%] |
|-------------------|------|-------------------------|--|----------|-----------------------|-------------|-------------|
| 1 ⁽ⁱ⁾ | 0,22 | 1,5 ± 0,7 | 0,083 bis 0,15 | 69 ± 12 | 1,8 ± 0,1 | 75,4 ± 30,5 | 25,1 ± 28,7 |
| 2 | 0,25 | 76,3 ± 2,4 | 1,0 ± 0,1 | 339 ± 3 | 1,7 ± 0,1 | 2,2 ± 4,3 | 97,8 ± 3,2 |
| 3 | 0,29 | 170,7 ± 12,3 | 2,1 ± 0,02 | 337 ± 1 | 1,7 ± 0,1 | 0,5 ± 2,3 | 98,7 ± 2,9 |
| 4 | 0,37 | 203,4 ± 11,1 | 3,4 ± 0,2 | 219 ± 4 | 2,2 ± 0,1 | 14,3 ± 1,6 | 85,7 ± 6,2 |
| 5 | 0,44 | 122,6 ± 24,5 | 4,3 ± 0,2 | 151 ± 7 | 1,7 ± 0,1 | 34,6 ± 1,2 | 65,4 ± 1,2 |
| 6 | 0,5 | 46,1 ± 1,3 | 3,6 ± 0,3 | 94 ± 3 | 1,6 ± 0,1 | 57,8 ± 2,1 | 42,2 ± 1,5 |
| 7 | 0,55 | 21,1 ± 5,2 | 4,5 ± 2,5 | 65 ± 13 | 1,5 ± 0,1 | 61,8 ± 4,2 | 38,3 ± 4,2 |
| 8 | 0,61 | 5,1 ± 0,1 | 3,7 ± 0,9 | 40 ± 3 | 1,4 ± 0,1 | 62,6 ± 4,4 | 37,4 ± 4,3 |
| 9 | 0,68 | 1,5 ± 0,5 | 1,9 ± 0,1 | 26 ± 4 | 1,3 ± 0,1 | 71,1 ± 2,9 | 29,0 ± 2,9 |
| 10 | 0,8 | 1,6 ± 0,1 | 1,2 ± 0,4 | 27 ± 3 | 1,3 ± 0,12 | 80,0 ± 6,9 | 20,0 ± 4,4 |
| 11 | 0,82 | 1,4 ± 0,1 | 0,012 ± 0,01 | 29 ± 5 | 1,3 ± 0,12 | 75,8 ± 10,3 | 24,2 ± 4,9 |
| 12 ⁽ⁱ⁾ | 0,90 | 0,5 - 3,7 | 0,014 bis 0,18 | 31 – 62 | 2,5 ± 2,0 | 86,9 ± 2,5 | 13,1 ± 2,5 |
| 13 | 1,0 | 0,9 ± 0,3 | 0,8 ± 0,2 | 24 ± 3 | 1,2 ± 0,1 | 80,2 ± 34,4 | 19,9 ± 7,4 |
| 14 | 0,29 | 111,8 ± 31,4 | 1,8 ± 0,6 | 277 ± 1 | 1,7 ± 0,1 | 3,0 ± 0,7 | 97,0 ± 0,7 |
| 15 | 0,29 | 76,7 ± 33,3 | 1,8 ± 0,7 | 229 ± 7 | 1,6 ± 0,1 | 3,1 ± 1,7 | 96,9 ± 1,7 |
| 16 | 0,29 | 40,1 ± 11,6 | 1,8 ± 1,0 | 183 ± 7 | 1,6 ± 0,1 | 3,8 ± 4,3 | 96,2 ± 4,4 |
| 17 | 0,55 | 9,34 ± 0,3 | 2,7 ± 0,6 | 53 ± 3 | 1,4 ± 0,1 | 66,6 ± 3,6 | 33,4 ± 1,5 |
| 18 | 0,55 | 4,3 ± 0,3 | 2,2 ± 0,8 | 41 ± 5 | 1,5 ± 0,24 | 69,8 ± 1,4 | 30,2 ± 2,5 |
| 19 | 0,55 | 1,7 ± 0,1 | 1,5 ± 0,5 | 29 ± 5 | 1,3 ± 0,1 | 76,1 ± 4,7 | 23,8 ± 0,6 |
| 20 | 0,44 | 145,5 ± 32,3 | 3,5 ± 2,1 | 161 ± 6 | 1,8 ± 0,1 | 36,1 ± 2,0 | 64,0 ± 1,8 |
| 21 | 0,44 | 111,2 ± 28,9 | 4,0 ± 2,5 | 135 ± 1 | 1,8 ± 0,1 | 35,0 ± 3,4 | 65,0 ± 3,4 |

i) instabile Verhältnisse



In Tabelle 12 sind alle Ergebnisse der Untersuchungen des CAST-Brennerrußes zusammenfassend aufgeführt.

Wie in Abbildung 39 a) dargestellt ist nimmt der mittlere Partikeldurchmesser (CMD) mit zunehmendem C/O Verhältnis ab. Eine Ausnahme bildet der Wert bei dem C/O Verhältnis von 0,22 (Luftüberschuss – sehr magere Bedingungen). Hier war die Beladung des Filters sehr schwach und die Probenahmezeit musste verlängert werden, um verwertbare Analysen anstellen zu können. Mit zunehmender Argonbeimischung nimmt die Partikelgröße (CMD) ab. Ebenso verhält es sich bei einer Erhöhung des Stickstoffstromes (Löschgasstromes), die Partikelgröße sinkt.

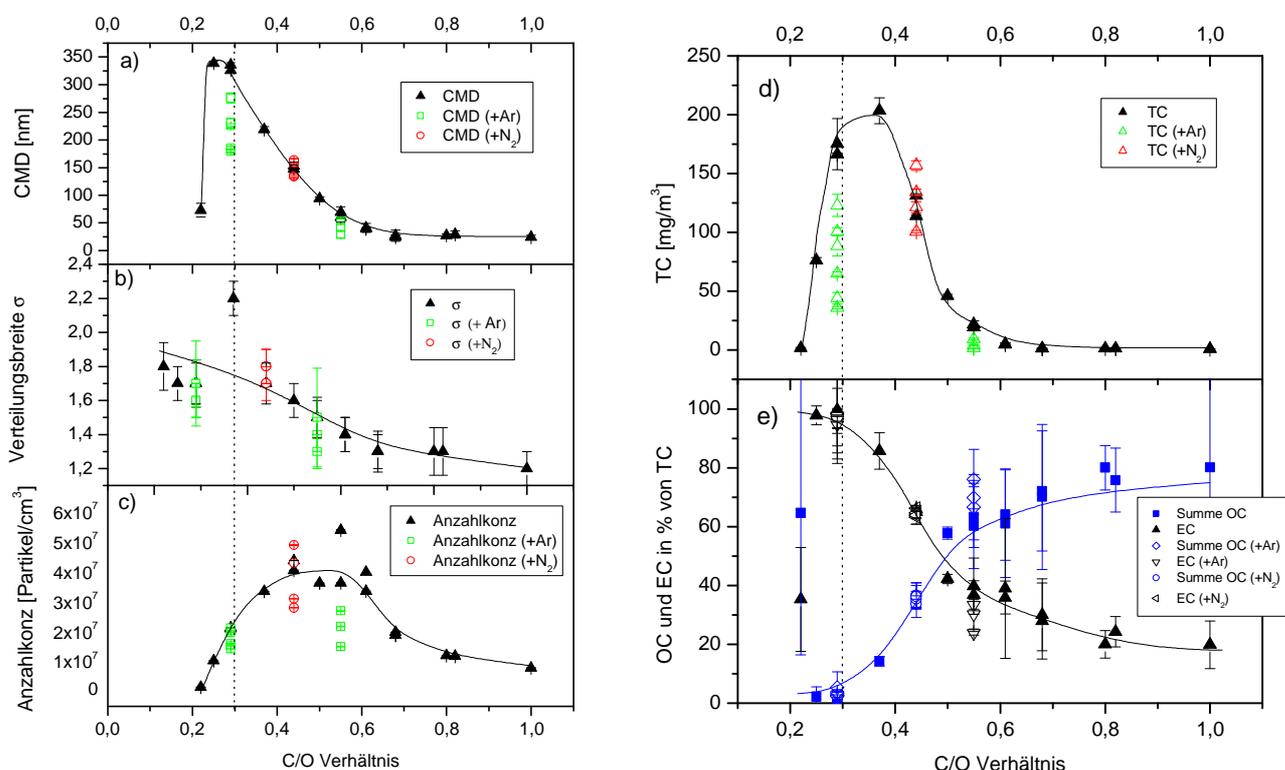


Abb. 39: Abhängigkeit der mittleren Partikelgröße a), der Größerverteilungsbreite b), der Anzahlkonzentration c), des TC Ausstoßes d) und der OC und EC-Anteile vom C/O-Verhältnis e).



