

Untersuchungen zur Ablagerung von
Rußpartikeln aus dem Abgas von
Dieselmotoren

vom

Fachbereich Chemie

der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem., Dipl.-Phys.

Olaf Bechmann

geboren am 06.07.1970

in Bremen

2000

Referent : Dr. rer. nat. Hesse
Korreferent : Dr. rer. nat. Rotzoll
Tag der Promotion : 05.05.2000

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, die Veränderung der Partikel in Bezug auf die Größenverteilung und Zusammensetzung an verschiedenen Stellen der Abgasanlage sowie verschiedene, technische Eingriffe auf rußstoß- und ablagerungsminderndes Potential hin zu untersuchen. Dazu werden dem Abgas an drei bzw. vier ausgewählten Stellen im Abgasstrang Partikelproben entnommen und analysiert. Ebenfalls werden Rußproben von der Wandung gesammelt und untersucht. Von den Partikeln werden die Gesamtmasse, die Größenverteilung und die chemische Zusammensetzung bestimmt. Zum einen werden die Versuche mit der gängigen Serienabgasanlage durchgeführt. Um den Einfluß der Schalldämpfer isolieren zu können, werden diese durch ein Glattrohr, das dem Strömungsverlauf geometrisch nachgeformt ist, ersetzt. Außerdem kann der Katalysator durch ein Leergehäuse ohne Monolith ersetzt werden. Zusätzlich werden verschiedene Rohrmaterialien (Glas, Gummi, Teflon) und Kraftstoffe sowie konstruktive Maßnahmen getestet. Für die Untersuchungen an temperaturempfindlichen Materialien wird ein Motorprogramm mit verminderter Abgastemperatur verwendet (Nullastlauf).

Die Beheizung des Rohres auf 350°C bringt keine signifikante Verbesserung in der Ablagerungstendenz.

Außerdem konnte gezeigt werden, daß die Einspritzdüsen durch die Versottung während des Schwachlastbetriebes offensichtlich in ihrer Funktion beeinträchtigt werden. Durch Freibrennen bei hohen Brennraumtemperaturen lassen sich die Versottungen abbauen.

Im Nullastlauf kann der Teflonbeschichtung und dem Gummischlauch eine ablagerungsmindernde Wirkung eingeräumt werden. Bei Schwachlast läßt sich dies bei der Teflonbeschichtung nicht bestätigen. Der Gummischlauch ist bereits bei diesen Temperaturen unbrauchbar. Bei Vollast sind beide Materialien untauglich. Auch Glas bringt keine Verbesserung für die Ablagerung.

Der Kraftstoffeinfluß ist ungewiß, da die Messungen teilweise nicht plausibel sind. Man kann jedoch sagen, daß durch den Kraftstoff die Anzahlkonzentrationen

tration und Zusammensetzung beeinflußt werden kann, die wiederum die Ablagerungstendenz beeinflussen.

Offenbar hängt die Deposition der Partikel von der Grenzschichtdicke der Strömung ab. Je kleiner die Grenzschicht, desto geringer ist der Abscheidegrad. Durch den Rohrdurchmesser läßt sich die Ablagerung der Partikel nur insofern beeinflussen, daß durch möglichst kleine Durchmesser die Abscheideoberfläche und die Grenzschicht möglichst klein gehalten werden. Dies geht allerdings auf Kosten des Gegendruckes und damit der Motorleistung. Die abgelagerte Partikelmasse ist der Partikelmasse im Gasstrom proportional. Der Sulfatgehalt der Partikel hat keinen und der Schmierölgehalt der Partikel wenig Einfluß auf die Ablagerung. Der Kraftstoffgehalt der Partikel hingegen beeinflußt die Ablagerung direkt proportional.

Stichworte

Dieseluß - Partikelablagerung - Abgasanlage

Abstract

The aim of this thesis is to determine the change of particles emitted by a diesel engine at different positions in the exhaust pipe and also to examine technical potential for decreasing soot deposition and soot-blow. To do so particle samples are collected at three or four representative positions out of the exhaust pipe and also from the pipe wall. The particle properties examined are total mass, size distribution and chemical composition. The experiments were performed with an exhaust system used in serial production and a simple pipe to isolate the effect of exhaust system components like e. g. the muffler. To determine the influence of the catalyst, it is sometimes replaced by an empty housing. Different wall materials like glass, rubber, teflon, etc. are tested at lower temperatures to maintain material stability. At last different fuels and some constructive variations are tested.

As a result the heating of the pipe at 350°C produces no significant improvement in decreasing particle deposition.

Moreover it is shown that the clogging of the injection nozzles while running at low engine load might disturb their function so more soot is emitted. The normal particle emission can be reached by running the engine at full load burning the clogging deposit.

If the engine runs idle the teflon coating and rubber hose have a deposition decreasing effect. This can not be confirmed at low engine load. At full load these materials are not suitable. Glass does also have no deposition decreasing effect.

The influence of the fuel is uncertain because the results are not plausible. But the particle number emitted by the engine can be reduced. This indirectly decreases the particle deposition.

The particle deposition is a function of the thickness of the laminar layer. The smaller the layer the less particles are deposited. Decreasing the pipe cross section at constant volume flow the particle deposition is also decreased because of decreasing both the laminar layer and the total deposition area. But besides the backpressure increases and the engine efficiency is dropped.

The deposited particle mass is proportional to the particle mass in the gas flow. The sulfur content of the particles has no, the oil content has few the fuel content has strong influence on the deposition tendency.

Keywords

diesel soot - particle deposition - exhaust system

Selbständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich an Eides Statt, die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln erstellt zu haben.

Hannover, den 13.01.2000

Olaf Bechmann

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1996 bis Januar 2000 am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover unter Anleitung von Prof. Dr. rer. nat. D. Hesse angefertigt. An dieser Stelle möchte ich Ihm für das interessante Thema und die Betreuung der Arbeit danken.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Rotzoll danke ich für die Übernahme des Korreferates und Herrn Prof. Dr. Schügerl sei für das kurzfristige Übernehmen des Promotionsprüfungsvorsitzes gedankt.

Der Volkswagen AG, Wolfsburg, danke ich für die Bereitstellung des Prüfstandes, der Rechnerkapazität und der Arbeitsmittel sowie der Möglichkeit, im Rahmen eines Doktorandenvertrages, die notwendigen Arbeiten durchzuführen.

Herrn Werner Engeler, Volkswagen AG, Wolfsburg, danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Unterstützung während meiner Promotion.

Ferner danke ich Herrn Dr. rer. nat. Thorsten Düsterdiek, Herrn Dipl.-Ing. Gerhard Kahmann, Herrn Dipl.-Ing. Günter Hohlstein, Herrn Dipl.-Ing. Pascal Doré, Frau Dr. rer. nat. Martina Kösters und Herrn Dipl.-Chem. Thomas Garbe für die ständige Unterstützung, Hilfsbereitschaft und die wertvollen Anregungen und Diskussionen. Weiterhin danke ich den Mitarbeitern der Hallen FR 11, K 4 und ET 08 sowie den Mitarbeitern der Zentralstelle für Meßtechnik der Volkswagen AG, Wolfsburg, für vielfältige Sonderanfertigungen und zügige Bearbeitung.

Zum Schluß möchte ich noch Herrn Dipl.-Chem. Hans-Frederik Placke für die konstruktive Kritik danken.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Abstract	3
Selbständigkeitserklärung	5
Danksagung	7
Inhaltsverzeichnis	13
Abkürzungsverzeichnis	15
1 Einleitung	17
I Grundlagen	23
2 Ein kurzer Streifzug durch die Motortechnik	25
2.1 Der Hubkolbenmotor mit innerer Verbrennung	25
2.1.1 Der Viertaktmotor	26
2.1.2 Der Zweitaktmotor	27
2.1.3 Der Dieselmotor	28
2.1.4 Der Ottomotor	29
2.2 Die motorische Verbrennung	29
2.3 Die motorische Abgasbehandlung	31
2.3.1 Möglichkeiten der Brennraumgestaltung	31
2.3.2 Die Gemischbildung	31
2.3.3 Der Brennverlauf	32
2.3.4 Die Schubabschaltung	32
2.3.5 Das EGR-System	33
2.3.6 Der Turbolader	33
2.4 Die nachmotorische Abgasbehandlung	34

2.4.1	Der Katalysator	34
2.4.2	Der Schalldämpfer	35
2.5	Einflußgrößen des Dieselmotors	37
3	Grundlagen der Partikelmechanik und -dynamik	39
3.1	Die Bildung von Verbrennungsaerosolen	39
3.1.1	Die Acetylenhypothese	40
3.1.2	Die diffusionskontrollierte Rußbildung	42
3.1.3	Die Eigenschaften der Primärpartikel	47
3.2	Die Evolution von Partikeln	51
3.2.1	Die Partikelbildung durch Nukleation	51
3.2.2	Das Partikelwachstum durch Koagulation	56
3.3	Die Partikelwechselwirkung mit der Gasphase	59
3.3.1	Die Aufnahme von Gaskomponenten durch Adsorption	59
3.3.2	Die Aufnahme von Gaskomponenten durch heterogene Kondensation	62
3.3.3	Die Abgabe von Gaskomponenten durch Desorption . .	64
3.4	Die fraktalen Eigenschaften von Partikeln	64
3.4.1	Die Dimension von allgemeinen Objekten	65
3.4.2	Die statistischen Fraktale	67
3.4.3	Die fraktalen Eigenschaften von Rußpartikeln	69
3.5	Was sind Partikel ?	70
3.5.1	Der Radius von Partikeln	71
3.5.2	Die Korrekturen der Reibungskraft	72
3.5.3	Die Größenverteilung	76
3.6	Die physikalischen Partikeleigenschaften	81
3.6.1	Die Streuung von Licht	81
3.6.2	Die Sedimentation	84
3.6.3	Die Diffusion	86
3.7	Die Zusammensetzung der Partikel	88
3.8	Die Toxikologie und Wirkung der Partikel	90
3.8.1	Die Wirkzonen	90
3.8.2	Die Toxikologie der Partikelbestandteile	91
3.8.3	Die Partikelwirkungen auf die Umwelt	94
3.8.4	Die Evolution von Rußpartikeln in der Atmosphäre . .	95
3.9	Die legislativen Maßnahmen gegen die Emission von Rußpar- tikeln durch Personenkraftwagen	96

II Meßtechnik und Versuchsaufbau 99

4 Die Partikelmeßtechnik und Probenaufbereitung 101

- 4.1 Die Funktionsweise der Verdünnungsstufe 101
- 4.2 Die Bestimmung der Gesamtpartikelmasse 102
- 4.3 Die Messung der Partikelgrößenverteilung 104
 - 4.3.1 Das Meßprinzip des Impaktors 104
 - 4.3.2 Der BERNER Niederdruckimpaktor 105
 - 4.3.3 Der elektrische Niederdruckimpaktor (ELPI) 106
 - 4.3.4 Das Mobilitätspartikelgrößenmeßgerät (SMPS) 108
- 4.4 Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung 111
 - 4.4.1 Die Bestimmung des Sulfatgehaltes 111
 - 4.4.2 Die Bestimmung des Anteils an flüchtigen Substanzen (VL) 112
 - 4.4.3 Die Bestimmung des organisch-löslichen Anteils 113
- 4.5 Die Messung der Motorparameter und Abgastemperaturen 113

5 Der Versuchsaufbau 115

- 5.1 Der 1,9l TDI Versuchsmotor 115
- 5.2 Der Fahrzyklus 116
- 5.3 Die Probenentnahme 117
 - 5.3.1 Die Entnahmestellen 117
 - 5.3.2 Der Versuchsaufbau für die Entnahme der Filterplättchen 118

III Experimentelle Ergebnisse 121

6 Zusammenfassung der Vorversuche 123

- 6.1 Das Versuchsprogramm 123
- 6.2 Die Schwankungen der Ausgangsemissionen 123
 - 6.2.1 Die Streuungen der Partikelkonzentration 124
 - 6.2.2 Die Schwankung der Abgastemperatur 125
- 6.3 Verweilzeiten des Abgases in der Abgasanlage 127
- 6.4 Einfluß der Abgasrückführung (EGR) 128
- 6.5 Der Einfluß des Katalysators auf den verdampfbaren Anteil 128
- 6.6 Der Mittelschalldämpfer (MSD) 129
 - 6.6.1 Der Einfluß des MSD auf die Größenverteilung der Partikel 129
- 6.7 Der Nachschalldämpfer (NSD) 131
 - 6.7.1 Der Einfluß des NSD auf die Partikelkonzentration 132

6.8	Die Veränderung der Emissionen über den gesamten Abgasstrang	132
6.8.1	Temperaturverlauf entlang der Abgasanlage	132
6.8.2	Die Änderung der Partikelkonzentration	134
6.8.3	Die Änderung der Partikelgröße	134
6.8.4	Der Sulfatgehalt der Partikel	136
6.8.5	Der verdampfbare Anteil	137
6.9	Zusammenfassung der vorausgegangenen Motorprüfstandsversuche	139
7	Experimentelle Ergebnisse	141
7.1	Das Versuchsprogramm	141
7.2	Die Versottung der Einspritzdüsen	144
7.3	Der Vergleich des EU2- und D3-Motors	145
7.4	Der Einfluß der Wandungstemperatur auf die Partikelablagerung und -zusammensetzung	146
7.5	Die Partikelemission und -zusammensetzung des Motors AHH000508 im 32h-Lauf und im Nullastlauf	151
7.6	Der Einfluß unterschiedlicher Rohrmaterialien auf die Partikelzusammensetzung und -ablagerung	154
7.7	Der Einfluß verschiedener Kraftstoffe auf die Partikelzusammensetzung und -ablagerung	161
7.8	Der Einfluß des Rohrdurchmessers auf die Partikelablagerung .	168
7.9	Der Vergleich der Zusammensetzung der Partikel im Gasstrom mit der Zusammensetzung der Partikel an der Wandung	171
8	Strömungssimulationen	177
8.1	Grundlagen	177
8.2	Die Berechnung des Temperaturverlaufes im beheizten Rohr .	179
IV	Diskussion der Ergebnisse	185
9	Diskussion der Ergebnisse	187
9.1	Die Versottung der Motorfunktionselemente	187
9.2	Der Vergleich der Partikelemissionen der Motoren 1Z505020 und AHH000508	188
9.3	Der Einfluß der Wandungstemperatur auf die Partikeldeposition	189
9.4	Der Vergleich der Partikelemissionen im Nullast- und 32h-Lauf	190
9.5	Der Einfluß des Wandungsmaterials auf die Partikelablagerung	191
9.6	Der Kraftstoffeinfluß auf die Partikelablagerung	192

9.7	Die Auswirkung der Variation des Rohrdurchmessers auf die Partikelablagerung	195
9.8	Der Einfluß der Partikelzusammensetzung auf die Ablagerung	196
9.9	Mögliche konstruktive Maßnahmen zur Verminderung der Partikelablagerung	198
10	Zusammenfassung	199
	Literaturverzeichnis	205

Abkürzungsverzeichnis

AGA	<u>A</u> bgas <u>a</u> n <u>l</u> ag <u>e</u>
AH	<u>A</u> romatic <u>H</u> ydrocarbon
ARNT	<u>A</u> H-receptor <u>n</u> ucl <u>i</u> c <u>t</u> ranslocator
ATL	<u>A</u> bgas <u>t</u> urbo <u>l</u> ad <u>e</u> r
BET	<u>B</u> RUNAUER, <u>E</u> MMETT, <u>T</u> ELLER
CFPP	<u>c</u> old <u>f</u> ilter <u>p</u> lugging <u>p</u> oint
CNC	<u>c</u> ondensation <u>n</u> ucleus <u>c</u> ounter
CR	<u>c</u> ommon <u>r</u> ail
CVS	<u>c</u> onstant <u>v</u> olume <u>s</u> ampling
DCM	<u>D</u> ichlorm <u>e</u> than
DMA	<u>d</u> ifferential <u>m</u> obility <u>a</u> nalyser
EGR	<u>e</u> xhaust <u>g</u> as <u>r</u> ecirculation
ELPI	<u>e</u> lectric <u>l</u> ow <u>p</u> ressure <u>i</u> mpactor
EPA	<u>e</u> nvironmental <u>p</u> rotection <u>a</u> gency
FHH	<u>F</u> RENKEL, <u>H</u> ALSEY, <u>H</u> ILL
Gew.%	<u>G</u> ewichtsprozent
IR	<u>i</u> nfrar <u>o</u> t
LIF	<u>L</u> aser <u>i</u> nduzierte <u>F</u> luoreszenz
LOD	<u>l</u> imit <u>o</u> f <u>d</u> etection

MVEG	<u>m</u> otor <u>v</u> ehicle <u>e</u> mission <u>g</u> roup
MIRA	<u>m</u> otor <u>i</u> ndustry <u>r</u> esearch <u>a</u> ssociation
MSD	<u>M</u> ittels <u>c</u> hall <u>d</u> ämpfer
NMVOC	<u>n</u> on <u>m</u> ethane <u>v</u> olatile <u>o</u> rganic <u>c</u> ompound
NOx	Stickoxide undefinierter Stöchiometrie
NSD	<u>N</u> ach <u>s</u> hall <u>d</u> ämpfer
OT	<u>o</u> berer <u>T</u> otpunkt
PAK	<u>p</u> olyzyklische <u>a</u> romatische <u>K</u> ohlenwasserstoffe
PAN	<u>P</u> eroxiacetyl <u>n</u> itrat
PDE	<u>P</u> umpe- <u>D</u> üse- <u>E</u> lement
PKW	<u>P</u> ersonen <u>k</u> raft <u>w</u> agen
PTFE	<u>P</u> oly <u>t</u> etra <u>f</u> luore <u>t</u> hylene
REM	<u>R</u> aster <u>E</u> lektronen <u>m</u> ikroskop
SMPS	<u>s</u> canning <u>m</u> obility <u>p</u> article <u>s</u> izer
SOF	<u>s</u> oluable <u>o</u> rganic <u>f</u> raction
TDI	<u>T</u> urbodiesel <u>I</u> njektor
UT	<u>u</u> nterer <u>T</u> otpunkt
UV	<u>u</u> ltraviolett
VL	<u>v</u> olatile particulate

Kapitel 1

Einleitung

Die Probleme der Luftverschmutzung durch Abgase aus Verbrennungsvorgängen ist schon seit alters her bekannt:

„Sobald ich die schwere Luft von Rom verlassen hatte und den Gestank der qualmenden Kamine, die bei Betrieb alle möglichen Dämpfe und Ruß ausstießen, verspürte ich einen Wandel meines Befindens“

Plinius der Ältere, 61 n.Chr.[1]

Aufgrund des steigenden Umweltbewußtseins der Bevölkerung gerade in unserer Zeit ist die Verminderung von Schadstoffemissionen zu einem Hauptanliegen der Industrie geworden. Konkurrenzdruck und immer härtere Grenzwerte zwingen zu stetiger Reduzierung des Schadstoffausstoßes. Die Hauptproduzenten dieser Abgase sind vor allen der private Haushalt, die Industrie, Kraftwerke und der Kraftfahrzeugverkehr.

	1990 [kt]	1992 [kt]
CO ₂	168000	190000
CO	6739	5086
NO _x	1900	1953
NMVOC	1300	1204
SO ₂	80	96
Staub	69	66

Tabelle 1.1: Jahresemission des Kraftfahrverkehrs in Kilotonnen [2]

Bei der motorischen Verbrennung im Kraftfahrzeug werden an Schadstoffen hauptsächlich Kohlendioxid (CO₂), Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide unterschiedlicher Stöchiometrie (NO_x), Schwefeldioxid (SO₂) und Partikel abgegeben.

Unter diesen Verbindungen sind Atemgifte, Säurebildner und Kanzerogene sowie Stoffe, die den Treibhauseffekt beeinflussen oder die Ozonschicht angreifen. Viele dieser Verbindungen sind Nebenprodukte, die in verhältnismäßig geringen Konzentrationen entstehen. Doch aufgrund der Vielzahl der Produzenten muß die Emission dieser Substanzen limitiert werden. Bei den Bedingungen im Kraftfahrzeug, in denen in Bruchteilen von Sekunden Luft komprimiert und mit dem Kraftstoff zur Reaktion gebracht wird, kann die Verbrennung nicht vollständig ablaufen. Mit motortechnischen Maßnahmen und durch Abgasnachbehandlungstechnologie ist es heute

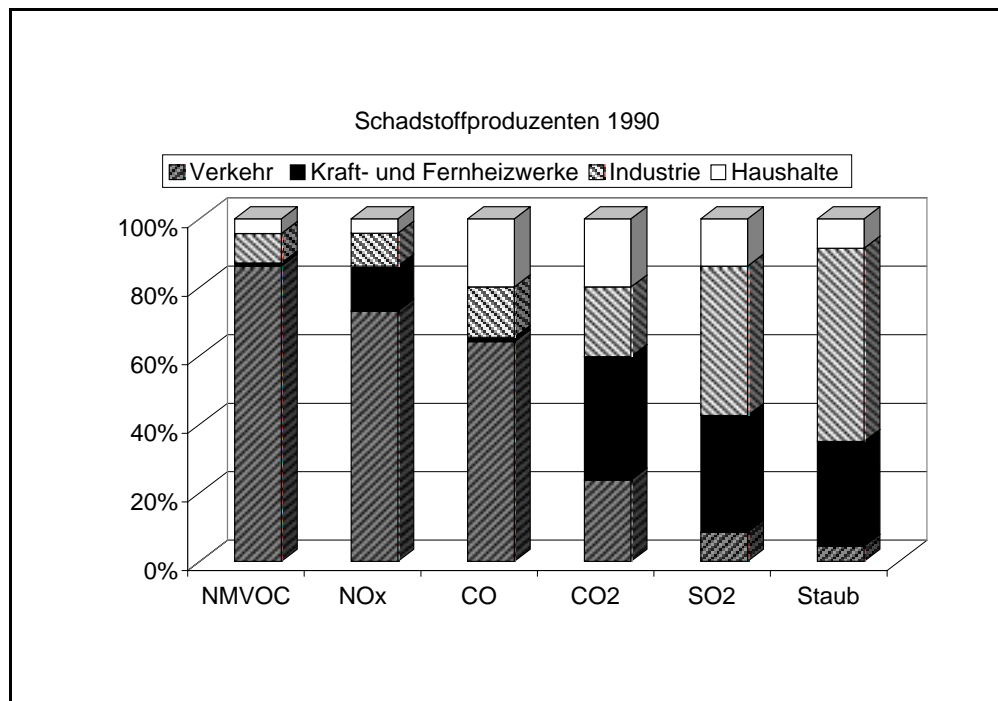


Abb. 1.1: Anteile der Schadstoffemission 1990 [2]

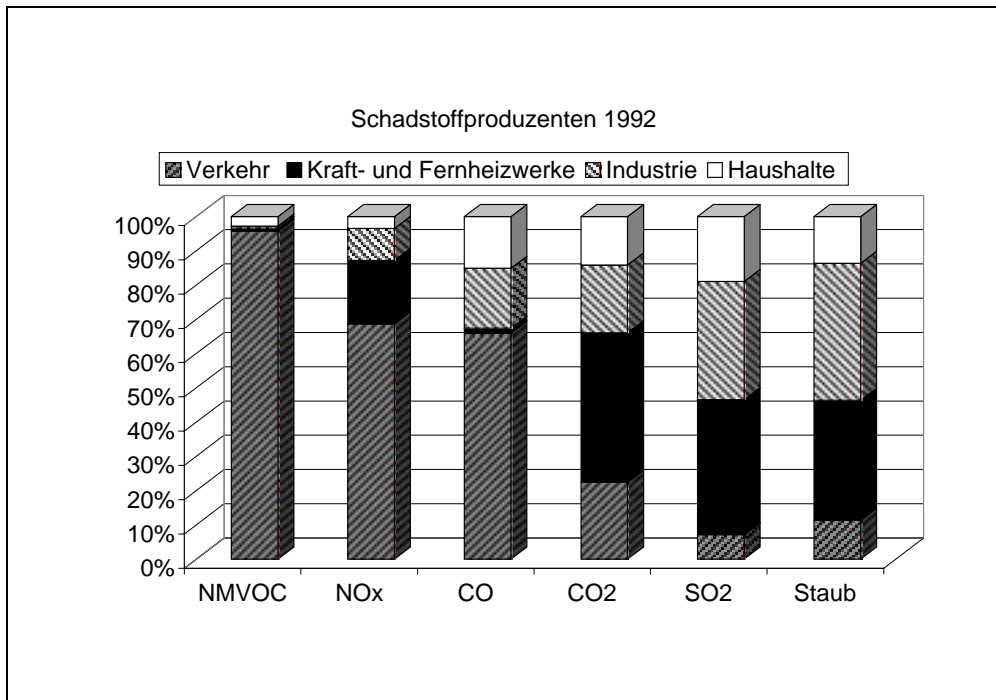


Abb. 1.2: Anteile der Schadstoffemission 1992 [2]

möglich, den Schadstoffausstoß soweit zu senken, daß die harten Grenzwerte nach EU 3 erfüllt werden können.

Neben den Gasen werden auch Aerosole, die hauptsächlich Rußpartikel enthalten, ausgestoßen. Hauptproduzent von Feststoffaerosolen im Verkehrsbe-
reich ist der Dieselmotor.

Die Rußteilchen können dabei als Träger für andere Schadstoffe dienen und besitzen selber ein schädigendes Potential [3].

Die Partikelemissionen unterliegen wegen der toxischen und karzinogenen Wirkung einer strengen Reglementierung durch den Gesetzgeber. Trotzdem werden Dieselfahrzeuge besonders im Schwerlast- und Langzeiteinsatz verwendet, da der Wirkungsgrad des Dieselmotors gegenüber dem Ottomotor höher ist. Da Diesel gegenüber Ottokraftstoff steuerlich subventioniert wird, sind dieselbetriebene Fahrzeuge für Vielfahrer im Unterhalt günstiger.

Doch nicht nur die toxikologischen Aspekte spielen bei der Beurteilung des Dieselmotors eine Rolle. Es kann bei einem dieselbetriebenen Fahrzeug zum sogenannten Rußstoß kommen; Insbesondere während Schwachlastfahrten lagert sich Ruß in der Abgasanlage ab, der durch starkes Beschleunigen zum

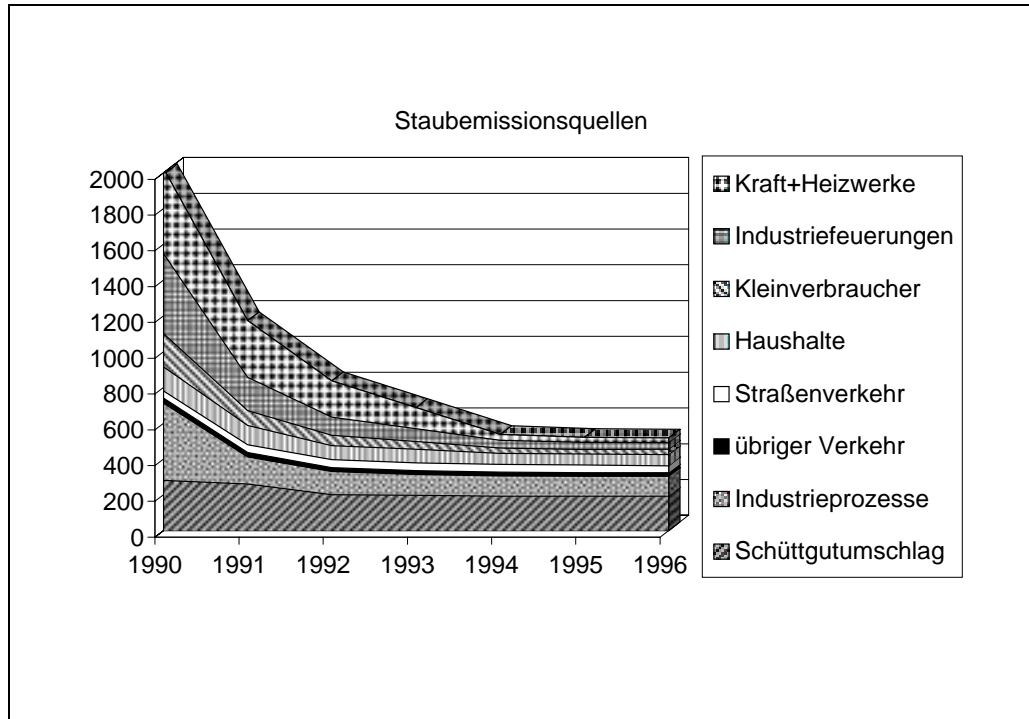


Abb. 1.3: Entwicklung der Staubemissionen, Angaben in kt [2]

Ärgernis der übrigen Verkehrsteilnehmer ausgeworfen wird [5]. Daher werden viele Anstrengungen unternommen, um die Rußemission zu verringern. Neben den motorseitigen Maßnahmen, die in erster Linie die Partikelemission des Triebwerks vermindert, gibt es Nachbehandlungsmaßnahmen, die im PKW-Bereich z.Zt. noch nicht serienreif sind. So kann das Abgas durch Partikelfilter, z.B. Keramikfilter, Metallfilter oder Wickelkerzenfilter, gereinigt werden. Die sichere Regeneration des Filters, ohne daß dieser zerstört wird, ist hingegen noch nicht zufriedenstellend sichergestellt.

Andere Möglichkeiten, die Partikel aus dem Abgas abzuscheiden basieren auf elektrischen oder sedimentativen Verfahren [6]. Die zur Zeit diskutierten Möglichkeiten sind jedoch unrentabel, nicht über die Fahrzeuglebensdauer stabil oder verlieren durch Verschmutzung schnell ihre Funktion. Außerdem wirft die Entsorgung des anfallenden Rußes im Fahrzeug Probleme auf. Ein Einspeisen des Rußes in den Verbrennungsraum führt zu Leistungseinbußen und stärkerer Rußneubildung.

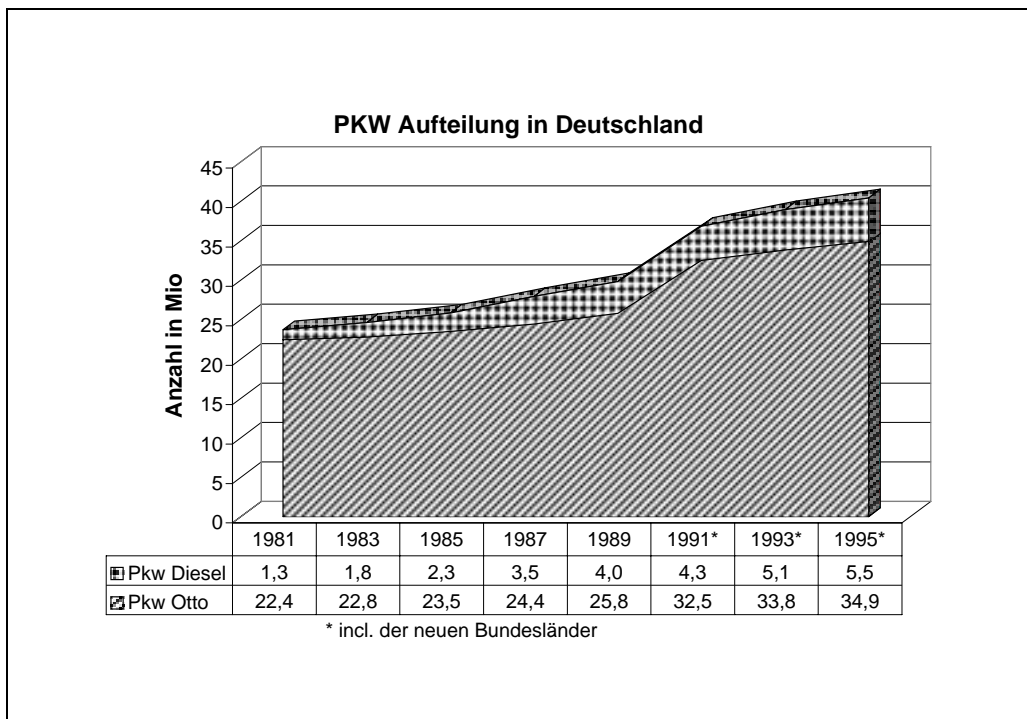


Abb. 1.4: Fahrzeuge mit Otto- und Dieselmotor in der Bundesrepublik Deutschland [4]

Teil I

Grundlagen

Kapitel 2

Ein kurzer Streifzug durch die Motortechnik

2.1 Der Hubkolbenmotor mit innerer Verbrennung

In den motorisierten Fahrzeugen werden heute hauptsächlich Hubkolbenmotoren eingesetzt. Nach dem verwendeten Kraftstoff lassen sich diese Motoren in Otto- und Dieselmotoren einteilen. Bei den Ottomotoren werden Zwei- und Viertaktmotoren verwendet. An dieser Stelle seien die Eigenarten der einzelnen Motortypen kurz umrissen.

In der Motortechnik ist es üblich, die Kolbenposition durch den Winkel φ der rotierenden Pleuelstange (s. Abb. 2.2) zu charakterisieren:

$$V_{cyl} = V_c + A_{cyl} \left(r + l - r \cos(\varphi) - \sqrt{l^2 - r^2 \sin^2(\varphi)} \right) \quad (2.1)$$

mit: V_{cyl} : Momentanes Zylindervolumen
 V_c : Verdichtungsraum
 A_{cyl} : Zylinderquerschnittsfläche
 r : Pleuelstangenradius
 l : Pleuelstangenlänge
 φ : Pleuelstangenwinkel

2.1.1 Der Viertaktmotor

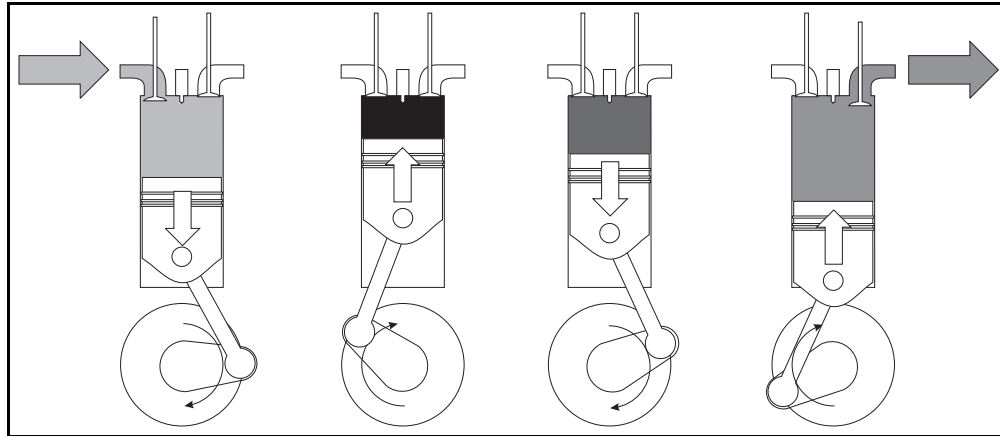


Abb. 2.1: Arbeitsspiel eines 4-Taktmotors

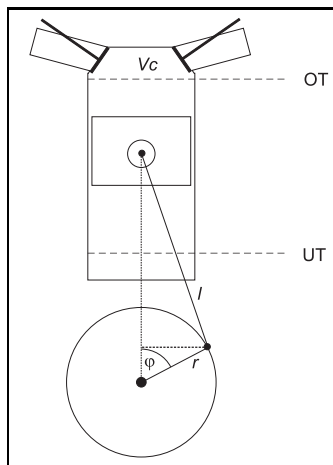


Abb. 2.2: Kollensskizze

Im Viertaktmotor benötigt ein Zylinder zwei volle Umdrehungen der Pleuellage, um einen Arbeitszyklus zu beenden. Die Abschnitte der Motorfunktion werden im klassischen Sinn durch die Bewegung des Pleuellagers vom Punkt höchster Auslenkung (oberer Pleuellager, OT) zum Punkt kleinster Auslenkung (unterer Pleuellager, UT) eingeteilt. Eine Bewegung des Pleuellagers von einem Pleuellager zum anderen nennt man Takt.

Im Folgenden ist das Arbeitsspiel für einen direkt einspritzenden Motor dargestellt.

Das vollständige Arbeitsspiel besteht aus diesen vier Takten:

1. Takt: (Ansaugtakt) 0° (OT) - 180° (UT): Der Pleuellager bewegt sich nach unten und saugt dabei mit geöffnetem Einlaßventil Luft ein.
2. Takt: (Kompressionstakt) 180° (UT) - 360° (OT): Durch die Aufwärtsbewegung des Pleuellagers wird die Luft verdichtet und es entstehen hoher Druck und hohe Temperaturen.
3. Takt: (Arbeitstakt) 360° (OT) - 540° (UT): Der Kraftstoff wird in den Brennraum eingebracht und gezündet. Durch die Reaktion kommt es zu einer starken Druckerhöhung, die den Pleuellager nach unten drückt.

4. Takt: (Auspufftakt) 540° (UT) - 720° (OT): Das Auslaßventil wird geöffnet und das Abgas wird durch die Aufwärtsbewegung des Kolbens ausgeschoben.

Ein Takt muß aber nicht zwingend von Totpunkt zu Totpunkt dauern, sondern kann zum Erzielen bestimmter Funktionen (Schadstoffemissionsminderung, Geräuschminderung, Verbrauchsoptimierung, etc.) verkürzt oder verlängert werden. Es kann auch vorkommen, daß sich zwei Takte teilweise überschneiden, um diese Funktionen zu erfüllen.

2.1.2 Der Zweitaktmotor

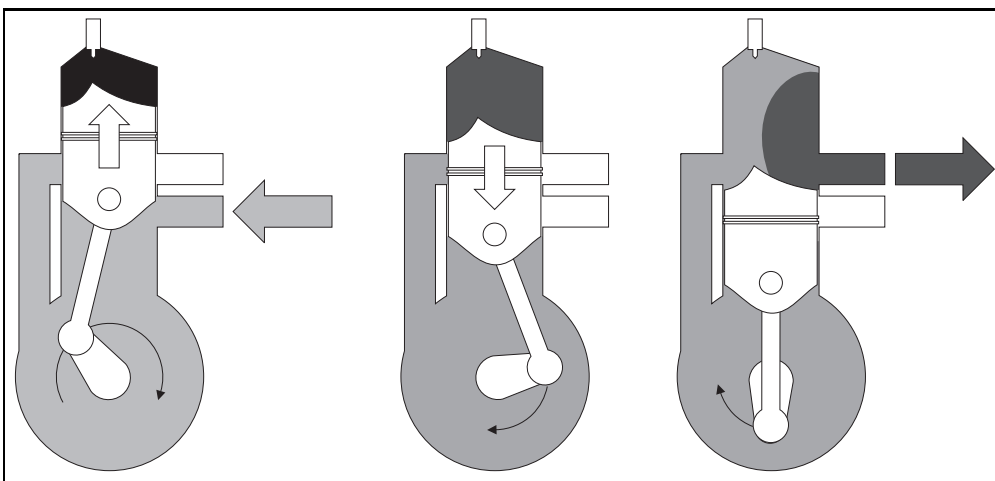


Abb. 2.3: Arbeitsspiel eines Zweitaktmotors

Der Vollständigkeit halber sei hier noch der Zweitaktmotor erläutert. Durch die Einlaßöffnung wird das Kraftstoff-Luft-Gemisch mit der Aufwärtsbewegung des Kolbens ins Kurbelgehäuse eingesogen. Gleichzeitig wird das Reaktionsgemisch im Brennraum komprimiert. Nach dem Zünden bewegt sich der Kolben nach unten und verschließt dabei die Einlaßöffnung. Das Gas im Kurbelgehäuse wird dabei vorverdichtet. Erreicht der Kolben den UT, so wird der Überströmkanal, der das Kurbelgehäuse mit dem Brennraum verbindet, und die Auslaßöffnung freigegeben. Die vorverdichtete Luft strömt aus dem Kurbelgehäuse in den Brennraum und verdrängt dabei das abreagierte Gas. Das vollständige Arbeitsspiel ist nach nur einer Kurbelwellenumdrehung abgearbeitet. Anders als beim Viertaktmotor sind beim Zweitaktmotor keine Regelelemente notwendig (Einlaß- und Auslaßventil). Daher wird der Zwei-

taktmotor hauptsächlich bei leichtmotorisierten Zweirädern, bei Motorbooten und im Modellbau verwendet.

2.1.3 Der Dieselmotor

Der Dieselmotor wird im allgemeinen als Viertaktmotor betrieben.

Die modernen Dieselmotore können einerseits durch die Zufuhr der Ansaugluft, durch Art der Kraftstoffzufuhr und durch die Erzeugung des Einspritzdruckes unterteilt werden.

Wird die Luft nur durch die Kolbenbewegung angesogen, so spricht man von einem Saugdieselmotor. Bei einem Turbodiesel wird durch einen Turbolader die Ansaugluft vorverdichtet, so daß der Brennraum mit Überdruck gefüllt wird. Damit kann im Arbeitstakt mehr Kraftstoff umgesetzt werden, und der Motor gibt mehr Leistung ab. Der Turbolader besteht aus zwei Turbinen, die auf einer Welle angebracht sind. Eine Turbine verdichtet die Ansaugluft, die andere wird durch das Abgas angetrieben.

Bei der Kraftstoffzufuhr unterscheidet man Vorkammermotore, in denen dem Brennraum eine Mischkammer vorgelagert ist, und direkt einspritzende Motore, in denen der Kraftstoff direkt in den Brennraum eingespritzt wird.

Unter den Bedingungen im Brennraum (30-55 bar, 700-900 °C) kommt es beim Einspritzen des Kraftstoffes zur eigenständigen Zündung. Daher nennt man den Dieselmotor auch „Selbstzünder“.

		Ottokraftstoff		Diesekraftstoff
		normal	Super	
Dichte	[kg/l]	0,715..0,765	0,730..0,780	0,815..0,855
Siedetemperatur	[°C]	25..215	25..215	180..360
Zündtemperatur	[°C]	~300	~400	~250
Spez. Heizwert	[MJ/kg]	14,8	14,7	14,5

Tabelle 2.1: Stoffeigenschaften von Diesel/Ottokraftstoff [7]

Verbrennungstechnisch gesehen handelt es sich um eine nicht vorgemischte, turbulente Flamme.

Zuletzt kann man den Dieselmotor durch die Erzeugung des Einspritzdruckes klassifizieren. Die herkömmlichen Dieselmotore benutzen eine Verteilereinspritzpumpe, die Drücke von bis zu 1200 bar erzeugen. Moderne Dieselmotore benutzen Pumpe-Düse-Elemente (PDE), in denen die Hochdruckpumpe in die Einspritzdüse integriert ist, oder das Common Rail (CR), in dem der Kraftstoff ständig unter Hochdruck steht und über Magnetventile in die

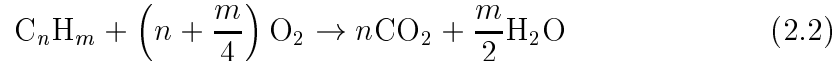
Brennkammern abgegeben wird. Das Common Rail erzeugt Einspritzdrücke von bis zu 1400 bar, die Pumpe-Düseelemente bis zu 1600 bar.

2.1.4 Der Ottomotor

Der Ottomotor wird in der Praxis als Zwei- oder Viertaktmotor betrieben. Der Kraftstoff wird durch einen Vergaser vor dem Einspritzen zuerst in den gasförmigen Zustand überführt oder fein verteilt in die Ansaugluft eingedüst. Im Brennraum liegt dann ein homogenes Kraftstoff-Luftgemisch vor, das dann elektronisch durch eine Zündkerze gezündet wird. Es handelt sich hierbei um eine turbulente, vorgemischte Flamme. Der Ottomotor wird im allgemeinen stöchiometrisch betrieben ($\lambda \approx 1$, siehe Kapitel 2.2). Beim Motorstart hingegen schlägt sich ein Teil des Kraftstoffes an den noch kalten Zylinderwandungen und Zuleitungen nieder und steht für die Verbrennung nicht zur Verfügung. Zum Kaltstart wird daher ein fettes Gemisch benötigt [8].