Die Verteilungsbreite nimmt ebenfalls mit steigendem C/O Verhältnis von ~1,9 bei mageren Bedingungen bis ~ 1,2 bei fetten Bedingungen ab. Die Beimischung von Argon reduziert die Breite der Verteilung, während das Löschgas N₂ keinen signifikanten Einfluss hat (s. Abb. 39 b).

Die Anzahlkonzentration hat maximale Werte bei einem C/O-Verhältnis zwischen 0,4 und 0,6 (siehe Abb. 39 c). Außerhalb dieses Bereiches nimmt die Anzahlkonzentration ab. Die Anzahlkonzentration geht geringfügig zurück bei Verdünnung des Brenngases. Eine Steigerung des Löschgasflusses (N₂) hat keinen signifikanten Einfluss auf die Anzahlkonzentration. Eine mögliche Fehlerquelle bei den Anzahlkonzentrationsmessungen (SMPS und CPC) ist die korrekte Verdünnung. Es war nötig die Verdünnungsstufen öfter von Rußablagerungen zu reinigen.

Bei C/O Verhältnissen um den Bereich 0,33 erreicht der TC-Ausstoß des CAST-Brenners maximale Werte um 200 mg C/m³ (Abb. 39 d) und sinkt bei steigendem C/O-Verhältnis ab, da die Verbrennung immer unvollständiger erfolgt und somit weniger Ruß entsteht. Eine Ausnahme bildet der Wert bei einem C/O Verhältnis von 0,22, bei dem sehr magere Flammenbedingungen (Luftüberschuss) herrschten. Der TC-Ausstoß und somit die Beladung des Filters waren entsprechend gering. Entstehender Ruß kann unter diesen Bedingungen wieder verbrennen. Die TC-Werte nehmen ebenfalls bei steigendem Argonfluss und Quenchgasstrom ab.

Abbildung 39 e) macht deutlich, wie der OC-Anteil mit fetteren Flammenbedingungen immer mehr zu und der EC-Anteil entsprechend abnimmt.

Verdeutlicht wird dies auch durch die Farbe der belegten Quarzfilter (s. Abbildung 40 a-c). Diese werden durch den steigenden OC – Gehalt stets heller (brauner). Ein Einfluss von Argon oder Stickstoff auf den OC bzw. EC Anteil war nicht zu erkennen.



a)

(C/O = 0,29)



b)

(C/O = 0,55)



c)

(C/O = 0,68)

Abb. 40: Abbildungen verschiedener Quarzfilterproben von Propanbrennerruß bei C/O –
Verhältnissen von a) 0,29; b) 0,55 und c) 0,68.

3.6 Vergleich der verschiedenen Rußsorten

Zusammenfassend soll hier ein Vergleich zwischen den untersuchten Rußsorten angestellt werden, wobei die jeweiligen Thermogramme und die einzelnen OC und EC Anteile untersucht werden. Es handelte sich um drei Verbrennungsruße (Diesel und Biodiesel, CAST-Brenner), bei denen die Betriebsbedingungen des Motors bzw. des Brenners variiert wurden, sowie um Ruß aus

einem Funkengenerator, bei dem keine Veränderung der Betriebsbedingungen erfolgte. Aufgrund der vorgenommenen Variationen der jeweiligen Betriebsbedingungen wurden im Prinzip mehr als vier Rußsorten untersucht. Diesel- und Biodieseluß werden gesondert verglichen.

3.6.1 Vergleich der Thermogrammformen der vier Rußsorten

Zum Vergleich der einzelnen Thermogramme der verschiedenen Rußsorten wurden solche Proben ausgewählt, die etwa die gleiche TC Beladung aufwiesen. Für CAST-Brennerruß-Thermogramme war das nicht möglich, da die Beladungen (bei dem C/O-Verhältnis von 0,29) deutlich höher waren. Daher wurde das verwendete Thermogramm (Abbildung 41) für den Bereich von 328 bis 420 s umskaliert. Die augenfälligen Unterschiede zwischen den Thermogrammen des CAST-Brennerrußes und den anderen Rußproben sind z.T. auf diese unterschiedliche Beladung zurückzuführen. Für die Diesel und Biodieselußproben wurden solche Thermogramme ausgewählt, bei denen die Proben bei vergleichbaren Betriebsbedingungen (2500 U/min und 18 kW) genommen wurden.

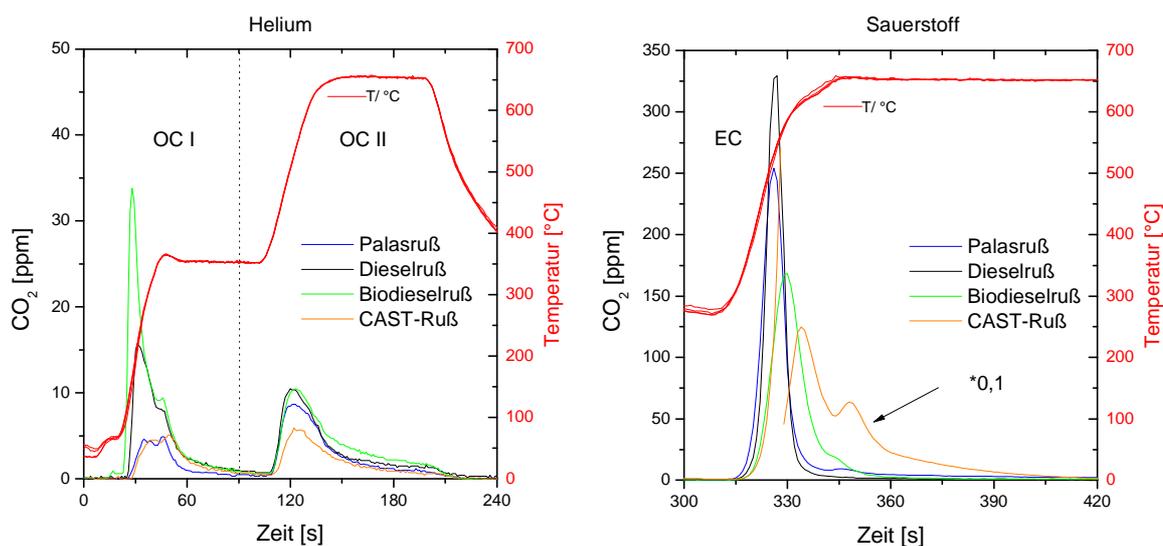


Abb. 41: Thermogramme vier verschiedener Rußsorten im Vergleich.

Beim Vergleich von Thermogrammen derselben Probe (s. Abbildung 42), bei denen zufällige Schwankungen im Temperaturverlauf auftraten, zeigt sich, dass der Temperaturverlauf einen signifikanten Einfluss auf die Thermogrammverläufe hat (siehe dazu auch Kapitel 3.5.1).

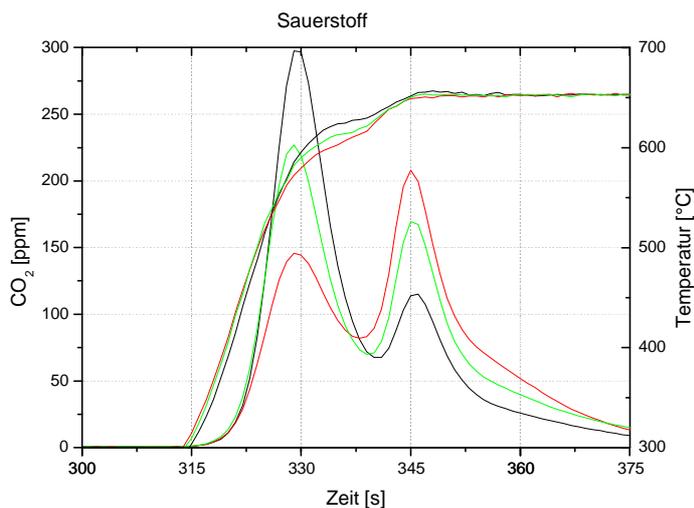


Abb. 42: Einfluss größerer Schwankungen im Temperaturprofil auf die Thermogrammstrukturen von Dieselruß (2500 U/min;18 kW) im EC-Bereich.