2.2 Die motorische Verbrennung

Die vollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen liefert nach folgender Reaktionsgleichung Wasser und Kohlendioxid [9]:



Der Sauerstoff für die Verbrennung wird aus der Luft geliefert. Ein typischer Dieseldieselkraftstoff besteht zu 86,4 Gew.% aus Kohlenstoff und zu 13,1 Gew.% aus Wasserstoff. Luft enthält bei 22°C und 50 % rel. Luftfeuchtigkeit 23,0 Gew.% Sauerstoff [13]. Das optimale Luft-Kraftstoff-Verhältnis beträgt damit für eine vollständige Umsetzung nach der Reaktionsgleichung 2.2 14,6 kg Luft für die Verbrennung von 1 kg Kraftstoff. Diesen Wert bezeichnet man als das theoretische Mischungsverhältnis. Der Motor wird aber in der Praxis meist mit Mischungsverhältnissen betrieben, die vom theoretischen Mischungsverhältnis abweichen. Zur Charakterisierung des Kraftstoff-Luft-Verhältnisses im Brennraum hat man das Luftverhältnis λ eingeführt [10]. Es ist definiert als

$$\lambda = \frac{\text{zugeführte Luftmenge in kg}}{\text{theoretischer Luftbedarf in kg}} = \frac{m_{Luft}}{14,6 \text{ kg}} \quad (2.3)$$

Ist $\lambda < 1$, so spricht man von einem fetten Gemisch, da mehr Kraftstoff vorliegt als verbrannt werden kann. Bei $\lambda > 1$ ist das Gemisch mager. In

homogenen Gemischen, in denen der Kraftstoff vollständig verdampft ist, kann λ folgende Werte annehmen:

$\lambda < 0,7$: Das Gemisch ist zu fett und nicht mehr zündfähig (untere Zündgrenze).

$\lambda < 1,0$: Der Luftmangel ergibt ein fettes Gemisch und somit erhöhte Leistung.

$\lambda = 1,0$: Die zugeführte Luftmasse entspricht der Luftmasse für vollständige Verbrennung.

$\lambda > 1,0$: Der Luftüberschuß ergibt ein mageres Gemisch und somit wirtschaftliches Fahren.

$\lambda > 1,25$: Das Gemisch ist zu mager und nicht mehr zündfähig (obere Zündgrenze).

Im Dieselmotor wird der Kraftstoff als Aerosol in den Brennraum eingespritzt. Bei der hohen Temperatur verdampft der Kraftstoff und die Kraftstoffkonzentration nimmt vom Tropfenrand in den Gasraum hin kontinuierlich ab. In einer kugelförmigen Zone um den Kraftstofftropfen kommt es zur Reaktion. Durch die entstehende Hitze wird aus dem Tropfen weiterer Kraftstoff verdampft. Ausserdem laufen im Tropfen Pyrolysereaktionen ab.

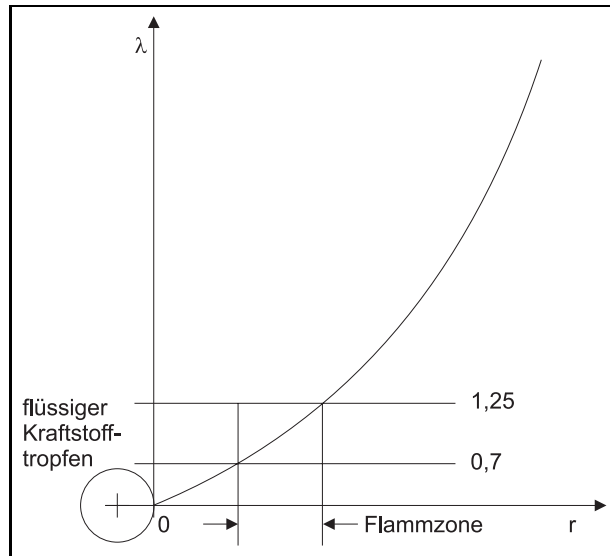


Abb. 2.4: λ in Abhängigkeit vom Tropfenabstand r

Da im Dieselmotor eine inhomogene Verbrennung abläuft, wird stets mit Luftüberschuß gearbeitet; ansonsten setzt starke Rauchbildung ein. Entsprechend der geforderten Motorleistung wird der Kraftstoffanteil variiert. Im Leerlauf ist der Luftüberschuß mit bis zu 1000% am größten. Im Teillastbereich werden bis etwa 40% und im Vollastbereich noch 10-15% Luftüberschuß zugeführt.

2.3 Die motorische Abgasbehandlung

Zur Aufbereitung des Abgases wird zwischen motorischen und nachmotorischen Maßnahmen unterschieden. Das Abgas wird dabei hinsichtlich seiner Zusammensetzung und Schallentwicklung beeinflusst.

2.3.1 Möglichkeiten der Brennraumgestaltung

Durch konstruktive Maßnahmen werden für die Verbrennung wichtige Parameter vorgegeben. Dies sind z.B. das Verdichtungsverhältnis, der Hubraum und, bei den direkt einspritzenden Motoren besonders wichtig, die Muldenform im Kolbenboden.

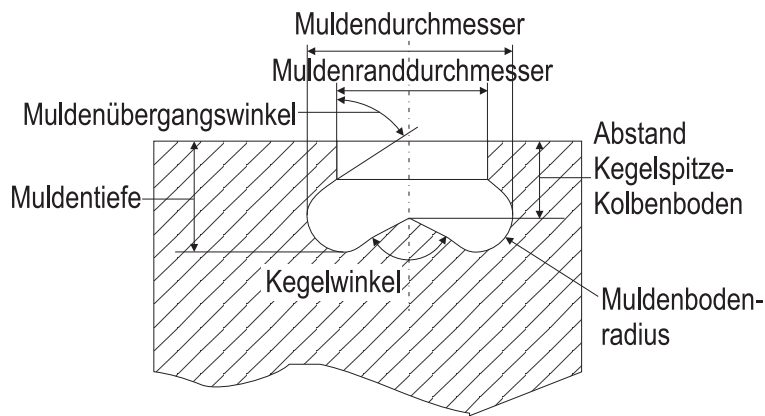


Abb. 2.5: Variationsmöglichkeiten der Ω -Mulde

Als günstig hat sich die sog. Ω -Mulde erwiesen. Daneben gibt es aber auch Topfmulden, Kugelmulden, Kegelmulden, etc. Durch die Kolbenbewegung entsteht in der Mulde ein Wirbel, in den der Kraftstoff eingedüst wird. Der Wirbel verursacht eine intensive Durchmischung. So entstehen weniger unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid.

Auch die Düsenform und die Ausrichtung der Kraftstoffstrahlen beeinflusst das Emissionsverhalten, die Motorleistung und den Kraftstoffverbrauch.

2.3.2 Die Gemischbildung

Bei der Gemischbildung kommt es zur Vermengung des Kraftstoffes mit der Luft. Man kann hierbei das Mischungsverhältnis einstellen und damit den Grad des Sauerstoffüberschusses. Je nach Betriebszustand des Motors muß das Mischungsverhältnis den Erfordernissen angepaßt werden. Ebenfalls von

Bedeutung ist, ob der Kraftstoff direkt in den Brennraum gespritzt oder bereits vorher in einer Vorkammer mit Luft verwirbelt wird.

2.3.3 Der Brennverlauf

Der Brennverlauf läßt sich über die zeitliche Koordination von Ventilöffnungszeiten, Einspritzzeitpunkt und -dauer festlegen. Dabei kann die Einspritzung nach Bedarf auch in mehrere Phasen geteilt werden. Man unterscheidet hierbei insbesondere die Voreinspritzung, die Haupteinspritzung und die Nacheinspritzung. Besonders die Lage des maximalen Energieumsatzes zum oberen Totpunkt beeinflußt den Wirkungsgrad, den Verbrauch und die Stickoxidbildung (s. Kapitel 2.3.5).

Durch eine Voreinspritzung wird der Sauerstoffgehalt reduziert und das Gas vorgewärmt. Während der Haupteinspritzung verläuft die Verbrennung dadurch langsamer. Große Temperatur- und Druckspitzen werden vermieden. Durch eine gezielte Nacheinspritzung werden Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid zur Verfügung gestellt, die zur Reduktion von Stickoxiden benötigt werden.

In der Regel wird aber durch die NO_x -mindernden Maßnahmen der Verbrauch oder die Emissionen der anderen Schadstoffe verschlechtert, so daß man einen Kompromiß finden muß.

2.3.4 Die Schubabschaltung

Im Schubetrieb (Motorbremsung) kann die Kraftstoffzufuhr abgeschaltet werden, sofern die Drehzahl über einem bestimmten Wert liegt. Dadurch wird Kraftstoff gespart und die Emissionen gemindert. Während der Schubabschaltung komprimiert der Motor nur die Ansaugluft und bremst dadurch die Kurbelwelle. Da keine Verbrennung stattfindet, ist das Abgas verhältnismäßig kalt. Nachteilig dabei ist, daß der Abgasstrom den Katalysator in der Abgasleitung abkühlt. Unter Umständen fällt der Wirkungsgrad des Katalysators stark ab und erreicht erst nach einer Aufwärmphase wieder den Ausgangszustand.

2.3.5 Das EGR-System

Insbesondere den Stickoxidemissionen versucht man, mit Motormaßnahmen entgegenzutreten, da chemische Verfahren auf der Nachbehandlungsseite z.Zt. noch nicht serienreif sind. Für die Bildung von Stickoxiden sind Sauerstoff und Stickstoff unter hohen Temperaturen „notwendig“. Bei Anwesenheit von reduzierenden Gaskomponenten können die Stickoxide wieder umgesetzt werden.

Durch die Abgasrückführung wird ein Teil des Abgases wieder dem Luftansaugtrakt zugeführt. Dadurch wird der Sauerstoffgehalt der Ladung verringert und die Wärmekapazität erhöht. Beide Effekte wirken sich mindernd auf die Stickoxidbildung aus. Bei zu großer Rückführrate sinkt der Sauerstoffgehalt jedoch so stark, daß vermehrt Rußbildung einsetzt und viel unverbrannte Kohlenwasserstoffe emittiert werden.

Die EGR-Rate¹ wird daher mit einem Ventil gesteuert. Wenn der Motor Betriebstemperatur erreicht hat, wird das Ventil über eine Druckdose pneumatisch geöffnet. Die Frequenz, mit der dieses Ventil angesprochen wird, wird von der Motorelektronik je nach Betriebszustand vorgegeben.

Somit ist das EGR-System z. Zt. die effektivste Methode, die Stickoxidemission zu senken. Dadurch wird allerdings der Verbrauch und vor allem die Partikelemission verschlechtert.

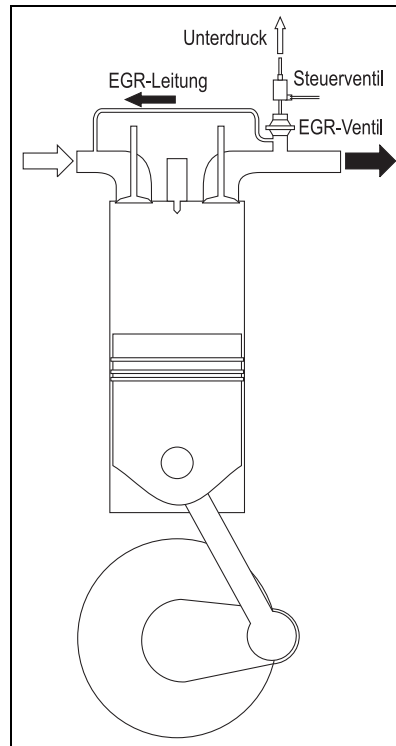


Abb. 2.6: Das EGR-System

2.3.6 Der Turbolader

Der Turbolader ist nicht dazu gedacht, die Emissionen des Motors zu vermindern, hat jedoch einen Einfluß auf die Abgasparameter.

¹Der Anteil des Abgases, der wieder in den Brennraum zurückgeführt wird.

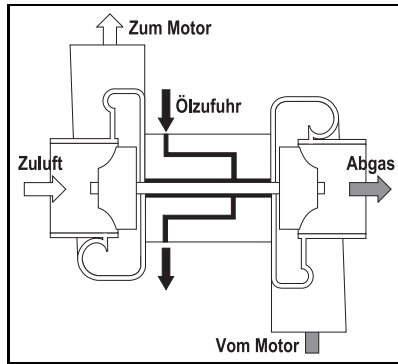


Abb. 2.7: Der Turbolader

Der Turbolader besteht aus zwei Turbinen, die durch eine Welle verbunden sind. Eine Turbine ist einlässeitig vor dem Motor angeordnet und verdichtet die Ansaugluft. Dadurch wird der Brennraum mit mehr Luft und damit Sauerstoff gefüllt. Es kann ein Überdruck im Brennraum von 0,4-0,8 bar erreicht werden. Da nun mehr Sauerstoff zur Verfügung steht, kann mehr Kraftstoff umgesetzt und damit mehr Leistung erzielt werden [14].

Die zweite Turbine treibt die erste an. Sie ist auslässeitig angeordnet und wird durch den Abgasstrom angetrieben. Diese Turbine nutzt teilweise die innere Energie des Abgases, so daß dem Abgas Wärme entzogen wird.

Außerdem erhält das Abgas durch die Turbine einen starken Drehimpuls, so daß Partikel an die Wandung gepreßt werden.

2.4 Die nachmotorische Abgasbehandlung

Die nachmotorischen Maßnahmen unterteilen sich in Emissionsnachbehandlung und Schallnachbehandlung.

2.4.1 Der Katalysator

Das wichtigste Instrument der Emissionsnachbehandlung ist der Katalysator. Dieser besteht in der Regel aus einem Wabenkörper aus Metall oder Keramik. Der Wabenkörper wird mit einer Trägermasse beschichtet, die die chemisch aktive Substanz enthält. Im Dieselmotor wird vorwiegend Platin als Katalysator verwendet. Bei Ottomotoren sind Platin-Iridium-Rhodium-Gemische in veränderlichen Massenanteilen gebräuchlich. Als Trägermasse, auch wash-coat genannt, verwendet man Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Titandioxid (TiO_2). Im Falle von Keramikmonolithen wird das Bauteil in das Metallgehäuse eingepreßt und durch

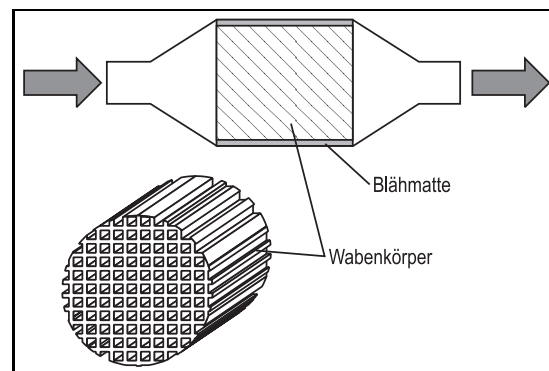


Abb. 2.8: Aufbau des Katalysators

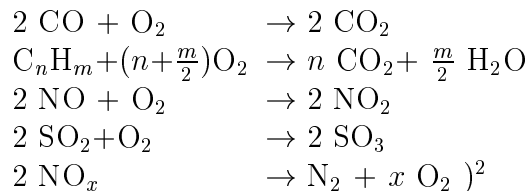
Das Bauteil in das Metallgehäuse eingepreßt und durch

eine Blähmatte gehalten. Die Blähmatte dehnt sich bei hohen Temperaturen aus und behält die Dicke dann bei.

Zusätzlich zu den katalytisch aktiven Materialien können Adsorber im wash-coat enthalten sein, die die Schadstoffe so lange zurückhalten, bis günstige Betriebsbedingungen für die Umsetzung erreicht sind. So werden im Dieselmotorbereich Zeolithe zugesetzt, die Kohlenwasserstoffe speichern, falls die Abgas-temperatur zu niedrig ist, um eine hinreichende Konvertierung zu garantieren.

Im Ottobereich werden Metalloxide wie z. B. Bariumoxid (BaO) zugegeben, die im mageren Regime Stickoxide speichern und bei fetter Atmosphäre wieder abgeben, so daß sie reduziert werden können.

Im Katalysator laufen im wesentlichen folgende Reaktionen ab:



Der Umsatz der Schadstoffe ist sehr stark von der Temperatur abhängig. Das Einsetzen der Reaktion wird durch die sog. „Anspringtemperatur“ charakterisiert. Diese gibt an, bei welcher Temperatur 50% des Schadstoffes umgesetzt werden. Für Kohlenmonoxid sind typische Anspringtemperaturen von 130-150°C, Kohlenwasserstoffe werden erst ab 230°C umgesetzt.

2.4.2 Der Schalldämpfer

Das Gas im Brennraum steht nach dem Ende des Arbeitstaktes noch unter einem Druck von 3 - 5 bar. Beim Öffnen des Auslaßventils würden die Abgase mit lautem Knall ins Freie auspuffen. Der Schallpegel eines ungedämpften Autos liegt bei etwa 100 dB³. Die spezifische Schalleistung beträgt somit noch ein Tausendstel der Schmerzgrenze. Durch den Einsatz von Schalldämpfern kann die Lärmemission gesenkt werden, so daß die Fahrzeuge den gesetzlich vorgeschriebenen Schallpegel von 78 dB nicht übersteigen. Lautes Rufen aus 1 m Entfernung entspricht etwa 80 dB. Bei der Schalldämpfung gibt es

²nur in reduzierender Gaszusammensetzung ($\lambda < 1$). Bei Dieselfahrzeugen ohne Unterstützung nicht möglich.

³Die Schmerzgrenze liegt bei 130 dB.

verschiedene Funktionsprinzipien:

A: Absorberdämpfer

B: Reflexionsdämpfer

C: Interferenzdämpfer

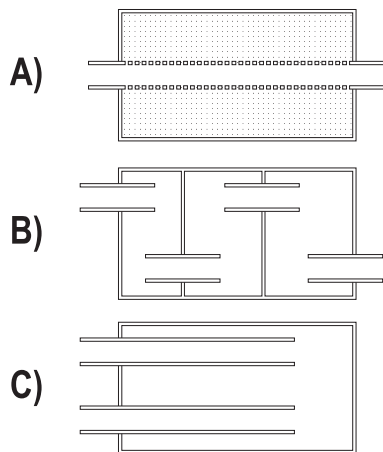


Abb. 2.9: Verschiedene Schalldämpferbauformen

Der Absorberdämpfer enthält eine schallabsorbierende Substanz, z. B. Mineralfaserwolle, die mit der Gassäule in Kontakt steht. Die Schwingungsenergie der Gassäule wird teilweise von der Dämpfersubstanz aufgenommen. Dieser Dämpfertyp eignet sich vorwiegend für hochfrequente Geräusche.

Der Reflexionsdämpfer dämmt den Schall durch Reflektion des Schalls an Querschnittsveränderungen oder Umlenkflächen. Dadurch soll zwar das Gas, nicht jedoch die Schallenergie den Dämpfer verlassen. Die so eingedämmte Schallenergie vermindert sich durch die ständigen Reflexionen und dissipiert dabei [15].

Im Interferenzdämpfer wird die schwingende Gassäule mit sich selbst zur Interferenz gebracht, so daß sich der Schall teilweise selbst auslöscht. Der zur Verfügung stehende Resonanzraum ist für das Spektrum der herausgefilterten Frequenzen ausschlaggebend. Es gibt auch Bauformen, bei denen die Gassäulen durch Leitungen geführt werden, die sich später wieder vereinigen. Die Längendifferenz dieser Leitungen entscheidet über die gefilterten Frequenzen.

In der Regel wird die Schallenergie über ein Rohr mit entsprechend angeordneter Perforation in das große Gasvolumen des Schalldämpfers eingekoppelt. Je nach Anordnung der Bohrungen werden bestimmte Frequenzbereiche gedämpft. Die schwingende Gassäule regt das Gasvolumen an, das die Schwingungsenergie zum Teil aufnimmt. Die Schallenergie wird dabei verteilt und die Schwingungsamplitude gedämpft.

Fahrzeugschalldämpfer sind meist eine Kombination dieser Dämpfertypen. Andere Dämpfertypen, wie z. B. Drosseldämpfer, sind ungebräuchlich.

2.5 Einflußgrößen des Dieselkraftstoffes

Ein weiterer, wichtiger Einflußparameter auf die Motorleistung ist der Kraftstoff. Seine Zusammensetzung hat weitreichende Folgen auf die Höhe der Schadstoffkonzentrationen im Abgas. Die DIN 590 legt für Dieselkraftstoff einige Spezifikationen fest.

Eigenschaft	Einheit	Grenzwerte	
		min	max
Flammpunkt	°C	über 55	
Koksrückstand von 10% Dest. Rückstand	mass. %		0,30
Aschegehalt	mass. %		0,01
Wassergehalt	mg/kg		200
Gesamtverschmutzung	mg/kg		24
Korrosionswirkung auf Kupfer	Korrosionsgrad	1	
Oxidationsstabilität	g/m ³		25
Schwefelgehalt	mass. %		0,30
CFPP Klasse A	°C		+ 5
CFPP Klasse B	°C		0
CFPP Klasse C	°C		- 5
CFPP Klasse D	°C		- 10
CFPP Klasse E	°C		- 15
CFPP Klasse F	°C		- 20
Dichte bei 15°C	kg/m ³	820	860
Viskosität bei 40°C	mm ² /s	2,00	4,50
Cetanzahl		49	
Cetanindex		46	
Destillation, aufgefangen bei 250°C	vol. %		< 65
Destillation, aufgefangen bei 350°C	vol. %	85	
Destillation, aufgefangen bei 370°C	vol. %	95	

Tabelle 2.2: Dieselspezifikationen nach der DIN 590 für gemäßigttes Klima [16]

Diese Spezifikationen lassen aber noch viel Spielraum für die Zusammensetzung des Diesels. Insbesondere der Aromatengehalt und die Aromatenzusammensetzung werden in der DIN 590 nicht berücksichtigt. Da Diesel ein Naturprodukt ist, können in der Verteilung Monoaromaten - Diaromaten - Polyaromaten große Unterschiede auftreten. Gerade die Aromatenzusammensetzung hat Einfluß auf die Rußbildung. Allerdings ist die Zuordnung

dieser Einflüsse noch nicht eindeutig, da man bei Kraftstoffen unterschiedlicher Zusammensetzung auch viele physikalische Parameter, z. B. Dichte und Viskosität, verändert [17].

Kapitel 3

Grundlagen der Partikelmechanik und -dynamik

3.1 Die Bildung von Verbrennungsaerosolen

Die im Brennraum herrschenden Bedingungen, unter denen die Partikelbildung erfolgt, seien noch einmal kurz zusammengefaßt:

Bei einem Viertakt-Dieselmotor mit Direkteinspritzung wird der Kraftstoff in komprimierte Luft von 30–65 bar und 700–900 °C mit einem düsenseitigen Druck von 1200–1600 bar eingespritzt. Der Kraftstoff zerstäubt zu einem feinen Spray und verdampft teilweise. Der zerstäubte Kraftstoff vermischt sich mit der Luft und zündet von selbst. Im Arbeitstakt, drückt der Verbrennungsdruck von bis zu 90 bar den Kolben nach unten. Das unter Überdruck stehende Abgas wird nun aus dem Verbrennungsraum in die Abgasanlage gelassen und mit dem Kolben im vierten Takt ausgeschoben. Die Temperaturen der Abgase können je nach Lastpunkt 300–750 °C betragen [10].

Vor der Zündung liegt der Kraftstoff in Tropfenform vor. Als Modell für die Verbrennung im Kolbenraum kann man deshalb eine Sprayflamme benutzen [11]. Nach der Zündung findet im Randbereich der Kraftstofftröpfchen die Verbrennungsreaktion statt. Die Verbrennung läuft dabei nur in dem Bereich um den Tropfen ab, in dem ein brennfähiges Gemisch vorliegt (siehe 2.2). Durch die Verbrennungswärme verdampft weiterer Kraftstoff und bei den hohen Temperaturen kommt es zu Crackprozessen und Dehydrierungsreaktionen [12].

Die vorwiegend aliphatischen Kohlenwasserstoffe werden unter diesen Bedingungen zu Aromaten umgesetzt. Aus den Aromaten entstehen Graphitschichten, die sich zu Kristalliten zusammenlagern. Diese wiederum bilden dann die Rußpartikel.

Für die Entstehung der Rußvorläufer gibt es verschiedene Hypothesen. Die wichtigsten sind im folgenden dargestellt.

3.1.1 Die Acetylenhypothese

Bei hohen Temperaturen wird die Acetylenhypothese vorgeschlagen. Dabei laufen hauptsächlich Radikalreaktionen ab. Aus dem Kraftstoff entsteht durch Pyrolyse und Wasserstoffabspaltung Ethin. Dieses polymerisiert radikalisch und bildet kondensierte, aromatische Ringsysteme. Weitere Anlagerung von Ethin führt, z. B. über Coronen, zu Kristallplättchen von hexagonaler Geometrie. Dieser Ablauf ist schematisch in Abb. 3.1 zusammengestellt [13].

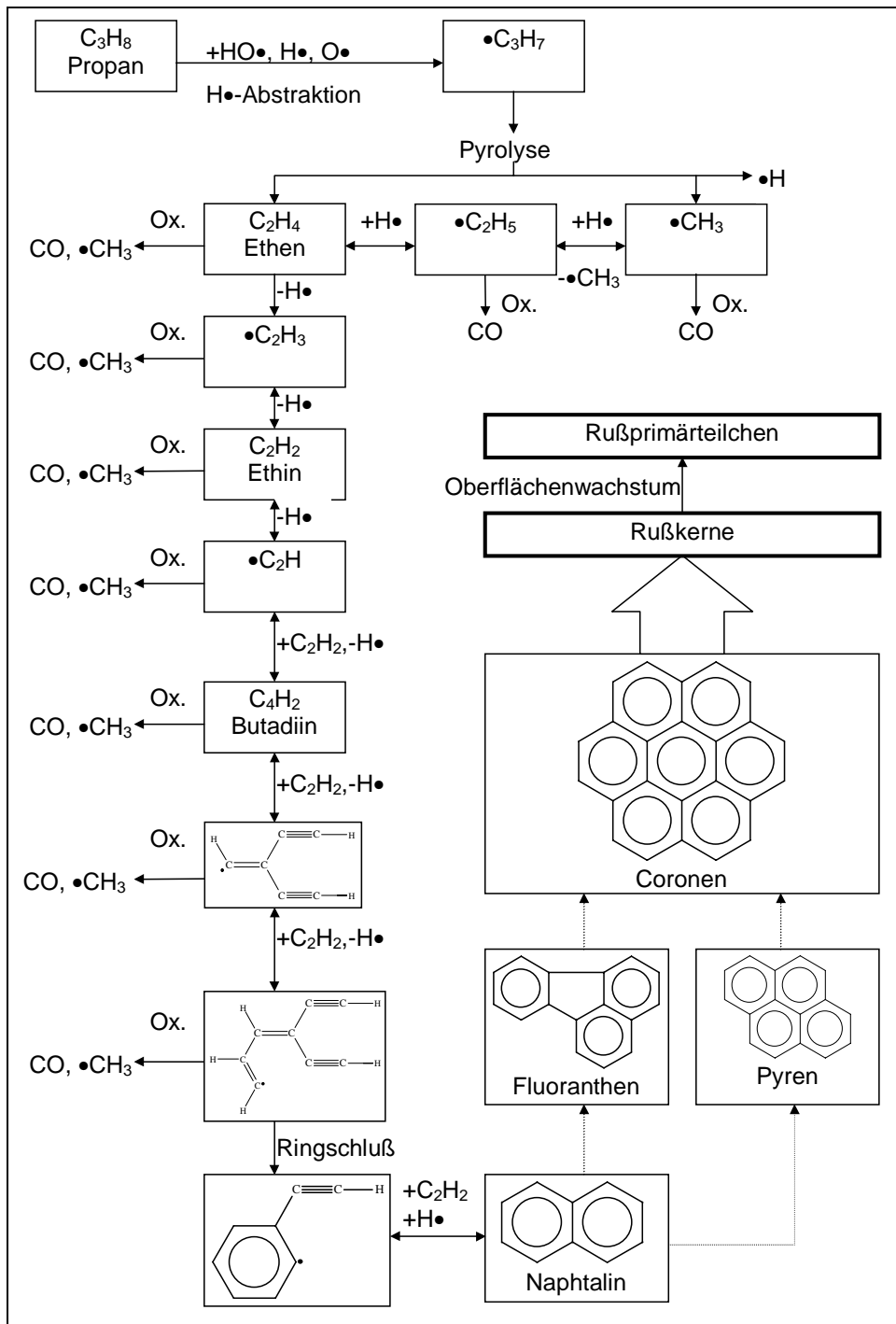


Abb. 3.1: Schema der Acetylenhypothese zur Rußbildung

3.1.2 Die diffusionskontrollierte Rußbildung

Um den Kraftstofftropfen bildet sich eine Zone mit brennfähiger Gaszusammensetzung (s. Abb. 2.2). Durch die Hitze der Flamme wird weiterer Kraftstoff verdampft. Durch die hohe Temperatur kommt es sofort zu Pyrolysereaktionen, in deren Verlauf große Mengen an Wasserstoff freigesetzt werden.

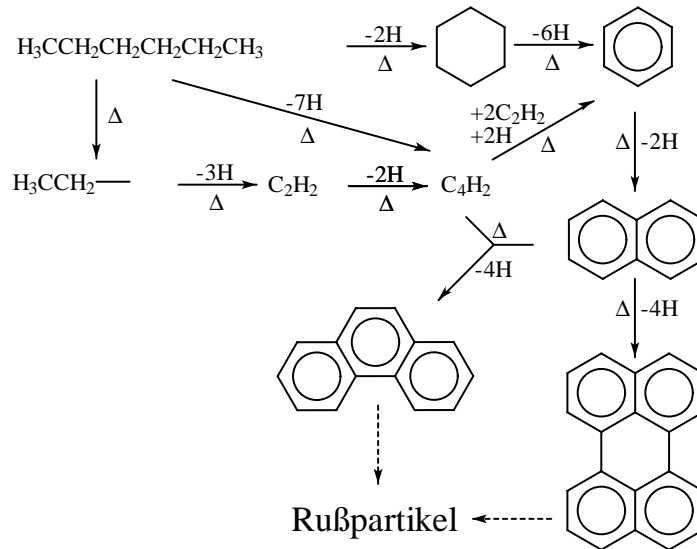


Abb. 3.2: Wasserstofferzeugung durch Pyrolyse am Beispiel von Hexan

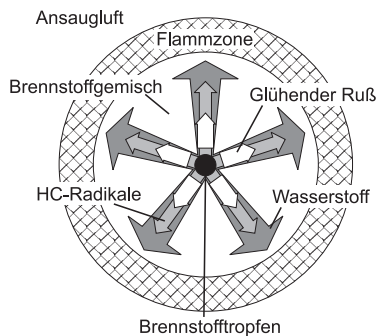


Abb. 3.3: Diffusion der unterschiedlichen Brennstoffbestandteile zur Flammzone

Der Flammzone wird dadurch ein Gemisch aus Wasserstoffatomen, HC-Radikalen und kohlenstoffreichen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen zugeführt. Während der Diffusion kommt es vor Erreichen der Flammzone vornehmlich zur Rekombination der HC-Radikale, so daß die Konzentration der Wasserstoffatome weiter ansteigt [18, 19]. Der Transport der brennbaren Spezies vom Entstehungsort zur Flammzone erfolgt durch Diffusion. Diese kann für die Komponente i nach dem FICKSchen Gesetz beschrieben werden [20]:

$$\vec{j}_i = -D_i \nabla n_i \quad (3.1)$$

\vec{j}_i : Fluß der Komponente i durch Diffusion,
 D_i : Diffusionskoeffizient der Komponente i ,
 n_i : Konzentration der Komponente i .

Der Diffusionskoeffizient einer reinen Spezies läßt sich berechnen:

$$D_i = \frac{3}{8\sqrt{2}N_A} \cdot \sqrt{\frac{R^3 T}{\pi^3 M_i}} \cdot \frac{1}{p\sigma_i^2 \cdot \Omega_D} \quad (3.2)$$

D_i : Diffusionskoeffizient der Komponente i ,
 N_A : AVOGADRO-Konstante,
 M_i : Molmasse der Komponente i ,
 p : Absolutdruck,
 σ_i : Stoßdurchmesser der Komponente i ,
 Ω_D : Reduziertes Kollisionsintegral.

Für eine Multikomponentendiffusion müssen jedoch die unterschiedlichen Spezies in der Mischung berücksichtigt werden. Daher ist der Diffusionskoeffizient der Komponente i in einer Mischung gegeben durch

$$D_{i,M} = \frac{1 - x_i}{\sum_{j \neq i} \frac{x_j}{D_{ij}}} \quad (3.3)$$

$D_{i,M}$: Diffusionskoeffizient der Komponente i in der Mischung,
 x_j : Molenbruch der Komponente j ,
 $D_{i,j}$: binärer Diffusionskoeffizient der Komponenten i und j .

Der binäre Diffusionskoeffizient D_{ij} läßt sich nach

$$D_{ij} = \frac{3}{8\sqrt{2}N_A} \cdot \sqrt{\frac{R^3 T^3}{\pi^3} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)} \cdot \frac{1}{p\sigma_{ij}^2 \Omega_D(T_{ij}^*)} \quad (3.4)$$

D_{ij} : binärer Diffusionskoeffizient der Komponenten i und j ,
 σ_{ij} : arithmetisches Mittel der Stoßdurchmesser von i und j ,
 T_{ij}^* : Parameter,

berechnen. Aufgrund des kleineren Durchmessers und der geringen Masse haben Wasserstoffatome einen größeren Diffusionskoeffizienten als die Kohlenwasserstofffragmente:

	H	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
σ_{ij} [nm]	0,276	0,319	0,361	0,389	0,422
$\frac{D_{H,O_2}}{D_{i,O_2}}$	1,00	1,63	5,66	8,33	10,80

Tabelle 3.1: Vergleich der Diffusionskoeffizienten verschiedener Stoffe im binären Gemisch mit Sauerstoff

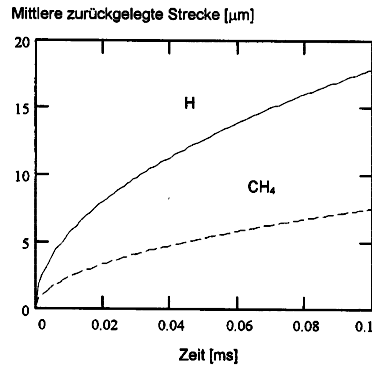


Abb. 3.4: Reichweite von H und CH₄ in einem binären Gemisch mit Sauerstoff bei 50 bar und 800 K

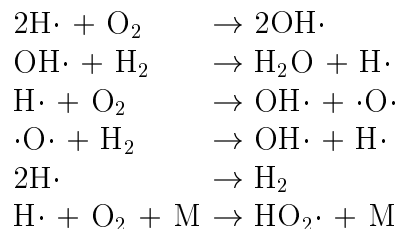
Da der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff-Luft-Gemischen größer ist als der aller anderen Komponenten in Luft, kann Wasserstoff in der selben Zeit größere Distanzen zurücklegen. Daher erreicht der Wasserstoff die Flammzone sehr viel eher als die für die Rußbildung relevanten Kohlenwasserstoffe. Als Faustregel kann man ansetzen, daß Wasserstoff etwa viermal schneller diffundiert als die übrigen Komponenten. Da die Reaktion diffusionskontrolliert ist, ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zum Diffusionskoeffizienten. Für die Geschwindigkeitskonstante ist einzusetzen:

$$k_i = 2\pi(\sigma_i + \sigma_{O_2})D_{i,O_2}N_A \quad (3.5)$$

- σ_i : Stoßdurchmesser der Komponente i ,
- σ_{O_2} : Stoßdurchmesser von Sauerstoff.

Der Wasserstoff erreicht die Flammzone eher als die HC-Radikale und reagiert auch schneller mit dem Sauerstoff der Ansaugluft. Hieraus resultiert, daß der Sauerstoff durch den Wasserstoff verbraucht wird und für die HC-Oxidation nicht mehr zur Verfügung steht.

Wasserstoff reagiert dabei nach folgenden Reaktionen:



Die durch diese Reaktionen erzeugte Wärme fördert die Pyrolysereaktionen der zurückgebliebenen Kohlenwasserstoffe, wodurch wieder neuer Wasserstoff entsteht. Da durch die oben genannten Reaktionen der Wasserstoff sofort umgesetzt wird, bleibt das Konzentrationsgefälle zwischen Tropfeninneren und Flammzone bestehen. Die Triebkraft für den Transport bleibt erhalten und der im Tropfen neu gebildete Wasserstoff wird ständig vom Entstehungsort zum Verbrennungsort transportiert. Die zurückbleibenden HCs können nur noch untereinander reagieren und bilden schnell größere Moleküle. Diese diffundieren langsamer und wachsen durch häufige Kollisionen untereinander zu Rußpartikeln heran bis sie schließlich die Flammfront erreichen.

Jenseits der Flammfront haben sich durch die Wasserstoffoxidation teilweise Radikale gebildet ($\text{HO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, $\cdot\text{O}\cdot$), die reaktiver als Sauerstoff (O_2) sind. Durch diese wird der Ruß nachoxidiert. Auch können aus dem Rußverbund durch atomaren Wasserstoff C-Atome herausgebrochen werden, die CH-Radikale bilden. Die CH-Radikale werden mit den reaktiven Spezies sofort weiteroxidiert.[25]

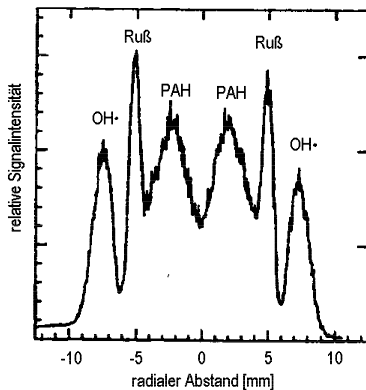


Abb. 3.5: Radiale Verteilung von OH-Radikalen, PAH und Ruß in einer nicht vorgemischten Ethen-Luft-Flamme [26]

Die Annahmen für diesen Mechanismus werden durch einige Beobachtungen unterstützt. So kann z.B. gezeigt werden, daß der Sauerstoff in der Flammzone nahezu vollständig verbraucht wird [22, 23, 24]. Außerdem lassen sich durch LIF (Laser induzierte Fluoreszenz) einzelne Spezies in der Flamme gezielt analysieren. So ist z.B. in einer radialsymmetrischen Ethen-Luft-Flamme gut zu erkennen, daß die durch die Wasserstoffoxidation gebildeten OH-Radikale ausschließlich am äußeren Rand der Flamme auftreten. Die PAH, die die Rußvorläufer darstellen, treten hingegen nur im Inneren der Flamme auf. An der Grenze zwischen den beiden Spezies, in der Flammzone, tritt der Ruß auf, der beim Austritt aus

der Flamme mit den OH-Radikalen nachoxidiert wird.

Rußbildung in der Flammzone eines brennenden Dieseltropfens

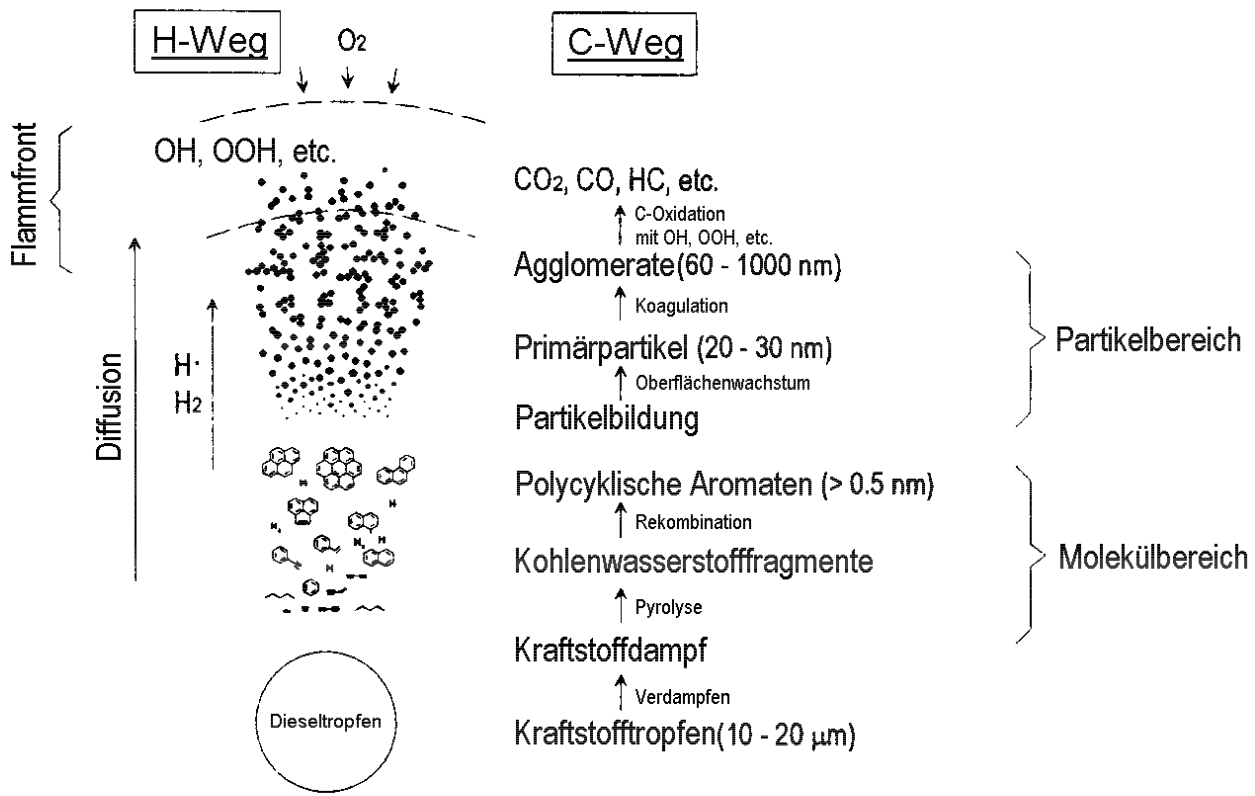


Abb. 3.6: Schema der Partikelbildung in der Umgebung eines Kraftstoffropfens

3.1.3 Die Eigenschaften der Primärpartikel

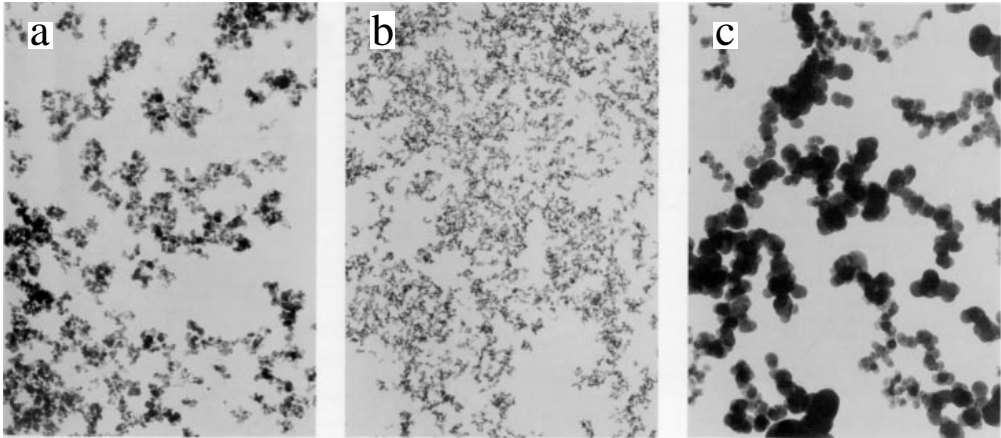


Abb. 3.7: REM-Aufnahmen von drei kommerziell erhältlichen Pigmentrußen unterschiedlicher Herstellungsverfahren (alle Aufnahmen im Maßstab 30000:1)

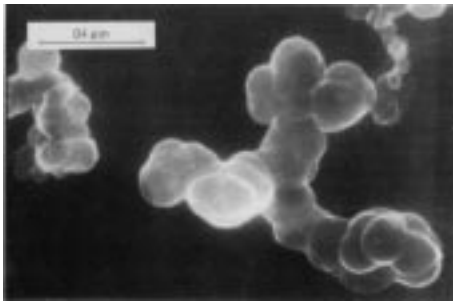


Abb. 3.8: REM-Aufnahme eines Verbrennungsrußes

Betrachtet man Verbrennungsruß, so fällt auf, daß die Partikel aus kleinen Kügelchen bestehende, traubenförmige Gebilde darstellen. Die einzelnen Kügelchen werden Primärpartikel genannt und haben bei Dieselmotoren eine Größe von 10-30 nm. Je nach Herstellungsverfahren können die Primärpartikel unterschiedlich groß werden. In Abb. 3.7 sind drei REM Aufnahmen von Industrierußen zu sehen. Alle Aufnahmen sind im Maßstab

30.000:1 aufgenommen[21]:

- a** „Furnace“-Ruß. Öl wird in einen geschlossenen Reaktor eingedüst und mit Preßluft verbrannt. Das Abgas wird mit verdüstem Wasser abgeschreckt und der Ruß abgeschieden. Der Primärteilchendurchmesser liegt zwischen 10 und 80 nm.
- b** Gasruß: Das Öl wird zuerst verdampft und in einer Wasserstoffflamme mit freiem Luftzutritt verbrannt. Die Flammen brennen gegen gekühlte Walzen, auf denen sich der Ruß niederschlägt. Der Primärteilchendurchmesser liegt zwischen 10 und 30 nm.

- c Flammruß: In einer gußeisernen Schale verbrennt Öl. Das Abgas wird über eine ausgemauerte Abzugshaube in ein Flammrohr geleitet. Nach Abkühlung wird der Ruß abgetrennt. Dieses Verfahren wird nur noch selten eingesetzt. Die Primärpartikel sind dabei ca. 100 nm groß.

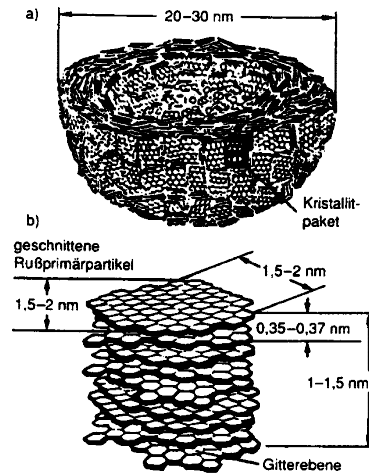


Abb. 3.9: Aufbau von Primärpartikeln

Wie bereits dargestellt entstehen bei der Verbrennung Graphitvorläufer. Diese Kristallplatten werden durch positiv geladene Ionen aus der Pyrolyse zusammengelagert, und es bilden sich Kristallkerne von graphitischer Struktur. Hat der Kristallkern eine bestimmte Größe erreicht, lagern sich die weiteren Kristallplättchen parallel zur Oberfläche des Primärpartikels an, so daß ein kugelförmiges Gebilde entsteht. Es wird auch diskutiert, daß das Primärteilchenwachstum über Fullere-ne geschieht. Durch ständige Materiean-lagerung wachsen die Partikel und bilden über Wachstumsdefekte die kugelförmigen Primärpartikel.

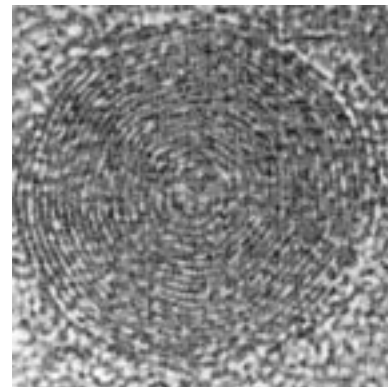


Abb. 3.10: REM-Aufnahme eines Primärpartikels

Eine andere Theorie zur Deutung der Tatsache, daß die Primärpartikel kugelförmige Gebilde sind, berücksichtigt die konkurrierenden Prozesse von Koagulation und Adsorption. Dabei wird ein „Kollektorpartikel“ betrachtet, das sowohl Monomerpartikel aufnimmt als auch ständig aus der Gasphase

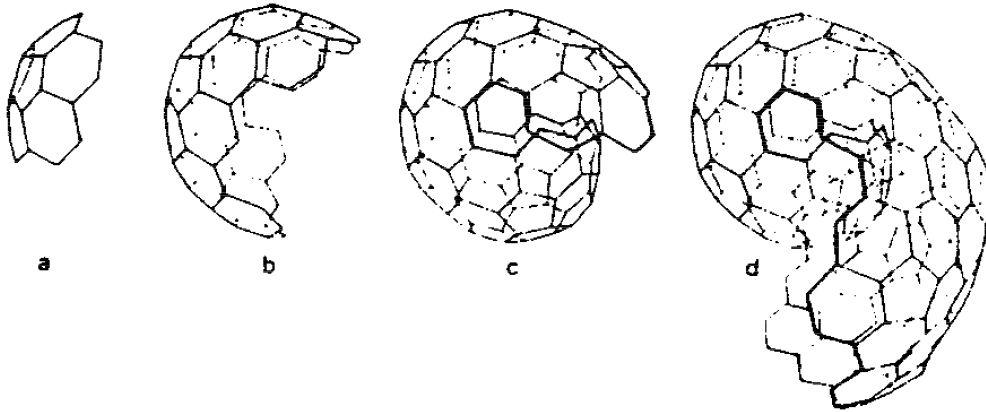


Abb. 3.11: Partikelbildung über Fullerene

Material adsorbiert. Die kleinen PAK-Cluster, die sich im Brennraum bilden, verschmelzen dabei mit dem Kollektorteilchen und verwachsen mit ihm durch die stetige Adsorption. Simuliert man diesen Prozeß im Rechner, so erhält man als Resultat kugelförmige Primärpartikel, die dieselbe fraktale Dimension besitzen, wie die natürlich gebildeten.

Monte-Carlo-Rechnungen zeigen, daß man kugelförmige Primärpartikel nur erhält, wenn die Monomere nicht auch durch Adsorption wachsen. Diese Annahme ist dadurch zu stützen, daß kleine Partikel wegen des Kelvin-Effektes einen sehr hohen Dampfdruck haben und somit verstärkt Material verlieren. Außerdem bilden sich in der Startphase der Partikelentstehung ständig neue Monomere. Zur Charakterisierung der „Kugeligkeit“ wird die Sphärizität Σ benutzt:

$$\Sigma = \frac{r_{mass}}{r_{max}} \quad (3.6)$$

- Σ : Sphärizität,
- r_{mass} : Radius einer Kugel gleicher Masse,
- r_{max} : Radius der größten, umschreibenden Kugel.

Erst wenn die Adsorption aus der Gasphase gegenüber der Koagulation vernachlässigbar geworden ist, entstehen die charakteristischen Traubengebilde [27].

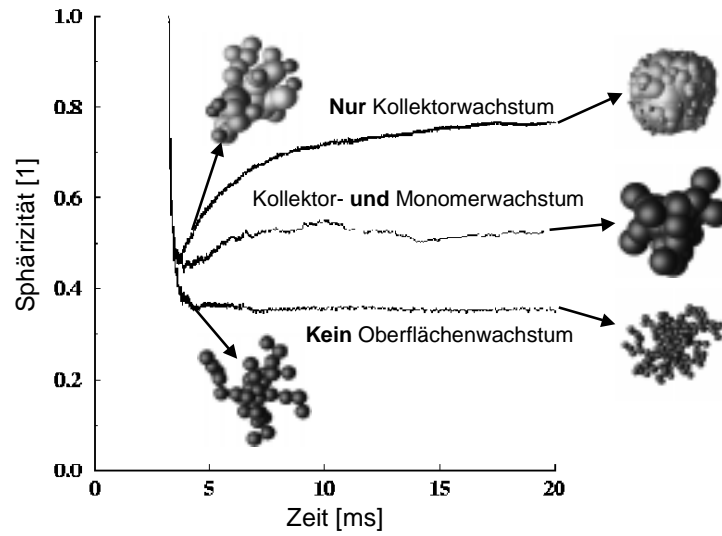


Abb. 3.12: Partikelbildung durch Koagulation mit konkurrierender Adsorption

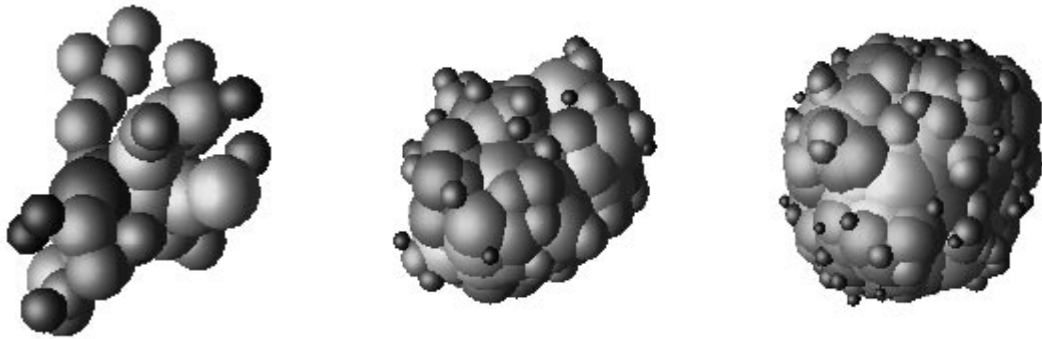


Abb. 3.13: Wachstum eines Primärpartikels durch Adsorption und Koagulation

3.2 Die Evolution von Partikeln

Die Primärpartikel, deren mittlerer Durchmesser beim Dieselmotor bei ca. 10–30 nm liegt, agglomerieren durch Kollisionen untereinander zu den sog. Sekundärpartikeln, deren mittlerer Durchmesser bei ca. 100 nm liegt. Je nach Entstehungsbedingungen sind die Sekundärpartikel kettenförmige oder traubenförmige Gebilde. Durch weitere Koagulation wachsen die Partikel weiter und erreichen Durchmesser im μm -Bereich. Solche Grobpartikel können auch entstehen, wenn durch die Gaspulsation und Temperaturschwankungen oder durch hohe Strömungsgeschwindigkeit Partikelaggregate von Ablagerungen losgerissen werden. Das vom Fahrzeug abgegebene Aerosol ist trimodal [28], wobei die einzelnen Modi in der Regel sehr gut durch Lognormalverteilungen beschrieben werden können (Kapitel 3.5.3).

Zusätzlich stehen die Partikel ständig mit dem Gasraum in Kontakt und tauschen durch Adsorption und Desorption, je nach Temperaturbedingungen, Materie aus.

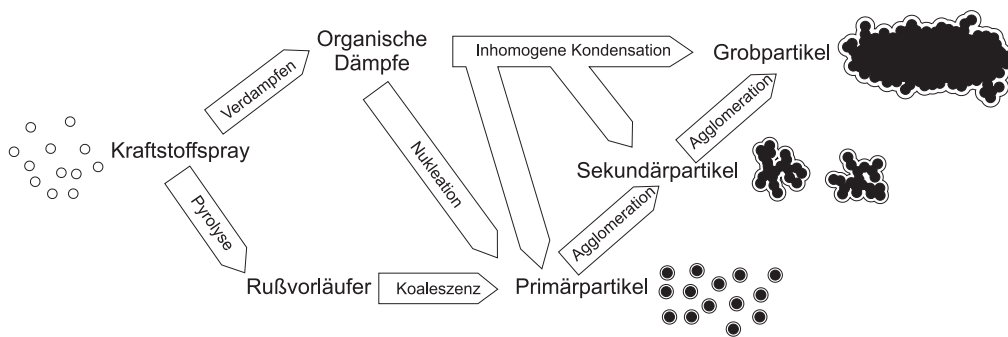


Abb. 3.14: Partikelentstehungsprozesse und Wachstumsvorgänge

3.2.1 Die Partikelbildung durch Nukleation

Als Nukleation bezeichnet man das Bilden von Tröpfchen aus einer gesättigten Gasphase. Die Nukleation ist ein spontaner Prozeß, der einsetzt, wenn ein Gasgemisch den Taupunkt unterschreitet. Kühlt man z. B. ein Gasgemisch so weit ab, daß der Partialdruck einer Komponente den Sättigungsdampfdruck unterschreitet, so können sich Kondensattröpfchen bilden. In Abb. 3.15 wird dies am Beispiel von CO_2 verdeutlicht.

Da zum Aufbau einer Grenzfläche die Oberflächenspannung überwunden werden muß, ist die Bildung der Tropfen behindert. Zur Nukleation kommt es in der Regel erst, wenn ein übersättigter Dampf vorliegt.

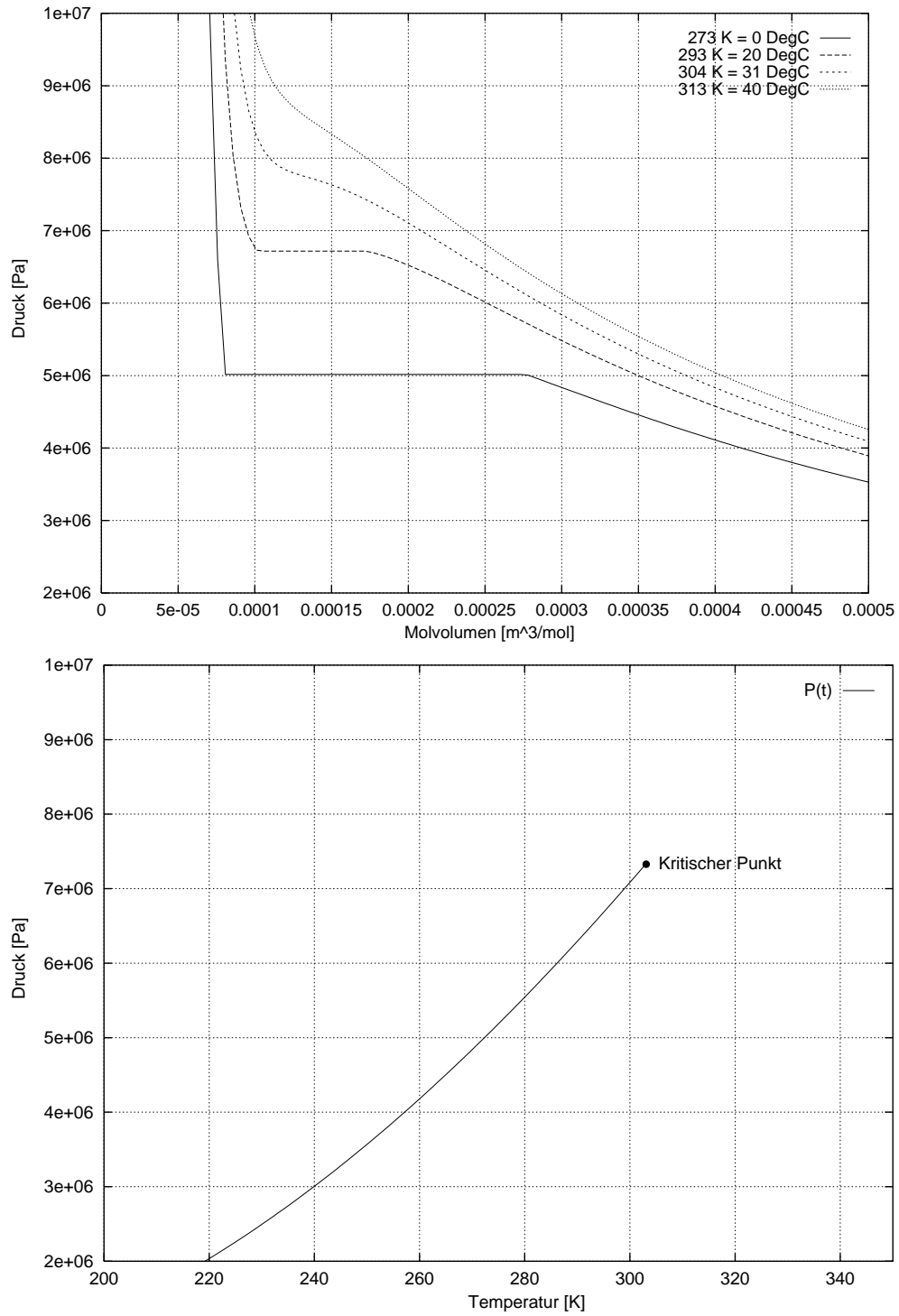


Abb. 3.15: p-V-Diagramm und Dampfdruckkurve von CO₂

Wegen der Oberflächenenergie, die zur Erhaltung des Tropfens notwendig ist, herrscht in einem kleinen Tropfen immer ein größerer Druck als der Dampfdruck der Flüssigkeit. Der Druck läßt sich mit der KELVIN-Gleichung berechnen:

$$RT \ln \left(\frac{p_r}{p^0} \right) = \frac{2M\gamma}{r\varrho} \quad (3.7)$$

- p_r : Druck im Tropfen,
- p^0 : Dampfdruck,
- M : Molmasse,
- γ : Grenzflächenspannung,
- r : Radius des Tropfens,
- ϱ : Dichte der Substanz.

Der Formel kann man entnehmen, daß der Druck eines Flüssigkeitstropfens umgekehrt proportional zum Radius ist. Je kleiner der Tropfen, desto größer der Druck in der Flüssigkeit, desto größer ist auch die Tendenz, daß der Tropfen wieder verdampft.

Aufgrund des KELVIN-Effektes kondensieren gesättigte Dämpfe auch bevorzugt an bereits vorhandenen Kondensationskeimen, da so die Oberfläche im Vergleich zu isolierten Tropfen weniger gekrümmt und daher energieärmer ist.

Die Nukleation kann grundsätzlich homo- oder heteromolekular ablaufen, d. h. daß entweder eine Komponente oder mehrere an der Nukleation beteiligt sind. Der Einfachheit halber wird im folgenden eine homomolekulare Nukleation betrachtet.

Für die theoretische Beschreibung wird angenommen, daß sich Aggregate bilden, die in einem Elementarschritt nur ein Monomer abgeben oder aufnehmen können. Vereinfachend wird weiter angenommen, daß alle Aggregate und die Gasatmosphäre die selbe Temperatur haben und im thermischen Gleichgewicht stehen. Da durch die Bildung bzw. das Verdampfen von Tröpfchen Verdunstungswärme umgesetzt wird, ist dies nur dann richtig, wenn die Nukleation sehr viel langsamer abläuft, als das Ausgleichen der Temperaturunterschiede durch Wärmeaustausch. Diese Voraussetzung ist jedoch häufig hinreichend gut erfüllt. Außerdem wird vorausgesetzt, daß die Konzentration der Monomeren durch die Nukleation nicht abnimmt. Dies entspricht der Situation bei gerade einsetzender Nukleation oder falls ständig Monomer nachgeliefert wird.

Nukleation setzt nur bei übersättigtem Dampf ein. Daher führt man die Sättigung S ein:

$$S = \frac{p}{p^o(T)} \quad (3.8)$$

p : Partialdruck der Komponente,
 p^o : Sättigungsdampfdruck über dem Flüssigkeitsspiegel.

Wenn sich kleinere Aggregate gebildet haben, ist die Tendenz, daß sie sich wieder auflösen, sehr groß. Erst wenn die Tropfen eine Mindestgröße überschritten haben, wachsen sie weiter zu großen Partikeln heran. Für die Nukleation ist dieser kritische Radius und die Geschwindigkeit, mit der die Partikel weiter wachsen, von Interesse.

Die kritische Größe r^* eines Partikels folgt direkt aus der KELVIN-Gleichung. Löst man nach r auf, erhält man:

$$r^* = \frac{2M\gamma}{\rho RT \ln S} \quad (3.9)$$

Dies entspricht bei einem Volumen von $\frac{M}{N_A \rho}$ pro Molekül einer kritischen Anzahl

$$i^* = \frac{\frac{4\pi}{3} r^{*3}}{\frac{M}{N_A \rho}} = \frac{32\pi M^2 \gamma^3}{3 N_A \rho^2 (RT \ln S)^3} \quad (3.10)$$

von Monomeren.

Ein Tropfen mit dem Radius r^* ist metastabil. Verliert der Tropfen ein Monomer, überwiegt der Einfluß der Oberflächenspannung und der Tropfen verdampft. Nimmt ein Tropfen vom Radius r^* ein weiteres Monomer auf, wächst er schnell weiter, weil die stets größer werdende Oberfläche immer weniger Widerstand bietet.

Um die Wachstumsgeschwindigkeit des Tropfens zu bestimmen, kann man Überlegungen analog der chemischen Reaktionskinetik anstellen.

Die Energiebarriere, die ein agglomerierendes Partikel überschreiten muß, läßt sich aus der Differenz der freien GIBBS Enthalpie in der Gasphase und im Tropfen berechnen: Beim Übergang von i Monomeren zu einem Aggregat vom Radius r gilt:

$$\Delta G_i = i(\mu_t - \mu_g) + 4\pi\gamma r^2 \quad (3.11)$$

ΔG_i : Differenz der freien GIBBS Enthalpie,
 μ_g : chemisches Potential von A in der Gasphase,
 μ_t : chemisches Potential von A in der Tropfenphase.

Die Differenz der chemischen Potentiale läßt sich durch die Partialdrücke bestimmen:

$$\mu_t - \mu_g = kT \ln \left(\frac{p^o}{p} \right) = -kT \ln S \quad (3.12)$$

μ_g : chemisches Potential von A in der Gasphase,
 μ_t : chemisches Potential von A in der Tropfenphase.
 Die Anzahl der im Cluster vorhandenen Monomere läßt sich aus dem Mol-
 volumen ausrechnen:

$$i = \frac{4\pi N_A \varrho}{3 M} r^3 \quad (3.13)$$

Damit ergibt sich die freie GIBBS Enthalpie nach Gleichung 3.11 zu:

$$\Delta G_i = 4\pi \gamma r^2 - \frac{4\pi N_A \varrho}{3 M} r^3 kT \ln S \quad (3.14)$$

ΔG_i : Differenz der freien GIBBS Enthalpie,
 μ_g : chemisches Potential von A in der Gasphase,
 μ_t : chemisches Potential von A in der Tropfenphase.
 k : BOLTZMANN Konstante.

Setzt man nun den kritischen Radius r^* nach Gleichung 3.9 ein, so folgt für die Energiebarriere, die ein Cluster kritischer Größe zum weiteren Wachstum überwinden muß:

$$\Delta G_i = \frac{4\pi}{3} \gamma r^2 = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3 M^2}{\varrho^2 N_A^2 (kT \ln S)^2} \quad (3.15)$$

Die Nukleation entspricht einer Reaktion 2. Ordnung von einem Cluster kritischer Größe mit einem Monomer. Analog zum Gesetz von ARRHENIUS ist die Nukleationsrate

$$J_{nukl} = k_0 N_1 N^* e^{\frac{-\Delta G}{kT}} \quad (3.16)$$

J_{nukl} : Nukleationsgeschwindigkeit,
 k_0 : Frequenzfaktor,
 N_1 : Teilchenkonzentration an Monomer,
 N^* : Teilchenkonzentration von kritischen Clustern.

Die Herleitung des Frequenzfaktors ist langwierig und wird hier nicht dargestellt. Sie ist bei PANDIS und SEINFELD (1998) [29] zu finden. Man kann weiterhin N^* durch sukzessive Agglomeration von Monomeren durch N_1 ausdrücken. Die Nukleationsrate ergibt sich dann zu

$$J_{nukl} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi m_1}} \frac{v_1 N_1^2}{S} \exp \left[-\frac{16\pi}{3} \frac{v_1^2 \gamma^3}{(kT)^3 (\ln S)^2} \right] \quad (3.17)$$

$v_1 = \frac{M}{N_A \rho}$ Volumen eines Moleküls in der Tropfenphase.

In Tabelle 3.2 sind die kritischen Clustergrößen und Nukleationsraten für Wasser unter Standardbedingungen dargestellt.

S [1]	i^* [1]	r^* [nm]	J_{nukl} [cm ⁻³ s ⁻¹]
2	525	1,553	$2 \cdot 10^{-54}$
3	132	0,980	$1,2 \cdot 10^{-6}$
4	66	0,778	$0,84 \cdot 10^6$
5	42	0,669	$1,33 \cdot 10^{11}$
6	30	0,598	$1,08 \cdot 10^{14}$
7	24	0,555	$0,8 \cdot 10^{16}$
8	19	0,514	$1,6 \cdot 10^{17}$
9	16	0,485	$1,5 \cdot 10^{18}$
10	14	0,464	$8,5 \cdot 10^{18}$

Tabelle 3.2: kritische Clustergröße und Nukleationsrate von Wasser bei 273 K.

Besonders bemerkenswert ist die sehr geringe Nukleationsrate bei bereits 200 % Luftfeuchtigkeit ($S = 2$) von nur $2 \cdot 10^{-54} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Das bedeutet, man muß $5 \cdot 10^{53} \text{ s} = 1,58 \cdot 10^{46}$ Jahre (!) warten, damit sich in einem Kubikzentimeter *ein* Tropfen bildet.

Erfahrungsgemäß kondensiert Wasser bereits schon bei geringer Übersättigung mit viel höheren Raten. Dies liegt daran, daß das Wasser heterogen kondensiert, indem es sich an bereits vorhandene Kondensationskeime anlagert.

Aus der Tabelle kann man zusätzlich erkennen, daß mit steigender Übersättigung die Nukleation zunehmend schneller abläuft.

3.2.2 Das Partikelwachstum durch Koagulation

Unter Koagulation versteht man allgemein das Zusammenschließen von kleineren Partikeln zu größeren. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Koaleszenz: Die Partikel verschmelzen miteinander, so daß die Ausgangspartikel nicht mehr als eigenständige Einheiten existieren, d.h. die Ausgangspartikel sind nicht mehr durch Phasengrenzen voneinander getrennt.
2. Aggregation: Die Partikel bleiben bei Kollisionen aneinander hängen. Die Ausgangspartikel bleiben dabei im wesentlichen unverändert und können durch entsprechende Krafteinwirkung wieder voneinander getrennt werden.

Abhängig vom Entstehungsmechanismus können die Partikel stark unterschiedliche Eigenschaften haben.

Das Partikelwachstum durch Koaleszenz

Diese Phase des Partikelwachstums läuft sehr früh während der Bildung der Rußprimärpartikel ab, insbesondere wenn die neu entstandenen Partikelvorläufer und PAK-Cluster noch flüssig oder zähflüssig sind. Ebenso erfolgt das Wachstum von Partikeln ohne festen Kern über Koaleszenz.

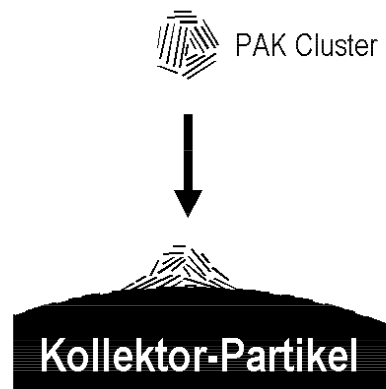


Abb. 3.16: Koaleszenz durch Einfang von PAK-Aggregaten

Die Beschreibung der Koaleszenz ist prinzipiell mit der der Agglomeration identisch.

Das Partikelwachstum durch Agglomeration

Die Agglomeration läßt sich durch eine Agglomerationsgeschwindigkeit J_{12} beschreiben. Das ist der Strom an Teilchen der Größe 1, die mit Teilchen der Größe 2 zusammenstoßen und ein Aggregat bilden.

$$J_{12} = K_{12}N_1N_2 \quad (3.18)$$

- K_{12} : Agglomerationsrate,
 N_1 : Anzahlkonzentration der Teilchensorte 1,
 N_2 : Anzahlkonzentration der Teilchensorte 2.

Die Agglomerationsrate läßt sich aus verschiedenen Theorien herleiten. Vier Ansätze sind von besonderer Bedeutung.

1. Die Agglomerationsrate bei BROWNScher Diffusion mit CUNNINGHAM-Korrektur $C_c = 1$ im Kontinuumsbereich beträgt [29]:

$$K_{12}^{diff,kont} = \frac{2kT}{3\eta} \frac{(d_1 + d_2)^2}{d_1d_2} \quad (3.19)$$

- d_1 : Durchmesser der Teilchensorte 1,
 d_2 : Durchmesser der Teilchensorte 2.

2. Die Agglomerationsrate im Falle BROWNScher Diffusion im Übergangs- und Molekularbereich ist durch

$$K_{12}^{diff,mol} = 2\pi D_1 D_2 (d_1 + d_2) \left(\frac{d_1 + d_2}{d_1 + d_2 + 2\sqrt{g_1^2 + g_2^2}} + \frac{8(D_1 + D_2)}{(d_1 + d_2)\sqrt{\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2}} \right)^{-1} \quad (3.20)$$

mit

$$D_i = \frac{kT}{3\pi\eta d_i} \left(\frac{5 + 4Kn_i + 6Kn_i^2 + 18Kn_i^3}{5 - Kn_i + (8 + \pi)Kn_i^2} \right) \quad (3.21)$$

$$Kn_i = \frac{2\lambda}{d_i} \quad (3.22)$$

$$g_i = \frac{1}{3d_i l_i} \left((d_i + l_i)^3 - \left(\sqrt{d_i^2 + l_i^2} \right)^3 \right) - d_i \quad (3.23)$$

$$l_i = \frac{8D_i}{\pi\bar{c}_i} \quad (3.24)$$

$$\bar{c}_i = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_i}} \quad (3.25)$$

λ : mittlere freie Weglänge im Fluid
 gegeben [30].

3. Die Agglomeration in laminarer Scherströmung ergibt sich zu [31]:

$$K_{12}^{lam} = \frac{\Gamma}{6} (d_1 + d_2)^3 \quad (3.26)$$

Γ : Geschwindigkeitsgradient senkrecht zur Strömungsrichtung.

4. Die Agglomeration in turbulenter Strömung beträgt [32, 33]:

$$K_{12}^{turb} = \sqrt{\frac{\pi \epsilon_k}{120 \nu}} (d_1 + d_2)^3 \quad (3.27)$$

ϵ_k : Dissipationsrate der kinetischen Energie in der turbulenten Strömung,

ν : kinematische Viskosität $\nu = \frac{\eta}{\rho}$.

3.3 Die Partikelwechselwirkung mit der Gasphase

Der Austausch von Komponenten des Gases mit den Partikeln ist ein sehr wichtiger Prozeß. Er ist stark von der Temperatur abhängig. Die Zusammensetzung der Adsorbatschicht, die sich während der Adsorption ändern kann, bestimmt maßgeblich physikalische und chemische Eigenschaften der Partikel

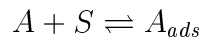
3.3.1 Die Aufnahme von Gaskomponenten durch Adsorption

Bei der Adsorption von Gaskomponenten an Partikeln im Abgasstrang handelt es sich überwiegend um Physisorption. Auf Chemisorption wird daher nicht weiter eingegangen.

Für die Adsorption an Oberflächen gibt es eine Reihe von Modellvorstellungen, die jeweils ihre Vor- und Nachteile besitzen. Von den nicht empirischen Modellen kommt das Modell nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER, kurz BET, der Realität am nächsten, da es sowohl das Ausbilden einer Monoschicht als auch das Aufwachsen von mehreren Schichten auf der adsorbierenden Oberfläche enthält.

Die Adsorptionsisotherme nach LANGMUIR

LANGMUIR beschreibt die Adsorption als reversiblen Vorgang ähnlich einer chemischen Reaktion, in dem ein Teilchen A mit einem freien Platz S auf der Oberfläche „reagiert“.



Es wird der Gleichgewichtszustand für die Adsorption und Desorption betrachtet, wobei auf der Oberfläche nur eine maximale Zahl N_{max} an Adsorptionsplätzen zur Verfügung stehen.

Das Modell basiert auf den folgenden Annahmen:

1. Alle Adsorptionsplätze sind energetisch gleichberechtigt.
2. Auf der Oberfläche nebeneinander liegende Teilchen beeinflussen sich nicht gegenseitig.
3. Die adsorbierten Teilchen sind immobil.

Um die adsorbierte Menge zu charakterisieren, führt man den Bedeckungsgrad θ ein:

$$\theta = \frac{N_{ads}}{N_{max}} \quad (3.28)$$

- N_{ads} : Anzahl der adsorbierten Teilchen,
 N_{max} : maximale Teilchenzahl, die einer vollständigen Monoschicht entspricht.

Die Isotherme nach LANGMUIR ergibt sich damit zu:

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (3.29)$$

- b : Adsorptionskonstante,
 p : Druck der adsorbierenden Komponente.

Die TEMPKIN- und die FREUNDLICH-Isotherme

Eine Oberfläche ist in der Regel nicht so beschaffen, daß alle Adsorptionsplätze dieselbe Adsorptionswärme haben. Es gibt verschiedene Modelle, die versuchen, die Änderung der Adsorptionswärme mit dem Bedeckungsgrad zu berücksichtigen.

Zwei zum Teil empirische Modelle sind die Isothermen von TEMPKIN und FREUNDLICH. Geht man von einem linearen Zusammenhang zwischen Adsorptionsenthalpie und Bedeckungsgrad

$$Q_{ads} = Q_0(1 - \alpha\bar{\theta}) \quad (3.30)$$

mit: Q_{ads} : Adsorptionswärme,
 Q_0 : Adsorptionswärme bei $\theta \rightarrow 0$.

aus, so erhält man die Isotherme nach TEMPKIN. Bei dieser hängt der mittlere Bedeckungsgrad $\bar{\theta}$ der Oberfläche logarithmisch vom Partialdruck p ab:

$$\bar{\theta} = \frac{RT}{\alpha Q_0} \ln(A_0 p) \quad (3.31)$$

α, A_0 : empirische Konstanten.

Geht man andererseits von einer exponentiellen Abhängigkeit der Adsorptionswärme vom Bedeckungsgrad aus, erhält man die FREUNDLICH-Isotherme

$$\bar{\theta} = \beta p^{\frac{1}{m}} \quad (3.32)$$

β, m : empirische Konstanten.

Bei der FREUNDLICH-Isotherme hängt der Bedeckungsgrad über eine Wurzelfunktion mit dem Partialdruck zusammen.

Die BET-Adsorptionsisotherme

Das Adsorptionsmodell nach BET erlaubt zusätzlich zur Ausbildung einer Monoschicht noch das Aufwachsen weiterer Schichten. Dabei gelten die Annahmen für das LANGMUIR-Modell und zusätzlich:

1. Jedes bereits adsorbierte Molekül ist ein Adsorptionsplatz für weitere Teilchen, die dann die weiteren Schichten bilden.
2. Außer in der ersten Schicht entspricht die Adsorptionswärme der Verdampfungswärme des freien Adsorbens.

Die BET-Isotherme lautet

$$\theta = \frac{c \frac{p}{p^o}}{(1 - \frac{p}{p^o})[1 + (c - 1) \frac{p}{p^o}]} \quad (3.33)$$

c : empirische Konstante,
 p^o : Sättigungsdampfdruck.

Die FHH-Adsorptionsisotherme

Ein Nachteil des BET-Modells ist, daß der Bedeckungsgrad bei $p = p^o$, also bei gesättigtem Gas, unendlich ist. Das ist zwar begreiflich, da unter diesen Umständen Kondensation eintreten kann und die Adsorptionsoberfläche als Kondensationskeim wirkt. Andererseits wirkt die Ausbildung einer gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche der Adsorption entgegen, so daß die Kondensation erst bei Übersättigung eintritt. Außerdem ist die Menge an Adsorbat endlich, so daß eine unendlich hohe Adsorbtionsschicht nicht sinnvoll ist.

Um diesen Mangel zu beheben, wurde von FRENKEL, HALSEY und HILL folgende Isotherme vorgeschlagen [29]:

$$\theta = \frac{A}{\ln\left(\frac{p^o}{Bp}\right)} \quad (3.34)$$

A, B : empirische Konstanten.

3.3.2 Die Aufnahme von Gaskomponenten durch heterogene Kondensation

Der Übergang von der Adsorption zur heterogenen Kondensation ist fließend. Bereits bei der Adsorption nach BET ist ein Kondensieren in mehreren Molekülschichten enthalten.

In Gegenwart eines Aerosols läuft bei Übersättigung die heterogene Kondensation in Konkurrenz zur Nukleation ab. Ob und in welchem Umfang die Nukleation oder die Kondensation an Fremdkörperoberflächen bevorzugt wird, läßt sich mit Hilfe der Grenzflächenspannung abschätzen.

Um die Benetzbarkeit von Feststoffoberflächen mit einer Flüssigkeit zu charakterisieren, kann man den Kosinus m des Meniskuswinkels κ benutzen. Dieser Winkel stellt sich ein, wenn die an der Grenzlinie zwischen den drei Phasengrenzen angreifenden Oberflächenspannungskräfte im Gleichgewicht stehen.

$$m = \cos \kappa = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (3.35)$$

γ_{AB} : Grenzflächenkraft zwischen Phase A und B,

κ : Meniskuswinkel.

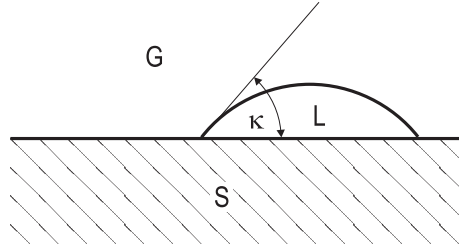


Abb. 3.17: Meniskusbildung zwischen den drei Grenzflächen fest-flüssig (SL), fest-gasförmig (SG) und flüssig-gasförmig (LG)

Es gibt zwei Extremfälle:

$m = 1$: Der Meniskuswinkel ist $\kappa = 0^\circ$. Die Oberfläche wird sofort benetzt, und der Flüssigkeitsfilm breitet sich auf der Oberfläche bis zur Monolage aus. In diesem Fall findet keine Nukleation statt, sondern nur heterogene Kondensation.

$m = -1$: Der Meniskuswinkel beträgt $\kappa = 180^\circ$. Die Oberfläche wird also durch die Flüssigkeit nicht benetzt. Nur Nukleation findet statt.

Man kann die heterogene Kondensation näherungsweise dadurch beschreiben, daß man die freie GIBBS Enthalpie für die Bildung eines kritischen Clusters, der durch Nukleation wächst (siehe Kapitel 3.2.1), durch eine Funktion von m korrigiert:

$$\Delta G_{het.Kond.}^* = \Delta G_{Nukt.}^* f(m) \quad (3.36)$$

$$\text{mit } f(m) = \frac{1}{4}(2+m)(1-m)^2 \quad (3.37)$$

Die Funktion $f(m)$ nimmt Werte zwischen $f(1) = 0$ bis $f(-1) = 1$ an. $f = 0$ bedeutet, daß die Energiebarriere zur Bildung eines kritischen Clusters Null ist und die heterogene Kondensation sofort einsetzt, sobald der Dampf gesättigt ist. Bei $f = 1$ sind Nukleation und heterogene Kondensation energetisch gleichberechtigt, da die Oberflächenenergie bei heterogener Kondensation keinen Vorteil bietet.

Dieser Ansatz der Kondensationsenthalpie ist natürlich nur eine grob empirische Methode, da die Oberfläche hierbei als ideal betrachtet wird. Eine detaillierte Betrachtung aller konkurrierender Prozesse ist sehr kompliziert.

3.3.3 Die Abgabe von Gaskomponenten durch Desorption

Die an den Teilchen gebundenen Substanzen können sich bei anderen Umgebungsbedingungen auch wieder von den Partikeln lösen. Bei den Adsorptions- und Desorptionsvorgängen handelt es sich um Gleichgewichte, die stark von der Temperatur abhängen. So läßt sich die Adsorptionskonstante b aus der LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme (Formel 3.29) als Gleichgewichtskonstante der Reaktion



interpretieren. Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich dann zu

$$b = \frac{k_{ads}}{k_{des}} = k_0 e^{-\frac{\Delta G_{ads}^o}{RT}} \quad (3.39)$$

- k_{ads} : Geschwindigkeitskonstante der Adsorption,
- k_{des} : Geschwindigkeitskonstante der Desorption,
- ΔG_{ads}^o : freie GIBBS Enthalpie der Adsorption.

Dabei setzt sich die Änderung der freien GIBBS Enthalpie aus einem Enthalpieterm ΔH_{ads}^o und einem Entropieterm ΔS_{ads}^o zusammen.

$$\Delta G_{ads}^o = \Delta H_{ads}^o - T \Delta S_{ads}^o \quad (3.40)$$

Die Adsorption läuft nur dann ab, wenn $\Delta G_{ads}^o < 0$ ist. Die Entropieänderung für die Adsorption ist negativ, da durch die Bindung an die Oberfläche Translationsfreiheitsgrade verloren gehen. Daher wird die Änderung der freien GIBBS Enthalpie in der Regel mit steigender Temperatur immer größer und wird schließlich positiv, so daß keine Adsorption mehr eintritt.

Somit nehmen Partikel bei niedrigen Temperaturen Gaskomponenten auf und geben diese bei hohen Temperaturen wieder ab.

3.4 Die fraktalen Eigenschaften von Partikeln

Wie viele natürliche Objekte weist auch Ruß Eigenschaften von Fraktalen auf. Ein einfaches Gedankenexperiment soll den Begriff „Fraktal“ verdeutlichen: Nimmt man ein Blatt Papier zur Hand und stellt die Frage, welche Dimension es hat, liegt die Antwort auf der Hand. Vernachlässigt man die Dicke, handelt sich um ein Objekt mit der Dimension 2.

Knüllt man das Blatt fest zusammen, daß eine Kugel entsteht, liegt ein Objekt mit drei Dimensionen vor. Man kann sogar das Volumen berechnen.

Faltet man das Blatt wieder etwas auseinander, so daß es weder die Ebene, noch die Kugel ergibt, kann man die Frage nach der Dimension nicht mehr so leicht beantworten. Es ist weder zwei- noch dreidimensional sondern irgendwas dazwischen, z. B. $2\frac{1}{2}$ -dimensional. Es liegt ein Fraktal vor.

Ein Fraktal ist ein Objekt, dessen Dimension nicht ganzzahlig ist.
(fractum lat. = gebrochen)

Bei Betrachtungen, die der Alltagswelt dermaßen widersprechen, muß der Begriff „Dimension“ neu definiert werden.

3.4.1 Die Dimension von allgemeinen Objekten

Bei Fraktalen muß man drei Dimensionen unterscheiden:

1. Die EUKLIDISCHE Dimension D_E gibt die Dimension des einbettenden Raumes an. Diese ist immer ganzzahlig und im Fall der Papierkugel oder der Rußpartikel ist $D_E = 3$.
2. Die topologische Dimension D_t ist die Dimension, die lokal in kleinen Umgebungen vorliegt. Im Fall der Papierkugel ist $D_t = 2$.
3. Die HAUSDORF-Dimension D_H , die die Dimension des Objektes charakterisiert, ist die eigentliche, fraktale Dimension.

Es gibt noch weitere Dimensionsdefinitionen, auf die aber nicht eingegangen werden soll.