In der Regel verliefen die Temperaturkurven bei den jeweiligen Analysen allerdings ohne derart starke Abweichungen.

Bei allen OC I-Fractionen trat ein kleiner zweiter Peak auf, der durch den „Temperaturhöcker“ bei einer Analysezeit von 45 s zustande kommt. Im Wesentlichen hängt die Thermogrammform der OC Fraktion allerdings von den auf der Probe adsorbierten flüchtigen Komponenten ab, die im Heliumgasstrom verflüchtigt werden. Herausragend ist hier das Thermogrammprofil der Biodieselrußprobe, die einen hohen Anteil an leicht flüchtigen Substanzen enthielt (siehe dazu auch Kapitel 3.6.3). Im OC II-Bereich sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen. Die deutlichsten Unterschiede treten erst im Sauerstoffstrom beim Aufheizen bis 650 °C auf. Die Temperatur steigt nicht gleichmäßig bis zu dem Temperaturplateau von 650 °C an, sondern hat einen kleinen Einbruch bei 345 s, was die Dublett-Struktur der EC-Peaks erklären würde. Zudem haben die Filterbeladung (TC) und die eingestellten Betriebsbedingungen (z.B. am CAST-Brenner oder Dieselmotor) einen Einfluss auf die Größe bzw. das „Vorhandensein“ dieses



zweiten Peaks. Beim CAST-Ruß nahm die Peakgröße (345 s) mit sinkendem C/O-Verhältnis (höherer Filterbeladung – TC) zu und die Thermogramme verschoben sich um 3 - 4 s zu höheren Zeiten. Beim Dieselmotor wurde ein zweiter Peak im Sauerstoffstrom bei höheren Drehzahlen sichtbar. Damit verbunden war auch eine leichte Verschiebung der Thermogramme um 2 - 3 s zu höheren Zeiten (bei höherer Filterbeladung). Eine solche Verschiebung der EC-Peaks bedeutet, dass die Reaktivität gegenüber Sauerstoff abnimmt, was mit dem Grad der Graphitisierung zusammenhängen könnte. Beim normalen Dieselruß nimmt daher mit steigender Last die Oxidierbarkeit des Rußes ab und entfernt sich damit immer weiter von der des Palasrußes. Beim Biodiesel ist der EC-Anteil offenbar immer gleich langsam oxidabel, unabhängig vom Lastzustand, obwohl der OC-Anteil hier höher ist.

Trotz dieser Einflussfaktoren ist zu erkennen, dass die einzelnen Rußsorten „zeitversetzt“ (um bis zu 4 s) bzw. „temperaturversetzt“ verbrennen. Der Palasruß hat seinen maximalen Peak bei 326 ± 2 s und verbrennt im Vergleich zu den anderen Rußsorten bei der niedrigsten Temperatur, was für die leichtere Oxidierbarkeit des Palasrußes spricht. Zudem ist der zweite EC-Peak (345 s) nur sehr schwach ausgeprägt. Eine weitere Ursache für diese Unterschiede könnte in dem geringen Durchmesser der Primärpartikel des Palasrußes von 5 - 7 nm liegen. Es wird angenommen dass es sich bei den Primärpartikeln des Rußes um annähernd runde, monodisperse Partikel handelt, die wie in einem Zwiebelschalen-Modell von außen nach innen abgebrannt werden [36]. Da die Primärpartikel des Palasrußes kleiner als z.B. die des Dieselrußes sind, würde das das schnellere Abbrennen erklären. Es leuchtet ein, dass die geringe Größe der Primärpartikel von Palas-Ruß dessen Oxidierbarkeit erhöht. Unklar ist jedoch, ob das auch der Grund für den Einfluss der Last auf die Oxidierbarkeit von Dieselruß ist. Hier könnte auch die mit steigender Last zunehmende „Graphitisierung“ die Oxidierbarkeit erniedrigen. Um diese Fragen zu beantworten, wäre die Analyse von Transmissions-elektronenmikroskopischen Aufnahmen (TEM) der verschiedenen Ruße nötig, um die Primärpartikelgrößen und ihren Graphitierungsgrad vergleichen zu können.

Die Peakmaxima der EC-Fraktion des Dieselrußes schwanken um den Bereich von (329 ± 4) s ebenso wie die des Biodieselrußes (330 ± 3 s) die somit geringfügig später verbrennen. Die Peaks des CAST-Rußes reichten von 326 bis 331 s, je nach C/O-Verhältnis und Filterbeladung. Dabei

führen geringere C/O-Verhältnisse und höhere Filterbelastungen (TC) zu Peakmaxima bei späteren Zeiten bzw. höheren Temperaturen.

3.6.2 Vergleich der EC/OC – Anteile der Rußsorten

Zusammenfassend sind in Abbildung 43 die OC- und EC-Anteile der untersuchten Rußsorten dargestellt (siehe auch Tabelle 13). Es wird deutlich, dass Biodiesel mit ca. 16 % den höchsten Anteil an leicht flüchtigem Kohlenstoff (OC I) besitzt. Diese Fraktion sinkt zum Dieselruß und Funkengeneratorruß, bis sie beim Propanbrennerruß, bei einem C/O-Verhältnis von 0,29 (Sauerstoffüberschuss), fast gleich Null ist. Die OC II-Anteile für Funkengeneratorruß, Diesel- und Biodieselruß liegen bei ähnlichen Werten um 9 %.

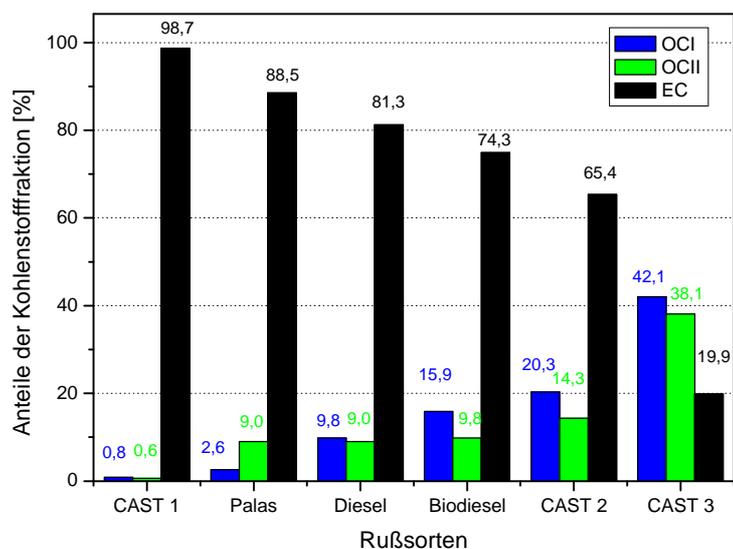


Abb. 43: Darstellung der Zusammensetzung der verschiedenen Rußsorten im Vergleich. CAST 1-3 Werte beziehen sich auf C/O-Verhältnisse von 0,29; 0,44 und 1,0.



Beim CAST-Brennerruß dagegen ist auch diese Fraktion bei einem C/O-Verhältnis von 0,29 nahe Null. Entsprechend besitzt der CAST-Brennerruß bei diesen Bedingungen den höchsten EC-Anteil von ca. 99 %, der über den Funkengenerator-, Diesel- bis zum Biodieseleruß auf ca. 74 % sinkt. Der Propanbrennerruß erreicht erst bei C/O-Verhältnissen zwischen 0,37 und 0,44 einen OC-Anteil zwischen 14 und 35 %, bzw. einen EC-Anteil zwischen 86 und 65 %.