Nach HAUSDORF ist die Dimension definiert als

$$D_H = \frac{\log\left(\frac{N_2}{N_1}\right)}{\log\left(\frac{s_1}{s_2}\right)} = \frac{\log\left(\frac{N_2}{N_1}\right)}{\log(sv)} \quad (3.41)$$

- s_1 : Länge des Maßstabes 1,
- s_2 : Länge des Maßstabes 2,
- N_1 : Anzahl der Elemente mit Maßstab 1,
- N_2 : Anzahl der Elemente mit Maßstab 2,
- sv : Skalenverhältnis, Vergrößerungsfaktor.

Das bedeutet, wenn man die Meßlänge von s_1 auf s_2 verändert, ändert sich die Anzahl der Maßstäbe, die man benötigt, um das Objekt zu überdecken, also zu „messen“, von N_1 auf N_2 . Mit Abb. 3.18 kann die HAUSDORF-Dimension veranschaulicht werden:

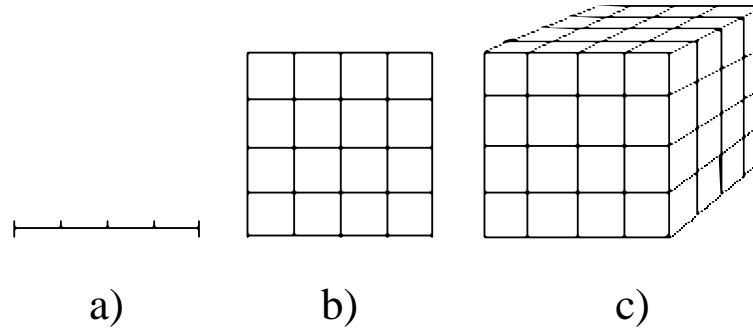


Abb. 3.18: Bestimmung der HAUSDORF-Dimension einer Linie, einer Fläche und eines Körpers bei einem Skalenverhältnis von jeweils 4

Viertelt man den Maßstab für beispielsweise Fall b), so benötigt man statt nur einem Quadrat 16. Die Dimension beträgt

$$D_{H,b} = \frac{\log\left(\frac{N_2}{N_1}\right)}{\log\left(\frac{s_1}{s_2}\right)} = \frac{\log\left(\frac{16}{1}\right)}{\log\left(\frac{1}{\frac{1}{4}}\right)} = \frac{\log(4^2)}{\log(4)} = 2 \quad (3.42)$$

Für die übrigen Beispiele berechnen sich die Dimensionen zu

	s_1	s_2	sv	N_1	N_2	D_H
a	1	$\frac{1}{4}$	4	1	4	1
b	1	$\frac{1}{4}$	4	1	16	2
c	1	$\frac{1}{4}$	4	1	64	3

Für die bekannten Gebilde, Linie, Fläche und Körper, ergeben sich die „richtigen“ Dimensionen.

Diese Definition der Dimension macht sich ein Umstand zu nutze, der charakteristisch bei Fraktalen ist und zwar die „Selbstähnlichkeit“. So sind Details eines Fraktals ähnlich dem Fraktal selber. Man erkennt, unabhängig von der Vergrößerung die selben Strukturen. Die MANDELBROT-Menge ist ein sehr bekanntes Beispiel hierfür. Vergrößert man die Ausläufer der Menge, so erkennt man stets die markante „Apfelmännchen“-Struktur.

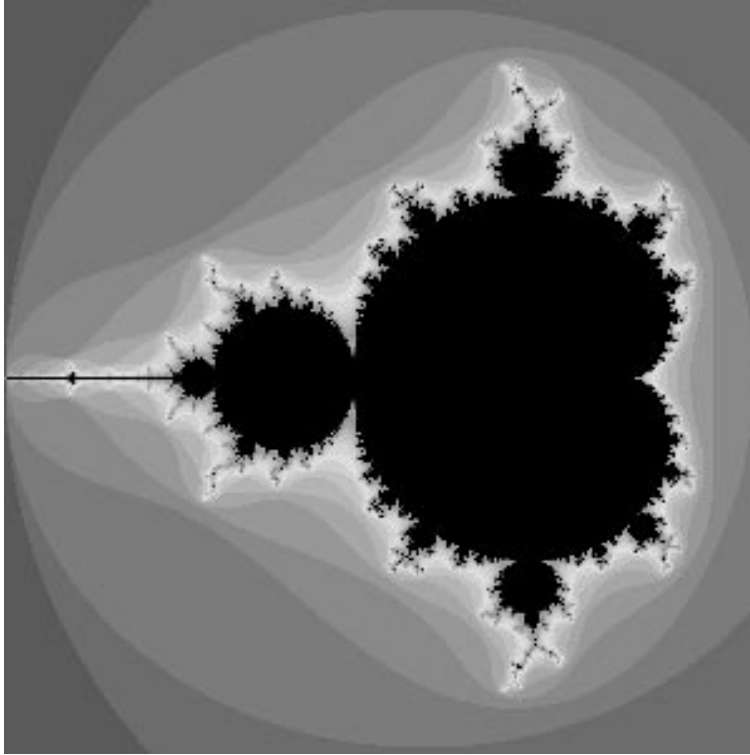


Abb. 3.19: Die MANDELBROT-Menge

3.4.2 Die statistischen Fraktale

Im Gegensatz zu den mathematischen Fraktalen, wie z.B. dem SIERPINSKY-Teppich stehen die physikalischen Fraktale. Letztere unterscheiden sich von den ersteren dadurch, daß sie fraktale Eigenschaften nur über begrenzte Skalenbereiche aufweisen, wohingegen die mathematischen Fraktale sogar über einen unendlich grossen Skalenbereich fraktale Geometrie aufweisen. So kann man den SIERPINSKY-Teppich beliebig oft vergrößern und erhält immer die gleiche Struktur. Bei einem natürlichen Gebilde ist dies spätestens auf der atomaren Ebene nicht mehr möglich¹. Ebenso verhält sich ein physikalisches System, da es in den Abmessungen begrenzt ist, bei sehr großen Maßstäben wie ein Punkt ($D_H = 0$), ohne fraktale Dimension. Da fraktale Dimensionen häufig an Mikroskopbildern ermittelt werden, ist dies in Abb. 3.20 schematisch an einem Querschnitt eines Modellpartikels dargestellt.

¹Es sei denn man ist gewillt, auch Atome als Fraktale zu bezeichnen.

- A) Der Maßstab ist sehr viel größer als das Objekt. Das Objekt verhält sich wie ein Punkt, Die HAUSDORF-Dimension beträgt 1.
- B) Der Maßstab ist größer als das Objekt. Das Objekt erscheint flächig, die HAUSDORF-Dimension ist 2.
- C) Die fraktalen Strukturen werden aufgelöst. Es gilt $1 < D_H < 2$.
- D) Der Maßstab ist kleiner als die fraktalen Strukturen oder das Auflösungsvermögen des abbildenden Verfahrens ist erreicht. Das Objekt weist nur noch Flächeneigenschaften auf: $D_H = 2$.

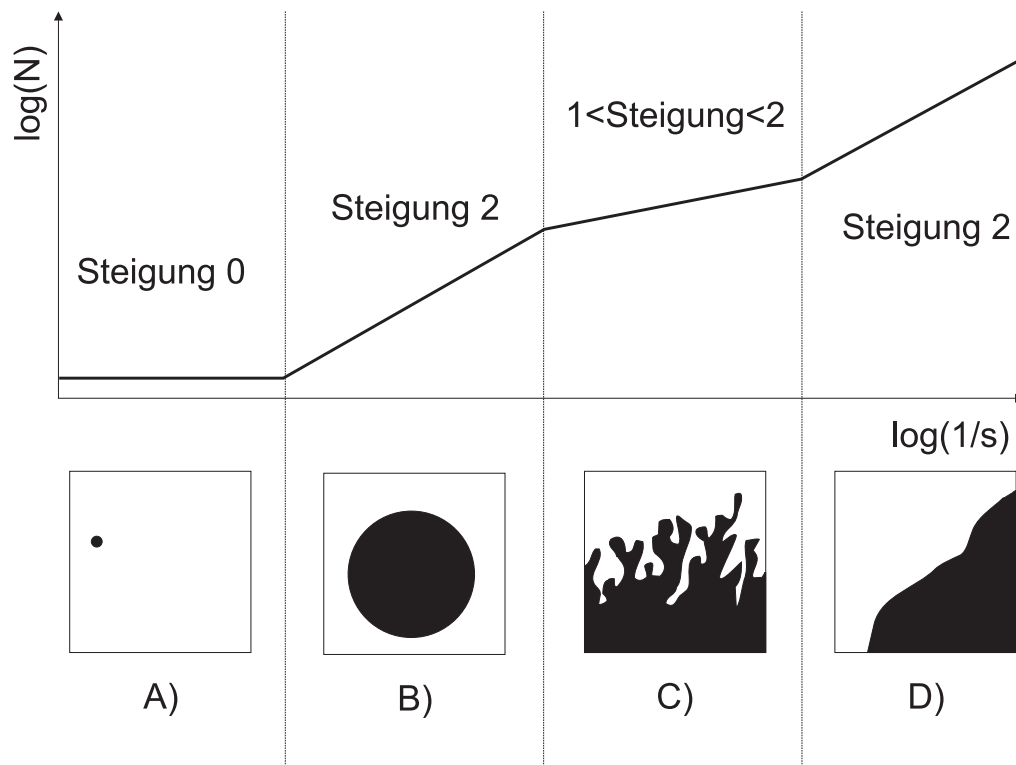


Abb. 3.20: Statistische Fraktale: Die fraktalen Eigenschaften treten nur in Bereich C) auf.

Diese natürlichen Objekte, die fraktale Eigenschaften nur in einem bestimmten Skalenbereich aufweisen, nennt man auch statistische Fraktale. Man unterscheidet weiterhin:

Oberflächen- oder Grenzflächenfraktale: Selbstähnliche Oberflächen, bei denen die Grenzfläche skaleninvariant ist [34]. Die fraktale Dimension ist ein Maß für die „Rauhheit“ der Oberfläche. Ein klassisches Beispiel hierfür ist das Gehirn oder ein Bergmassiv.

Volumenfraktale: Fraktale, bei denen sowohl die interne Struktur als auch die Oberfläche fraktal sind. Die fraktale Dimension ist ein Maß für die Raumfüllung. Natürliche Beispiele sind das Adersystem der Lungen oder pflanzliche Wurzelsysteme.

Porenfraktale: Fraktale, bei denen die Porenstruktur fraktale Eigenschaften hat oder das Porensystem teilweise selbstähnlich ist. Schwämme sind ein natürliches Beispiel hierfür.

Die Tatsache, daß sich fraktale Eigenschaften nur in einer bestimmten Größenskala bemerkbar machen, erschwert die Betrachtung erheblich. Teilweise ist dieser Größenbereich so klein, daß die fraktale Struktur keine Bedeutung hat.

3.4.3 Die fraktalen Eigenschaften von Rußpartikeln

Die fraktale Geometrie spiegelt sich in verschiedenen physikalischen Eigenschaften, wie der Streuung von Licht oder den Adsorptionseigenschaften wieder. Insbesondere die Oberflächen- und Volumenabmessungen in Bezug auf den mittleren Teilchendurchmesser und die mit ihnen zusammenhängenden Eigenschaften hängen von der fraktalen Dimension ab.

Leider kann man aufgrund der vielfältigen, morphologischen Unterschiede, die Rußpartikel aus verschiedenen Quellen aufweisen, keine allgemein gültigen Aussagen treffen.

Ein Beispiel ist die Reibungskraft eines Rußpartikels in einem Gasstrom. Im Gegensatz zu einer Kugel oder eines Rotationsellipsoiden hat ein fraktales Partikel schon deshalb ein viel komplexeres Widerstandsverhalten, weil der Gasstrom nicht nur um das Partikel herum, sondern auch durch das Partikel hindurch fließen kann, da das Partikel den Raum einer umschreibenden Kugel nicht vollständig ausfüllt. Man betrachtet daher sog. „Äquivalentdurchmesser“.

Besonders wichtig sind auch Zunahme der Masse, des Volumens oder der Oberfläche mit dem Partikelradius und die daran geknüpften Eigenschaften. Je nach Quelle und Geschichte der Partikel treten zwei Bereiche auf.

Zum einen werden Rußteilchen beobachtet, die eine Dimension von $1,8 \dots 2,2$ haben. Hierbei handelt es sich um Partikel, die agglomeriert sind und Ketten

oder Trauben bilden. Mit Computersimulationen lassen sich diese Gebilde und Dimensionen sehr gut nachvollziehen [35].

Zum anderen beobachtet man Partikel mit der Dimension $2,9 \dots 3$, also Gebilde, die kaum Fraktal-Charakter haben [36]. Dies sind Partikel, die durch Koaleszenz entstanden sind oder besonders viel flüssige Bestandteile (SOF) enthalten [37].

Häufig treten auch beide Formen nebeneinander auf oder gehen ab einem kritischen Durchmesser ineinander über [38].

3.5 Was sind Partikel ?

In Abb. 3.21 sind verschiedene Partikel dargestellt, die mit einem Filter aufgefangen werden können.

Die Bezeichnung „*Partikel*“ ist ein sehr allgemeiner Begriff. Sind „Partikel“ in Luft dispergiert, so spricht man von einem Aerosol — im Gegensatz zu einem Hydrosol, bei dem die Partikel in einer wässrigen Phase dispergiert sind. Dabei können die Partikel fest oder flüssig sein. Die Partikel können künstlichen oder natürlichen Ursprungs sein. Bei natürlichen Partikeln kann es sich um Staub, Rauch, Nebel, Pollen, Sporen, Bakterien oder Viren handeln. Enthält das Aerosol Mikroorganismen oder Samen, spricht man von Bioaerosolen.

Künstliche Partikel sind meist Stäube, die bei Verbrennungen, Schüttgutumschlägen oder als Abrieb durch Verschleiß entstehen. Dabei können diese sog. antropogenen Aerosole gewollt oder unbeabsichtigt entstehen. Gezielt hergestellte Aerosole sind z.B. alle Arten von Sprays, ungewollte Aerosole sind z.B. Zigarettenrauch oder die Staubwolken von Explosionen.

Auch die Partikel der Dieselerverbrennung sind nicht nur Rußteilchen. Aerosole aus der Dieselerverbrennung, abgekühlt auf Raumtemperatur, enthalten zusätzlich zu den Rußteilchen Kondensattröpfchen. Diese enthalten vorwiegend Wasser, Kohlenwasserstoffe und Schwefelsäure. Daneben treten Aschepartikel und Metallabrieb auf.

Gerade die Konsistenz dieser Partikel, insbesondere der Kondensatteilchen, hängt stark von den Probenentnahmebedingungen, z.B. Temperatur und Druck, und den Entstehungsbedingungen ab. Da Partikelemissionen zu den limitierten Schadstoffen gehören, muß der Begriff Partikel genauer definiert werden. Die EPA (Environmental Protection Agency) bezeichnet als Partikel die Teilchen, die aus verdünntem Abgas bei $51,7^{\circ}\text{C}$ auf teflonbeschichteten Glasfaserfiltern oder Teflonmembranfiltern zurückgehalten werden. Die Temperatur von $51,7^{\circ}\text{C}$ soll den Taupunkt von Wasser überschreiten und somit

das Auskondensieren verhindern. Auf die Zusammensetzung eines Diesel-Verbrennungsaerosols wird nachfolgend eingegangen (Kapitel 3.7).

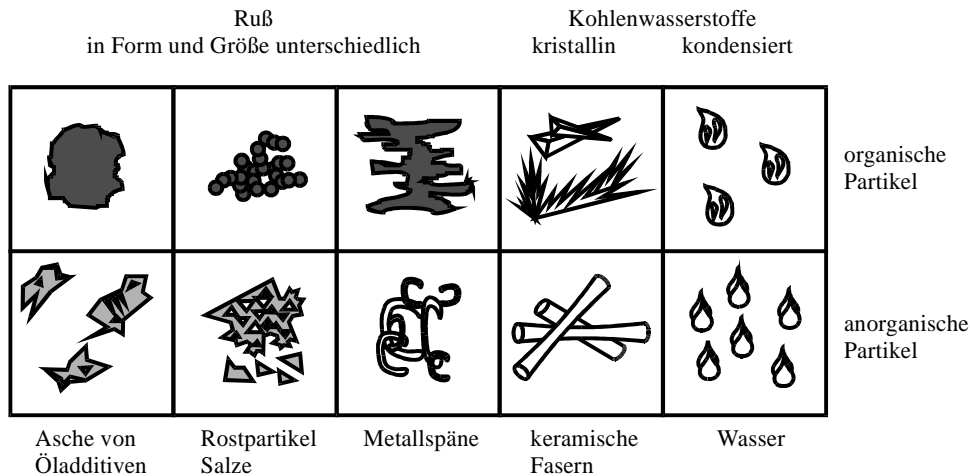


Abb. 3.21: Verschiedene Partikel, die auf einem Filter gesammelt werden können

3.5.1 Der Radius von Partikeln

Die Verschiedenheit der Partikel in Form und Zusammensetzung erschwert eine einheitliche Definition eines Partikelradius. Es gibt hierfür verschiedene Ansätze. Man kann z. B. aus REM-Aufnahmen der Partikel den Radius eines Kreises bestimmen, der dieselbe Fläche wie die Partikelprojektion hat.

Andere, häufig benutzte Größenangaben sind die Äquivalentdurchmesser, die sich auf Kugeln gleicher Masse oder gleichen Volumens oder auf Kugeln mit der selben Absetzgeschwindigkeit wie das Partikel beziehen.

Da selten Aerosole entstehen, die nur Partikel eines einzigen Durchmessers beinhalten, muß häufig die Größenverteilung ermittelt werden. Es gibt viele Aerosole, die eine sehr enge Größenverteilung besitzen. So sind z. B. die Pollen von einer Trifolia-Grasart nahezu monodispers. Ihre Radien schwanken zwischen 24,8 und 26,9 μm .

Die Bezeichnung für Partikel aus verschiedenen Größenbereichen ist nicht standardisiert. In dieser Arbeit werden folgende Bezeichnungen benutzt:

$d < 50 \text{ nm}$: Ultrafein- oder Nanopartikel,

$50 \text{ nm} < d < 1 \mu\text{m}$: Feinpartikel,

$d > 1 \mu\text{m}$: Grob- oder Großpartikel.

3.5.2 Die Korrekturen der Reibungskraft

Die Reibungskraft, die ein Fluid auf ein Partikel ausübt, ist von entscheidender Bedeutung für das Verhalten eines Partikels.

Für Kugeln gilt das STOKESSche Reibungsgesetz:

$$F_R = 6\pi\eta vr \quad (3.43)$$

- F_R : Reibungskraft,
- η : Viskosität des Fluid,
- v : Geschwindigkeit der Kugel,
- r : Radius der Kugel.

Wenn das Partikel nicht mehr kugelförmig ist sondern die Form eines Rotationsellipsoiden besitzt, muß die Reibungskraft mit einem Formkorrekturfaktor χ multipliziert werden. Und zwar gilt, falls sich das Teilchen in Richtung der Polachse bewegt,

$$\chi_p = \frac{4}{3}(\beta^2 - 1) / \left[\frac{2\beta^2 - 1}{\sqrt{\beta^2 - 1}} \ln \left(\beta + \sqrt{\beta^2 - 1} \right) - \beta \right] \quad (3.44)$$

wobei β das Verhältnis der Hauptachse zur Nebenachse bezeichnet. Falls sich das Partikel senkrecht dazu bewegt ist

$$\chi_a = \frac{8}{3}(\beta^2 - 1) / \left[\frac{2\beta^2 - 1}{\sqrt{\beta^2 - 1}} \ln \left(\beta + \sqrt{\beta^2 - 1} \right) + \beta \right] \quad (3.45)$$

Bewegt sich das Partikel in einer anderen Orientierung, so müssen die beiden Formfaktoren entsprechend gemittelt werden [39].

Bei statistischer Orientierung ist der mittlere Formfaktor

$$\chi_{mittel} = \frac{1}{3}\chi_p + \frac{2}{3}\chi_a \quad (3.46)$$

Aber auch in Hinsicht auf die Größe und Strömungsform müssen Korrekturen eingeführt werden, um die Widerstandsgesetze an die realen Bedingungen anzupassen. Im folgenden werden die Korrekturen für die Umströmung einer Kugel diskutiert.

Die Anpassung an die Strömungsform

Die STOKESSche Widerstandsformel, Gl. (3.43) ist aus der NAVIER-STOKES-Gleichung

$$\varrho \left(\frac{\partial}{\partial t} \vec{v} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right) = -\text{grad } p + \eta \Delta \vec{v} + \varrho \vec{g} \quad (3.47)$$

ϱ : Dichte,

p : Druck,

\vec{g} : Vektor der Gravitationsbeschleunigung;

hervorgegangen, in dem man die folgenden Näherungen vorausgesetzt hat [40]:

1. Inkompressibilität des Fluids ($\text{div } \vec{v} = 0$),
2. unendlich weite Ausdehnung des Strömungsmediums,
3. geringe Strömungsgeschwindigkeiten,
4. gleichförmige, unbeschleunigte Bewegung,
5. Undeformierbarkeit der Kugel,
6. keine Geschwindigkeitssprünge an der Kugeloberfläche (Schlupf).

Diese Näherungen sind im besonderen dann erfüllt, wenn es sich um eine laminare Strömung handelt. Im Fall einer umströmten Kugel muß bei Einsetzen einer turbulenten Strömung die Widerstandskraft korrigiert werden. Man gibt in diesem Fall die Reibung als Teil der kinetischen (turbulenten) Energie

$$F_R = \frac{1}{2} \varrho v^2 c_W A \quad (3.48)$$

c_W : Widerstandsbeiwert,

A : Hauptquerschnitt der angeströmten Fläche.

an und betrachtet den Widerstandsbeiwert in Abhängigkeit der REYNOLDS-Zahl. Für eine umströmte Kugel gilt dann:

$$c_W = \begin{cases} \frac{24}{Re} & : Re < 0,1 \\ & : \\ \frac{24}{Re} \left(1 + \frac{3}{16} Re + \frac{9}{160} Re^2 \ln(2Re) \right) & : 0,1 < Re < 2 \\ & : \\ \frac{24}{Re} (1 + 0,15 Re^{0,687}) & : 2 < Re < 500 \\ & : \\ 0,44 & : 500 < Re < 2 \cdot 10^5 \end{cases} \quad (3.49)$$

wobei die REYNOLDS-Zahl für eine Kugel gegeben ist durch

$$Re = \frac{\rho v d}{\eta} \quad (3.50)$$

d : Durchmesser der Kugel.

Im ersten Fall ($Re < 0,1$) erhält man wieder das STOKESSche Reibungsgesetz.

Die Anpassung an die Partikelgröße

Die Widerstandskraft muß auch in Bezug auf die Partikelgröße korrigiert werden. Die Größe der Partikel, wie sie in der Natur und auch im Abgas vorkommen, schwanken über mehrere Größenordnungen. Bei sehr kleinen Partikeln kann das Fluid nicht mehr als Kontinuum sondern muß als Medium mit diskret wechselwirkenden Teilchen betrachtet werden.

Im ersten Fall gelten die Gesetze der Strömungsmechanik, so wie sie oben dargelegt sind. Im zweiten Fall muß die Reibungskraft korrigiert werden, da es hier insbesondere zu Geschwindigkeitssprüngen an der Kugeloberfläche kommt. Die Randbedingung $v = 0$ an der Kugeloberfläche ist hier nicht erfüllt. Diese Korrektur wird als „Schlupfkorrektur“ (slip-correction) bezeichnet.

Ein Maß für die Geltungsbereiche der einzelnen Formeln, analog zur REYNOLDSzahl, ist in diesem Fall die KNUDSEN-Zahl Kn

$$Kn = \frac{2\lambda}{d} \quad (3.51)$$

λ : mittlere freie Weglänge, d : Durchmesser der Kugel.

Die mittlere freie Weglänge ist dabei die Strecke, die ein Teilchen im Mittel zurücklegt, ohne mit weiteren Teilchen zu kollidieren. Die mittlere freie Weglänge einer Spezies A in einer Mischung aus zwei Komponenten A und B ist gegeben als

$$\lambda_{AB} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi N_A \sigma_A^2 + \sqrt{1 + \frac{M_A}{M_B}} \pi N_B \sigma_{AB}^2} \quad (3.52)$$

N_A, N_B : Anzahlkonzentration von A und B,

σ_A : Stoßdurchmesser von A,

M_A, M_B : Molmassen von A und B,

σ_{AB} : arithmetisches Mittel von σ_A und σ_B .

Der erste Term im Nenner von Gleichung (3.52) berücksichtigt die Stöße von

A mit sich selbst und der zweite die Stöße von A mit B. Ist A nur in geringer Konzentration vorhanden, kann der erste Term vernachlässigt werden.

Ist $Kn < 1$, so gilt die Strömungsmechanik, anderenfalls die Theorie diskreter Stöße. Wie im Fall der Strömungsform wird der Übergangsbereich durch empirische Formeln beschrieben. Man unterscheidet in der Literatur die drei Bereiche

Kontinuum: $r = 800 \text{ nm} \dots 35000 \mu\text{m}$. Es gelten die Gesetze der Strömungsmechanik.

Übergangsbereich: $r = 50 \dots 800 \text{ nm}$. Dieser Bereich ist nur empirisch beschreibbar.

KNUDSEN-Bereich: $r = 0,5 \dots 20 \text{ nm}$. Die Partikel-Fluid-Interaktionen lassen sich durch die Stoßtheorie bzw. kinetische Gastheorie beschreiben.

Die Größenbereiche geben die Gültigkeit innerhalb 10 % Toleranz an.

Im Kontinuum-Grenzfall gelten die Gleichungen, wie sie im oberen Abschnitt beschrieben sind.

Für den KNUDSEN-Bereich läßt sich mit Hilfe der Stoßtheorie die Reibungswirkung der Gasmoleküle bestimmen:

$$F_R = \frac{4}{3} \delta A v n_g M_g v_g \quad (3.53)$$

δ : Rückstoßfaktor,

n_g : Teilchenkonzentration des Gases,

M_g : Molmasse des Gases,

v_g : mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle.

Der Rückstoßfaktor gibt an, wie die Gasmoleküle von der Partikeloberfläche zurückgestreut werden. Es gibt drei Möglichkeiten:

$\delta = 1$: optische Reflexion (*Einfallswinkel = Ausfallswinkel*),

$\delta = \frac{13}{9}$: diffuse Reflexion unter Erhaltung der Geschwindigkeitsverteilung der einfallenden Gasmoleküle,

$\delta = 1 + \frac{\pi}{8}$: diffuse Reflexion, bei der sich zwischen der Temperaturverteilung der Gasmoleküle und der Temperaturverteilung der Partikeloberfläche ein Gleichgewicht einstellt.

Im Übergangsbereich werden verschiedene empirische Formeln benutzt. Am gebäuchlichsten ist die von CUNNINGHAM aufgestellte Formel:

$$F_R = 6\pi\eta r v \frac{1}{C_c} \quad (3.54)$$

$$C_c = 1 + C_1 Kn \quad (3.55)$$

C_c : CUNNINGHAM-Korrektur,
 C_1 : Empirischer Parameter
 Kn : Knudsenzahl.

Der CUNNINGHAM-Korrekturfaktor C_1 hängt wieder vom Wechselwirkungsmechanismus der Partikel mit der Fluidphase ab und wird meist empirisch bestimmt. C_1 liegt zwischen 0,82 und 0,9. Im bekannten Versuch von MILLIKAN wurde für Öltropfen in Luft $C_c = 0,864$ gefunden [41]. Falls C_1 nicht bekannt ist, wird meist $C_c = 0,86$ angenommen.

Eine weitere, häufig benutzte Form ist

$$C_c = 1 + C_1 Kn + C_2 Kne^{\frac{C_3}{Kn}} \quad (3.56)$$

Die empirischen Konstanten C_1, \dots, C_3 müssen wieder experimentell bestimmt werden. Eine Auswahl ist in Tabelle 3.3 angegeben.

C_1	C_2	C_3	Partikelart
0,864	0,29	1,25	Öltropfen in Luft, MILLIKAN [42]
0,898	0,312	2,37	Öltropfen in Luft, MATTAUCH [43]
0,879	0,23	2,61	BaHgI ₄ -Lösung in Luft [44]
0,77	0,40	1,62	Glaskugeln in Luft [45]
1,257	0,4	1,1	Öltropfen in Luft [46]

Tabelle 3.3: Empirische Koeffizienten für die Korrektur der Widerstandskraft

Mit der Partikelgröße ändert sich nicht nur die Reibungskraft, sondern auch weitere Eigenschaften. Eine Übersicht für Partikel unter atmosphärischen Bedingungen zeigt Abb. 3.22.

3.5.3 Die Größenverteilung

Um die Größenverteilung zu bestimmen, unterscheidet man massen- und anzahlbestimmende Verfahren. Je nach dem erhält man die Massen- oder Anzahlgrößenverteilung des Aerosols. Ist die Dichte der Partikel, die i. a.

Radius [μm]	0,001	0,01	0,1	1	10	100
Strömungswiderstand	$\sim r^2$				$\sim r$	
Verdampfungsrate						
Lichtstreuung	$\sim r^6$					$\sim r^2$
Mikroskopisch sichtbar						
Dominierender Transportmechanismus	Diffusion		Sedimentation			

Abb. 3.22: Änderung der Partikeleigenschaften mit der Partikelgröße

von der Partikelgröße abhängt, und die fraktale Dimension der Partikel hinreichend bekannt, können die beiden Verteilungen ineinander umgerechnet werden. Häufig ist beides jedoch nicht bekannt, so daß die Dichte als konstant und die Partikel kugelförmig angenommen werden.

Häufig stehen daher zur Charakterisierung der Größenverteilung nur die sog. Äquivalentdurchmesser zur Verfügung. Je nach Meßverfahren können diese bei ein und demselben Aerosol voneinander abweichen. Die am häufigsten verwendeten Größenangaben sind der aerodynamische und der elektrodynamische Durchmesser. Im ersten Fall verwendet man Impaktoren zur Messung, im zweiten Fall einen elektrostatischen Klassierer (DMA, s. Kapitel 4.3.4). Die weiteren Überlegungen sind aufgrund der komplizierten mathematischen Zusammenhänge nur anhand kugelförmiger Aerosole dargestellt. Die Anzahlkonzentration der Partikel mit den Radien zwischen r und $r + \Delta r$ sei $n(r)\Delta r$. Das normierte Anzahlpektrum $f(r)$ ergibt sich damit zu

$$f(r) = \frac{n(r)}{n_0} \quad (3.57)$$

n_0 : Gesamtanzahlkonzentration;
Damit gelten die Bedingungen

$$\int_0^\infty f(r)dr = 1 \quad (3.58)$$

$$\int_0^\infty n(r)dr = n_0 \quad (3.59)$$

Analoges gilt für das Massenkonzentrationspektrum $g(r) = \frac{m(r)}{m_0}$. Beide Verteilungen lassen sich ineinander umrechnen, falls die Dichte der Partikel $\varrho(r)$ bekannt ist.

$$g(r) = \varrho(r) \frac{4\pi}{3} r^3 f(r) \quad (3.60)$$

In einigen Fällen ist es notwendig, die Verteilungen nicht in Abhängigkeit vom Partikelradius sondern vom Partikelvolumen ($f(v)$, $g(v)$) zu betrachten. Der Zusammenhang zwischen beiden ist dann

$$f(v) = \frac{1}{4\pi r^2} f(r) \quad (3.61)$$

$$g(v) = \frac{1}{4\pi r^2} g(r) \quad (3.62)$$

Daneben werden in der Praxis auch häufig die integralen oder kumulativen Verteilungen benutzt. Es gibt die Restverteilung N_∞ und die Durchgangsverteilung N_1 . Bei einem Sieb mit der Lochweite $2a$ ist die Restverteilung im Sieb und umfaßt alle Partikel vom Radius a bis ∞

$$N_1 = \int_0^a n(r) dr \quad (3.63)$$

$$N_\infty = \int_a^\infty n(r) dr \quad (3.64)$$

$$N_1 + N_\infty = n_0 \quad (3.65)$$

Außerdem wird die Verteilung nicht auf einer linearen Größenskala angegeben, sondern auf einer logarithmischen Skala. Der Zusammenhang zwischen beiden ist gegeben durch

$$n(r) = \frac{n^*(r)}{r \ln(10)} \quad (3.66)$$

$n^*(r)$: Anzahlkonzentrationspektrum auf logarithmischer Skala;

Eine gern genutzte, skalare Größe, um die Größenverteilung zu charakterisieren, ist der Median r_m der Verteilung. Der Median ist derjenige Radius, der die Verteilung in der Mitte teilt.

$$\int_{r_0}^{r_m} f(r) dr = \int_{r_m}^\infty f(r) dr \quad (3.67)$$

Es zeigt sich, daß atmosphärische Aerosole im Bereich der Großpartikel i. a. eine Verteilung haben, die proportional zu r^{-4} abfällt.

$$n(r) \rightarrow r^{-4} \quad \text{für } r \rightarrow \infty \quad (3.68)$$

Vielfach werden auch empirische Formeln für die Verteilung benutzt wie z. B. die WEIBULL-Verteilung:

$$n(r) = \alpha r^\beta e^{-\gamma r^\delta} \quad (3.69)$$

α, δ : Empirische Parameter.

Die Größenverteilungen sind häufig Lognormalverteilungen. Eine Größe ist dann lognormal verteilt, wenn der Logarithmus dieser Größe einer Normalverteilung folgt. Die allgemeine, monomodale Lognormalverteilung lautet:

$$f(r)dr = \frac{1}{\ln(\sigma)r\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(r) - \ln(\rho)}{\ln(\sigma)} \right)^2 \right] dr \quad (3.70)$$

ρ : Maß für die Lage des Erwartungswertes,
 σ : Breite der Verteilung.

Zur skalaren Charakterisierung der Verteilung läßt sich der Erwartungswert \bar{r} der Verteilung 3.70 verwenden:

$$\bar{r} = \int_0^\infty r \cdot f(r)dr = \rho e^{\frac{\ln^2(\sigma)}{2}} \quad (3.71)$$

Die Ausbildung der Lognormalverteilung ist noch nicht vollständig geklärt, man findet diese Verteilung jedoch bei vielen unterschiedlichen Aerosolen aus unterschiedlichsten Quellen wieder [47, 48, 49, 50, 51].

Man kann zeigen, daß bei einem durch Agglomeration wachsenden Aerosol eine einmal vorhandene Lognormalverteilung erhalten bleibt [52, 53, 54]. Die Initialverteilung wird allerdings bei vielen Modellen als Eingangsbedingung vorausgesetzt und kann durch sie nicht erklärt werden.

Ein neuer Ansatz zur Erklärung dieser Beobachtung geht davon aus, daß die Partikel wachsen, so lange sie sich in einer lokal begrenzten Zone aufhalten. Während sich die Partikel in dieser Wachstumszone aufhalten, gilt

$$\frac{dV_p}{dt} = \alpha A_p \quad (3.72)$$

V_p : Partikelvolumen,
 α : Proportionalitätskonstante,
 A_p : Partikeloberfläche.

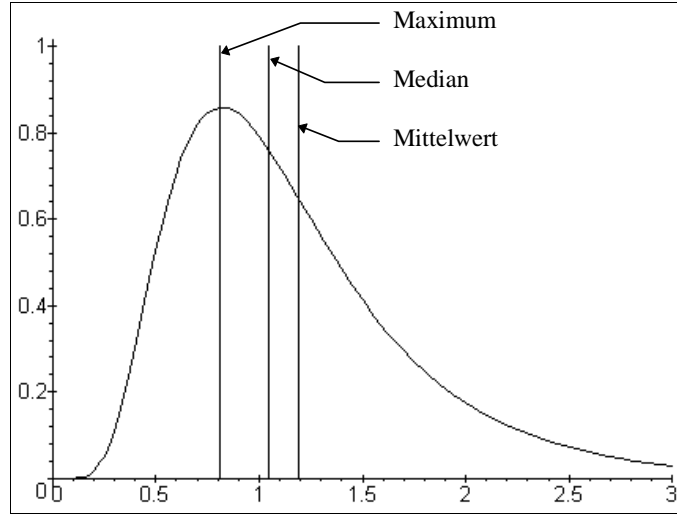


Abb. 3.23: Bild der Lognormalverteilung und drei charakteristische Größenangaben

Das bedeutet anschaulich, daß die Partikel um so mehr an Volumen zunehmen, je größer ihre Oberfläche ist, da die Partikel an der Oberfläche Material einfangen. Aus dieser Gleichung ergibt sich mit $V_p \sim r_p^3$ und $A_p \sim r_p^2$

$$r_p(t) \sim t \quad \text{und} \quad V_p(t) \sim t^3 \quad (3.73)$$

Geht man davon aus, daß die Partikel durch Diffusion und ein Driftstrom transportiert werden, kann man mit Computerberechnungen zeigen, daß die Aufenthaltsdauer in einem lokal begrenzten Gebiet tatsächlich lognormal verteilt ist [55, 56]. Damit ist die Lognormalverteilung des Partikelradius eine Folge der Lognormalverteilung der Verweilzeit. Dies gilt auch für Teilchen mit fraktaler Geometrie. Dann gilt mit $A_p \sim r_p^m$ und $V_p \sim r_p^n$

$$r_p(t) \sim t^{1/(n-m)} \quad (3.74)$$

denn wenn t lognormal verteilt ist, gilt das auch für jede Potenzfunktion von t . Da die Größenverteilung in der Regel trimodal ist, kann die Gesamtverteilung als Linearkombination von drei monomodalen Verteilungen dargestellt werden.

$$f_{ges}(r)dr = \frac{1}{n_{ges}} \sum_{i=1}^3 n_i f_i(r)dr \quad (3.75)$$

$$= \frac{1}{n_{ges}} \sum_{i=1}^3 \frac{n_i}{\ln(\sigma_i)r\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln(r)-\ln(\rho_i)}{\ln(\sigma_i)}\right)^2} dr \quad (3.76)$$

Jedoch liegen der Primärteilchenmodus (<30 nm) und der Grobpartikelmodus ($> 2 \mu\text{m}$) meist ausserhalb des Meßbereiches.

3.6 Die physikalischen Partikeleigenschaften

Die physikalischen Eigenschaften von Partikeln sind stark vom Partikelradius abhängig und können über einen weiten Größenbereich variieren. Das kann sogar so weit gehen, daß ein und dieselbe Substanz als Feinstaub gegensätzliche Eigenschaften besitzt als der entsprechende Grobstaub. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften sind im folgenden aufgeführt.

3.6.1 Die Streuung von Licht

Die Wechselwirkung von Licht mit Partikeln ist vielfältig. Neben den elastischen Wechselwirkungen unter Erhaltung der Wellenlänge gibt es auch die inelastischen Wechselwirkungen wie Fluoreszenz und RAMAN-Streuung. Zusätzlich emittiert das Partikel auch Wärmestrahlung, die jedoch häufig vernachlässigbar ist.

Die elastischen Wechselwirkungen bestehen aus Refraktion, Reflexion und Diffraktion. Hierbei hängt das Ausmaß der Wechselwirkung von der Wellenlänge des Lichtes, der Größe der Partikel und deren Zusammensetzung ab.

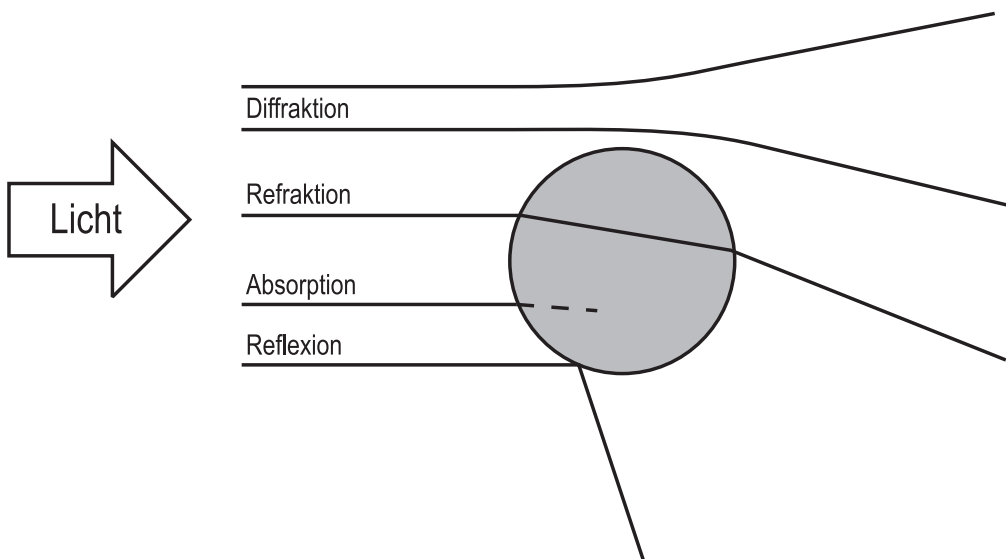


Abb. 3.24: Verschiedene, elastische Lichtbrechungsphänomene

Während die Reflexion und Refraktion durch Brechung an einer Phasengrenze entstehen, basiert die Diffraktion auf der temporären Polarisierung des Partikelmaterials durch das elektromagnetische Feld des einfallenden Lichtes. Das durch die Polarisation erzeugte Feld wirkt wieder auf das Lichtfeld zurück, wodurch dieses in der Ausbreitung beeinflusst wird.

Zur Lichtbrechung kommt noch die Absorption hinzu. Zusammenfassend werden die Lichtbrechung und Absorption durch den Brechungsindex beschrieben. Der Brechungsindex n ist eine komplexe Zahl, deren Realteil ein Maß für die Brechung und deren Imaginärteil ein Maß für die Absorption ist. Ein paar Brechungsindices sind in Tabelle 3.4 angegeben.

Substanz	$\Re(n)$ [1]	$\Im(n)$ [1]
Wasser	1,333	0
Eis	1,309	
NaCl	1,544	0
H ₂ SO ₄	1,426	0
SiO ₂	1,55*	0*
Kohlenstoff	1,96*	0,66*
Mineralstaub	1,56*	0,006*

Tabelle 3.4: Brechungsindex verschiedener Substanzen in Luft bei $\lambda = 589$ nm. (Die mit * gekennzeichneten Daten beziehen sich auf 550 nm)

Es fällt auf, daß nur Kohlenstoffpartikel einen nenneswerten Imaginärteil besitzen und somit maßgeblich für die Adsorption des Lichtes verantwortlich sind. Daher basieren viele Meßverfahren für Kohlenstoffpartikel auf optischen Verfahren.

Die Wechselwirkung mit Licht ist, wie die meisten Partikeleigenschaften, von der Größe der Partikel abhängig. Zur Charakterisierung der Größenabhängigkeit führt man die dimensionslose Größe α ein:

$$\alpha = \frac{\pi d_p}{\lambda} \quad (3.77)$$

d_p : Partikeldurchmesser,
 λ : Wellenlänge.

Es werden drei Fälle unterschieden:

$\alpha \ll 1$: RAYLEIGH-Streuung,

$\alpha \approx 1$: MIE-Streuung,

$\alpha \gg 1$: Geometrische Streuung.

In den einzelnen Regimen ist insbesondere die Abhängigkeit der Streueigenschaften von der Wellenlänge interessant. So ist der Übergang von „Blaurauch“² zu „Weissrauch“³ durch den Wechsel des Streumechanismus zu erklären. Der Übergang erfolgt, je nach Wellenlänge, im Größenbereich von $d_p = 130 \dots 250$ nm.

Um die Streuung zu beschreiben, benutzt man die Streueffektivität q :

$$I_{streu} = qI_0 \quad (3.78)$$

I_{streu} : gestreute Strahlungsintensität,
 I_0 : eingestrahelte Strahlungsintensität.

Die RAYLEIGH-Streuung

Im RAYLEIGH-Regime ist die Streueffektivität gegeben durch

$$q_{rayleigh} = \frac{8}{3}\alpha^4 \left| \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right|^2 \quad (3.79)$$

Die Streueffektivität ist proportional zu λ^{-4} . Damit nimmt die gestreute Lichtintensität zu kleineren Wellenlängen, also blauem Licht, stark zu. Blaues Licht wird daher stärker gestreut als rotes, so daß ein Aerosol, das der RAYLEIGH-Streuung gehorcht, in der Aufsicht blau erscheint.

Die MIE-Streuung

Im MIE-Regime beträgt die Streueffektivität

$$q_{mie} = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{k=1}^{\infty} (2k + 1) (|a_k|^2 + |b_k|^2) \left| \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right| \quad (3.80)$$

²Aerosol, das in der Aufsicht blau erscheint. In der Regel aus Kohlenwasserstoffen aufgebaut.

³Aerosol, das in der Aufsicht weiß erscheint. In der Regel aus Kohlenwasserstoffen oder Wasser aufgebaut.

mit

$$a_k = \frac{\alpha \psi'_k(n\alpha) \psi_k(\alpha) - n\alpha \psi'_k(\alpha) \psi_k(n\alpha)}{\alpha \psi'_k(n\alpha) \zeta_k(\alpha) - n\alpha \zeta'_k(\alpha) \psi_k(n\alpha)} \quad (3.81)$$

$$b_k = \frac{n\alpha \psi'_k(n\alpha) \psi_k(\alpha) - \alpha \psi'_k(\alpha) \psi_k(n\alpha)}{n\alpha \psi'_k(n\alpha) \zeta_k(\alpha) - \alpha \zeta'_k(\alpha) \psi_k(n\alpha)} \quad (3.82)$$

Dabei sind ψ_k und ζ_k die RICCATI-BESSEL-Funktionen.

Die MIE-Streuung stellt einen Übergangsbereich dar. Die Streueffektivität läßt sich im Einzelfall explizit berechnen, worauf hier nicht näher eingegangen werden soll.

Die geometrische Streuung

Für schwach absorbierende Partikel ($4\alpha k \ll 1$), z. B. Wasser-, Schwefelsäure- oder Kohlenwasserstofftröpfchen, gilt im Grenzfall $\alpha \rightarrow \infty$:

$$q_{geom} = 2 - \frac{8}{3} \alpha \frac{k}{n} \left(n^3 - \sqrt{(n^2 - 1)^3} \right) \quad (3.83)$$

k : Imaginärteil des Brechungsindexes.

Im Bereich der geometrischen Streuung ist die Streueffektivität nur in sehr geringem Maße von der Wellenlänge abhängig ($q \sim \lambda$), so daß rotes Licht nur geringfügig stärker gestreut wird als blaues Licht.

Das Aerosol erscheint weiß, da alle Wellenlängen beinahe gleich gut gestreut werden.

Liegen stark absorbierende Teilchen wie Rußpartikel vor, so ist die Lichtstreuung im allgemeinen von untergeordneter Bedeutung. Die Aerosole erscheinen dann in der Aufsicht schwarz.

3.6.2 Die Sedimentation

Ebenfalls von der Partikelgröße abhängig ist der dominante Transportmechanismus. Stellt man die allgemeine Bewegungsgleichung für ein frei fallendes Teilchen auf, so wirkt auf das Teilchen nur die Gravitationskraft und die Reibungswirkung des Fluids.

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \sum_i \vec{F}_i = m\vec{g} + \frac{6\pi\eta r}{f_c} (\vec{u} - \vec{v}) \quad (3.84)$$

- m : Masse des Partikels,
- \vec{v} : Geschwindigkeit des Partikels,
- \vec{F}_i : Kraft, die auf das Partikel wirkt,
- \vec{g} : Vektor der Gravitationsbeschleunigung,
- f_c : Korrekturfaktor für die Reibungskraft (Kap. 3.5.2),
- \vec{u} : Geschwindigkeit des Fluids.

Die Lösung dieser Gleichung für ein ruhendes Fluid ($\vec{u} = 0$) ist

$$v_z = \tau g \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (3.85)$$

falls die z-Achse in Richtung der Gravitationswirkung weist. Dabei ist τ definiert als

$$\tau = \frac{m f_c}{6\pi\eta r} \quad (3.86)$$

und ist die charakteristische Relaxationszeit des Partikels. Betrachtet man zur Vereinfachung ein kugelförmiges Partikel, so erhält man für die Masse des Partikels

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 (\varrho_p - \varrho_f) \quad (3.87)$$

- ϱ_p : Dichte des Partikels,
- ϱ_f : Dichte des Fluids.

Mit dem Ausdruck $\varrho_p - \varrho_f$ ist der Auftrieb bereits berücksichtigt. Die charakteristische Relaxationszeit, ergibt sich damit zu

$$\tau = \frac{2f_c r^2 (\varrho_p - \varrho_f)}{9\eta} \quad (3.88)$$

Die maximale Sinkgeschwindigkeit $g\tau$ für Partikel unterschiedlicher Größe ist in 3.5 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, daß Grobpartikel mit $r = 10\mu\text{m}$ sehr schnell zu Boden sinken. Bei kleinen Partikeln spielt die Sedimentation eine untergeordnete Rolle, da die Sinkgeschwindigkeiten sehr gering sind. Die Absetzbewegung wird von anderen Einflüssen, z. B. Turbulenzen, überlagert und verhindert.

Bei Submikrometerpartikeln ist der Haupttransportmechanismus nicht die Sedimentation sondern die Diffusion.

Radius [m]	Temperatur [°C]	τ [μ s]	Sinkgeschwindigkeit [m/h]
0,001	25	0,00134	$4,74 \cdot 10^{-5}$
0,01	25	0,0140	$4,93 \cdot 10^{-4}$
0,1	25	0,212	$7,49 \cdot 10^{-3}$
1	25	11,3	0,398
10	25	1040	36,6
0,001	250	0,00177	$6,26 \cdot 10^{-5}$
0,01	250	0,0182	$6,41 \cdot 10^{-4}$
0,1	250	0,233	$8,23 \cdot 10^{-3}$
1	250	9,34	0,330
10	250	813	28,7

Tabelle 3.5: Sinkgeschwindigkeiten von Partikeln unterschiedlicher Größe bei 25 und 250°C. Die Dichte ρ_p wurde mit 1g/cm^3 angenommen.

3.6.3 Die Diffusion

Zur Charakterisierung der Diffusion durch die BROWNSche Molekularbewegung wird, wie bereits in Kapitel 3.1.2 erwähnt, der Diffusionskoeffizient D benutzt. Dieser ist der Proportionalitätsfaktor zwischen Teilchenstrom und Konzentrationsgefälle.

Um den Diffusionskoeffizienten von Partikeln zu berechnen, geht man von folgender Situation aus:

Zur Zeit $t = 0$ sind alle Teilchen am Ursprung. Dann driften die Teilchen auf Grund der Diffusion auseinander. Hierfür kann man die Bewegungsgleichung aufstellen:

$$m_p \frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{3\pi\eta d_p}{C_c} \vec{v} + m_p \vec{a} \quad (3.89)$$

- m_p : Partikelmasse,
- \vec{v} : Geschwindigkeit des Partikels,
- d_p : Partikeldurchmesser,
- C_c : Korrektur der Reibungskraft nach CUNNINGHAM,
- \vec{a} : Beschleunigung durch die BROWNSche Molekularbewegung.

Umgeformt ergibt sich mit der Abkürzung $\tau = \frac{C_c m_p}{3\pi\eta d_p}$

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{1}{\tau} \vec{v} + \vec{a} \quad (3.90)$$

Multipliziert man diese Gleichung mit dem Abstandsvektor \vec{r} , den das Teilchen nach einer bestimmten Zeit erreicht und mittelt dann über das ganze

Teilchenensemble (die spitzen Klammern $\langle \dots \rangle$ bedeuten den Mittelwert) erhält man unter Berücksichtigung von

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{r} \cdot \vec{v} \rangle = \langle \vec{v} \cdot \frac{d}{dt} \vec{r} \rangle + \langle \vec{r} \cdot \frac{d}{dt} \vec{v} \rangle \quad (3.91)$$

und

$$\langle \vec{r} \cdot \vec{a} \rangle = 0 \quad (3.92)$$

da die Beschleunigung \vec{a} isotrop ist:

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{r} \cdot \vec{v} \rangle = -\frac{1}{\tau} \langle \vec{r} \cdot \vec{v} \rangle + \langle v^2 \rangle \quad (3.93)$$

Nach dem Gleichverteilungssatz gilt

$$\langle v^2 \rangle = \frac{2E_{kin}}{m_p} = \frac{3kT}{m_p} \quad (3.94)$$

E_{kin} : kinetische Energie des Partikels.

Die Lösung der Differenzialgleichung (3.93) lautet

$$\langle \vec{r} \cdot \vec{v} \rangle = \frac{3kT\tau}{m_p} + Ce^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.95)$$

Für Zeiten, die groß gegenüber der Relaxationszeit τ sind, kann der Exponentialterm vernachlässigt werden und mit

$$\langle \vec{r} \cdot \vec{v} \rangle = \langle \vec{r} \cdot \frac{d}{dt} \vec{r} \rangle = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle r^2 \rangle \quad (3.96)$$

und

$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r^2 \rangle \quad (3.97)$$

für alle drei Raumrichtungen folgt

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT\tau}{m_p} t = \frac{2kTC_c}{3\pi\eta m_p} t \quad (3.98)$$

Andererseits gilt die Bilanzgleichung

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}_{diff} = D \nabla^2 N \quad (3.99)$$

$N(x, y, z, t)$: Anzahlkonzentration der Partikel.

Multipliziert man die x-Komponente dieser Gleichung mit x^2 und integriert über den gesamten Bereich, erhält man:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\partial N}{\partial t} dx = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} dx \quad (3.100)$$

Mit

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\partial N}{\partial t} dx = N_{ges} \frac{\partial \langle x^2 \rangle}{\partial t} \quad (3.101)$$

und (zweifache, partielle Integration)

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} dx = 2DN_{ges} \quad (3.102)$$

folgt

$$\frac{\partial \langle x^2 \rangle}{\partial t} = 2D \Rightarrow \langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (3.103)$$

Vergleicht man das mit Gleichung 3.98 folgt für den Diffusionskoeffizienten:

$$D = \frac{kTC_c}{3\pi\eta d_p} \quad (3.104)$$

Bis auf den Faktor C_c ist dies die STOKES-EINSTEIN-Gleichung.

Vergleicht man hiermit die Sedimentation durch die Gravitation (Kapitel 3.6.2), stellt man fest, daß kleine Partikel effektiver durch Diffusion, große durch die Sedimentation transportiert werden.

So legt ein Partikel von $d_p = 1 \mu\text{m}$ in einer Sekunde $4 \mu\text{m}$ durch Diffusion und $200 \mu\text{m}$ durch Sedimentation zurück. Ein Partikel von 100 nm diffundiert in der selben Zeit $20 \mu\text{m}$, während es nur $4 \mu\text{m}$ fällt [57].

3.7 Die Zusammensetzung der Partikel

Die Partikel sind aufgrund ihrer großen Adsorptionsfähigkeit in der Lage, verschiedene Substanzen anzulagern. In Fahrzeugabgasen handelt es sich

hauptsächlich um unverbrannte Kohlenwasserstoffe, Schwefel- und Salpetersäure sowie Wasser.

Unverbrannte Kohlenwasserstoffe entstehen auch bei mageren Kraftstoff-Luft-Gemischen durch frühzeitiges Erlöschen der Sprayflamme im Brennraum. Dies kann einerseits durch Sauerstoffmangel in überfetteten Bereichen der Brennkammer (Bulk-Quenching) oder durch Unterkühlung bei Kontakt mit kälteren Wandbereichen (Wall-Quenching) geschehen [58].

Die Schwefelsäure entsteht bei der Verbrennung aus im Kraftstoff enthaltenen Schwefel. Dabei entstehen primär Schwefeldioxid (SO_2) und Schwefeltrioxid (SO_3), die dann mit dem Wasserdampf aus der Verbrennung zu schwefliger Säure (H_2SO_3) und Schwefelsäure (H_2SO_4) weiterreagieren. Die Schwefelsäure kann an den Rußpartikeln adsorbiert werden. Da sie stark hygroskopisch ist, wird zusätzlich immer eine Hydrathülle mit angelagert.

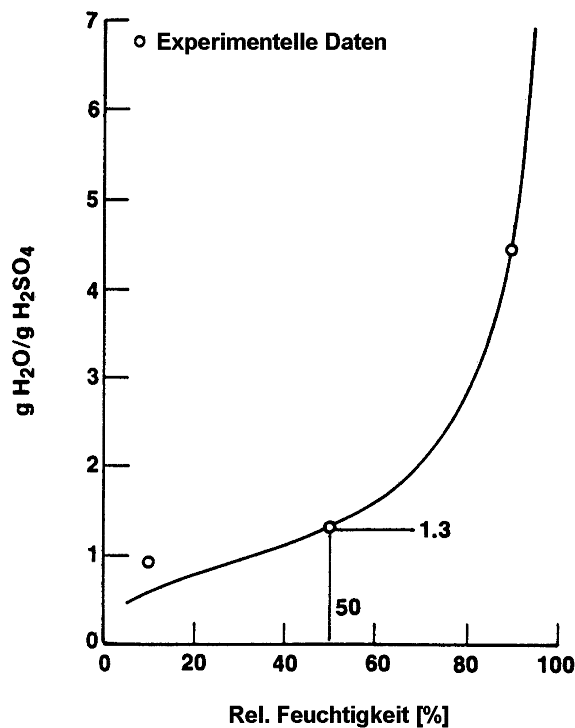


Abb. 3.25: Anlagerung von Wasser an schwefelsäurehaltige Partikel in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit

Analog führt die Umsetzung des Luftstickstoffes während der Verbrennung zur Bildung von Stickoxiden unterschiedlicher Stöchiometrie. Hauptprodukt ist aus thermodynamischen Gründen Stickstoffmonoxid (NO). Die Oxidation

zu Stickstoffdioxid (NO_2) verläuft hingegen sehr langsam, so daß NO_2 nur als Spurengas vorhanden ist. Die Stickoxide verbinden sich mit Wasser zu salpetriger Säure (HNO_2) und Salpetersäure (HNO_3). Da nur wenig NO_2 gebildet wird, ist Salpetersäure nur in sehr geringer Konzentration vorhanden. Bei diesen Reaktionen sowie den Adsorptions- und Desorptionsvorgängen handelt es sich ausschließlich um Gleichgewichtsreaktionen. Daher ist die Zusammensetzung des Abgases und der Partikel stark temperaturabhängig. Außerdem entstehen aus den nitrosen Gasen mit aromatischen Verbindungen im Verbrennungsraum Nitroaromate [59].

graphitischer Kohlenstoff	10–95%
kondensierte Kohlenwasserstoffe	2–90%
Sulfat und Wasser	1–6%
Schlacke	~ 1%

Tabelle 3.6: Durchschnittliche Zusammensetzung von Rußpartikeln

Die Partikel bestehen also aus folgenden Anteilen:

- Der graphitische Kohlenstoff, der das Gerüst des Partikels bildet, wird auch als C-Fraktion bezeichnet.
- Der organisch lösliche Anteil (SOF, soluble organic fraction).
- Sulfate, Nitrate und assoziierte Hydrathüllen.

Die letzten beiden Kategorien bilden zusammen den flüchtigen Partikelanteil (VL, volatile particulate), der durch mehrstündiges Ausheizen bei 200°C im Vakuum verdampft.

Je nach Partikelherkunft können die einzelnen Fraktionen unterschiedlich stark ausgeprägt sein. (Siehe Abb. 3.6).

3.8 Die Toxikologie und Wirkung der Partikel

3.8.1 Die Wirkzonen

Partikel wirken einerseits als Transportmittel für Schadstoffe, die sonst nicht in Kontakt mit dem Körper kommen würden. Durch die große innere Oberfläche sind Rußpartikel in der Lage, große Mengen anderer Substanzen zu

binden und zu transportieren. Andererseits haben die Partikel auch selbst schädigende Wirkung und können Krebs verursachen.

Partikel kommen mit allen Körperteilen in Kontakt, die der Luft zugänglich sind. Die Anlagerung der Partikel auf die äussere Hautschicht ist jedoch unbedeutend, da die Haut über gute Schutzmechanismen verfügt, die empfindliches Gewebe vor den Partikelbestandteilen schützen. Eine Ausnahme bilden radioaktive Stäube, die so schnell wie möglich von der Haut abgewaschen werden müssen (Dekontermination).

Die Lunge reagiert am empfindlichsten auf die Partikel, da durch die ständige Atmung stets neue Partikel in die Lunge nachgeliefert werden. Die Reinigung der Lunge durch das sog. Flimmerepithel ist relativ langsam und kann die Partikel bei Überlastung nicht mehr aus der Lunge entfernen. Die Lungenbläschen haben kein Flimmerepithel und speichern Partikel daher besonders lange. Überschreitet die Anzahl der Partikel, die in der Lunge deponiert sind, einen Schwellenwert, kann es zu Lungenkrebs kommen. Dabei ist der mittlere Partikeldurchmesser von entscheidender Bedeutung für die Lungengängigkeit und Depositionswahrscheinlichkeit.

Auch die Distanz, die die Partikel im Mittel zurücklegen, bevor sie sedimentieren, ist vom Partikelradius abhängig. Die biologische Wirksamkeit der an Partikel gebundenen Schadstoffen unterscheidet sich grundlegend von ungebundenen Stoffen.

Die an den eingeatmeten Partikeln angelagerten Stoffe wirken punktuell und ggf. in hoher Konzentration. Da die partikelgebundenen Schadstoffe nicht normal exhalieren können, ist die Verweilzeit meist größer als im ungebundenen Fall. Daher bleibt der Schadstoff länger in Gewebekontakt. Der Körper kann leichter sensibilisieren und allergische Reaktionen sind die Folge.

3.8.2 Die Toxikologie der Partikelbestandteile

Viele der Partikelbestandteile sind Reizstoffe. Besonders die Säuren (H_2SO_4 , HNO_3 , etc.) können, wenn sie direkt mit dem Lungengewebe in Kontakt kommen, zu Reizungen oder bei hohen Konzentrationen zu Ödemen führen [61].

Gefährlicher und auch undeterminierter sind die Auswirkungen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) und analoger, nitroaromatischer Verbindungen. Besonders die aromatischen Verbindungen mit der sog. Bay-Region (siehe 3.27) sind kanzerogen, da sich das Cytochrom P-450-Enzym besonders gut an diese Molekülstruktur anlagern kann. Die kanzerogene Wirkung entsteht erst durch die Metabolisierung der PAK. Der im Zellinneren befindliche Ah-Rezeptor (aromatic hydrocarbon) erkennt die aromatische Struktur als Fremdstoff und aktiviert im Zellkern den ARNT-

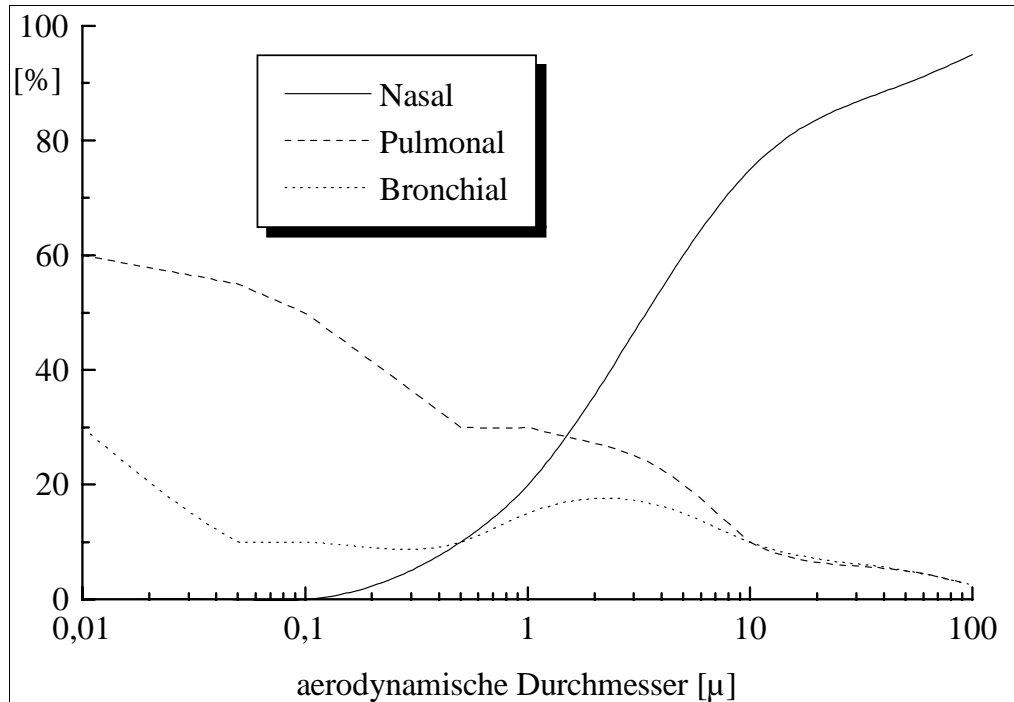


Abb. 3.26: Abhängigkeit der Partikeldeposition im Atemtrakt vom aerodynamischen Partikeldurchmesser. Die Darstellung gilt für Nasenatmung [60].

Komplex (ah-receptor nucleic translocator). Dieser induziert die Bildung von Cytochrom P-450, das die erste Stufe des oxidativen Zellreinigungsapparates darstellt. Die Oxidation der PAK erzeugt Diolepoxide gemäß Abb. 3.28, die die eigentlichen Mutagene sind. Normalerweise wird durch die nun stark erhöhte Wasserlöslichkeit die Elimination aus der Zelle beschleunigt. Die Wasserlöslichkeit wird von der Zelle in einem weiteren Entgiftungsschritt durch Anlagerung von Glukuronsäure weiter gesteigert, so daß der Fremdstoff besser über die Nieren ausgeschieden werden kann. Leider ist die biologische Verfügbarkeit von Glukuronsäure nicht groß. Als Folge davon verbleiben die Diolepoxide lange genug im Körper, um Reaktionen mit dem Erbgut einzugehen [62, 3].

Besonders stark kanzerogen wirken die Nitroaromaten. Diese kommen aber nur in sehr kleiner Konzentration an den Partikeln vor. Zusätzlich zu den adsorbierten Kanzerogenen haben die Stäube selbst eine kanzerogene Wirkung. So konnte in Tierversuchen gezeigt werden, daß unbeladene Stäube wie Titandioxid (TiO_2) oder Reinruß (PRINTEX) bei Ratten Lungentumo-

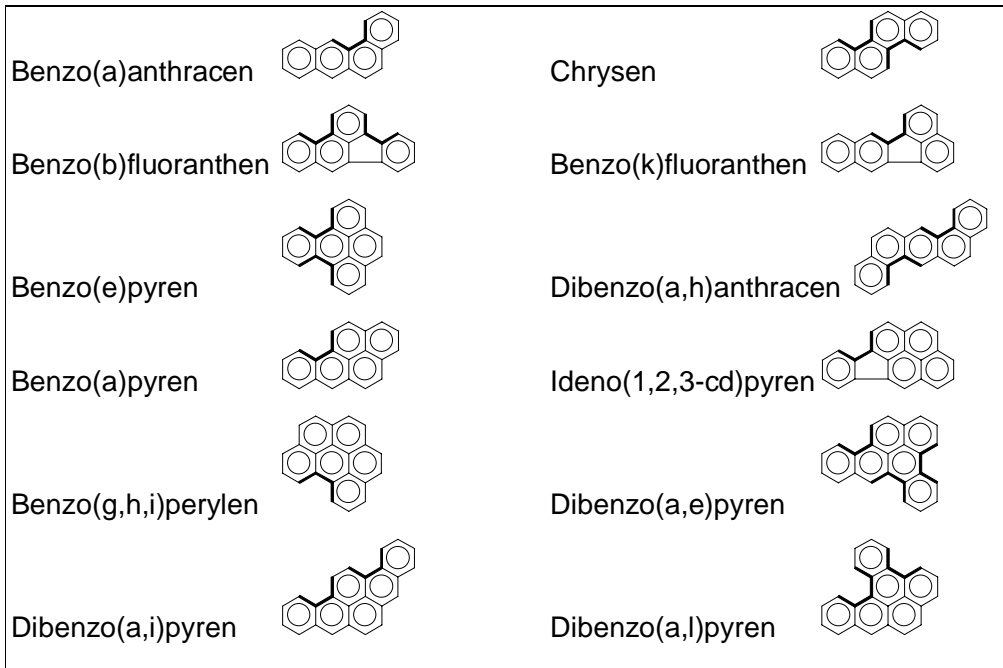


Abb. 3.27: Canzerogene aromatische polyzyklische Kohlenwasserstoffe. Die biologisch aktive Bay-Region ist hervorgehoben.

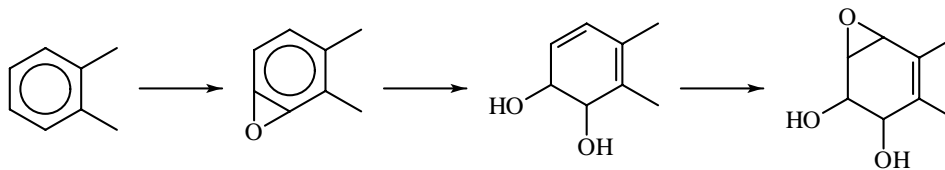


Abb. 3.28: Metabolisierung der PAK. Am Ende des enzymatischen Abbaus steht das kanzerogene Diolepoxid.

re auslösen. Dabei muß jedoch ein bestimmter Schwellenwert überschritten werden. Für Ruß beträgt die kritische Partikelkonzentration $2,2 \text{ mg/m}^3$ Luft. Unterhalb dieser kritischen Staubkonzentration konnte im Tierversuch kein erhöhtes Krebsrisiko festgestellt werden. Wahrscheinlich basiert dieser „Staubeffekt“ auf mechanischer Beschädigung der Zellen (epigenetischer Effekt) [63]. Es ist daher anzunehmen, daß die Partikelform für den epigenetischen Effekt eine große Rolle spielt. Zu diesem Thema sind z. Zt.

noch keine fundierten Kenntnisse vorhanden. Auch ist man über die kanzerogene Wirkung von Partikeln, insbesondere der Ultrafeinpartikel, auf den Menschen uneins. Die Tierversuche an Ratten und Affen lassen sich nur bedingt auf den Menschen übertragen. So sind Ablagerungsmechanismus und Gewebereaktion bereits bei Affe und Ratte völlig unterschiedlich. Ratten lagern die Partikel überwiegend in den Lungenbläschen ein und rufen dort Entzündungen hervor. Beim Affen hingegen werden die Partikel ohne Entzündungsreaktion im Lungenzwischengewebe eingelagert. Die Wirkung von Partikeln auf den Menschen sind sehr schwierig abzuschätzen, da in den Studien und Langzeitbeobachtungen hierzu bei Personengruppen, die hohen Partikelkonzentrationen ausgesetzt sind, in der Regel der Partikeleinfluß vom Einfluß anderer Schadstoffe nicht isoliert werden kann. So ist die gesundheitsschädigende Wirkung während der London-Smog-Periode 1952 im wesentlichen auf SO_2 und nicht auf die Rußpartikel zurückzuführen.

3.8.3 Die Partikelwirkungen auf die Umwelt

Durch die Bildung von Säuren im Autoabgas kommt es durch Anreicherung in der Umwelt zu einer Störung des natürlichen Säurehaushaltes (Saurer Regen). Hiervon ist besonders die Pflanzenwelt betroffen. Da die Säuren an die Partikel gebunden werden können, werden sie durch die bessere Ausbreitung der Stäube weiträumiger verteilt [9].

Das bei der Verbrennung als Hauptprodukt gebildete Kohlendioxid (CO_2) ist ein wirksames Treibhausgas. Neben CO_2 erhöhen auch die unverbrannten Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan, den Treibhauseffekt. Dieser sorgt für eine globale Erhöhung der Jahresdurchschnittstemperatur. Das von der Sonne eintretende UV-Licht trifft von den Treibhausgasen ungehindert auf dem Erdboden auf. Es wird vom Boden teilweise absorbiert und partiell als IR-Strahlung emittiert. Die Treibhausgase absorbieren die vom Boden kommende IR-Strahlung und streuen sie kugelsymmetrisch wieder ab. Die Folge ist, daß ein Teil der IR-Strahlung wieder zum Erdboden zurückgestreut wird. Dadurch kommt es, wie in einem Treibhaus, zu einem Temperaturanstieg [64].

Die Partikel in der Atmosphäre wirken nach dem selben Mechanismus, allerdings nicht auf die IR- sondern auf die UV-Strahlung. Durch die Partikel wird die UV-Strahlung abgeschwächt, so daß dem Wärmehaushalt weniger Energie zugeführt wird. Daher kommt es durch die Partikel zu einer Temperatursenkung. Deswegen kommt der „nukleare Winter“ zustande, weil durch Kernwaffendetonationen die Staubkonzentration in der Atmosphäre stark ansteigen würde [65].

Eine weitere, klimarelevante Emissionskomponente stellt das NO dar. Es steht durch vielfältige Reaktionen und photochemische Prozesse mit NO₂, HNO₃ und Ozon (O₃) in einem sog. photostatischen Gleichgewicht. Je nach Verfügbarkeit der einzelnen Komponenten und der Sonneneinstrahlung kommt es zu einem Ozonabbau oder zu einer Ozonproduktion. In der Stratosphäre kommt es wegen der hohen Ozonkonzentration zu einem Ozonabbau (Ozonloch) [66].

In Bodennähe wird hingegen Ozon produziert, was besonders im Sommer zu einer Überschreitung der Ozongrenzwerte führt. Mit Kohlenwasserstoffen bildet das bodennahe Ozon dann Aldehyde, die mit NO₂ zu Peroxiacetylnitrat (PAN) reagieren. PAN ist ein starkes Reizmittel und ist durch den „Los Angeles Smog“ bekannt geworden [67].

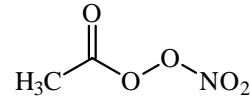


Abb. 3.29: PAN

3.8.4 Die Evolution von Rußpartikeln in der Atmosphäre

Die von Fahrzeugen emittierten Partikel sind in der Atmosphäre ständig einer oxidierenden Umgebung und ggf. dem Sonnenlicht ausgesetzt. Da die Partikel, je nach Größe und Höhe viele Jahre in der Atmosphäre verbleiben können, wird die Oberfläche der ursprünglich hydrophoben Partikel ständig hydrophiler. Das Partikel „altert“. Durch den Wechsel der Oberflächeneigenschaften ändern sich auch die Adsorptionseigenschaften, so daß die Partikel zunehmend Wasser aufnehmen können, bzw. von Wassertropfen aufgenommen werden können. Neben der in Kapitel 3.6.2 behandelten, trockenen Deposition, die nur bei Grobpartikeln eine Rolle spielt, ist die nasse Deposition bei der Entfernung von Aerosolen aus der Atmosphäre wichtig. Dabei werden Feinpartikel von Wassertropfen aufgenommen und dann durch den Regen „ausgewaschen“. Die Auswaschrage kann näherungsweise durch

$$\frac{\partial N_d}{\partial t} = -N_d \lambda_{d,j} \quad (3.105)$$

N_d : Anzahlkonzentration der Partikel einer Größenklasse d ,
 $\lambda_{d,j}$: Auswaschkoeffizient bei einer Regenrate j ,
 beschrieben werden.

Außerdem liegen in der Atmosphäre weitere Partikel aus unterschiedlichen Quellen vor, wie z.B. Biosole, Erosionspartikel, Partikel aus anderen Verbrennungsprozessen, etc. Mit diesen Partikeln agglomerieren die Feinpartikel schnell, so daß die Lebensdauer häufig nur wenige Stunden beträgt. Die gebildeten Grobpartikel sedimentieren schnell.

Gelangen die Partikel jedoch in höhere Luftschichten, so bleiben sie sehr lange in der Atmosphäre, da die Dichte an Agglomerationskernen und Auswaschpartikeln mit der Höhe stark abnimmt. So beträgt die Verweildauer von troposphärischen Partikeln ungefähr eine Woche während stratosphärische Partikel Monate bis Jahre in der Atmosphäre verbleiben können.

3.9 Die legislativen Maßnahmen gegen die Emission von Rußpartikeln durch Personenkraftwagen

Aufgrund der toxikologischen Wirksamkeit der Autoabgase sind vom Gesetzgeber Grenzwerte und Testverfahren vorgeschrieben worden. Die Grenzwerte gemäß EU3 für Dieselfahrzeuge sind für Europa in Tabelle 3.7 zusammengefaßt [68].

Schadstoff	Einheit	Grenzwert
CO	g/km	0,6
NO _x	g/km	0,5
HC+NO _x	g/km	0,56
Partikel	g/km	0,05

Tabelle 3.7: Grenzwerte für Dieselfahrzeuge nach EU3

Dabei sind die Emissionswerte auf einem Rollenprüfstand zu ermitteln. Für die Prüfung muß ein auf 20°C abgekühltes Fahrzeug benutzt werden (Kaltstart). Dann wird das Geschwindigkeitsprofil aus Abb. 3.31 nachgefahren [68]. Die Bestimmung der Partikelaten erfolgt dabei aus einer CVS-Anlage. Das Abgas wird darin mit Luft verdünnt und bei Temperaturen unter 50°C durch zwei in Reihe angeordnete Filter gezogen. Der zweite Filter dient als sog. Backup-Filter, um ein eventuelles Durchbrechen des ersten Filters zu erkennen.

Die Filter müssen mindestens zwei Stunden bei 20°C und 50 % rel. Luftfeuchte konditioniert werden, bevor sie gewogen werden. Der Partikelemis-

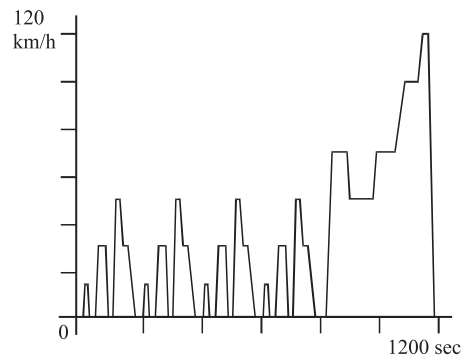


Abb. 3.31: Geschwindigkeitsprofil des MVEG-Testes

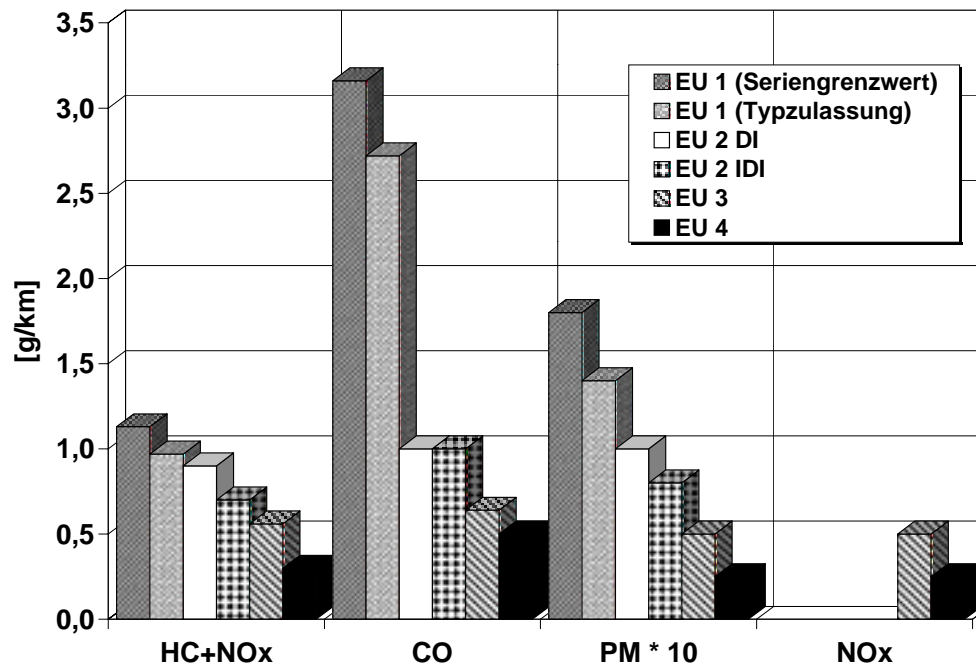


Abb. 3.30: Die verschiedenen Stufen der europäischen Grenzwerte

sionswert berechnet sich nun aus der auf dem ersten Filter gesammelten Partikelmasse bezogen auf die Teststrecke.

Teil II

**Meßtechnik und
Versuchsaufbau**

Kapitel 4

Die Partikelmeßtechnik und Probenaufbereitung

Dem Abgasstrom werden Partikelproben auf Plättchenfiltern entnommen. Die Proben werden auf die folgenden Merkmale hin untersucht:

1. Gesamtmasse der Partikel,
2. Größenverteilung der Partikel,
3. Anteil an flüchtigen Substanzen,
4. Sulfatanteil,
5. Separieren des SOF in Kraftstoff und Schmierölanteil,

Zusätzlich wird die Abgastemperatur bestimmt.

4.1 Die Funktionsweise der Verdünnungsstufe

Die aus dem Abgasstrang entnommenen Proben müssen so schnell wie möglich verdünnt werden, um ein Kondensieren von Gaskomponenten und zusätzliche Nukleation zu verhindern. Am besten ist für diese Aufgabe ein Vollstromverdünnungssystem geeignet. Dabei wird der gesamte Abgasstrom mit Verdünnungsluft vermischt. Leider ist eine solche Anlage sehr voluminös und für den Einsatz auf dem Motorprüfstand nicht geeignet. Eine platzsparende Alternative ist eine Verdünnungsstufe, die einen Teilstrom des Abgases mit Preßluft im Verhältnis 1:10 verdünnt.

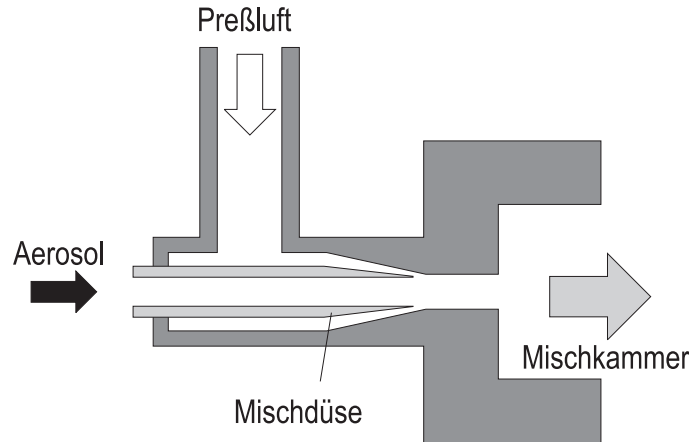


Abb. 4.1: Querschnitt durch die Mischungsdüsen- und Mischkammer einer Verdünnungsstufe

Die Preßluft strömt um eine Düse, durch die nach dem Prinzip der Wasserstrahlpumpe Abgas angesaugt wird. In der Mischkammer werden die beiden Gasströme vermischt. Ein Teil des verdünnten Aerosols wird in die Analysenapparatur weitergeleitet. Das nicht benötigte Aerosol entweicht durch einen Auslaß. Der Vordruck der Preßluft ist regulierbar. Durch die Bauweise der Verdünnungsstufe bleibt die Verdünnung 1:10 bei unterschiedlichen Vordrücken fast konstant. Durch die Wahl des Vordruckes kann man die verdünnte Gasmenge oder die Gasgeschwindigkeit an der Entnahmedüse einstellen [70]. Die Verdünnungsstufe läßt sich kaskadenartig in Reihe schalten, so daß man mit geringem Aufwand auch die Verdünnungen 1:100 oder 1:1000 erreichen kann. Verdünnung ist insbesondere bei ELPI-Messungen notwendig, damit eine akzeptable Meßdauer erreicht wird, da der ELPI sonst zu schnell verschmutzt und während eines Versuches mehrmals gereinigt werden müsste.

4.2 Die Bestimmung der Gesamtpartikelmasse

Die Partikelmasse wird durch Auswiegen bestimmt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird das Rohabgas für eine bestimmte Sammeldauer über Plattenfilter gezogen und der Volumenstrom dabei, auf Druck und Temperatur korrigiert, gemessen.

Die Plattenfilter werden nach der Beladung mindestens zwei Stunden bei 25°C und 50 % rel. Luftfeuchtigkeit konditioniert. Die Konditionierung führt

zur Gleichgewichtseinstellung zwischen Filter und Umgebungsluft. Dabei kommt es zu einem Gasaustausch indem sich der Wassergehalt des Filters und der Umgebungsluft angleicht und so konstante Bedingungen für die Wägung hergestellt werden.

Um ein Kondensieren von flüchtigen Komponenten in der Zuleitung zum Filter zu vermeiden, werden diese zwischen Abgasstrang und Filterplättchen möglichst kurz gehalten. Die Folge ist, daß die Temperatur und der Kohlenwasserstoffgehalt am Plattenfilter sehr hoch und durch den Prüflauf bedingt starken Schwankungen unterworfen sind. Die Temperatur am Filter liegt, je nach Position der Entnahmestelle und dem jeweiligen Motorzustand, im Bereich von 160–260°C. So kann während der Beladung der Filter der flüchtige Partikelanteil durch Kondensieren oder Verdampfen verfälscht werden.

Zur Analyse der Partikelproben werden zwei Filtersorten benötigt:

1. Reine Teflonfilter und
2. Glasfaserfilter mit Teflonbeschichtung.

Die Teflonfilter sind für die Sulfatanalysen notwendig, da die Glasfaserfilter einen zu hohen Sulfat-Blindwert haben, der zudem stark variiert. In dieser Arbeit werden für diesen Zweck Filter von Millipore vom Typ FH LP 04700 mit einer Porenweite von 0,5 μm verwendet. Für die übrigen Proben werden Glasfaserfilter vom Pallflex vom Typ TX 40Hi20-WW benutzt. Die Glasfasermatrix hat dabei eine Porenweite von 0,2–0,6 μm , die Beschichtung von 0,5 μm . Die Bestimmung der Filterbeladung erfolgt durch Differenzbildung zwischen Brutto- und Nettogewicht des Filterplättchens. Zur Leermassenbestimmung der Filterplättchen werden diese vor der Wägung ebenfalls konditioniert. Die Angabe der Partikelmassenkonzentration erfolgt in mg/kg Abgas, da die Entnahmevolumenta aufgrund der Temperaturunterschiede an den verschiedenen Stellen im Abgasstrang unterschiedlich sind. Die Umrechnung des entnommenen Volumenstromes erfolgt mit der Formel

$$m_{Gas} = 1,171978 \cdot V \quad (4.1)$$

mit: m_{Gas} : Gasmasse in kg
 V : Gasvolumen in Nm^3

Dabei wurde eine mittlere Abgaszusammensetzung von 5 % CO_2 , 10 % O_2 , 25 % H_2O und 60 % N_2 zugrunde gelegt [7].

4.3 Die Messung der Partikelgrößenverteilung

Die Partikel, die bei der Verbrennung entstehen, sind fraktale Gebilde, bei denen sich der Durchmesser nicht definieren läßt. Daher führt man den Äquivalentdurchmesser ein. Dies ist der Durchmesser eines kugelförmigen Partikels, das mit dem entsprechenden Meßverfahren bei dem selben Durchmesser wie das fraktale Partikel gemessen wird.