Tabelle 13: Kohlenstofffraktionen der verschiedenen Rußquellen in % des Gesamtkohlenstoffgehaltes (TC).

| Anteile in % | OC I | OC II | EC |
|------------------------|-------------|------------|-------------|
| CAST (C/O=0,29) | 0,8 ± 1,7 | 0,6 ± 1,0 | 98,7 ± 2,9 |
| Palas | 2,6 ± 1,3 | 9,0 ± 6,6 | 88,5 ± 8,6 |
| Diesel | 9,8 ± 9,8 | 9,0 ± 8,0 | 81,3 ± 15,0 |
| Biodiesel | 15,9 ± 15,0 | 9,8 ± 6,0 | 74,3 ± 21,0 |
| CAST (C/O=0,44) | 20,3 ± 0,1 | 14,3 ± 1,1 | 65,4 ± 1,2 |
| CAST (C/O=1,00) | 45,0 ± 4,0 | 30,8 ± 6,2 | 24,2 ± 4,9 |

Ein C/O-Verhältnis von 0,29 beim CAST-Brenner wurde gewählt, da dies die Standardbedingungen waren unter denen der Brenner betrieben wurde, und weil unter diesen Bedingungen wie beim Dieselmotor ein Sauerstoffüberschuss besteht.

Der CAST-Brenner gewährt kontrollierte Brennbedingungen, was zu einer fast vollständigen Verbrennung des Propans führt und damit zu einem definierten Rußausstoß.

Beim Graphit-Funkengeneratorkeruß findet sich nicht wie erwartet, ausschließlich „elementarer“ Kohlenstoff, sondern doch noch ein beachtlicher Anteil an flüchtigen Substanzen (~12 %), wobei im Gegensatz zu allen anderen Rußsorten der weniger flüchtige Anteil (OC II) überwiegt.

3.6.3 Vergleich zwischen Diesel- und Biodieseruß

Bei der Gegenüberstellung der Gesamtkohlenstoffgehalte (TC) von Biodiesel- und Dieselußaerosolen (Abbildung 44) wird deutlich, dass der Rußausstoß des mit Biodiesel betriebenen Motors um ca. ein Drittel geringer war.

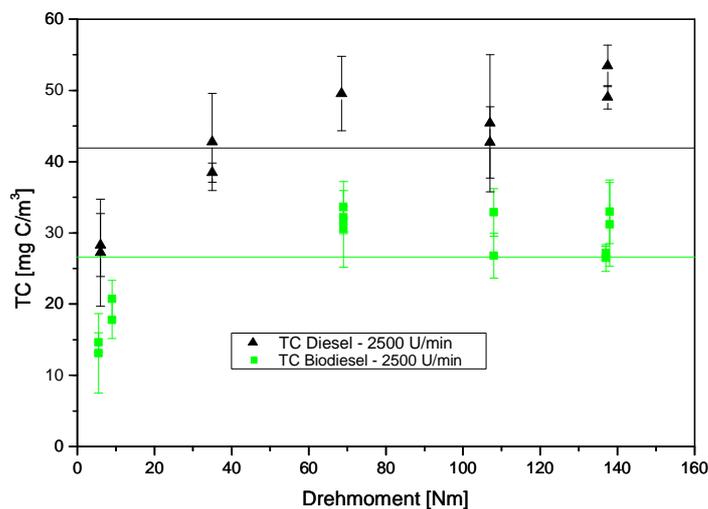


Abb. 44: Gesamtkohlenstoffgehalt im Abgas des Dieselmotors bei Betrieb mit RME-Biodiesel (Quadrate) sowie Dieselkraftstoff (Dreiecke).

Der TC Gehalt der Dieseluß-Emissionen liegt im Mittel bei (42 ± 18) mg C/m³ und für die Biodieseluß-Emissionen bei (27 ± 14) mgC /m³ unter vergleichbaren Versuchsbedingungen (jeweils 2500 U/min; verschiedene Leistungen).

Der Rußausstoß von zwei parallel betriebenen Palas-Funkengeneratoren lag dagegen mit $(4,3 \pm 0,2)$ mg/m³ deutlich niedriger und der Rußausstoß des CAST-Brenners mit ca. 170 mg/m³ (C/O = 0,29) deutlich über den Werten des Dieselmotors.

Abbildung 45 verdeutlicht den Unterschied zwischen beiden Kraftstoffen in Bezug auf ihre OC- und EC-Anteile.

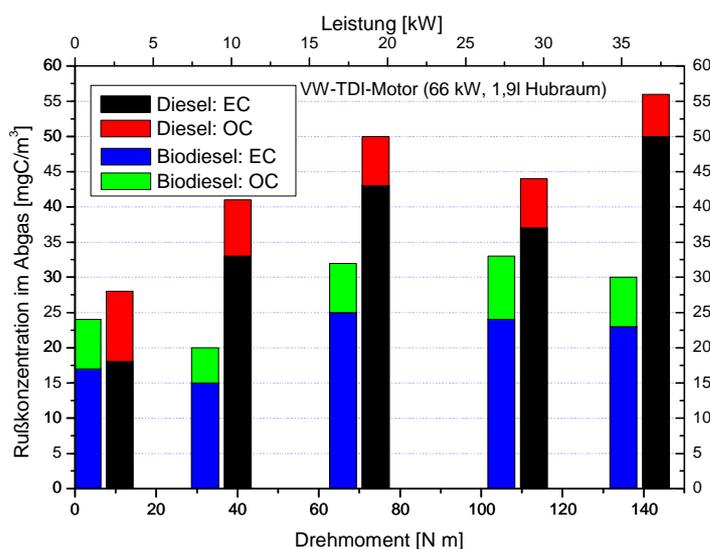


Abb. 45: Abhängigkeit des Rußausstoßes des PKW-Turbodieselmotors von der Motorleistung bei konstanter Drehzahl (2500 U/min).

Die absoluten OC-Emissionen bleiben bei beiden Kraftstoffarten über den gesamten Leistungsbereich etwa gleich. Die EC-Emissionen sind dagegen bei Verwendung von Biodiesel vor allem bei höheren Motorleistungen gegenüber den EC-Emissionen bei Verwendung von normalem Dieselmotorkraftstoff um bis zu ca. 50 % reduziert. Ein mit Biodiesel betriebener Motor emittiert damit etwa gleich viel OC, aber deutlich weniger EC. Die Unterschiede werden auf den Sauerstoffgehalt des Biodiesels zurückgeführt, der die Verbrennungsprozesse im Motor beeinflusst.



3.7 Fehlerbetrachtung

Mögliche Fehlerquellen, die die Probenahme bzw. Messergebnisse beeinflussten wurden durch Berechnung statistischer und Abschätzung systematischer Fehler bei sämtlichen Auswertungen berücksichtigt. Die Fehler wurden schließlich als Summe aus statistischen und systematischen Fehlern angegeben.

3.7.1 Statistische Fehler

Aufgabe war es daher, aus den gemessenen Größen x_i einen wahrscheinlichsten Wert \bar{x} zu ermitteln und eine Aussage über dessen Genauigkeit zu treffen.

Der Mittelwert berechnete sich nach:

$$\bar{x} = \frac{n}{i=1} \sum x_i \quad (4)$$

Die empirische Standardabweichung der Einzelmessungen σ berechnet sich nach:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (5)$$

Als Fehler wurde in der Regel ein Wert von 2σ angegeben.



Bei einer kleinen Anzahl von Messungen wurde der student-Faktor „t“ mit berücksichtigt und die empirische Standardabweichung des Mittelwertes s_x berechnete sich nach:

$$s_x = t_{n,s} \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (6)$$

Dabei ist „t“ der tabellierte Student-Faktor, der von der Anzahl n und der gewünschten statistischen Sicherheit P abhängt. Der Faktor $t_{n,s}$ kann Tabelle 14 entnommen werden.

Tabelle 14: Faktoren $t_{n,s}$ für den 95 % Vertrauensbereich für n Messungen

| n | 2 | 3 | 6 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 95% | 12.70 | 4.30 | 2.57 | 2.26 | 2.09 | 2.05 | 2.02 | 2.01 |

Das Messergebnis wurde dann wie folgt angegeben:

$$x = \bar{x} \pm t_{n,s} \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (7)$$

Nach dem „Gauß’schen Fehlerfortpflanzungsgesetz“ berechnet sich der mittlere absolute Fehler einer Messgröße $f_{(x,y)}$ aus den mittleren Fehlern m_x und m_y der Mittelwerte von x und y nach folgender Formel [37]:

$$\Delta f = \pm \sqrt{(f_x \times m_x)^2 + (f_y \times m_y)^2} \quad (8)$$

f_x und f_y sind die partiellen Ableitungen von f nach x bzw. y .