Aerosole, mit denen die Meßverfahren auf die Äquivalentdurchmesser kalibriert werden, sind kommerziell erhältlich oder lassen sich relativ leicht herstellen. In der Praxis benutzt man z. B. Teflon-, Polyethylen- oder Latexaerosole. Eine andere Methode nutzt in einen Gasstrom eingedüste Salzlösung, wobei das Lösungsmittel verdampft und die Salzkristalle zurückbleiben.

4.3.1 Das Meßprinzip des Impaktors

Um die Größenverteilung eines Aerosols zu bestimmen, kann man einen Impaktor verwenden. Der Impaktor besteht aus einer Abfolge von Düsen- und Sammelplatten. Zuerst tritt das Aerosol durch die Öffnungen in der Düsenplatte. Dadurch werden die Partikel auf eine hohe Geschwindigkeit beschleunigt. Vor der Sammelplatte, die durch einen Distanzring von der Düsenplatte einen genau vorgegebenen Abstand hat, wird die Gasströmung stark abgelenkt. Kleine Partikel können dieser Ablenkung folgen. Große Partikel sind jedoch zu träge und impaktieren auf der Auffangfolie [9]. Zwei Stufen sind in Abb. 4.2 gezeigt.

Mit dem Durchmesser der Düsenöffnung und der Strömungsgeschwindigkeit in der Düse kann der „Cut-off“-Durchmesser berechnet werden. Es gilt:

$$d_{p,50\%} = \sqrt{\frac{9\phi_{50\%}\eta d_{Düse}}{4v\rho_p C_c}} \quad (4.2)$$

- $d_{p,50\%}$: Cut-off Durchmesser,
- $\phi_{50\%}$: krit. STOKES-Zahl,
- $d_{Düse}$: Düsendurchmesser,
- v : Strömungsgeschwindigkeit in der Düse,
- ρ_p : Dichte der Partikel,
- C_c : CUNNINGHAM-Korrektur.

Für Runddüsen beträgt die kritische STOKES-Zahl $\phi_{50\%} = 0,88$. Partikel, die größer als der „Cut-off“-Durchmesser sind, impaktieren auf der Sammelfolie. Kleinere Partikel passieren die Impaktorstufe.

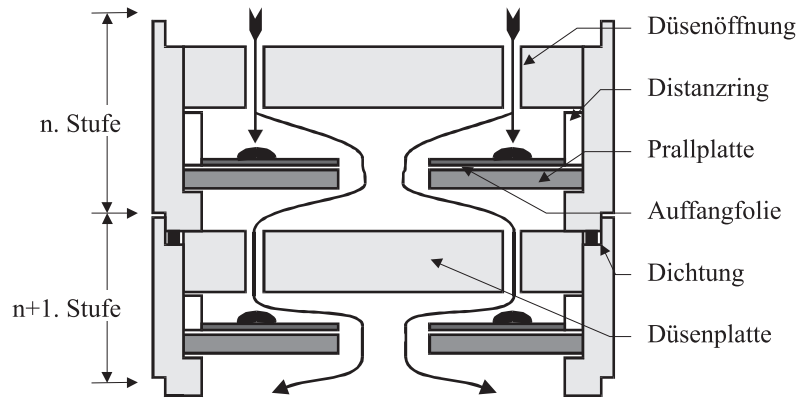


Abb. 4.2: Querschnitt durch zwei Impaktorstufen. Die Gasströmung ist schematisch angedeutet.

Der Gradient der Strömungsgeschwindigkeit wird von Stufe zu Stufe immer größer, so daß auf jeder Stufe ein anderer Ausschnitt aus dem Spektrum der Größenverteilung abgeschieden wird. Um auch Feinpartikel mit dieser Methode erfassen zu können, müssen die Partikel auf hohe Geschwindigkeiten beschleunigt werden. Daher werden die Impaktoren bei starkem Unterdruck betrieben.

Im Idealfall werden alle Partikel, die größer als der Cut-off-Durchmesser sind, abgeschieden und alle Partikel, die kleiner sind, durchgelassen. Im Realfall gibt es eine geringe Wahrscheinlichkeit für kleinere Partikel, abgeschieden zu werden, als auch für größere Partikel, die Impaktorstufe zu passieren. Die Abscheidungseffektivität hat demnach einen sigmoiden Verlauf (siehe Abb. 4.3). Der Cut-off-Durchmesser wird als Durchmesser definiert, bei dem die Abscheidungswahrscheinlichkeit bei 50% liegt. In der Praxis versucht man, die Steigung der Effektivitätskurve im Cut-off-Bereich so steil wie möglich zu gestalten.

4.3.2 Der BERNER Niederdruckimpaktor

Der BERNER Niederdruckimpaktor ist die einzig verfügbare Möglichkeit, die Massengrößenverteilung zu messen.

Die Sammelplatten werden mit Metallfolien belegt und diese vor und nach der Messung gewogen. Zusätzlich zum Konditionieren der Folien müssen diese vor der Wägung elektrisch neutralisiert werden, um Wägefehler durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Waage und Sammelfolie zu verhindern. Der verwendete Impaktor hat 12 Stufen und deckt einen Meßbe-

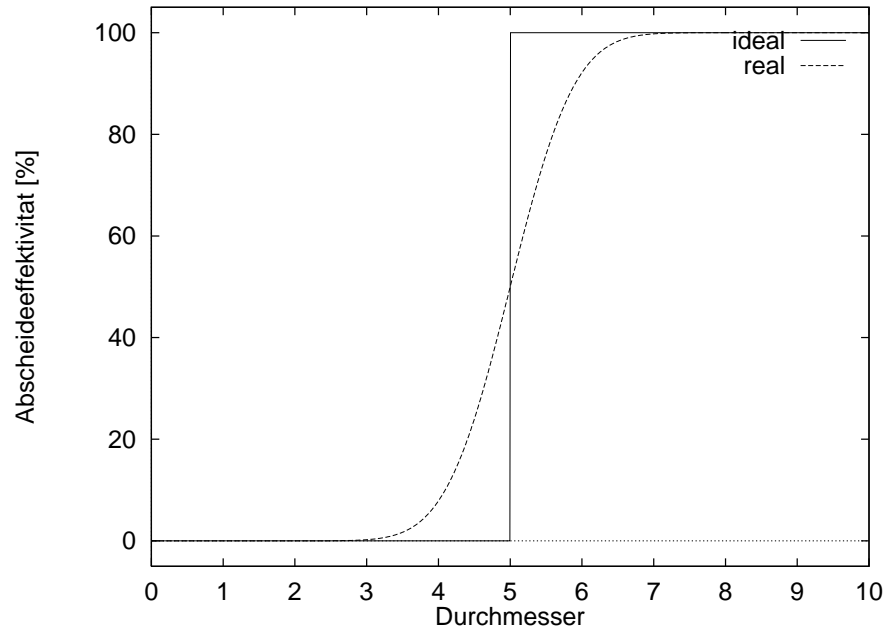


Abb. 4.3: schematische Abscheideeffektivität einer Impaktorstufe

reich von $8,5\text{ nm}$ – $8,11\ \mu\text{m}$ ab. Größere Partikel werden durch ein Prallblech vor dem Impaktor abgefangen.

Um Probleme mit auskondensierenden Kohlenwasserstoffen oder Wasser zu vermeiden, wird der Impaktor während der Messung elektrisch beheizt und auf einer Temperatur von ca. 80°C gehalten. On-line-Messungen sind nicht möglich. Das Meßergebnis ist das Integral über die gesamte Meßzeit. Außerdem muß der Impaktor eine lange Zeit beladen werden, um auf den Folien eine wägbare Partikelmasse zu sammeln.

4.3.3 Der elektrische Niederdruckimpaktor (ELPI)

Beim ELPI werden die Partikel vor dem Eintritt in den Impaktor durch eine Korona-Entladung geleitet. Dadurch werden die Partikel bis zur Sättigung geladen.

Die maximale Ladung, die ein Partikel aufnehmen kann, hängt von der Partikelgröße ab und wächst proportional mit dem Radius.

Die geladenen Partikel werden auf den Impaktorstufen durch empfindliche Elektrometer nachgewiesen. Die Stromstärken, die dabei auftreten, liegen im Bereich von einigen Femtoampere. Die einzelnen Stufen sind durch Teflondichtungen gegeneinander isoliert. Aus dem auftretenden Strom und der

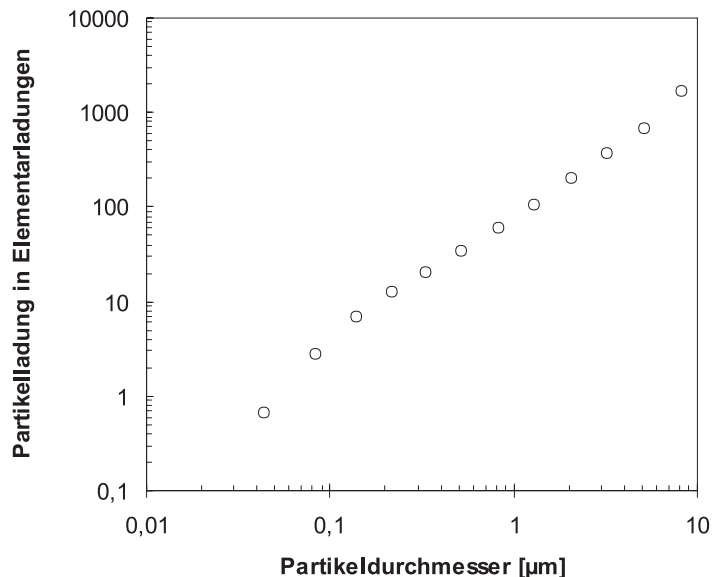


Abb. 4.4: Ladungscharakteristik der Partikel bei Ladung durch eine Korona-Entladung

Ladungscharakteristik der Partikel kann man durch Kenntnis des Cut-off-Durchmessers der Impaktorstufe die Anzahlverteilung ermitteln. Die Anzahlverteilung kann unter geeigneten Annahmen in eine Massenverteilung umgerechnet werden.

Mit diesem Meßverfahren sind sehr viel geringere Partikelkonzentrationen meßbar als mit dem BERNER Niederdruckimpaktor. Die Meßfrequenz der Größenverteilungen liegt bei 1 Hz. Mit dem ELPI lassen sich theoretisch Partikel im Größenbereich von 30 nm–6,56 µm in 12 Stufen messen. Allerdings sind die Meßdaten der Partikel im Größenbereich ab 655 nm mit großen Fehlern behaftet. Die Ursache hierfür ist, daß die Impaktorstufen nicht ideal arbeiten. Die kleinen Partikel um 100 nm, die den Hauptmodus bilden, werden erst auf den unteren Stufen des Impaktors abgeschieden. Es gibt jedoch eine geringe Wahrscheinlichkeit, daß diese Partikel schon auf einer der oberen Stufen impaktieren und dort als zu große Partikel registriert werden. Die Grobpartikel treten im Abgas in sehr viel geringerer Konzentration auf als die Feinpartikel. Nicht selten ist sie um drei Größenordnungen geringer, so daß trotz der geringen Impaktionswahrscheinlichkeit für Feinpartikel

ein nicht unerheblicher Meßfehler entsteht. Damit werden die Grobpartikel anzahlmäßig überbewertet.

In Bezug auf die Gesamtanzahl ist dieser Fehler vernachlässigbar. Bei der Umrechnung in die Massenverteilung werden die Grobpartikel jedoch stark überbewertet. Ein Teilchen mit 10-fach größerem Radius hat immerhin die 1000-fache Masse. Daher divergieren die Massenverteilungen ab 655 nm und sind unrealistisch. Nur der Größenbereich 30–655 nm ist verlässlich nutzbar.

4.3.4 Das Mobilitätspartikelgrößenmeßgerät (SMPS)

Ein weiteres Gerät zur Bestimmung der Größenverteilung ist das SMPS. Dieses Gerät wird in der Praxis sehr häufig benutzt, stand aber für die vorliegende Arbeit nicht zur Verfügung. Dennoch soll die Arbeitsweise kurz dargestellt werden.

Das SMPS besteht aus einem elektrostatischen Klassierer, der die Aufspaltung des Aerosols in verschiedene Größenklassen vornimmt und einem Kondensationskernzähler, der die ausgeblendeten Partikel nachweist.

Im Gegensatz zum ELPI sind mit dem SMPS keine on-line-Messungen möglich. Ein kompletter Scan von 10 nm–1 μ m dauert ca. 4 Minuten. Dafür ist die Messung der Größenverteilung mit einer sehr hohen Auflösung möglich.

Der elektrostatische Klassierer (DMA)

Vor dem Eintritt in den DMA wird das Aerosol einer radioaktiven Kr⁸⁵-Quelle ausgesetzt. Dadurch werden die Partikel elektrisch geladen.

Der DMA besteht hauptsächlich aus einem Zylinderkondensator. In diesem Kondensator wird ein Trägerstrom geleitet. Am Rand des Trägerstromes wird das Aerosol aufgegeben. Im elektrischen Feld des Kondensators werden die Partikel gemäß ihrer Ladung und Größe unterschiedlich stark abgelenkt und driften zur Mittellinie des DMA. Nur wenn die Partikel in einem engen Durchmesserintervall liegen, gelangen sie durch den Sammelschlitz in der Zentralelektrode. Der Durchmesser, bei dem dies geschieht, kann durch die Spannung am Kondensator eingestellt werden.

Der DMA kann Aerosole klassieren, die Partikel vom Durchmesser 5 nm–1 μ m enthalten. Größere Partikel werden vor Eintritt in den Klassierer durch eine Impaktorstufe abgetrennt [71].

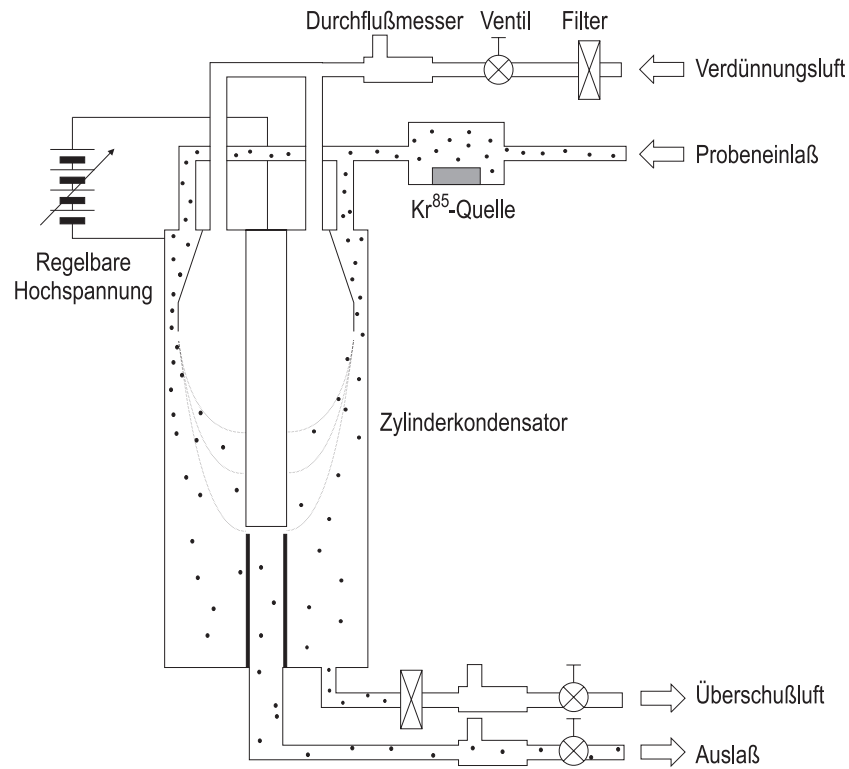


Abb. 4.5: Aufbau und Funktionsweise eines DMA

Der Kondensationskernzähler (CNC)

Die durch den DMA ausgefilterten Partikel werden mit einem CNC nachgewiesen. Da die Partikel in der Regel zu klein sind, um direkt nachgewiesen zu werden, werden sie durch Aufkondensieren einer Flüssigkeitshülle „vergrößert“. Man erreicht dies dadurch, daß die Partikel in eine Kammer mit übersättigtem Dampf geleitet werden. Zum Aufkondensieren benutzt man n-Butanol.

Die vergrößerten Partikel werden dann optisch nachgewiesen.

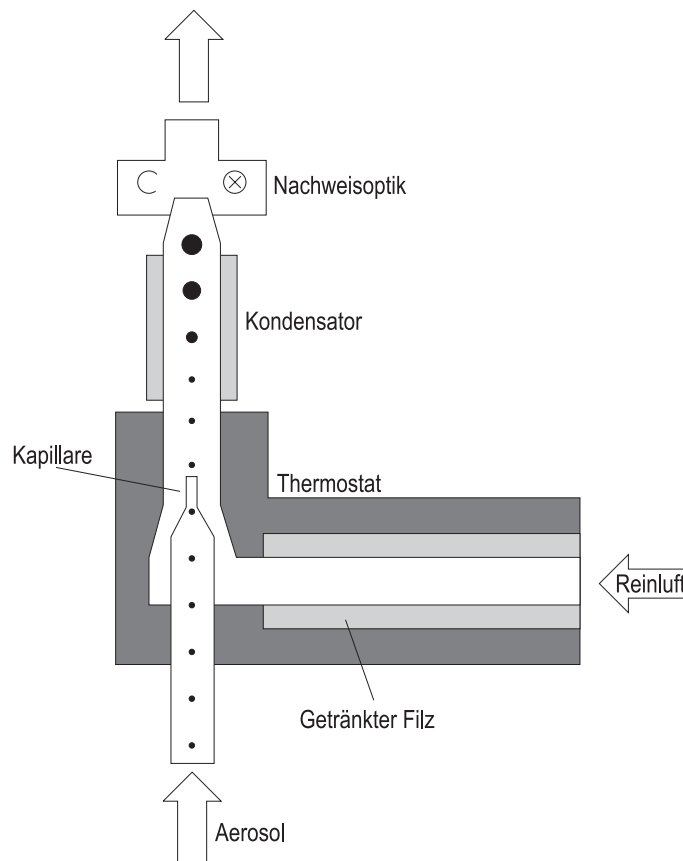


Abb. 4.6: Prinzipskizze eines CNC

Der CNC kann Partikel ab 3 nm detektieren. Allerdings ist die Nachweisefektivität in diesem Größenbereich nur 50 %. Es können Partikelkonzentrationen bis zu 10^5 cm^{-3} mit einer Frequenz von 1 Hz aufgenommen werden [72].

4.4 Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung

Die Partikel werden auf drei verschiedene Eigenschaften hin untersucht:

1. Sulfatgehalt,
2. löslichen Kohlenwasserstoffanteil (SOF) und
3. verdampfbaren Anteil (VL).

4.4.1 Die Bestimmung des Sulfatgehaltes

Das Meßprinzip der Ionenchromatografie

Die Bestimmung der Anionengehalte, insbesondere des Sulfatgehaltes, erfolgt über die Ionenchromatografie. Dabei wird der Analyt auf eine Ionentauschersäule aufgetragen, die von einer mobilen Phase durchströmt wird. Die Ionentauschersäule hat eine geringe Aufnahmekapazität, wodurch die Ionen schnell wieder aus der Säule ausgewaschen werden. Die Retentionszeit ist dabei für die Ionensorte charakteristisch.

Der Nachweis der durchgetretenen Ionen erfolgt mit einem Leitfähigkeitssensor. Daher muß die Leitfähigkeit des Laufmittels klein gegenüber der Leitfähigkeit des Analyten sein, um auch geringe Konzentrationen nachweisen zu können. In der Praxis benutzt man dafür Borsäurelösungen.

Um die Nachweisgrenze weiter zu senken, wird der Analyt durch eine Vorsäule aufkonzentriert. Der Analyt wird durch eine Ionentauschersäule mit großer Ionenaufnahmekapazität geleitet. Die Ionen werden sofort auf der Eintrittsseite angelagert. Nach einer festgelegten Aufkonzentrierungszeit wird der analytische Fluß umgekehrt und die Konzentrierungssäule von der anderen Seite her ausgewaschen. Die während der Aufkonzentrierungszeit gesammelten Ionen werden dann auf die Analysensäule gegeben und nachgewiesen. [73].

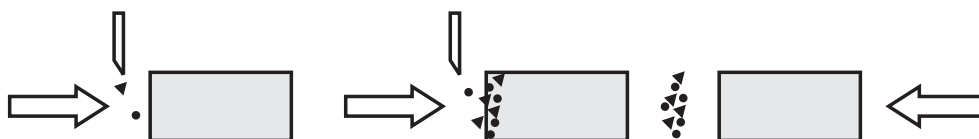


Abb. 4.7: Prinzip der Aufkonzentrierungssäule

Die Probenaufbereitung für die Sulfatbestimmung

Zuerst wird von den Teflonfiltern ein wäßriger Extrakt erstellt. Dazu wird das Filterplättchen mit einem Gemisch aus Wasser und Isopropanol im Verhältnis 2:3 versetzt. Die Proben werden 30 Minuten im Ultraschallbad beschallt. Der so gewonnene Extrakt enthält viele Rußteilchen und muß vor der Analyse filtriert werden. Der Ruß ist sehr feinkörnig, so daß ein feines Filter benutzt werden muß. Für diesen Zweck werden Filter von Millipore vom Typ Millex-FG SLFG 025 BS mit $0,2 \mu\text{m}$ Porenweite benutzt. Der Extrakt wird entweder mit Druck durch die Filter gepreßt oder mit Unterdruck durch das Filter gezogen.

Der filtrierte Extrakt wird nun mit dem Ionenchromatografen analysiert.

Da durch das Herunterwaschen des Analyten von der Vorsäule Spuren der vorigen Probe zurückbleiben, muß jede Probe zweimal untersucht werden. Die zweite Analyse ist dann maßgeblich. Insgesamt werden 40 ml Extrakt benötigt [73].

Die untere Nachweisgrenze, LOD, wird gemäß

$$LOD = |\Delta x_{kalib}| + 3,3\sigma_{least} \quad (4.3)$$

berechnet. Dabei bedeuten:

Δx_{kalib} : x-Achsenabschnitt der Kalibrationsgerade,

σ_{least} : Standardabweichung bei mehrmaliger Bestimmung des Standards mit der geringsten Konzentration.

Bei der verwendeten Anlage beträgt die Nachweisgrenze 0,03 ppm Sulfat im Analysenextrakt.

4.4.2 Die Bestimmung des Anteils an flüchtigen Substanzen (VL)

Die Bestimmung des VL-Anteils ist recht einfach. Die partikelbeladenen, gewogenen Filterplättchen werden in einen auf 200°C geheizten Ofen gebracht. Wenn der Ofen beladen ist, wird er evakuiert. Die Proben werden über Nacht bei 200°C im Vakuum belassen. Die Filter werden nach dem Belüften des Ofens in einem Exsikkator abgekühlt.

Das Abkühlen muss im Exsikkator erfolgen, um ein erneutes Anlagern von Wasser an die trockenen Partikel zu vermeiden.

Nach dem Abkühlen werden die Partikel gewogen. Aus der Anfangsbeladung und der Verlustmasse kann nun der Anteil an flüchtigen Substanzen bestimmt werden.

4.4.3 Die Bestimmung des organisch-löslichen Anteils

Für die Analyse der SOF wird die Gaschromatografie benutzt. Dabei wird der Analyt verdampft und auf eine chromatografische Säule gebracht. Diese Säule ist mit einer porösen Substanz gefüllt, die die Komponenten der SOF unterschiedlich stark adsorbieren. Durch diese Säule strömt ein Trägergas, in diesem Falle Stickstoff. Um die Chromatografiesäule zu passieren, benötigen die SOF-Komponenten unterschiedlich lange Retentionszeiten, so daß eine grobe Identifizierung der Komponenten möglich ist. Große, sperrige Moleküle benötigen länger durch die Chromatografiesäule als kleinere. Da sich Kohlenwasserstoffe bezüglich der Anlagerungstendenz an die Chromatografiesäule ähnlich verhalten, ist die Retentionszeit ein Anhaltspunkt für die Anzahl der Kohlenstoffatome in einem Molekül. In dem Gaschromatogramm ist die Fläche des Signals proportional zur Substanzmenge. Somit läßt sich die SOF in Schmieröl- und Kraftstoffanteil aufteilen. Dazu fertigt man Chromatogramme des Schmieröls und des Kraftstoffes an. Das Schmieröl wird direkt untersucht. Die Kraftstoffprobe hingegen muß destilliert werden, da sich an den Partikeln nur der hochsiedende Anteil, der oberhalb 350°C siedet, niederschlägt. Das Gaschromatogramm der Probe wird mit den Chromatogrammen des Schmieröls und des Kraftstoffes verglichen und aus der Überlappung kann die SOF in Kraftstoff- und Schmierölanteil getrennt werden.

Zur Analyse fertigt man von den Partikeln einen Extrakt an. Das beladene Filterplättchen wird mit ca. 200 ml Dichlormethan (DCM) in einer SOXHLET-Apparatur extrahiert. Nach der Extraktion werden 20 µl eines Standards bekannter Konzentration, in der Regel Naphthalin in Toluol, zugegeben. Der Extrakt wird im Wasserstrahlvakuum mit dem Rotationsverdampfer eingeengt und danach mit Stickstoff, den man über die Probe leitet, ganz vom Lösemittel befreit.

4.5 Die Messung der Motorparameter und Abgastemperaturen

Die Steuerung des Motors geschieht durch das Motorsteuergerät. Dieses mißt mittels entsprechender Sensoren wichtige Betriebsparameter und steuert durch Kennfelder den gewünschten Motorbetriebspunkt an. Mit sogenannten Applikationssteuergeräten lassen sich diese Meß- und Steuerdaten online auslesen und mit einem Meßrechner aufzeichnen. Mit dieser Meßkette können bei Bedarf wichtige Motorparameter wie Soll- und Istwerte der Einspritzmenge und des Spritzbeginns beobachtet werden.

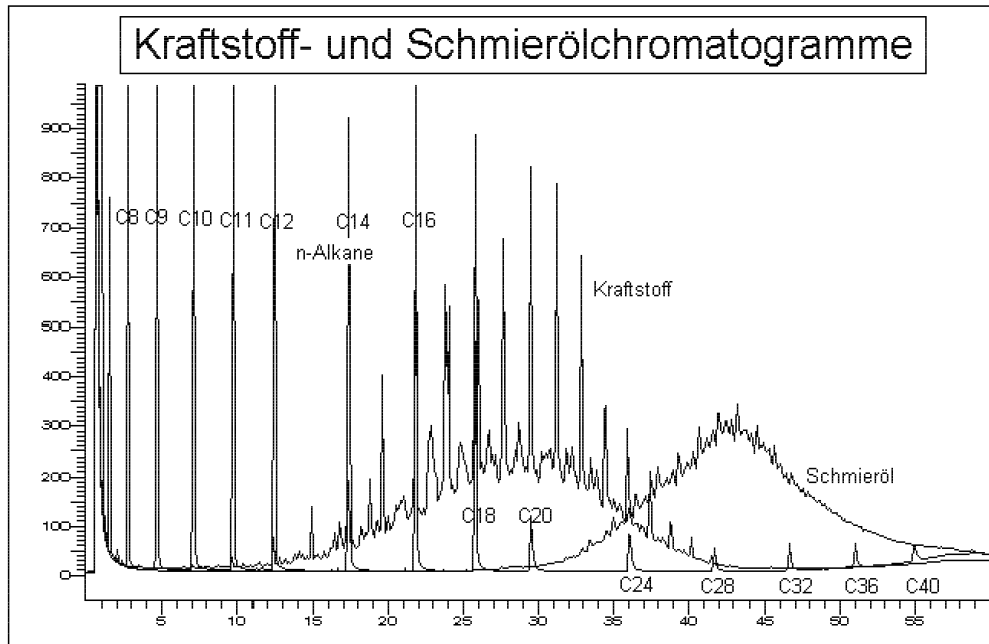


Abb. 4.8: Gaschromatogramme einer Diesel- und Schmierölprobe. Das „Kammuster“ ist charakteristisch für Dieselkraftstoff. Zur Orientierung sind einige n-Alkane überlagert

Die Abgastemperaturen werden mittels Ni-CrNi-Thermoelementen an den Abgasentnahmepunkten mit einer Meßfrequenz von 1 Hz aufgezeichnet. Diese Rohdaten werden über die Zyklendauer gemittelt.

Kapitel 5

Der Versuchsaufbau

Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, wie sich die Partikel entlang der Abgasstrecke eines Kraftfahrzeuges mit 1,9l TDI-Motor verändern. Außerdem soll die Zusammensetzung der Partikel sowie konstruktive Einflüsse der Abgasanlage auf die Ablagerungstendenz der Partikel untersucht werden.

Dazu werden an drei bzw. vier Stellen im Abgasstrang Partikelproben genommen und analysiert. Ebenfalls werden Rußproben von der Wandung gesammelt und untersucht. Von den Partikeln werden die Gesamtmasse, die Größenverteilung und die chemische Zusammensetzung bestimmt. Die dafür verwendeten Methoden wurden im vorigen Kapitel dargestellt.

Zum einen werden die Versuche mit der gängigen Serien-AGA durchgeführt. Um den Einfluß der Schalldämpfer isolieren zu können, werden diese durch ein Glattrohr, das dem Strömungsverlauf geometrisch nachgeformt ist, ersetzt. Außerdem kann der Katalysator durch ein Leergehäuse ohne Monolith ersetzt werden. Zusätzlich werden verschiedene Rohrmaterialien und konstruktive Maßnahmen auf ihren Einfluß auf die Partikel getestet. Dazu wird eine vereinfachte Versuchsanordnung benutzt.

Diese vier Kombinationen können mit oder ohne EGR (exhaust gas recirculation) betrieben werden. Da ein Betrieb ohne EGR nicht praxisrelevant ist, wird die Mehrheit der Versuche mit EGR durchgeführt.

5.1 Der 1,9l TDI Versuchsmotor

Untersucht werden die Abgase eines 66 kW 1,9l TDI-Motors mit der internen Motornummer 1Z505020 mit einem EU2-Datensatz und AHH000508 mit einem D3-Datensatz. Die Motoren unterscheiden sich dadurch, daß das

Motorsteuergerät im einen Fall auf die Abgasgrenzwerte nach EU2 und im anderen Fall auf die D3-Norm optimiert werden.

Tabelle 5.1 zeigt die wichtigsten technischen Daten der Motoren [74]. Die Motoren werden auf dem Motorprüfstand mit einstellbarer Bremslast und Drehzahl betrieben. Ein Drehzahl-Last-Programm kann ebenfalls vorgegeben werden, das automatisch abgearbeitet wird. Der Motor wird in seinem Betriebszustand automatisch überwacht und bei der Überschreitung von vorgegebenen Regelgrößen abgeschaltet.

	1Z505020	AHH000508
Bauart	R4	R4
Zündfolge	1-3-4-2	1-3-4-2
Hubraum	1896 cm ³	1896 cm ³
Hub	95,5 mm	95,5 mm
Bohrung	79,5 mm	79,5 mm
Verdichtung	19,5	19,5
Nennleistung	66 kW	66 kW
Nenn Drehzahl	4000 min ⁻¹	3750 min ⁻¹
max. Drehmoment bei Drehzahl	202 Nm 1900 min ⁻¹	210 Nm 1900 min ⁻¹
Fertigung	11/93-07/94	ab 8/97
Cetanzahl mind.	45	49
Abgasnorm	EU2	D3
EGR	ja	ja
Aufladung	ja	ja
Ladeluftkühlung	ja	ja

Tabelle 5.1: Technische Daten der verwendeten Motoren [74]

5.2 Der Fahrzyklus

Während der Probenentnahme wird der Motor in einem dynamischen Dauerlauf betrieben. Dabei werden folgende Betriebspunkte durchfahren:

1. 930 min⁻¹, 0 Nm Bremslast \sim Leerlauf, 30 s lang,
2. 1200 min⁻¹, 32 Nm Bremslast, 90 s lang,
3. 1500 min⁻¹, 43 Nm Bremslast, 60 s lang,

4. 2000 min⁻¹, 42 Nm Bremslast, 60 s lang und
5. 2000 min⁻¹, 90 Nm Bremslast, 60 s lang.

Für die Untersuchung von hitzeempfindlichen Materialien oder zur Erzeugung besonders kohlenwasserstoffreicher Partikel wird ein abgewandelter Zyklus benutzt, der niedrige Abgastemperaturen erzeugt:

1. 930 min⁻¹, 10 Nm Bremslast, 30 s lang,
2. 1200 min⁻¹, 0 Nm Bremslast~ Leerlauf, 90 s lang,
3. 1500 min⁻¹, 0 Nm Bremslast~ Leerlauf, 60 s lang und
4. 2000 min⁻¹, 0 Nm Bremslast~ Leerlauf, 120 s lang.

Dieses 5 min dauernde Programm wird insgesamt 32 Stunden lang wiederholt. Die Messungen erfolgen etwa 17-26 Stunden nach Versuchsbeginn. Der dynamische Versuchslauf wird gewählt, um eine praxisnahe Situation im Schwachlastbetrieb zu simulieren.

5.3 Die Probenentnahme

5.3.1 Die Entnahmestellen

Das Abgas wird mit einem zu 90° gebogenem Hakenrohr von 10 mm Innendurchmesser aus dem Abgasstrang gezogen. Im Abgasstrang sind drei oder vier von diesen Hakensonden angebracht, an die wahlweise eine Filterbatterie, ein Impaktor oder eine Verdünnungsstufe mit einem ELPI angeschlossen werden kann.

An jeder Meßstelle befindet sich zusätzlich ein Thermoelement (Ni-CrNi), mit dem die Temperatur an der Entnahmestelle aufgezeichnet wird, und ein Sammelblech für Partikelproben von der Wandung.

Die Meßstellen befinden sich:

Meßstelle A: Vor dem Katalysator,

Meßstelle B: Hinter dem Katalysator, in der Mitte des Vorrohres,

Meßstelle C: Zwischen den Schalldämpfern und

Meßstelle D: Am Abgasaustritt bzw. an der analogen Position am Glattrohr.

Bei der vereinfachten Versuchsanordnung wurde auf die Meßstelle D verzichtet und die AGA als gerades Rohr ausgebildet.

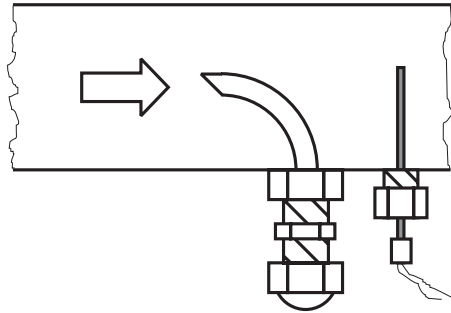


Abb. 5.1: Skizze der Entnahmestelle für Proben aus dem Gasstrom. Links ist die Hakensonde zur Partikelentnahme und rechts das Thermoelement zu sehen.

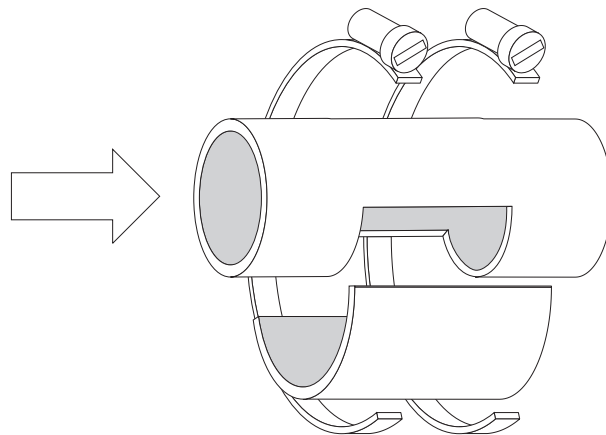


Abb. 5.2: Skizze des Sammelbleches für Proben von der Wandung

5.3.2 Der Versuchsaufbau für die Entnahme der Filterplättchen

An jeder Entnahmestelle werden vier Filterplättchen jeweils über 10 min beladen. Die Beladung erfolgt automatisch, wobei die Filter vorher in die Filterhalter eingelegt und über eine Pumpenumschaltung nacheinander beschickt werden. Dabei wird das Gasvolumen, daß durch die Filter gezogen wird, gemessen und auf Druck und Temperatur korrigiert.

Während jeder Messung werden pro Meßstelle drei Glasfaserfilter und ein Teflonfilter jeweils 10 Minuten mit Partikeln beladen.

Der Impaktor wird an die Entnahmestelle über einen flexiblen, 20–30 cm langen, hitzebeständigen Gummischlauch angeschlossen. Er ist dabei fest

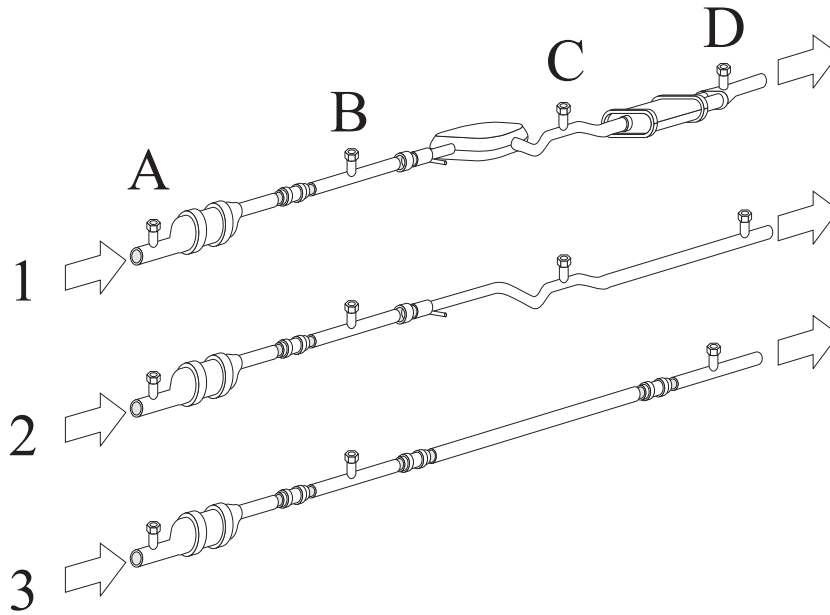


Abb. 5.3: Schema der Abgasanlage und der Glattrohranlage mit den vier Entnahmestellen

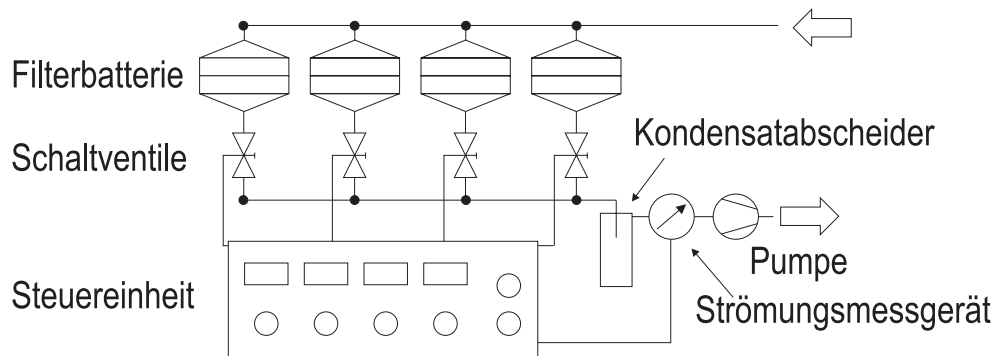


Abb. 5.4: Schema der Filtersammeleinheit

an ein Stativ montiert und am Einlaß mit einem Kugelhahn versehen. Der Impaktorauslaß ist über einen Schlauch mit der Vakuumpumpe (VCAH 160) verbunden. Die Pumpe läßt sich ebenfalls mit einem Kugelhahn absperren und ist mit einem Manometer versehen, mit dem man den Unterdruck bezüglich der Umgebung messen kann. Da die Pumpe $160 \text{ m}^3/\text{h}$ Saugleistung bereitstellt, der Impaktor aber nur $75 \text{ m}^3/\text{h}$ benötigt, ist der Unterdruck in der Pumpleitung bei allen Messungen immer $\sim 1 \text{ bar}$.

Der Impaktor LPI 25/0,008/2 hat 12 Stufen, von denen 11 auswertbar sind. Die erste Stufe ist ein Prallblech. Dieses fängt Grobpartikel, die einen aerodynamischen Durchmesser größer als $8,11\ \mu\text{m}$ haben, ab. Die übrigen Stufen impaktieren Partikel mit dem mittleren aerodynamische Durchmesser von $0,0085\ \mu\text{m}$, $0,018\ \mu\text{m}$, $0,035\ \mu\text{m}$, $0,07\ \mu\text{m}$, $0,138\ \mu\text{m}$, $0,27\ \mu\text{m}$, $0,53\ \mu\text{m}$, $1,06\ \mu\text{m}$, $2,09\ \mu\text{m}$, $4,11\ \mu\text{m}$ und $8,11\ \mu\text{m}$. Feinere Partikel gehen durch den Impaktor und werden nicht nachgewiesen.

Der Impaktor muß solange beladen werden, bis sich auf den Auffangfolien genug Partikel abgeschieden haben, um eine zuverlässige Wägung zu ermöglichen. Andererseits dürfen die einzelnen Impaktorstufen nicht überladen werden. Im Falle einer Überladung werden die bereits impaktierten Partikel wieder abgetragen und scheiden sich meist an der Unterseite der Prallplatte der vorhergehenden Stufe ab. Erfahrungsgemäß sollte der Impaktor mit insgesamt ca. 30 mg Partikel beladen werden. Dies entspricht einer Meßdauer von 45 min. Der Impaktor ist mit einer Heizmanschette umgeben und wird während der Messung auf 80°C geheizt.

Der ELPI von der Firma DEKATI kann die Partikelgrößenverteilung in 12 Stufen messen. Die Cut-off-Durchmesser betragen dabei 30, 63, 109, 173, 267, 407, 655, 1021, 1655, 2520, 4085 und 6560 nm. Der Druck auf der Eingangsseite des Impaktors beträgt 150 mbar.

Um eine Überladung zu vermeiden, werden vor den Impaktor zwei kaskadierte Verdünnungsstufen geschaltet, die das Rohabgas im Verhältnis 1:100 verdünnen. Zum Verdünnen wird Preßluft mit 4 bar Überdruck benutzt. Der Vordruck in der Verdünnungsstufe wird auf 2,5 bar eingestellt. Mit dem ELPI werden die Größenverteilungen von mindestens 3 Zyklen aufgezeichnet.

Nähere Einzelheiten zum jeweiligen Versuchsprogramm werden bei der Darstellung der Meßdaten gegeben.

Teil III

Experimentelle Ergebnisse

Kapitel 6

Zusammenfassung der Vorversuche

6.1 Das Versuchsprogramm

Insgesamt wurden 12 Messungen durchgeführt. Es wurden 8 AGA-Variationen getestet. Zusätzlich wurde ein Versuch abweichend zur Serienversion mit einem 5,66" x 6"-Katalysator mit 90 g/ft³ Platinbeschichtung vor einer Glattrohranlage durchgeführt. Die Versuche mit den entsprechenden AGA-Konfigurationen sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Da die Abgasanlagen produktionsbedingt mit Öl verschmiert sind, müssen sie vor Versuchsbeginn „freigebrannt“ werden. Dabei wird der Motor mit der montierten Abgasanlage eine Stunde bei 4000 U/min bei Vollast betrieben. Die Abgasanlage erhitzt sich so stark, daß das Öl verdampft oder verbrennt. Danach kühlt die Anlage eine Stunde ab, bevor der 32-Stundenlauf gestartet wird.

6.2 Die Schwankungen der Ausgangsemissionen

Mit EGR-Betrieb treten zuweilen starke Schwankungen in den Emissionswerten auf. Daher werden die Meßwerte bei der Auswertung auf die Eintrittswerte bezogen, die zu 100 % gesetzt werden. Um keine ungleichmäßige Gewichtung auszuführen, werden erst die prozentualen Werte berechnet und danach gemittelt.