Für die Funktion $f(x,y) = OC/TC$ ergibt sich:

$$\Delta f = \sqrt{\left[\left(\frac{\partial f}{\partial OC}\right)\Delta OC\right]^2 + \left[\left(\frac{\partial f}{\partial TC}\right)\Delta TC\right]^2} = \sqrt{\left(\frac{1}{TC}\Delta OC\right)^2 + \left(-\frac{OC}{TC^2}\Delta TC\right)^2} \quad (9)$$

3.7.2 Systematische Fehler

Systematische Fehler betrafen Fehler, die bei der Probenahme (Durchfluss, Sammelzeit, Dichtigkeit bzw. Zustand der Leitungen und der Verdünnungsstufen auftraten. Auch wurden „Fehler“ des Filtermaterials (Blindwerte, Lagerung) berücksichtigt, ebenso wie Fehler bei der thermographischen Analyse.

Die Thermogramme wurden mit einem speziellen Labview Programm durch Flächenintegration ausgewertet. Der erhaltene Wert wurde in $\mu\text{g C}$ umgerechnet (Kalibrationsfehler). Aus den Rohdaten wurden dann aus den jeweils drei Messungen die Mittelwerte nach Formel 4 für die einzelnen Kohlenstofffraktionen gebildet und die Standardabweichungen nach Formel 5 bestimmt. Die Streuung der Blindfilterwerte wurde als „statistischer“ Fehler (siehe Kapitel 3.1, Tabelle 5) zu den errechneten statistischen Fehlern dazuaddiert. Bei schwachen Beladungen der Sammelfilter fielen die Blindwerte daher stärker ins Gewicht als bei stärker belegten Filtern.

Bei der Kalibration und beim Test der Katalysatoreffizienz musste darauf geachtet werden, dass möglichst gleichmäßig eingespritzt wurde und keine Luft mit in die Spritze gezogen wurde. Die Spritze wurde daher vor jeder Injektion mit dem jeweiligen Gas gespült, ebenso wie die Leitungen. Daher konnte hier von vernachlässigbar kleinen Fehlern ausgegangen werden.

Bei der Berechnung des Probevolumens sollten Fehler berücksichtigt werden, die bei der Probenahme auftreten konnten, wie z.B. Querschnittsreduzierung der Ansaugdüse der Verdünnungsstufen durch Rußablagerungen. Entsprechende Messungen wurden jedoch verworfen. Ebenso konnten Ungenauigkeiten bei der Probenahme (Probenahmezeit - z.B.



Betätigung der Stoppuhr) auftreten. Diese Fehler wurden jedoch als sehr klein abgeschätzt und daher nicht berücksichtigt. Der Fehler durch den Massenflussregler, der den Durchfluss in SLM (statt in l/min) angibt wurde nicht berücksichtigt. Durch diesen Fehler wurden die Konzentrationen im Abgas systematisch um ca. 7 % zu groß bestimmt.

Die mittlere Belegungsfläche des Filters betrug $(38,4 \pm 0,7 \text{ mm})$. Daraus ergab sich ein mittleres Flächenverhältnis von $(12,2 \pm 0,3)$ für die Umrechnung der Masse auf den analysierten Stanzproben auf den GesamtfILTER. Zur Berechnung des Fehlers der Konzentration wurde diese Unsicherheit mit berücksichtigt.

Bei der Berechnung der Fehler der einzelnen Kohlenstoffanteile (OC I, OC II und EC in % von TC) wurde das Fehlerfortpflanzungsgesetz nach Formel (8,9) angewendet und die Fehler wurden jeweils in % angegeben.

Fehler, die bei der Gravimetrie berücksichtigt werden mussten, waren vor allem durch Messschwankungen der Waage gekennzeichnet. Aus 5 Messungen wurde jeweils der Mittelwert (Formel 4) gebildet und die Standardabweichung nach Formel 5 berechnet. Die mittlere Standardabweichung betrug 0,012 mg. Auch wurden systematische Fehler zu etwa 0,08 mg abgeschätzt, die durch Anhaften von Filtermaterial an dem Dichtungsring der Filterhalter die gravimetrische Messung der Filterproben beeinflussten. Bei längerer Lagerung der Filter kann durch Kondensation von Wasser auf der Filteroberfläche eine Zunahme der Gesamtmasse des Filters hervorgerufen werden. Davon war aber in der Regel nicht auszugehen, da die Filter bis zur Verwendung bzw. Analyse im Trockenschrank unter konstanten Bedingungen aufbewahrt wurden. Diese Fehler wurden daher als vernachlässigbar klein angenommen. Im Mittel ergab sich ein Gravimetriefehler von $0,065 \pm 0,012 \text{ mg}$.



4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Funkengeneratorruß, Diesel- und Biodieseluß, sowie Propanbrennerruß hinsichtlich ihrer „organischen“ (OC) und „elementaren“ (EC) Anteile untersucht. Bei der Interpretation der Thermogramme wurde beobachtet, dass die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf die Thermogrammform hat. So war z.B. bei allen hier untersuchten Rußsorten ein zweiter OC I Peak sichtbar, den man auf den Temperaturhöcker bei 45 s zurückführen konnte. Das nicht ganz gleichmäßig verlaufende Temperaturprofil, mit einem leichten Einbruch bei 345 s, erklärt das Vorkommen der Dublett-Struktur der EC Peaks. Im Wesentlichen war die Thermogrammform der OC Fraktion von den auf der Probe adsorbierten flüchtigen Komponenten geprägt und ließ keine nennenswerten Unterschiede erkennen. Dagegen wurde herausgefunden, dass die untersuchten Rußsorten zeit- bzw. temperaturversetzt verbrannt sind. Ursache dafür sind die unterschiedlichen Primärpartikelgrößen, die eingestellten Betriebsbedingungen (Motor, Brenner) und die Stärke der Filterbelegung. Palasruß war von den untersuchten Rußsorten am leichtesten oxidabel und verbrannte bei der niedrigsten Temperatur, was außer auf den geringeren Durchmesser der Primärpartikel auch auf höhere Reaktivität zurückzuführen sein könnte. Es wurde beobachtet, dass sich mit dem Auftreten der Doppel-Peak-Struktur bei 345 s eine leichte Verschiebung der Thermogramme zu höheren Zeiten ergab, was bei Dieseluß erst bei höheren Lastzuständen zu beobachten war. Dies würde bedeuten, dass mit steigender Leistung offenbar ein stark graphitisierter Ruß entsteht, der schwerer oxidiert werden kann. Es war auffällig, dass der EC Peak von Biodieseluß bei niedriger Leistung deutlich breiter war als der von Dieseluß. Auch der zweite Peak trat bei Biodieseluß schon bei niedriger Last auf. Das deutet auf eine Graphitisierung des Biodieselußes bereits bei geringeren Lastzuständen hin.



Beim CAST-Brenner war der EC-Doppelpeak sehr stark ausgeprägt. Mit abnehmendem C/O-Verhältnis und höherer Filterbelegung ergab sich auch hier eine leichte Verschiebung der Thermogramme zu höheren Zeiten, was bedeutet, dass die Oxidierbarkeit des CAST-Brenner-Rußes abnahm und sich damit ebenfalls immer weiter von der des Palasrußes entfernte.

Anhand des Funkengeneratorrußes konnte gezeigt werden, dass eine höhere Filterbelegung nicht zur erhöhten Pyrolyse des OC-Anteils führt. Alle Anteile stiegen mit zunehmender Beladung linear an. Es wurde überraschenderweise neben einem hohen EC-Anteil von $(88 \pm 9) \%$ auch ein großer OC-Anteil von $(12 \pm 8) \%$ gefunden. Es ist allerdings bemerkenswert, dass das OC II/OC I Verhältnis beim Palasruß signifikant größer ist als bei allen anderen Rußsorten.