#	EGR	Kat	Glattrohr	Schalldämpfer
1	X	Serie		X
2	X	leer		X
3	X	leer		X
4	X	Serie	X	
5	X	leer	X	
6		Serie		X
7	X	Serie		X
8	X	leer	X	
9		leer	X	
10		leer		X
11		Serie	X	
12	X	5,66x6/90g	X	

Tabelle 6.1: Das Versuchsprogramm

6.2.1 Die Streuungen der Partikelkonzentration

Die Partikelkonzentrationen schwanken gerade mit EGR-Betrieb sehr stark. Die Filter können nicht gleichzeitig sondern nur nacheinander beladen werden. Daher haben die Proben einen zeitlichen Abstand von 10 Minuten. Da ein Programmzyklus 5 Minuten dauert, werden jeweils zwei Zyklen vollständig durchlaufen.

Es ist nicht anzunehmen, daß der Motor selbst innerhalb 10 Minuten aufgrund fehlerhafter Betriebsparameter oder ähnlichem diese stark streuenden Partikelwerte erzeugt. Diese Streuungen können von der Peripherie (EGR) oder durch starke Inhomogenitäten im Abgasstrom erzeugt werden. Ebenfalls ist denkbar, daß die Regelketten in der Motoransteuerung, die im allgemeinen auf Nenndrehzahl abgestimmt sind, im Schwachlastbetrieb zu Instabilitäten führen können.

In Tabelle 6.2 sind die Streuungen der Filterbeladungen bei Betrieb mit und ohne EGR dargestellt.

Besonders unsicher sind die mit dem Impaktor ermittelten Größenverteilungen, da für eine Verlässlichkeit von 10 % mindestens 25 Impaktormessungen notwendig sind [69]. Pro Meßreihe entspräche das 100 Impaktormessungen.

In Abb. 6.2 ist die zeitliche Änderung der Partikelkonzentration an Meßstelle A gezeigt. Dabei erkennt man sowohl mit EGR als auch ohne EGR während des Schwachlastbetriebes ein Ansteigen der Partikelkonzentration.

Streuung in %	mit EGR	ohne EGR
Minimum	0,10	0,30
Maximum	77,88	34,18
Mittelwert	11,64	8,73
Standardabweichung	11,63	6,82

Tabelle 6.2: Streuungen der Partikelkonzentrationen in Prozent

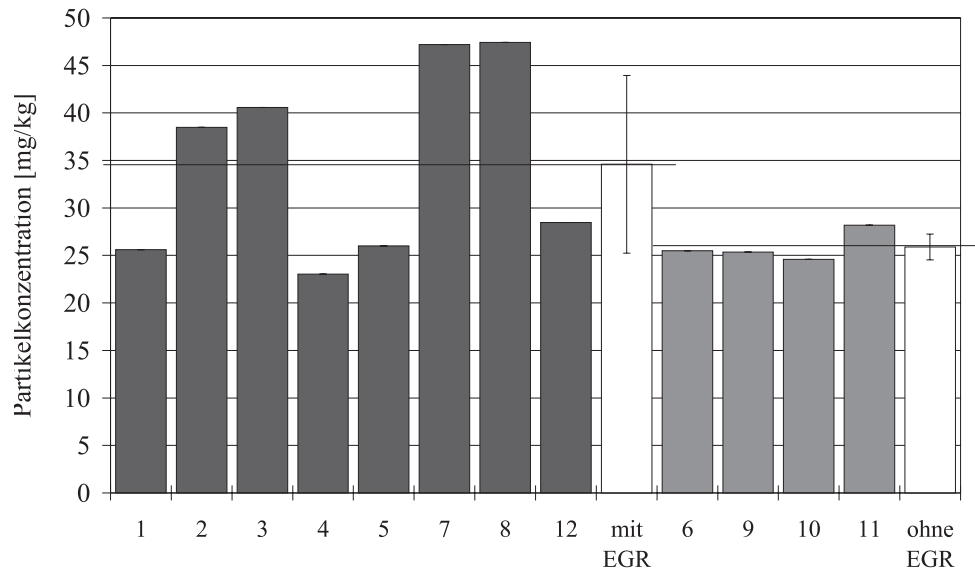


Abb. 6.1: Partikelkonzentration an Meßstelle A

Dies ist vermutlich auf Verkokungen auf den Ventilen und der Einspritzdüse zurückzuführen. Nach dem Freibrennen bei 4000 U/min bei Vollast fällt die Partikelkonzentration wieder ab. Dabei ist bemerkenswert, daß der ursprüngliche Wert der Partikelkonzentration bei Versuchsbeginn mit EGR-Betrieb nicht mehr erreicht wird.

6.2.2 Die Schwankung der Abgastemperatur

Auch die Eingangstemperatur schwankt während der Messungen. Wie erwartet ist die Abgastemperatur mit EGR kleiner als ohne EGR. Der Temperaturunterschied beträgt ca. 21,5°C. Die starken Schwankungen mit EGR treten bei der Temperatur ebenfalls auf.

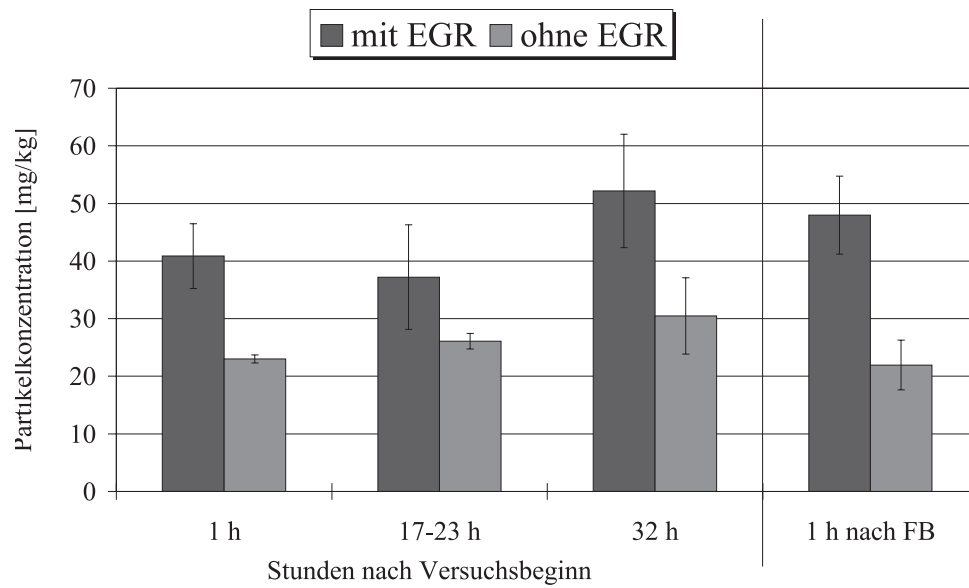


Abb. 6.2: Zeitliche Veränderung der Partikelkonzentration an Meßstelle A

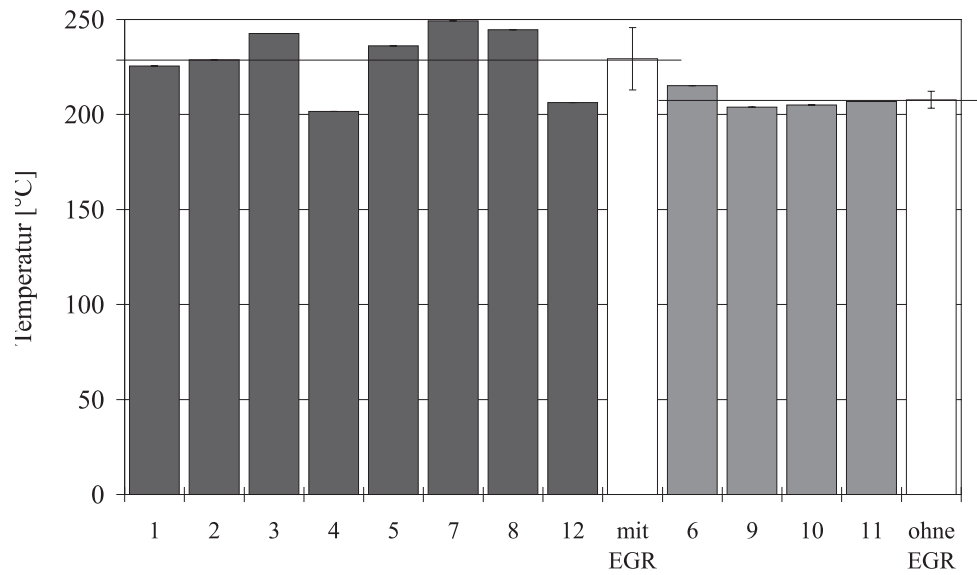


Abb. 6.3: Abgastemperatur an Meßstelle A

6.3 Verweilzeiten des Abgases in der Abgasanlage

Die mittlere oder aerodynamische Verweilzeit τ ist definiert als

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} \quad (6.1)$$

- τ : Verweilzeit,
- V : Volumen des Bauteils,
- \dot{V} : Volumenstrom,

Der Volumenstrom läßt sich aus der durchschnittlichen Luftmasse m_{Luft} , die der Motor ansaugt, berechnen. Bei einer mittleren Drehzahl von 1500 min^{-1} , einer mittleren Dichte von $0,653 \text{ g/l}$ bei 217°C und $m_{Luft}=444,3 \text{ mg/Hub}$ erhält man für die Messungen einen Volumenstrom von 34 l/s . Daraus ergeben sich die Volumina und Verweilzeiten, die in Tabelle 6.3 aufgeführt sind.

	Volumen [l]	Verweilzeit [ms]
Katalysatorgehäuse	0,8	24
Meßstelle A bis B	ca. 1,8	53
MSD	9	265
Meßstelle B bis C	ca. 10	294
NSD	7,4	218
Meßstelle C bis D	ca. 8,4	247
ges. AGA	ca. 20,2	594

Tabelle 6.3: Volumina der AGA-Komponenten und Verweilzeiten des Abgases

Da die Verbindungsrohre einen Durchmesser von 50 mm haben, erhält man eine Strömungsgeschwindigkeit von $17,3 \text{ m/s}$. Bei einer mittleren Abgastemperatur von 217°C beträgt die kinematische Viskosität $3,663 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Damit beträgt die Reynoldszahl, die das Strömungsbild charakterisiert, für diese Strömung 23646 . Im Katalysatorgehäuse weitet sich der Durchmesser auf $118,4 \text{ mm}$ auf. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit beträgt dann 3 m/s , und die Reynoldszahl ergibt sich zu 9988 . Die kritische Reynoldszahl, unterhalb derer die Strömung laminar ist, ist für Rohrströmungen 2320 . In beiden Fällen liegen somit turbulente Strömungen vor. Man muß allerdings beachten, daß es sich bei der Abgasströmung nicht um einen gleichförmigen Gasstrom sondern um eine Gaspulsation handelt, in der die Strömungsgeschwindigkeit proportional zur Drehzahl pulsiert.

6.4 Einfluß der Abgasrückführung (EGR)

Die starken Schwankungen der Partikelkonzentration und der Abgastemperatur sind bereits in Abschnitt 6.2 behandelt worden. In Abb. 6.4 ist die Massengrößenverteilung mit und ohne EGR-Betrieb dargestellt. Bei Betrieb mit EGR werden insgesamt feinere Partikel produziert. Dies liegt wahrscheinlich daran, daß ein Teil der Partikel durch die Rückführung in den Brennraum erneut dem Verbrennungsprozeß unterzogen werden.

Der Mittelwert bezogen auf die Massengrößenverteilung beträgt $1,3215 \mu\text{m}$ mit EGR und $1,3299 \mu\text{m}$ ohne EGR.

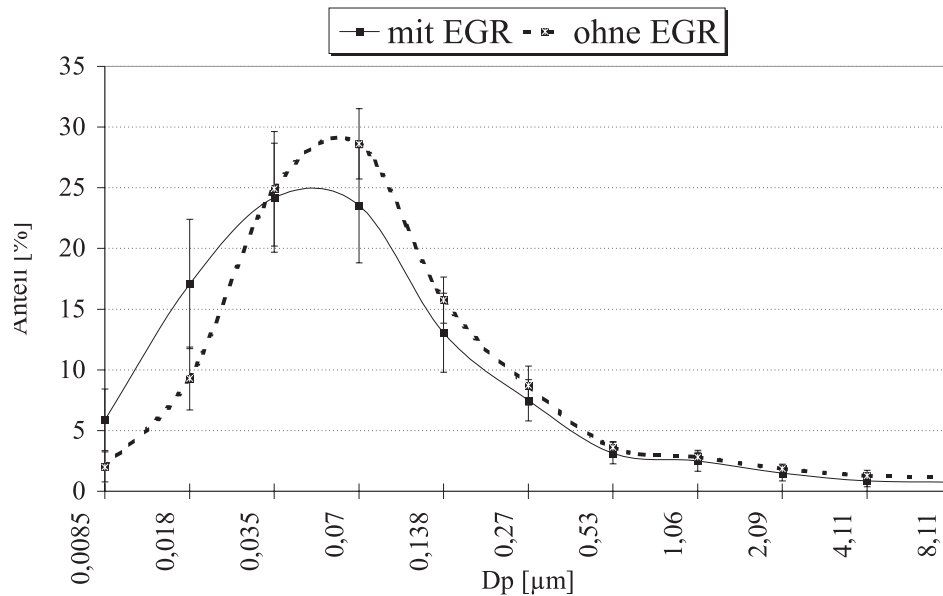


Abb. 6.4: Massengrößenverteilung vor dem Katalysator mit und ohne EGR

6.5 Der Einfluß des Katalysators auf den verdampfbaren Anteil

Generell nimmt der verdampfbare Anteil der Partikel von Meßstelle A nach Meßstelle B hin zu, da die Abgastemperatur abnimmt und zunehmend flüchtige Partikelbestandteile aus der Gasphase kondensieren.

Diese Steigerung ist mit Katalysatorbetrieb geringer, da der Serienkatalysator einen Teil der kondensierenden Kohlenwasserstoffe konvertiert.

Durch den 5,66" x 6"-Katalysator wird sogar die Abgastemperatur erhöht, so daß zusätzlich Kohlenwasserstoffe von den Rußteilchen desorbieren. Der VL-Gehalt liegt bei Katalysatoreintritt bei ca. 3,4 % der Partikelmasse.

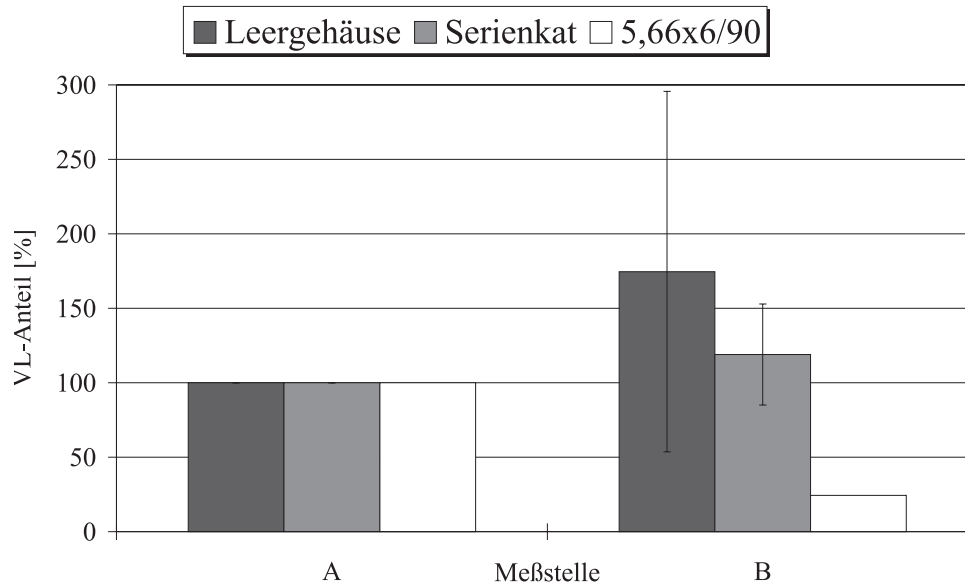


Abb. 6.5: VL-Anteil an den Meßstellen A und B

6.6 Der Mittelschalldämpfer (MSD)

Beim Mittelschalldämpfer handelt es sich um einen perforierten Topf, der mit Stahlwolle und Mineralfaserwolle umgeben ist. Die Zu- und Ableitung stehen zueinander im rechten Winkel. Strömungstechnisch unterscheidet sich der MSD nicht wesentlich von einem 90°-Bogen mit zusätzlicher Rohrerweiterung. Die Mineralfaserwolle besteht aus Basaltfaser.

6.6.1 Der Einfluß des MSD auf die Größenverteilung der Partikel

Nach dem Durchgang durch den MSD kann man im Größenspektrum der Partikel eine Verminderung im Bereich von 0,1–0,5 μm Durchmesser beobachten. Möglicherweise werden Partikel in diesem Größenbereich durch die Mineralfaserwolle aus dem Abgasstrom herausgefiltert, da durch die Abgaspulsation ein Teil der Partikel in die Basaltwolle gedrückt wird. Allerdings

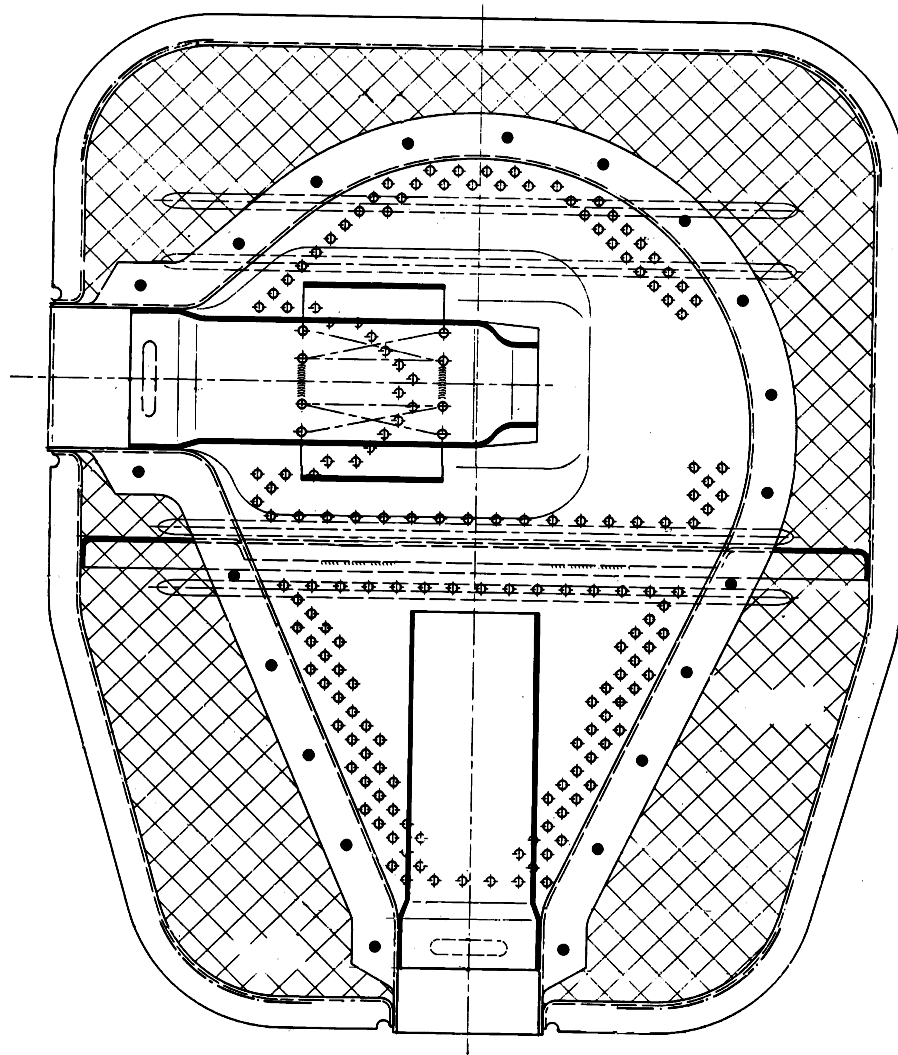


Abb. 6.6: Schnittbild des MSD

sollte dann der Einfluß auf die Grobpartikel größer sein. Andererseits können auch Partikel im Bereich $0,0085\text{--}0,035\ \mu\text{m}$ aus dem MSD ausgetragen werden. Da typische Faserpartikel in der Regel größer ($\gg 1\ \mu\text{m}$) sind, sollte es sich um Rußpartikel handeln, die durch die Pulsation aus der Basaltwolle gelöst und durch die dabei auftretenden Scherkräfte zerkleinert wurden.

Eine signifikante Veränderung in der Partikelmasse läßt sich nach dem MSD nicht nachweisen.

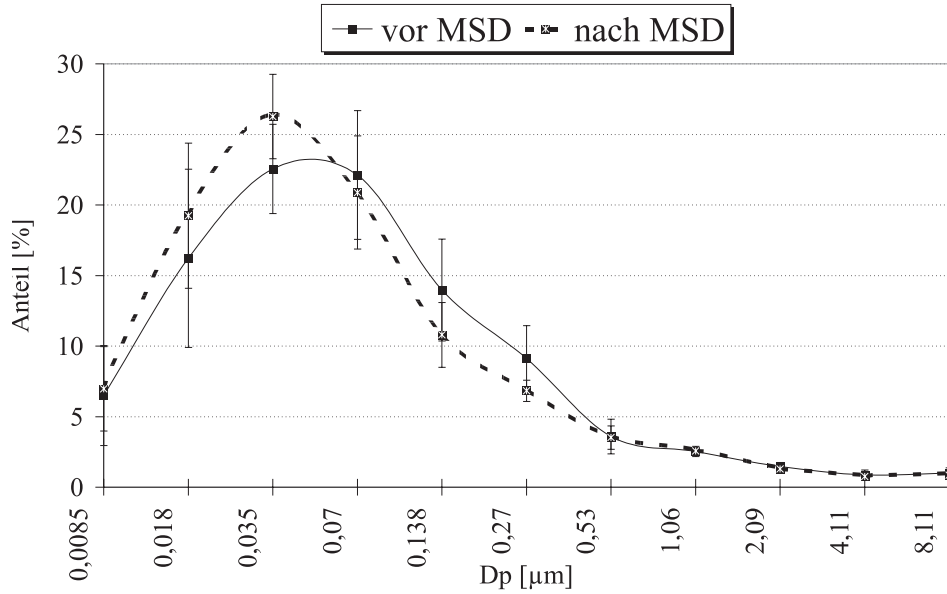


Abb. 6.7: Massengrößenverteilung vor und hinter dem MSD

6.7 Der Nachschalldämpfer (NSD)

Beim Nachschalldämpfer mündet das Zuleitungsrohr in einen Topf. Aus diesem Topf führen zwei Auslaßrohre heraus. Zwischen dem Einlaßrohr und den Auslaßrohren bestehen keine direkten Verbindungen. Der Topf wird durch eine Trennwand in 2 Abschnitte geteilt.

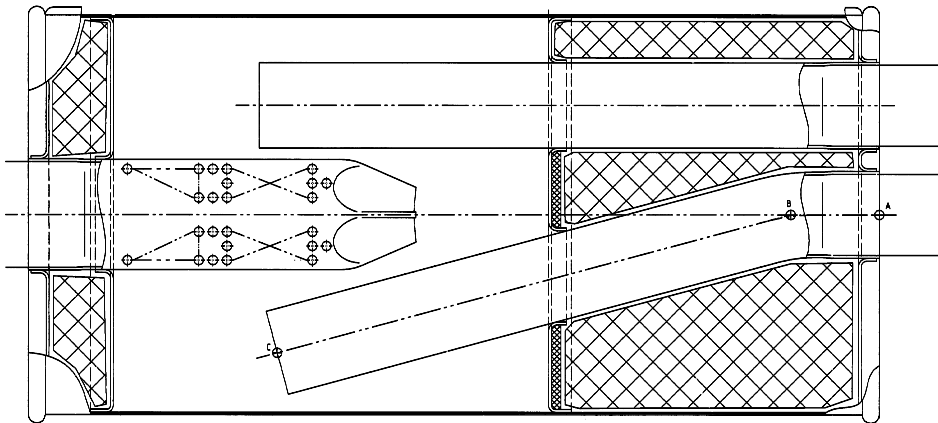


Abb. 6.8: Schnittbild des NSD

6.7.1 Der Einfluß des NSD auf die Partikelkonzentration

Anders als beim MSD ist der Partikelmassenverlust mit NSD meßbar und größer als im Glattrohr. Dies liegt daran, daß durch den Aufbau des NSD, anders als im MSD, eine Partikelabscheidung begünstigt wird.

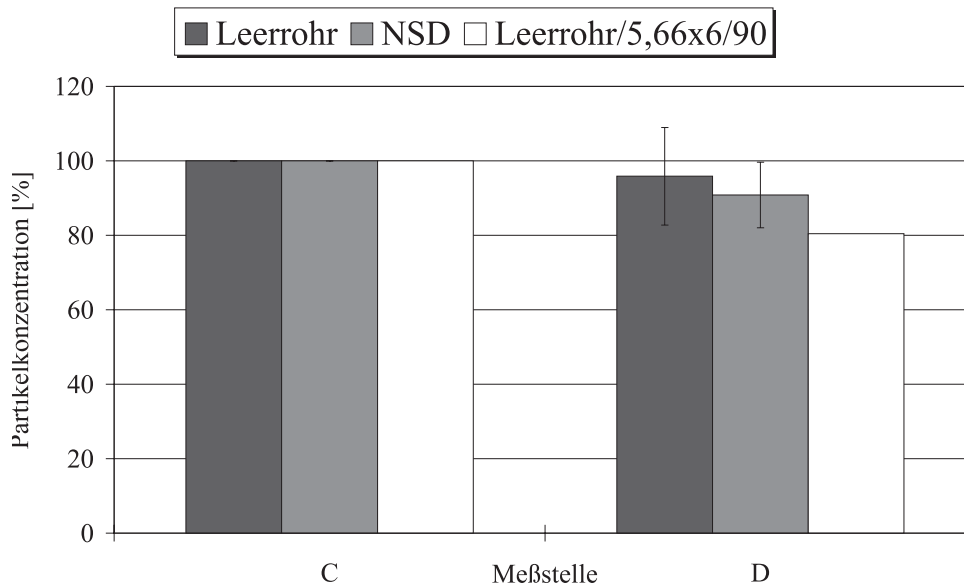


Abb. 6.9: Partikelkonzentration an den Meßstellen C und D

6.8 Die Veränderung der Emissionen über den gesamten Abgasstrang

6.8.1 Temperaturverlauf entlang der Abgasanlage

Der Katalysator ist die einzige aktive Heizquelle in der AGA. Durch exotherme Reaktionen bei der Abgaskonversion kann die Austrittstemperatur sogar noch höher sein als die Eintrittstemperatur. Ansonsten fällt die Temperatur bis zum Gasauslaß stetig ab.

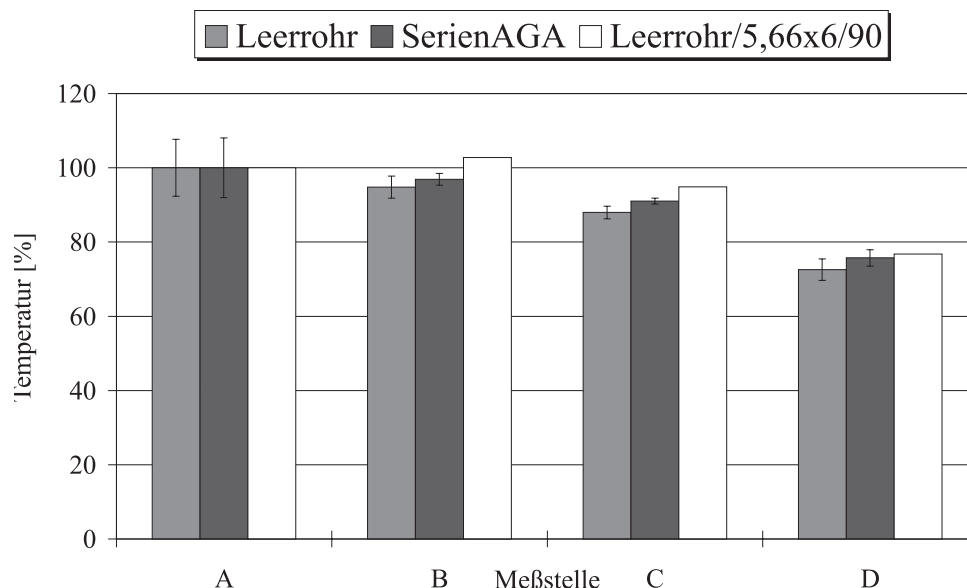


Abb. 6.10: Abgastemperatur an den Meßstellen A–D

In Abb. 6.10 ist der Temperaturverlauf bezogen auf die Eingangstemperatur aufgetragen. Die Temperatur sinkt in allen Fällen stetig zum Austritt hin ab, ausgenommen bei der Messung mit dem 5,66" x 6"-Katalysator, der mit 90 g/ft³ Platin beschichtet ist. Durch die im Katalysator ablaufenden, exothermen Reaktionen wird das Abgas zusätzlich erwärmt. Beim Serienkatalysator handelt es sich um einen 4,66" x 2,94"-Monolithen mit 46 g/ft³ Platingehalt. Der Serienkatalysator erwärmt das Abgas immerhin soweit, daß es trotz Schalldämpfer immer wärmer als in der Glattrohranlage ist.

	A [°C]	B [°C]	C [°C]	D [°C]
Serien-AGA	222,14	215,25	202,21	168,21
Serien-AGA mit Kat-Leergehäuse	222,14	210,52	197,76	164,51
Glattrohr mit Katalysator	222,14	215,25	199,78	164,82
Glattrohr mit Leergehäuse	222,14	210,52	195,39	161,20

Tabelle 6.4: Mittlere Abgastemperaturen, die sich bei unterschiedlichen Versuchsaufbauten einstellen

6.8.2 Die Änderung der Partikelkonzentration

Die Partikelkonzentration nimmt längs der Abgasstrecke monoton ab, ausgenommen an Meßstelle B mit Katalysatorbetrieb. Tabelle 6.5 zeigt die gemittelten Daten für die einzelnen Versuchskombinationen.

	A	B	C	D
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
Serien-AGA	31,70	32,66	30,58	27,78
Serien-AGA mit Kat-Leergehäuse	31,70	31,02	29,05	26,39
Glattrohr mit Katalysator	31,70	32,66	30,75	29,48
Glattrohr mit Leergehäuse	31,70	31,02	29,21	28,01

Tabelle 6.5: Mittlere Partikelkonzentrationen, die sich bei unterschiedlichen Versuchsaufbauten einstellen

Die kontinuierliche Abnahme der Partikelkonzentration ist eine Folge der Partikeldeposition in der AGA. Dabei muß man beachten, daß die Dichte der Partikel je nach Zusammensetzung unterschiedlich ist. Eine Abnahme der Konzentration kann durch Erniedrigung der Teilchenzahl erfolgen. Andererseits kann die Partikelkonzentration auch erniedrigt werden, wenn die Partikel selbst leichter werden, da hier die Konzentration aus der Masse bestimmt wurde. Letzteres ist hinter dem 5,66" x 6"-Katalysator zu beobachten. Hier wird der Kohlenwasserstoffgehalt der Partikel und damit das Gewicht stark verringert.

6.8.3 Die Änderung der Partikelgröße

In Abb. 6.12 ist die Änderung der mittleren Durchmesser für die Serien-AGA und das Glattrohr mit Leergehäuse, die aus den gemittelten Massenverteilungen berechnet worden sind. Der Mittelwert des Partikelradius steigt monoton bis zum Ende der Abgasstrecke an, ausgenommen hinter dem Katalysator, der eine Verringerung des mittleren Durchmessers erzeugt. Durch den Katalysator werden den Partikeln Kohlenwasserstoffe entzogen, was zu einer Verminderung des Partikelradius führt. Das Ansteigen des mittleren Partikeldurchmessers erfolgt durch Agglomeration der Rußpartikel und durch Adsorption von Abgaskomponenten.

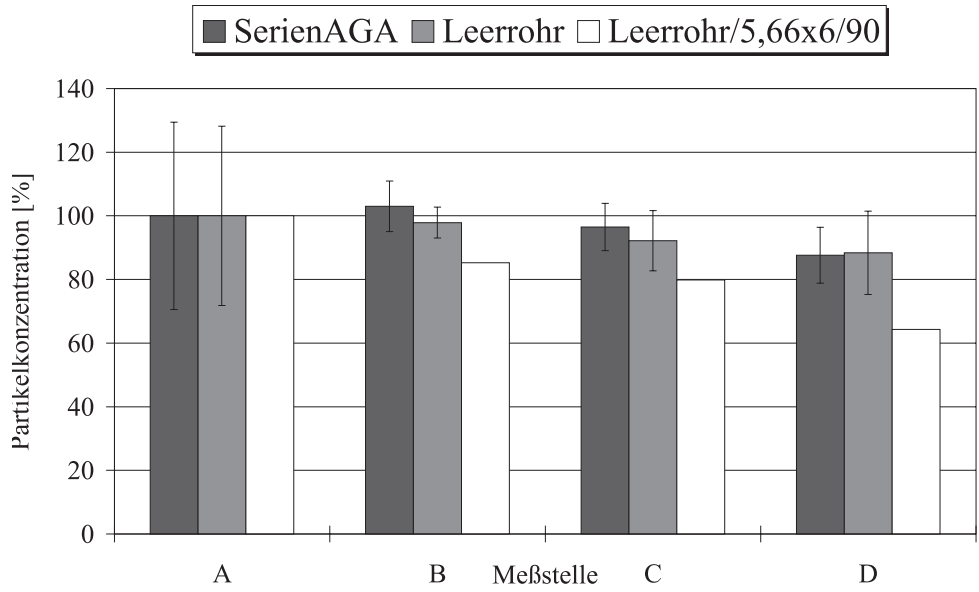


Abb. 6.11: Partikelkonzentration an den Meßstellen A-D

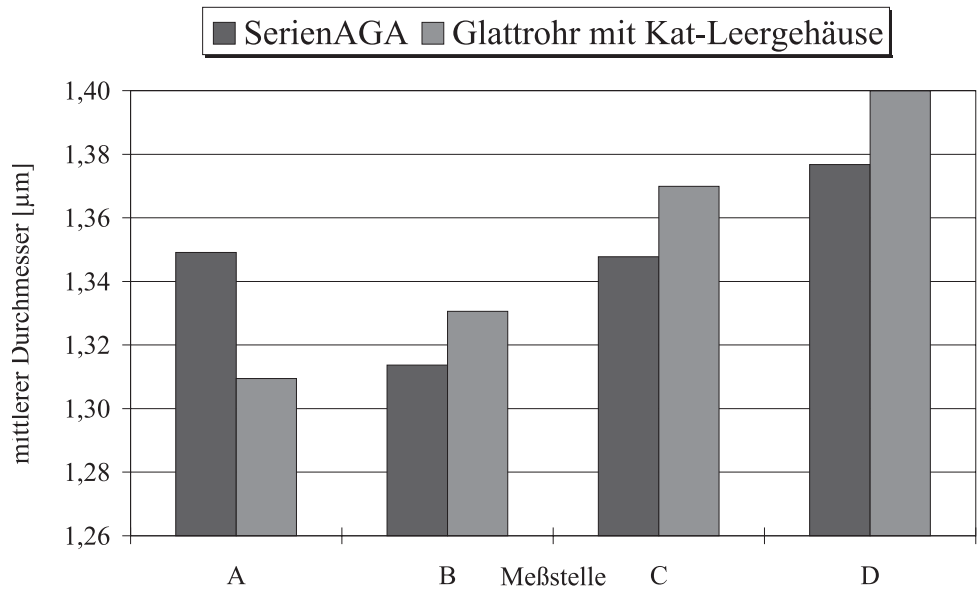


Abb. 6.12: Erwartungswerte der Massengrößenverteilung an den Meßstellen A-D

6.8.4 Der Sulfatgehalt der Partikel

In Tabelle 6.6 ist der Sulfatgehalt der Partikel aufgetragen. Der Sulfatgehalt steigt in der Regel bis zum Ende der Abgasstrecke an. Da der Katalysator zusätzliches SO_3 und damit Schwefelsäure produziert, sollte man hinter dem Katalysator einen Anstieg des Sulfatgehaltes beobachten. Tatsächlich erfolgt dies erst weiter hinter dem Katalysator. Es ist möglich, daß die Nukleation der Schwefelsäure eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt. Es ist unwahrscheinlich, daß die Rußpartikel aufgrund ihrer hydrophoben Natur Kondensationskeime für die Schwefelsäure bilden.

	A [%]	B [%]	C [%]	D [%]
Serien-AGA	0,60	0,68	0,77	0,86
Serien-AGA mit Kat-Leergehäuse	0,60	0,67	0,77	0,86
Glattrohr mit Katalysator	0,60	0,68	0,58	0,74
Glattrohr mit Leergehäuse	0,60	0,67	0,58	0,73

Tabelle 6.6: Mittlere Sulfatwerte, die sich bei den verschiedenen Versuchsaufbauten einstellen

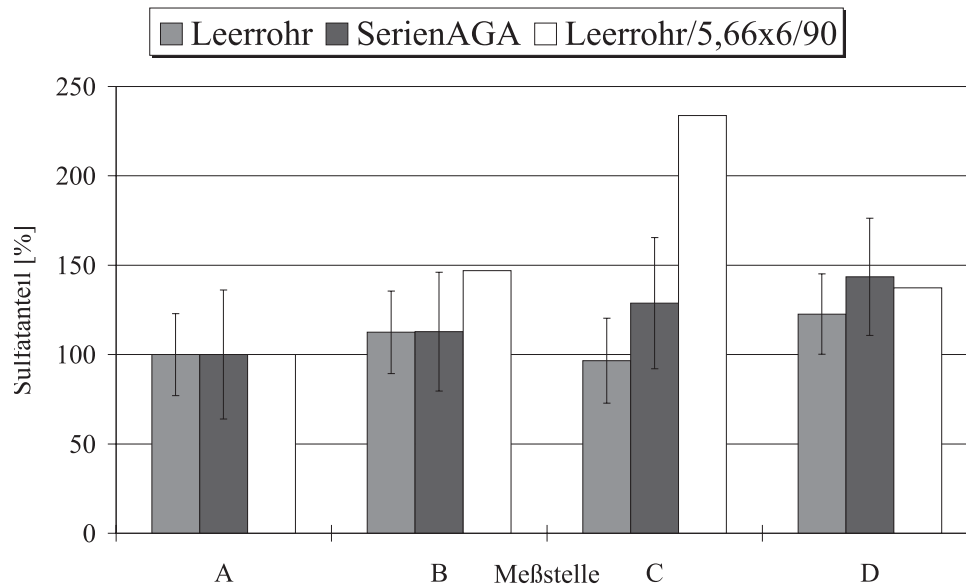


Abb. 6.13: Sulfatanteil der Partikel an den Meßstellen A–D

Betrachtet man die Veränderung des Sulfatanteils bei dem 5,66" x6"-Katalysator, so fällt auf, daß erst bei Meßstelle C das Maximum des Sulfatgehaltes erreicht ist. Der Sulfatgehalt fällt bei Meßstelle D wieder ab. Der maximale Sulfatgehalt an Meßstelle C betrug 0,97 % der Gesamtpartikelmasse.

6.8.5 Der verdampfbare Anteil

Der verdampfbare Anteil der Partikel steigt zum Ende der Abgasanlage hin an. Dies liegt im wesentlichen an der sinkenden Temperatur, da mit fallender Temperatur mehr Kohlenwasserstoffe an den Partikeln auskondensieren. Man erkennt dies auch daran, daß der verdampfbare Anteil bei Betrieb mit Katalysator weniger ansteigt als ohne Katalysatoreinsatz.

	A [%]	B [%]	C [%]	D [%]
Serien-AGA	3,55	4,22	3,52	10,12
Serien-AGA mit Kat-Leergehäuse	3,55	6,20	5,16	14,85
Glattrohr mit Katalysator	3,55	4,22	3,61	9,02
Glattrohr mit Leergehäuse	3,55	6,20	5,30	13,23

Tabelle 6.7: Mittlere verdampfbare Partikelanteile, die sich bei den verschiedenen Versuchsaufbauten einstellen

Besonders interessant ist der VL-Verlauf bei der Messung mit dem 5,66" x6"-Katalysator, da dieser Katalysator die Kohlenwasserstoffe aus dem Abgas sehr effektiv umsetzt. Der VL-Anteil fällt hinter dem Katalysator stark ab, danach steigt er wieder stetig an. Vermutlich werden die Kohlenwasserstoffe, die nicht umgesetzt wurden, bei weiterer Abkühlung des Abgases an den Partikeln adsorbiert.

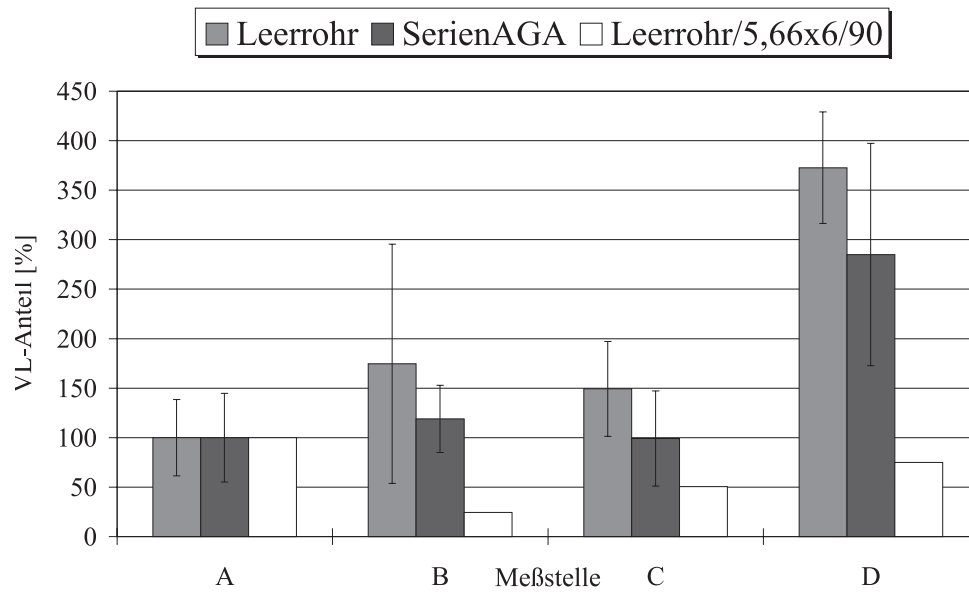


Abb. 6.14: VL-Anteil der Partikel an den Meßstellen A-D

6.9 Zusammenfassung der vorausgegangenen Motorprüfstandsversuche

Aus den Messungen lassen sich folgende Schlußfolgerungen herleiten:

- Bei Motorbetrieb mit EGR werden kleinere Partikel produziert als ohne EGR.
- Die Partikel werden gleichmäßig in der gesamten Abgasanlage abgelagert, dies gilt auch für eine Glattrohranlage.
- Die Massengrößenverteilung der Partikel ändert sich nicht maßgeblich im Verlauf der AGA.
- Die flüchtigen Anteile der Partikel nehmen in der Regel mit fallender Temperatur zum Ausgang der Abgasanlage hin zu.
- Der Sulfatgehalt der Partikel reagiert auf die Änderung des SO_3 -Gehaltes des Abgases durch den Katalysator eventuell erst mit Verzögerung.