Biodiesel besitzt mit $(16 \pm 15) \%$ den größten Anteil an leicht flüchtigem OC I. Dieser Anteil sinkt über Diesel-, Funkengenerator-, bis hin zum CAST-Ruß (bei $C/O = 0,29$) auf nahe Null ab. Die OC II-Anteile sind bei Funkengenerator-, Diesel und Biodieseluß annähernd gleich bei 9% . Die OC/EC Anteile des CAST-Brennerrußes konnten über die Variation des C/O-Verhältnisses stark variiert werden. Der Brennerruß erreicht bei der Einstellung $C/O = 0,29$ einen EC-Anteil von $(99 \pm 3) \%$. Bei dem eingestellten C/O-Verhältnis von 1,00 beträgt der EC-Anteil nur noch $(20 \pm 7)\%$. Deutlich wurde dies auch durch die Farbe der belegten Filter. Durch den abnehmenden EC-Gehalt wurden diese mit steigendem C/O-Verhältnis stets heller (brauner).

Bei der direkten Gegenüberstellung von Diesel- und Biodieseluß konnte gezeigt werden, dass sich bei Verwendung von Biodiesel der Rußausstoß um fast ein Drittel reduzieren lässt. Die EC-Emissionen waren besonders im höheren Leistungsbereich des Motors um ca. 50% reduziert. Die absoluten Emissionen an OC blieben hingegen bei beiden Kraftstoffen in etwa gleich. Der Rußausstoß des Dieselmotors im Betrieb mit Dieselmotorkraftstoff betrug bei 2500 U/min und 18 kW (typische Stadtbetriebsbedingungen) $(42 \pm 4) \text{ mg C/m}^3$. Beim Betrieb mit Biodiesel lag der Rußausstoß bei $(32 \pm 3) \text{ mg C/m}^3$. Deutlich niedriger lag der Rußausstoß der zwei parallel betriebenen Funkengeneratoren mit $(4,3 \pm 0,2) \text{ mg C/m}^3$ und deutlich über den Werten des Dieselmotors lag der Rußausstoß des Propanbrenners mit $(171 \pm 12) \text{ mg C/m}^3$ bei einem C/O-



Verhältnis von 0,29. Der TC-Ausstoß des Propanbrenners nahm jedoch außerhalb des C/O-Verhältnisses von 0,29 bis 0,37 deutlich ab.

Neben Rußausstoß und Zusammensetzung der vom Propanbrenner emittierten Rußpartikel wurden auch Anzahl- und Größenverteilungen der Partikel durch Variation des C/O-Verhältnisses untersucht. Das C/O-Verhältnis des Brenners konnte von 0,22 bis 1,00 variiert werden. Größenverteilungen konnten zwischen 20 und 340 nm reproduzierbar eingestellt werden. Dabei nimmt der mittlere Mobilitätsdurchmesser (CMD) mit zunehmendem C/O-Verhältnis ab. Durch Verdünnung des Brenngasstromes mit Argon konnte die Partikelgröße systematisch reduziert werden.

Die Breite der Verteilungen nahm ebenfalls mit steigendem C/O-Verhältnis von ca. 1,8 bis 1,2 ab. Während das Löschgas keinen signifikanten Einfluss hatte, konnte durch die Beimischung von Argon die Verteilungsbreite reduziert werden.

Die Anzahlkonzentrationen lagen zwischen 10^5 - 10^7 cm^{-3} . Die höchsten Werte wurden bei C/O-Verhältnissen um den Bereich von 0,4 bis 0,6 bestimmt. Bei niedrigeren und höheren C/O-Verhältnissen war die Anzahlkonzentration deutlich geringer.

5 Anhang

5.1 Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Abb. 1: Bildung von Rußpartikeln durch Kondensation niedermolekularer Kohlenwasserstoffe [8]. | 4 |
| Abb. 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Rußteilchens [7]. | 5 |
| Abb. 3: Aufbau der Primärpartikel [9]. | 5 |
| Abb. 4: Charakterisierung der auf Messfiltern gesammelten Partikel. | 7 |
| Abb. 5: Schematische Darstellung der Generatoreinheit des GfG 1000 (Palas). | 17 |
| Abb 6: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Erzeugung und zur Probenahme von Funkengeneratorruß (Längenangaben in mm). | 18 |
| Abb. 7: Schematische Darstellung des Motorenteststandes zur Probenahme von Diesel- und Biodieselruß. | 19 |
| Abb. 8: Schematische Darstellung der Brenneinheit. | 23 |
| Abb. 9: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Erzeugung und Probenahme von Verbrennungsruß. | 24 |
| Abb. 10: Schematische Darstellung der Apparatur zur thermischen Analyse von Rußproben (RA 10 m). | 28 |
| Abb. 11: Thermogramm zur Kalibration des Thermographen mit CO ₂ . | 33 |
| Abb. 12: Resultate der CO ₂ -Kalibration. | 35 |
| Abb. 13: Resultate zum Test der Katalysatoreffizienz mit Propan. | 36 |
| Abb. 14: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Kondensationskernzählers. | 38 |



| | |
|---|----|
| Abb. 15: Darstellung der Streuung der Werte aller analysierten unbeladenen Filter. | 41 |
| Abb. 16: Elektronenmikroskopische (REM) Aufnahme einer Palasrußprobe. | 43 |
| Abb. 17: Ausschnitte von Thermogrammen mit unterschiedlicher Palasrußbeladung. | 44 |
| Abb. 18: Abhängigkeit der Anteile der verschiedenen Kohlenstofffraktionen (OC, EC) a) vom Gasvolumen (Generatorsausstoß), sowie b) von der insgesamt auf dem ausgestanzten Filterteil (\varnothing 11 mm) gefundenen Kohlenstoffmenge. | 45 |
| Abb. 19: Kohlenstoffanteile (OC und EC) im Palasruß (11 mm Filterteil). | 46 |
| Abb. 20: Abhängigkeit der gravimetrisch bestimmten Palasmasse von dem gesammelten Aerosolvolumen (a) und Vergleich zwischen thermographisch und gravimetrisch bestimmten Rußmassen b). | 47 |
| Abb. 21: Elektronenmikroskopische (REM) Aufnahme einer Dieselrußprobe. | 49 |
| Abb. 22: Thermogrammausschnitte von Dieselrußproben (Drehzahl: 2500 U/min, konstantes Probevolumen). | 51 |
| Abb. 23: Abhängigkeit des vom Dieselmotor emittierten Gesamtkohlenstoffs (a) von der Motorleistung bzw. (b) vom Drehmoment. | 52 |
| Abb. 24: Abhängigkeit der Anteile der verschiedenen Kohlenstofffraktionen a) vom Abgasvolumen (2500 U/min; 18 kW) und b) von der Gesamtmasse (TC) (unter verschiedenen Betriebsbedingungen) auf dem Filterteil (\varnothing 11 mm). | 53 |
| Abb. 25: Abhängigkeit der einzelnen Kohlenstofffraktionen von TC (a) bzw. vom Drehmoment (b). Die jeweils unausgefüllten Symbole kennzeichnen die Filterwerte bei denen unter konstanten Betriebsbedingungen nur die Probenahmezeit variiert wurde. | 54 |
| Abb. 26: a) Abhängigkeit der gravimetrisch bestimmten Gesamtrußmasse vom beprobten Abgasvolumen (2500 U/min; 18 kW); b) Korrelation zwischen thermographisch bestimmtem Gesamtkohlenstoff und gravimetrisch bestimmter Rußmasse (alle Motorbetriebsbedingungen). | 55 |
| Abb. 27: Elektronenmikroskopische (REM) Aufnahme einer Biodieselrußprobe. | 57 |
| Abb. 28: Thermogrammausschnitte von Biodieselrußproben (Drehzahl 2500 U/min; verschiedene Lasten). | 58 |



| | |
|---|----|
| Abb. 29: Abhängigkeit des vom Dieselmotor emittierten Gesamtkohlenstoffs von der Motorleistung bzw. vom Drehmoment. | 59 |
| Abb. 30: Abhängigkeit der verschiedenen Kohlenstofffraktionen von der Gesamtmasse (TC) auf dem Filterteil (\varnothing 11 mm). Es wird nicht nach Lastzuständen unterschieden. | 60 |
| Abb. 31: Abhängigkeit der einzelnen Kohlenstofffraktionen von TC (a) bzw. vom Drehmoment (b). | 61 |
| Abb. 32: Vergleich zwischen Thermographie und Gravimetrie. | 62 |
| Abb. 33: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Probe des CAST-Brennerrußes(Experiment Nr. 3; C/O = 0,29). | 63 |
| Abb. 34: Ausschnitte von Thermogrammen von CAST- Brennerrußproben bei Variation der C/O -Verhältnisse. | 66 |
| Abb. 35: Thermogramme von drei Proben (\varnothing 11 mm) desselben Filters (Experiment Nr.3; C/O-Verhältnis = 0,29). | 67 |
| Abb. 36: Abhängigkeit der einzelnen Kohlenstofffraktionen von der Gesamtkohlenstoffmenge (TC) bei unterschiedlichen C/O-Verhältnissen. Die eingezeichneten Linien stellen die jeweiligen Mittelwerte dar. | 68 |
| Abb. 37: Darstellung von 3 Größenverteilungen bei C/O -Verhältnissen von 0,29, 0,5 und 0,8, angefitet mit einer Log-Normalverteilung. | 69 |
| Abb. 38: Exemplarische Darstellung von Größenverteilungen bei verschiedenen Verdünnungen des Brenngases bei einem C/O -Verhältnis von 0,29, angefitet mit einer Log-Normalverteilung. Die Mittelwerte sind aus Tabelle 12 zu entnehmen. | 70 |
| Abb. 39: Abhängigkeit der mittleren Partikelgröße a), der Größenverteilungsbreite b), der Anzahlkonzentration c), des TC Ausstoßes vom C/O-Verhältnis d) und der OC und EC-Anteile e) | 73 |
| Abb. 40: Abbildungen verschiedener Quarzfilterproben von Propanbrennerruß bei C/O – Verhältnissen von a) 0,29; b) 0,55 und c) 0,68. | 75 |
| Abb. 41: Thermogramme vier verschiedener Rußsorten im Vergleich. | 76 |
| Abb. 42: Einfluss größerer Schwankungen im Temperaturprofil auf die Thermogrammstrukturen von Dieselruß (2500 U/min;18 kW) im EC-Bereich. | 77 |



| | |
|---|----|
| Abb. 43: Darstellung der Zusammensetzung der verschiedenen Rußsorten im Vergleich. CAST 1-3 Werte beziehen sich auf C/O-Verhältnisse von 0,29; 0,44 und 1,0. | 79 |
| Abb. 44: Gesamtkohlenstoffgehalt im Abgas des Dieselmotors bei Betrieb mit RME- Biodiesel (Quadrate) sowie Dieselkraftstoff (Dreiecke). | 81 |
| Abb. 45: Abhängigkeit des Rußausstoßes des PKW-Turbodieselmotors von der Motor- leistung bei konstanter Drehzahl (2500 U/min). | 82 |

5.2 Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----|
| Tabelle 1: Auflistung der verwendeten Gase und deren Reinheit, sowie der ver- wendeten Massenflussregler mit ihren Standardeinstellungen (C/O = 0,29). | 25 |
| Tabelle 2: Ablauf des Temperaturprogramms. | 31 |
| Tabelle 3: Resultate der neuen Kalibration mit gasförmigem CO ₂ im Vergleich zur Ursprünglichen. | 34 |
| Tabelle 4: Resultate zum Test der Katalysatoreffizienz mit Propan. | 36 |
| Tabelle 5: Mittelwerte und Standardabweichung der Blindwertanalyse. | 42 |
| Tabelle 6: Rußausstoß der zwei Graphit-Funkenrußgeneratoren (GfG 1000, Fa. Palas) bei voller Leistung (Argon-Flussrate 10 SLM). | 48 |
| Tabelle 7: Übersicht der verwendeten Betriebsbedingungen des Dieselmotors im Betrieb mit Dieselkraftstoff. | 50 |
| Tabelle 8: Rußausstoß des Turbodieselmotors im Betrieb mit Dieselkraftstoff (in Bezug auf den Kubikmeter Abgas). | 56 |
| Tabelle 9: Übersicht der Betriebszustände des Dieselmotors unter Verwendung von Biodiesel als Kraftstoff. | 58 |



| | |
|---|----|
| Tabelle 10: Betriebsbedingungen bzw. Gasflüsse des CAST-Brenners. | 64 |
| Tabelle 11: Kohlenstofffraktionen des CAST-Brennerrußes bei verschiedenen C/O-Verhältnissen in % des Gesamtkohlenstoffgehalts (TC). | 68 |
| Tabelle 12: Zusammenstellung der Resultate der CAST-Brenner Untersuchungen bezogen auf den direkten Brennerausstoß. | 72 |
| Tabelle 13: Kohlenstofffraktionen der verschiedenen Rußquellen in % des Gesamtkohlenstoffgehaltes (TC). | 80 |
| Tabelle 14: Faktoren für den 95 % Vertrauensbereich für n Messungen. | 84 |



6 Literaturverzeichnis

- [1] Cooke, W.F., Liousse, C., Cachier, H., Feichter, J. (1999) Construction of a $1^\circ \times 1^\circ$ fossil fuel emission data set for carbonaceous aerosol and implementation and radiative impact in the ECHAM4 model. *J. Geophys. Res.* **104**, 22137-22162.
- [2] Kuhlbusch, T.A.J., Andreae, M.O., Cachier, H., Goldammer, J.G., Lacaux, J.-P., Shea, R., Crutzen, P.J. (1996) Black carbon formation by savannah fires: Measurements and implications for the global carbon cycle. *J. Geophys. Res.* **101**, 23651-23665.
- [3] Liousse, C., Penner, J.E., Chuang, C., Walton, J.J., Eddleman, H., Cachier, H. (1996) A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *J. Geophys. Res.* **101**, 19411-19432.
- [4] Cooke, W.F., Wilson, J.J.N. (1996) A global black carbon aerosol model. *J. Geophys. Res.* **101**, 19395-19409.
- [5] Jacobson, M. Z., (2001) Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature* **409**, 695-697.
- [6] Bünger, J., Krahl, J., Baum, K., Schröder, O., Müller, M., Westphal, G., Ruhnau, P., Schulz, T.G., Hallier, E. (2000) Cytotoxic and mutagenic effects, particle size and concentration analysis of diesel engine emissions using biodiesel and petrol as fuel. *Arch. Toxicol.* **74**, 490-498.
- [7] Jing, L., Forss, A.M., Bach, Ch., Graf, R., Eggenberger, U. (1996) Umfassende, wirkungsorientierte Charakterisierung von Partikeln aus Dieselabgasen. Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft 56139-145.
- [8] Degussa, Füllstoffe & Pigmente - „Was ist Ruß“?
- [9] Bockhorn, H., Soot formation in combustion. *Chemical Physics* 59, Springer-Verlag, Heidelberg (1994).



-
- [10] Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Atmospheric Chemistry and Physics, John Wiley & Sons, New York (1998).
- [11] Kubach, H., Mayer, K., Spicher, U. (2001) Untersuchungen zur Realisierung einer rußarmen Verbrennung bei Benzin-Direkteinspritzung. Arbeiten des Projektes Europäisches Forschungszentrum, Förderkennzeichen: PEF 398004.
- [12] NIST standard reference material 2975, 2000.
- [13] Holgate, S.T., Samet J.M., Maynard R.L., Koren, H.S., Air Pollution and Health, Academic Press, San Diego CA (1999).
- [14] VDI-Kommission Reinhaltung der Luft (Hrsg.) (1985) VDI-Verlag Emissionsminderung Automobilabgase-Dieselmotoren: Tagung Nürnberg, 15.-17. Oktober 1985, VDI-Ges. Fahrzeugtechnik Düsseldorf.
- [15] Monyem, A., Van Gerpen, J.H. (2001) The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass and Energy* **20**, 317-325.
- [16] Krahl, J., Baum, K., Hackbarth, U., Jeberien, H.E., Munack, A., Schütt, C., Schröder, O., Walter, N., Bünger, J., Müller, M.M., Weigel, A. (1999) Gaseous compounds, ozone precursors, particle number and particle size distributions, and mutagenic effects due to Biodiesel. *ASAE Paper* 996136, S. 1-18.
- [17] Petzold, A., Niessner, R. (1995) Method Comparison Study on Soot-Selective Techniques. *Mikrochim. Acta* **117**, 215-237.
- [18] Cachier, H., Bremond, M.-P., Buat-Ménard, P. (1989) Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method. *Tellus* **41 B**, 379-390.
- [19] Lavanchy, V.M.H., Gäggeler, H.W., Nyeki, S., Baltensperger, U. (1999) Elemental Carbon (EC) and black carbon (BC) measurements with a thermal method and an aethalometer at the high-alpine research station Jungfrauoch. *Atmos. Environ.* **33**, 2759-2769.
- [20] Saathoff, H., Naumann, K.-H., Schnaiter, M., Schöck, W., Möhler, O., Schurath, U., Weingartner, E., Gysel, M., Baltensperger, U. (2003) Coating of Soot and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Particles by Ozonolysis Products of α -Pinene, submitted to *Journal of Aerosol Science*.
- [21] Baron, P.A., Willeke, K., Aerosol Measurement, John Wiley & Sons, New York (2001).



-
- [22] Saathoff, H., Möhler, O., Schurath, U., Kamm, S., Dippel, B., Mihelcic, D., (2003) The AIDA Soot Aerosol Characterisation Campaign 1999, submitted to *Journal of Aerosol Science*.
- [23] Bedienungsanleitung Graphitaerosolgenerator GfG-1000 (Palas GmbH).
- [24] Kuznetsov, B.V., Rakhmanova, T.A., Popovitcheva, O.B., Shonia N.K. (2003) Water adsorption and energetic properties of spark discharge soot: specific features of hydrophilicity submitted to *Journal of Aerosol Science*.
- [25] Graf, U., Standt, U.D., (1996) Einfluss von Oxidationskatalysatoren auf die Partikelemission und Zusammensetzung. *Motortechnische Zeitschrift (MTZ)* **57**, 162-168.
- [26] Jing, L., Neuer Rußgenerator für Verbrennungsrußteilchen zur Kalibrierung von Partikelmessgeräten, OFMET Info Vol. 7, No. 2, 2000.
- [27] Jing, L., Standard combustion aerosol generator for calibration purposes, Proceedings to 3. International Workshop on Particle Measurement, 9.-10. Aug. 1999.
- [28] Jing-CAST-Burner Operation Handbook (Jing-CAST Technology).
- [29] Israel, G.W., Erdmann A., Frenzel, W., Shen, J., Ulrich, E., Analyse der Herkunft und Zusammensetzung der Schwebstaubimmission, Fortschr.-Ber. VDI Reihe 15 Nr. 92, VDI-Verlag, Düsseldorf (1992).
- [30] Israel, G.W., Ulrich, E., Diesel soot measurement under traffic conditions; European Aerosol Conference 1992.
- [31] Ulrich, E., Beckmann, C., Israel, G., (1990) The characterization of carbon species in particulate matter by successive thermal desorption; *Journal of Aerosol Science*, **21**, Suppl. 1, S609-S612.
- [32] VDI 2465 Blatt 2 (1997) Messen von Ruß (Immission) - Thermographische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffes nach Thermodesorption des organischen Kohlenstoffes, VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4, Beuth Verlag, Berlin
- [33] Ulrich, E. (1994), Entwicklung eines thermographischen Verfahrens zur Analyse von Dieselpartikelemissionen, Dissertation am Fachbereich 6, Technische Universität Berlin.
- [34] Hinds, W.C., Aerosol Technology – Properties, Behaviour, and Measurement of Airborne Particles, John Wiley & Sons, New York (1999).
-



-
- [35]Wentzel, M., Gorzawski, H., Naumann, K.-H., Saathoff, H., Weinbruch, S., (2003)
Transmission Electron Microscopical and Aerosol Dynamical Characterization of Soot
Aerosols, submitted to *Journal of Aerosol Science*.
- [36]Kamm, S., Kinetische Untersuchung der Oxidation von luftgetragenen Rußpartikeln mittels
ESR- und FTIR-Spektroskopie, Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2000.
- [37] Papula, L., Mathematik für Chemiker, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1991).



Danksagung

Nun ist der Moment gekommen all das auszudrücken, was sich nur schwer in Worte fassen lässt. Einerseits ist dies ein Moment der Freude, weil ich weiß, dass mit diesen letzten Sätzen, all die „Qual“ und nervliche Anspannung der letzten Wochen überstanden sein wird. Andererseits bringt dieser Moment wieder all die schönen Erinnerungen hervor, die das letzte halbe Jahr zu einer unvergesslichen Zeit für mich haben werden lassen und stimmt mich daher beim Gedanken an Abschied ebenso traurig.

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mich während meiner Diplomarbeit begleitet und mir zur Seite gestanden haben, in welcher Form auch immer und damit einen entscheidenden Beitrag zum Gelingen dieses Werkes geleistet haben.

Im Besonderen gilt mein Dank:

Herrn Prof. Dr. Schurath für die Ermöglichung meiner Diplomarbeit am Institut IMK -AAF, die interessante Themenstellung, sowie für die wertvolle Forschungserfahrung, die ich dadurch erzielen durfte, die aufschlussreichen Diskussionen und die Korrektur meiner Arbeit.

Meinem Betreuer Harald Saathoff, der mich über die Dauer von 6 Monaten immer tatkräftig unterstützt und mir zur Seite gestanden hat und, durch seine Betreuung, Geduld und Hilfe vor allem bei der Suche nach dem „roten Faden“, entscheidend zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit beigetragen hat.

Prof. Dr. Bronder für die umfassende Betreuung meiner Arbeit, sowie Herrn Prof. Dr. Bottlinger für die bereitwillige Übernahme des Korreferats, seitens unserer Hochschule.



Ein ganz besonders herzliches Dankeschön widme ich:

Betty Kranz für die Einweisung in den Thermographen, ihr stets offenes Ohr und Herz und dafür, dass sie immer für ihre „Kleine“ da war, für all die weniger wissenschaftlichen Gespräche, die mir die Zeit am Arbeitsplatz verschönert haben und die frauliche Unterstützung in der fast ausschließlich Männer geprägten Abteilung.

Rainer Buschbacher, Olaf Stetzer und Robert Wagner für Anregungen, Tips, tatkräftige, fachliche Hilfe, Unterstützung, stete Hilfsbereitschaft bei sämtlichen Problemfällen, für die unzähligen z.T. nicht immer gefruchteten Motivations- und Aufmunterungsversuche, das Korrekturlesen meiner Arbeit, sowie für die zahllosen „After-work-Meetings“ und Ü-eier.

Im Weiteren danke ich:

Herrn Koyro für das Lösen aller computer- und druckertechnischer Probleme, das Einscannen meiner Bilder und natürlich den Flachbildschirm, Claudia Linke für die Einweisung ins SMPS, K.H. Naumann für die COSIMA-Modellrechnung und Georg Scheurig für den Aufbau des CAST-Brenners, die REM Aufnahmen und die Wartung meines Drahtesels.

Rita Roselieb für ihre liebenswürdige Art und allen übrigen Mitarbeitern und „Dagewesenen“, im Einzelnen:

Simone Büttner, ehemals Schäfers, Helmut Bunz, Thomas Chudy, Khaled Megahed, Wolfgang Lindner, Ottmar Möhler, Arpad Mohacsi, Martin Schnaiter, Werner Schöck und Steffen Vogt für die nette, offene und freund(schaft)liche Atmosphäre, die mir während dieser ganzen Zeit von jedem entgegengebracht wurde.

Last but not least gilt mein besonderer Dank:

Armen Papanian und Eva Kolling, die mich auch in der Ferne nicht im Stich gelassen haben, und meiner Mutter, die mich bei all meinen Entscheidungen unterstützt hat, für mich da war und mir ermöglicht hat das zu schaffen, was ich bisher erreicht habe.



Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Karlsruhe, den 05.12.2002

Nicole Blatt



RUß IST,
GENAU WIE HOLZKOHLEPULVER,
MIT WASSER ANGEMISCHT UND AUF DIE HAUT AUFGETRAGEN,
EIN WIRKSAMES MÜCKENABWEHRMITTEL.
DARÜBER HINAUS IST ER SEHR GEEIGNET ZUM TARNEN DES GESICHTS
UND ZUM ERSCHRECKEN BÖSER MENSCHEN

(RÜDIGER NEHBERG – „DIE BESTEN SURVIVAL-TIPPS“)