Kapitel 7

Experimentelle Ergebnisse

7.1 Das Versuchsprogramm

Aufbauend auf den in Kapitel 6 beschriebenen Messungen wurden folgende Versuchsanordnungen aufgebaut:

- A:** Mit diesem Versuch soll der Einfluß der Wandungstemperatur auf die Partikelablagerung untersucht werden. Dazu wird der Motor 1Z505020 mit einer Glattrohranlage und dem Serienkatalysator verwendet. Das Metallrohr zwischen dem Katalysatorauslaß und C wird durch eine Heizmanschette auf 350 °C erhitzt.
- B:** Die weiteren sieben Versuche sollen den Einfluß des Rohrmaterials auf die Partikelzusammensetzung und -ablagerung zeigen. Dazu wird der Versuchsmotor 1Z505020 mit einer Glattrohranlage mit Katalysatorleergehäuse betrieben. Für diesen Versuch wird das Metallrohr zwischen den Meßstellen B und C durch ein Glasrohr ersetzt.
- 1:** Der Motorprüfstand wird auf den moderneren Motor AHH000508 umgerüstet. Alle weiteren Versuche werden mit diesem Motor durchgeführt. Die Glattrohranlage wird mit einem Serienkatalysator ausgerüstet und das Rohr zwischen Meßstelle B und C durch einen Gummischlauch ersetzt. Zum Schutz des Schlauchmaterials wird der Motor im Nullastlauf betrieben.
- 2:** Als Referenzversuch zum vorigen Versuch wird der Gummischlauch durch ein Metallrohr ersetzt. Alle anderen Versuchsbedingungen bleiben unverändert.
- 3:** Um den Einfluß des Katalysators auf die Partikelzusammensetzung und -ablagerung im Nullastlauf zu ermitteln, wird der Katalysator durch

ein Leergehäuse ausgetauscht. Der übrige Versuchsaufbau entspricht dem von Versuch 2. Dieser Versuch dient auch als Referenzversuch für folgende Experimente.

- 4:** Als Referenzversuch für den folgenden Versuch wird die Glattrohranlage mit Serienkatalysator im 32h-Lauf betrieben. Das Rohrstück zwischen den Meßstellen B und C ist dabei als Metallrohr ausgebildet.
- 5:** Der Versuchsaufbau und die Versuchsbedingungen werden vom vorigen Versuch übernommen. Ausgenommen das Metallrohr zwischen Meßstellen B und C, das durch ein Rohr mit einer innenseitigen Teflonbeschichtung ersetzt wird. Da die Beschichtung nur Temperaturen bis 250 °C unbeschadet übersteht, wird der Motor im Nullastlauf betrieben.
- 6:** Die Versuchsbedingungen und der Versuchsaufbau wird aus dem Vorversuch übernommen. Der Motor wird im 32h-Lauf betrieben, wobei die Teflonbeschichtung thermisch bis zur Tolleranzgrenze belastet wird.
- 7:** Die folgenden vier Versuche sollen den Kraftstoffeinfluß auf die Partikelzusammensetzung und -ablagerung aufzeigen. Dafür wird der Motor im 32h-Lauf betrieben. Die Abgasanlage ist eine Glattrohranlage mit Serienkatalysator. In diesem Versuch wird der Kraftstoff Rapsölmethylester (RME) verwendet.
- 8:** Der Versuchsaufbau entspricht dem vorigen Versuch. Der Motor wird im 32h-Lauf mit dem Kraftstoff D10P betrieben.
- 9:** Dieser Versuch dient als Referenzversuch für die Kraftstoffversuche und wird unter den selben Bedingungen wie die Versuche 7 und 8, aber mit Dieselkraftstoff nach DIN 590 (Referenzkraftstoff) durchgeführt.
- 10:** Der Versuchsaufbau entspricht den vorigen drei Versuchen, es wird aber der Kraftstoff D001 verwendet.
- 11–15:** Die Versuche 11–24 sollen den Einfluß des Rohrdurchmessers auf die Partikelzusammensetzung und -ablagerung zeigen. Dazu wird eine Glattrohranlage mit Katalysatorleergehäuse verwendet. Der Motor wird im 32h-Lauf betrieben. Das Rohr hat einen Durchmesser von 50 mm. Dieses ist der Rohrdurchmesser, der für die Abgasleitung in der Serienfertigung verbaut wird.
- 16–20:** Der Versuchsaufbau und die Versuchsbedingungen entsprechen den von den Versuchen 11–15. Ausgenommen ist das Rohrstück zwischen

den Meßstellen B und C, das durch ein Metallrohr mit dem Durchmesser 38 mm ersetzt wird.

21–24: Der Versuch wird analog zu den Versuchen 11–20 durchgeführt, das Rohrstück zwischen den Meßstellen B und C ist ein Rohr mit 20 mm Durchmesser.

In Tabelle 7.1 ist das Versuchsprogramm noch einmal tabellarisch zusammengefaßt.

#	Katalysator	Testlauf	Bemerkung
A	Serie	32h	Rohr beheizt von Kat. -auslaß bis C
B	leer	32h	Glasrohr
1	Serie	Nullast	Gummischlauch
2	Serie	Nullast	Referenzversuch
3	leer	Nullast	Referenzversuch
4	Serie	32h	Metallrohr, Referenzmessung
5	Serie	Nullast	Teflonbeschichtung
6	Serie	32h	Teflonbeschichtung
7	Serie	32h	Kraftstoff RME
8	Serie	32h	Kraftstoff D10P
9	Serie	32h	Referenzkraftstoff
10	Serie	32h	Kraftstoff D001
11	leer	32h	50 mm Durchmesser
12	leer	32h	50 mm Durchmesser
13	leer	32h	50 mm Durchmesser
14	leer	32h	50 mm Durchmesser
15	leer	32h	50 mm Durchmesser
16	leer	32h	38 mm Durchmesser
17	leer	32h	38 mm Durchmesser
18	leer	32h	38 mm Durchmesser
19	leer	32h	38 mm Durchmesser
20	leer	32h	38 mm Durchmesser
21	leer	32h	20 mm Durchmesser
22	leer	32h	20 mm Durchmesser
23	leer	32h	20 mm Durchmesser
24	leer	32h	20 mm Durchmesser

Tabelle 7.1: Das Versuchsprogramm. Sämtliche Messungen sind mit EGR-Betrieb durchgeführt worden.

Da Fahrzeuge ohne EGR-Betrieb aufgrund der strengen gesetzlichen Grenzwerte momentan nicht denkbar sind, werden alle Messungen mit EGR durchgeführt. Alle Versuchsaufbauten werden vor dem Meßlauf eine Stunde lang bei Vollast und einer Drehzahl von 4000 min^{-1} „freigebrannt“. Dabei entstehen Abgastemperaturen von $> 600^\circ\text{C}$ und hohe Strömungsgeschwindigkeiten, so daß Ablagerungen im Motor und in der Abgasanlage verbrennen oder losgerissen und ausgetragen werden. Bei Versuchen mit temperaturempfindlichen Materialien (Versuche B, 1, 5 und 6) wird

das entsprechende Rohrstück vor dem Freibrennen durch ein Metallrohr ersetzt. Vor dem Meßlauf wird das Metallrohr wieder mit dem Versuchsrohr ausgetauscht. Für Versuch 6 wird das Rohr mit der Teflonbeschichtung ausgebürstet und mit Preßluft ausgeblasen.

Die Versuche A und B werden mit dem Versuchsaufbau nach Abb. 5.3 B durchgeführt. Die Versuche 1–24 werden mit dem vereinfachten Aufbau nach Abb. 5.3 C ohne die Meßstelle D durchgeführt. Für die Messungen A und B wurde der Motor 1Z505020 benutzt. Ab Versuch 1 wird der Motor AHH000508 verwendet, da dieser dem aktuellen Baustand entspricht. Der Motor 1Z505020 ist veraltet. Die Versuchsvariationen mit unterschiedlichen Rohrdurchmessern wurden jeweils 4–5 mal wiederholt, um eine bessere statistische Gesamtheit zu erhalten.

7.2 Die Versottung der Einspritzdüsen

Der zeitliche Verlauf der Partikelkonzentration wurde in Kapitel 6.2.1 gezeigt: Insbesondere mit EGR-Betrieb steigt die Partikelkonzentration von Versuchsbeginn an über die 32 Stunden kontinuierlich an und fällt nach dem Freibrennen bei 4000 min^{-1} und Vollast wieder ab. Es besteht die Vermutung, daß das Ansteigen der Partikelkonzentration durch Ablagerungen auf den Motorfunktionselementen wie Einspritzdüsen oder EGR-Ventil erzeugt wird.

Um diese Annahme zu erhärten, werden nach einem 32h-Lauf und einem „Nullast“-Lauf (siehe Kapitel 5.2) die Einspritzdüsen ausgebaut und für eine optische Begutachtung fotografiert. Danach werden dieselben Düsen eine Stunde unter Vollast bei 4000 min^{-1} freigebrannt und wieder fotografiert. Eine Auswahl der Fotografien zeigen die Abb. 7.1 und 7.2.

Man erkennt deutlich die aufgewachsenen Rußablagerungen. Diese entstehen bevorzugt im Strahlbereich. Teilweise sind auch Bereiche zu erkennen, von denen offensichtlich größere Rußaggregate abgebrochen sind. Die Rußablagerungen bedecken teilweise die Einspritzdüse so weit, daß die Einspritzlöcher verstopfen. Im Nullastlauf sind die Ablagerungen voluminöser als im 32h-Lauf und weisen teilweise eine blasenförmige Struktur auf. Nach dem Freibrennen sind die Ablagerungen so gut wie verschwunden. Lediglich eine dünne Schicht ist noch zu erkennen.

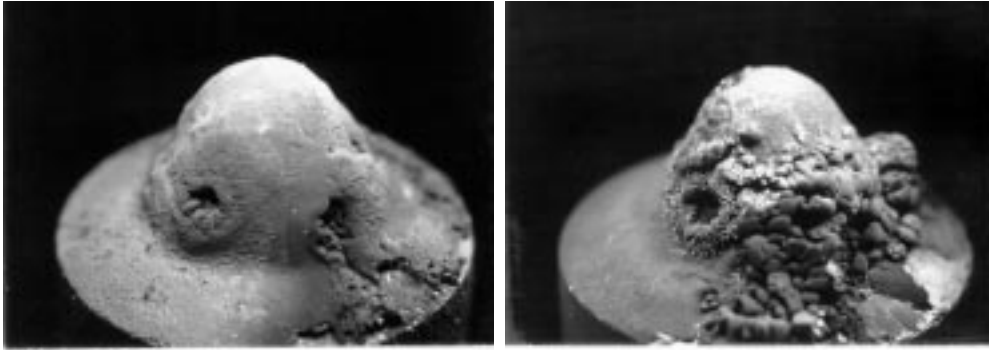


Abb. 7.1: Einspritzdüse nach dem 32h-Lauf (links) und nach dem Nullastlauf (rechts)

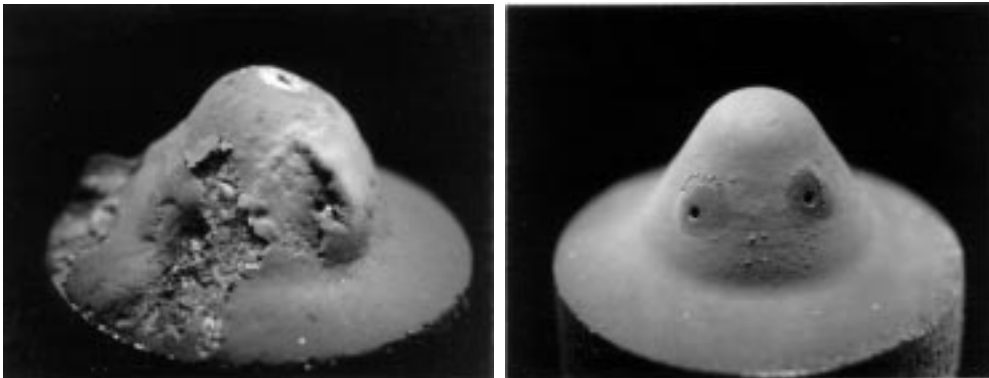


Abb. 7.2: Einspritzdüse nach 32h-Lauf, ein Teil der Versottungsschicht ist abgebrochen (links) und nach einer Stunde bei 4000 min^{-1} , Vollast (rechts)

7.3 Der Vergleich des EU2- und D3-Motors

Die verwendeten Motoren 1Z505020 und AHH000508 sind im wesentlichen konstruktionsgleich. Die Motorkenndaten sind in Tabelle 5.1 in Kapitel 5.1 aufgeführt. Der Hauptunterschied besteht in der Motorelektronik und dem verwendeten Turbolader. Im Motor AHH000508 wird der VTG-Turbolader verwendet. Die Turbinengeometrie dieses Laders kann verändert werden, so daß bei jeder Drehzahl immer eine optimale Aufladung gewährleistet ist. Außerdem sind die Einspritzzeitpunkte und -mengen so optimiert, daß der Motor AHH000508 die Abgasnormen nach der an die EU3 angelehnte D3-Norm erfüllt.

Ab Versuch 1 wird auf den moderneren Motor gewechselt, da dieser die aktuellen Emissionsgrenzwerte erfüllt und dem aktuellen Baustand entspricht. Die Produktion der 1Z-Motorfamilie, der der Motor 1Z505020 angehört, ist im Juli 1994 eingestellt worden.

Tabelle 7.2 zeigt die Unterschiede in der Partikelkonzentration, -zusammensetzung und Abgastemperatur an der motornächsten Meßstelle (A) sowie deren absolute und prozentuale Streuung.

		1Z505020			AHH000508		
			Δ	%		Δ	%
Partikelkonz.	mg/kg	33,3	9,5	28,5	33,8	9,4	27,7
Temperatur	°C	228,0	17,9	7,8	272,4	5,9	2,2
Sulfatanteil	%	0,59	0,20	34,5	0,69	0,25	35,7
VL-Anteil	%	4,50	3,62	80,5	13,78	6,69	48,5
Kraftst.anteil	%	2,54	3,29	129,6	8,31	2,04	24,5
Ölanteil	%	2,88	1,59	55,3	7,28	6,71	92,1

Tabelle 7.2: Motoremissionen an Meßstelle A. Δ bedeutet die absolute, % die prozentuale Streuung.

Die Partikelkonzentration, die von beiden Motoren erzeugt wird, und deren Schwankungen sind in etwa gleich. Der Motor AHH000508 erzeugt eine höhere Abgastemperatur und Partikel mit einem größeren VL-Anteil, der auf einen größeren Kohlenwasserstoffgehalt der Partikel zurückzuführen ist.

7.4 Der Einfluß der Wandungstemperatur auf die Partikelablagerung und -zusammensetzung

Ziel dieser Versuche ist es, die Partikelablagerung durch die Erwärmung der Wandung auf 350 °C zu vermindern. Es ist denkbar, daß die Partikelablagerung durch flüchtige Komponenten, die unterhalb dieser Temperatur flüssig sind, begünstigt wird. Außerdem kann Thermophoresis¹ die Partikelkonzentration in Wandnähe vermindern. Damit würden die Stöße der Partikel mit der Wand und dadurch die Ablagerung vermindert.

In Versuch A wird eine Glattrohr-Abgasanlage vom Katalysatorauslaß bis zur Meßstelle C mit einer elektrisch beheizbaren Manschette umwickelt und

¹Die Bewegung von Teilchen durch Temperaturgradienten. Die Bewegung erfolgt in Richtung fallender Temperatur.

das Rohr auf 350 °C geheizt. In die Abgasanlage ist ein Serienkatalysator (JM 108 4,66" x 2,94" mit 46 gPt/ft³) eingebaut.

	A	B	C	D
ohne Heizung	204,2	201,8	187,8	159,6
mit Heizung	250,2	239,7	221,7	201,8

Tabelle 7.3: Temperaturen in °C an den vier Meßstellen (Versuch mit und ohne Heizung)

Aus Abb. 7.3 kann man entnehmen, daß der Temperaturverlauf längs Abgasanlage bei der Messung mit der Heizung und dem Referenzversuch ohne Heizung identisch ist. Bei dem Versuch mit dem beheizten Rohr zeigt sich jedoch eine um 50 °C erhöhte Eintrittstemperatur an Meßstelle A. An Meßstelle D ist der Temperaturabfall gegenüber dem Referenzversuch nicht so stark ausgeprägt.

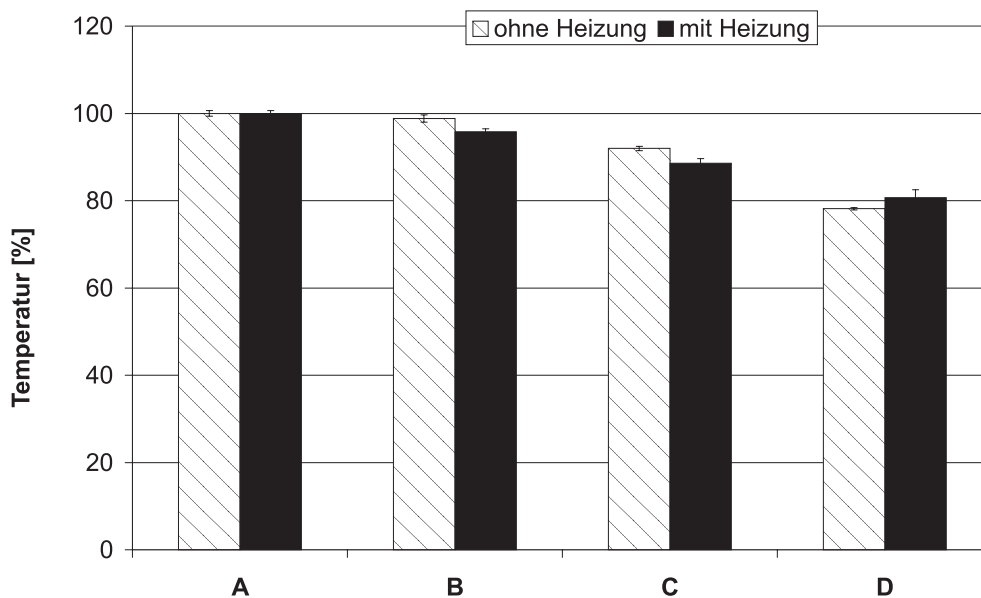


Abb. 7.3: Abgastemperatur an den vier Meßstellen (Versuch mit und ohne Heizung)

Die absoluten Partikelkonzentrationen sind nicht direkt vergleichbar, da sich das Eintrittsniveau bei beiden Versuchen um ca. 23 mg/kg unterscheidet. Vergleicht man die relativen Änderungen, so erkennt man, daß der Trend bei

	A	B	C	D
ohne Heizung	25,61	26,80	23,28	20,23
mit Heizung	50,08	49,14	47,59	38,23

Tabelle 7.4: Partikelkonzentrationen in mg/kg an den vier Meßstellen (Versuch mit und ohne Heizung)

beiden Meßreihen sehr gut übereinstimmt. Da die Motoremissionen schwanken, sind die Fehler aufgrund dieser Schwankungen in den Abbildungen durch die Fehlerbalken vermerkt.

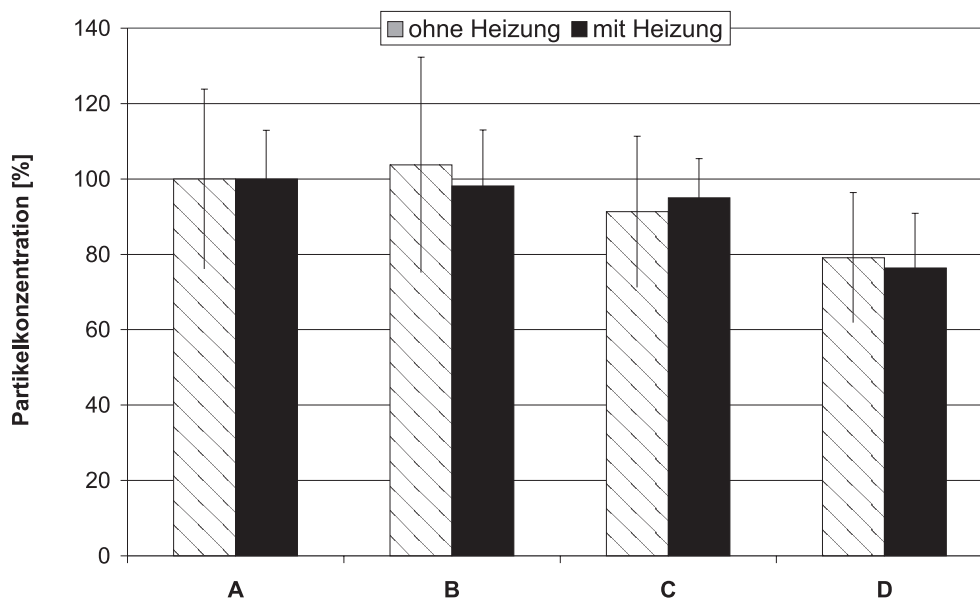


Abb. 7.4: Partikelkonzentration an den vier Meßstellen, die Eintrittswerte sind zu 100 % gesetzt (Versuch mit und ohne Heizung)

Der Sulfatgehalt der Partikel am Eintritt ist bei der Meßreihe mit dem beheizten Rohr größer als bei der unbeheizten AGA. Im weiteren Verlauf der AGA sind die Verhältnisse umgekehrt und man kann bei dem beheizten Rohr einen steigenden Trend erkennen. Beim ungeheizten Rohr bleibt der Sulfatgehalt nahezu konstant.

Der VL-Anteil der Partikel ist bei dem Versuch ohne Heizung am Eintritt mehr als doppelt so groß, der Schmierölanteil der Partikel fast sechsmal so groß als bei dem Versuch mit Heizung. Der Kraftstoffanteil der Partikel hingegen ist bei dem Versuch mit der Heizung fast doppelt so groß wie bei dem

		A	B	C	D
Sulfatanteil	ohne Heizung	0,60	0,93	0,46	0,60
	mit Heizung	0,39	1,00	0,99	1,30
VL-Anteil	ohne Heizung	5,08	5,17	2,67	6,48
	mit Heizung	2,31	3,65	2,42	2,87
Kraftstoffanteil	ohne Heizung	1,03	0,51	0,32	0,44
	mit Heizung	1,80	2,94	1,72	2,49
Schmierölanteil	ohne Heizung	5,58	5,95	3,04	7,56
	mit Heizung	0,97	1,44	1,18	0,95

Tabelle 7.5: Die Partikelzusammensetzung in % der Partikelmasse an den vier Meßstellen (Versuch mit und ohne Heizung)

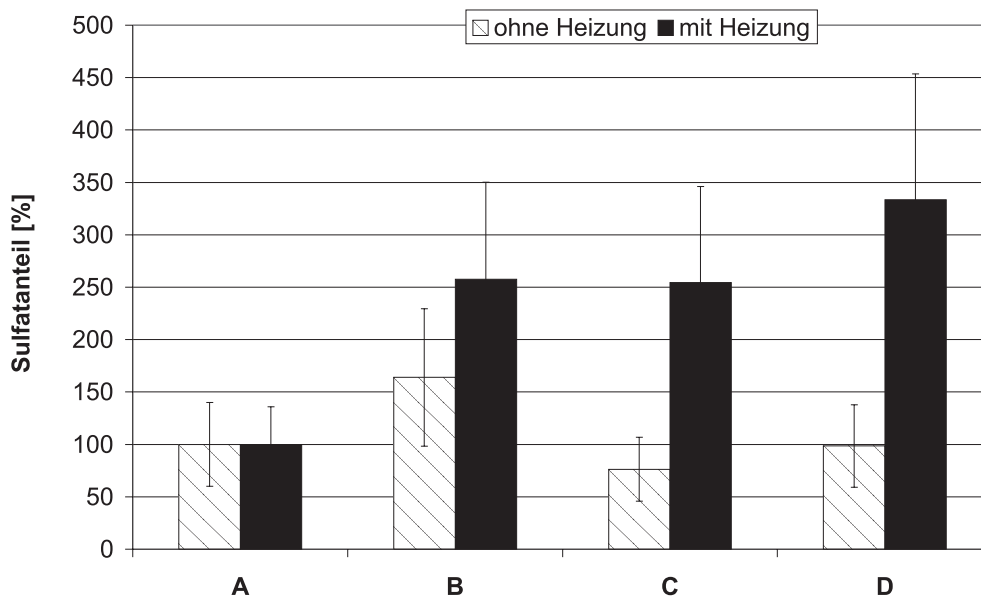


Abb. 7.5: Sulfatgehalt an den vier Meßstellen, die Eingangswerte sind zu 100 % gesetzt (Versuch mit und ohne Heizung)

Versuch ohne die Heizung. Bei dem Versuch ohne Heizung ist der VL-Anteil der Partikel an Meßstelle B genau so groß wie am Eintritt (Meßstelle A), fällt an Meßstelle C auf 53 % des Eintrittswertes ab und steigt an Meßstelle D wieder auf 128 % des Einstiegswertes an. Bei dem Versuch mit Heizung steigt der VL-Anteil der Partikel an Meßstelle B auf 158 % des Eintrittswertes an Meßstelle A an, fällt an Meßstelle C wieder auf den Eintrittswert

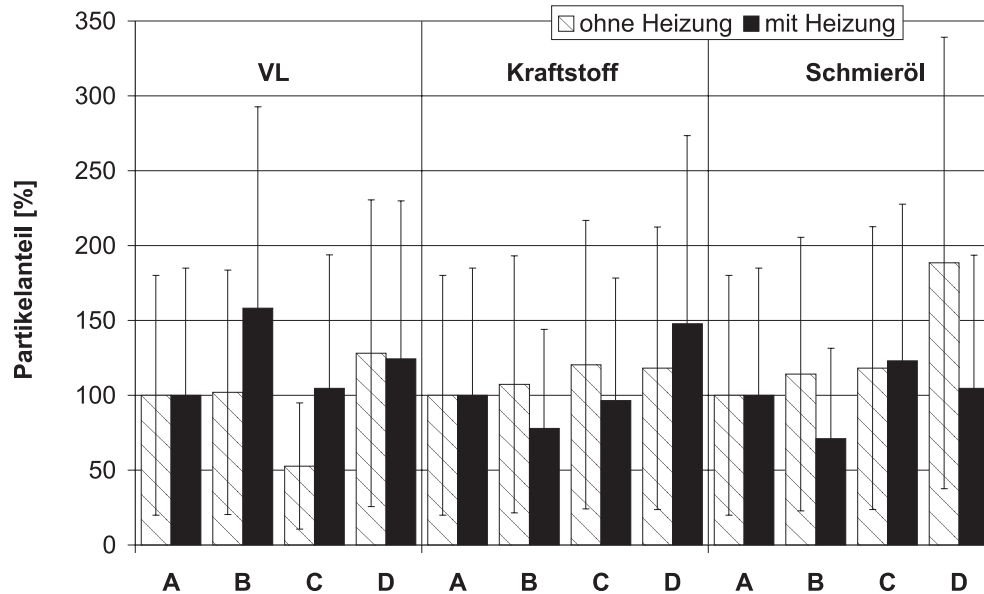


Abb. 7.6: Partikelzusammensetzung an den vier Meßstellen, die Eingangswerte sind zu 100 % gesetzt (Versuch mit und ohne Heizung)

ab und steigt an Meßstelle D auf 124 % des Eintrittswertes an. Der Kraftstoffanteil der Partikel steigt bei dem Versuch ohne Heizung von Meßstelle A bis Meßstelle C auf 120 % des Eintrittswertes von Meßstelle A an und bleibt an Meßstelle D auf diesem Niveau. Bei dem Versuch mit Heizung fällt der Kraftstoffanteil der Partikel an Meßstelle B auf 78 % des Eintrittswertes von Meßstelle A ab und steigt bis Meßstelle D auf 148 % des Eintrittswertes an. Bei dem Versuch ohne Heizung steigt der Schmierölanteil der Partikel an Meßstelle B auf 116 % des Eintrittswertes an Meßstelle A, bleibt an Meßstelle C auf diesem Niveau und steigt an Meßstelle D weiter auf 188 % des Eintrittswertes an. Der Schmierölanteil der Partikel bei dem Versuch mit Heizung fällt an Meßstelle B auf 71 % des Eintrittswertes an Meßstelle A ab, steigt an Meßstelle C auf 123 % des Eintrittswertes an und fällt an Meßstelle D wieder auf das Eintrittsniveau ab.

7.5 Die Partikelemission und -zusammensetzung des Motors AHH000508 im 32h-Lauf und im Nullastlauf

Da im Verlauf der Experimente Untersuchungen mit hitzeempfindlichen Materialien gemacht werden, werden diese Versuche mit einem Motorprogramm durchgeführt, in dem die Abgastemperatur nicht über 200 °C steigt (siehe Kapitel 5.2). In diesem „Nullastlauf“ wird der Motor in den selben Drehzahlpunkten wie der 32h-Lauf betrieben. Der Motor arbeitet allerdings überwiegend im Leerlauf. Die mittleren Partikelkenndaten und die Abgastemperatur des Motors AHH000508 in beiden Testprogrammen sind in Tabelle 7.6 dargestellt.

		32h-Lauf			Nullastlauf		
			Δ	%		Δ	%
Partikelkonz.	mg/kg	34,8	9,9	28,5	18,2	3,1	16,9
Temperatur	°C	272,4	5,9	2,2	127,2	5,6	4,4
Sulfatanteil	%	0,7	0,3	35,6	1,6	0,6	37,7
VL-Anteil	%	13,8	6,7	48,5	69,6	0,0	0,0
Kraftst.anteil	%	28,0	17,0	60,7	55,6	5,8	10,4
Ölanteil	%	16,7	11,1	66,3	10,6	7,0	66,0

Tabelle 7.6: Vergleich der mittleren Partikelkenndaten und der Abgastemperatur des Motors AHH000508 an Meßstelle A im 32h-Lauf und im Nullastlauf. Δ bedeutet die absolute, % die prozentuale Schwankung.

Im Nullastlauf produziert der Motor fast nur 50 % der Partikelkonzentration wie im 32h-Lauf. Die Partikel haben aber wesentlich höhere flüchtigere Anteile. Während im 32h-Lauf die Partikel über 80 % aus Ruß bestehen, sind die Partikel im Nullastlauf zu ca. 70 % aus flüchtigen Komponenten aufgebaut. Der Hauptbestandteil der Partikel im Nullastlauf sind die leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffe aus der Kraftstofffraktion. Der Kohlenwasserstoffanteil aus der Schmierölfraction ist sogar geringer als im 32h-Lauf. Der Sulfatanteil der Partikel im Nullastlauf ist mehr als doppelt so hoch als der Sulfatgehalt der Partikel im 32h-Lauf. Die mittlere Temperatur bei Eintritt in die Versuchsanlage ist im Nullastlauf ca. 145 °C niedriger als im 32h-Lauf. Längs der Abgasanlage fällt die Temperatur teilweise sogar unter 100 °C, so daß Wasser auskondensieren kann.

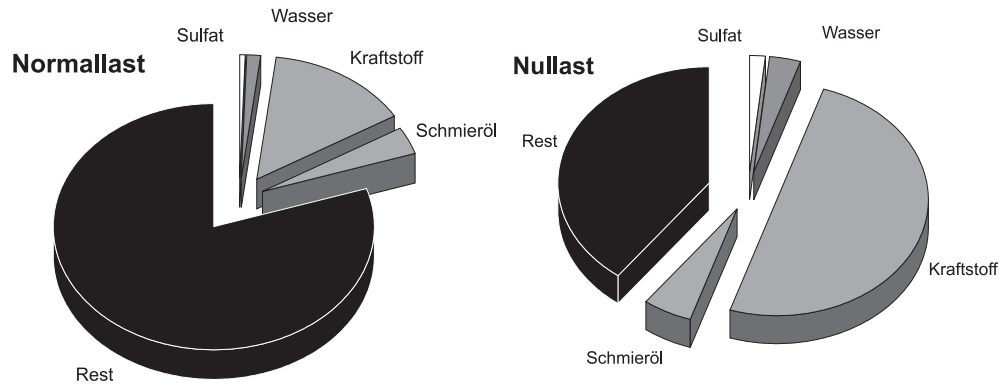


Abb. 7.7: Mittlere Zusammensetzung der Partikel im 32h- und im Nullastlauf an Meßstelle A mit dem Motor AHH000508

Im 32h-Lauf wächst auf den Sammelblechen an der Rohrwandung eine lockere, leicht ablösbare Schicht auf. Im Gegensatz dazu bildet sich im Nullastlauf eine sehr dünne, schmierige zum Teil lackartige Schicht. Auf den Sammelblechen sind im Nullastlauf daher nur selten Partikelproben entnehmbar.

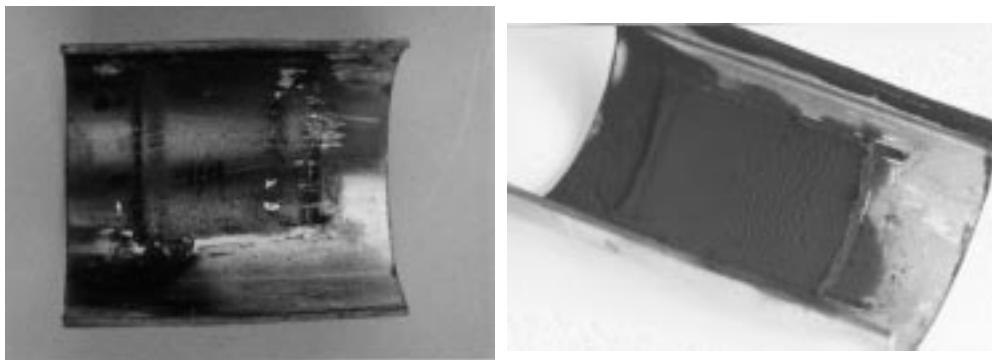


Abb. 7.8: Partikelablagerung im Nullastlauf (links) und im 32h-Lauf (rechts)

Im 32h-Lauf werden deutlich mehr Partikel emittiert als im Nullastlauf. Dabei sind die Partikel im Nullastlauf viel kleiner als im 32h-Lauf. Das Maximum der Anzahlgrößenverteilung der Partikel ist im Nullastlauf vermutlich unterhalb des Meßbereiches. In beiden Fällen ist ein Anwachsen der Partikel zum Austritt hin erkennbar.

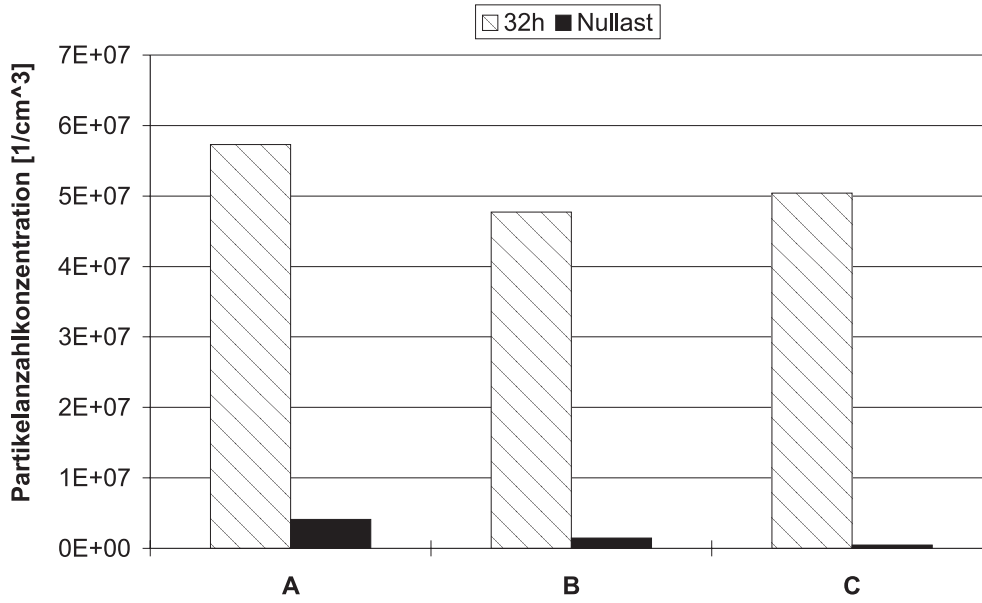


Abb. 7.9: Partikelanzahlkonzentration an den drei Meßstellen für beide Testprogramme

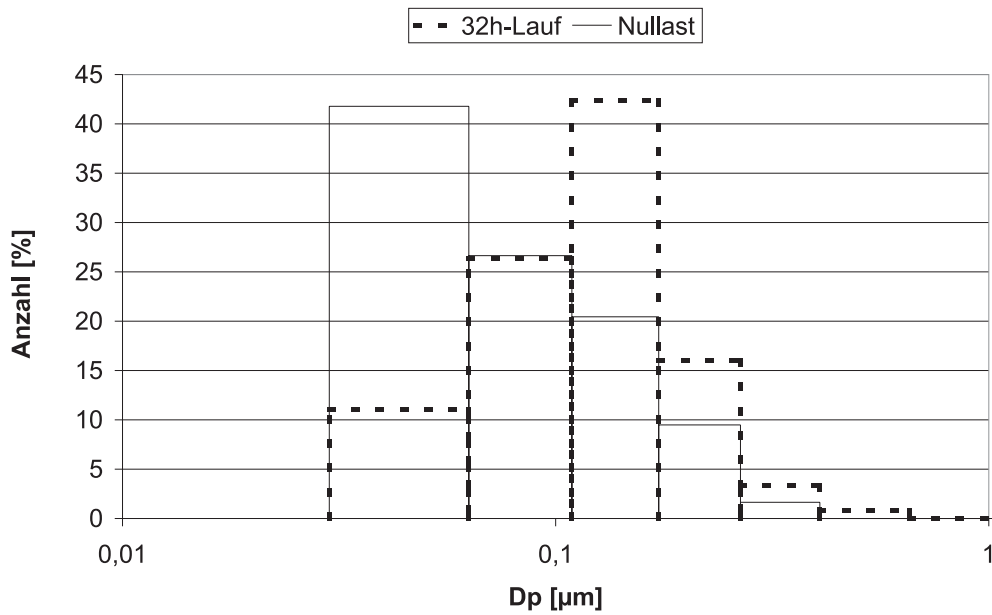


Abb. 7.10: Partikelanzahlgrößenverteilung an den drei Meßstellen für beide Testprogramme

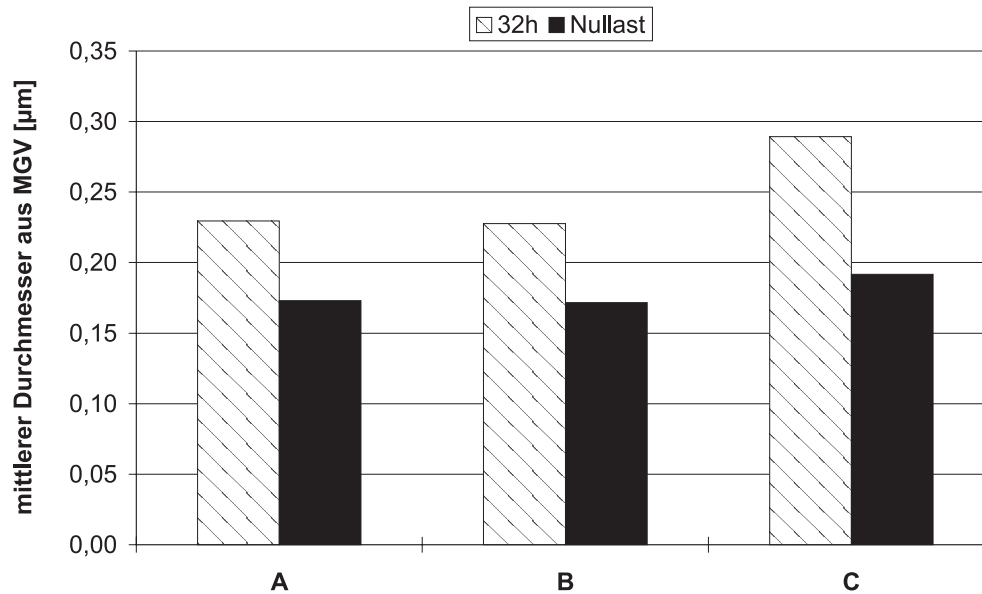


Abb. 7.11: mittlerer Durchmesser, ermittelt aus der Massengrößenverteilung, an den drei Meßstellen für beide Testprogramme

7.6 Der Einfluß unterschiedlicher Rohrmaterialien auf die Partikelzusammensetzung und -ablagerung

Mit diesen Versuchen soll untersucht werden, ob sich die Ablagerung der Partikel durch verschiedene Materialien beeinflussen läßt. Es wird ein Glasrohr benutzt, das gegenüber dem Stahlblechrohr, das in der Serienabgasanlage verwendet wird, eine höhere Wärmeisolierung aufweist. Damit können haftungsvermittelnde, flüchtige Substanzen länger in der Gasphase gehalten werden. Außerdem werden in Glas durch elektrisch geladene Partikel keine Spiegelladungen induziert, die in metallischen Materialien grundsätzlich zu anziehenden Kräften zwischen Partikel und Wandung führen. Das Glas hat gegenüber dem serienmäßigen Stahlblech eine geringere Wandrauhigkeit. Des weiteren wird ein Metallrohr, das innenseitig mit Teflon beschichtet ist, auf den Einfluß auf die Partikelablagerung untersucht. Teflon hat eine sehr geringe Adhäsion gegenüber Kohlenwasserstoffen, so daß die Haftung von Partikeln, die mit einer Kohlenwasserstoffschicht umgeben sind, herabgesetzt wird. Außerdem wird ein Gummischlauch auf den Einfluß auf die Partikelablagerung untersucht. Der Gummischlauch ist, wie Glas, ein elektrischer

Isolator, in dem keine Spiegelladungen induziert werden können. Zusätzlich ist der Gummischlauch elastisch, so daß die Schlauchwand mit der Abgaspulsation vibriert und so bereits abgelagerte Partikel wieder losgerissen werden. In den Versuchen werden zwischen Meßstelle B und C jeweils 1,5 m lange Rohre aus den unterschiedlichen Materialien eingesetzt. Das Glasrohr wird im 32h-Lauf getestet. Das Rohr mit der Teflonbeschichtung wird sowohl im 32h-Lauf als auch im Nullastlauf getestet, wobei die Teflonbeschichtung im 32h-Lauf bereits an der Grenze der möglichen Temperaturbelastung ist. Der Versuch mit dem Gummischlauch wird mit dem Nullastlauf durchgeführt. Der Gummischlauch wird zur Gewährleistung der mechanischen Stabilität in einem Rohr mit Ein- und Auslauftrichter gespannt (s. Abb. 7.12).

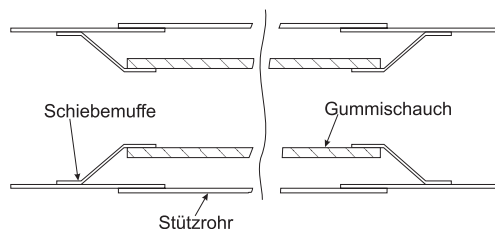


Abb. 7.12: Versuchsaufbau: Lagerung des Gummischlauches

Da für den Versuch mit dem Glasrohr der Motor 1Z505020, für die Versuche mit den anderen Materialien der Motor AHH000508 verwendet wird, sind im folgenden die jeweils entsprechenden Referenzversuche mit dem serienmäßigen Stahlrohr vorangestellt.

Die Abnahme der Partikelkonzentration von Meßstelle B nach C ist bei dem Versuch mit dem Glasrohr etwa genauso groß wie bei dem Referenzversuch. Beim Rohr mit der Teflonbeschichtung zeigt sich im 32h-Lauf eine stärkere Abnahme als beim Referenzversuch. Im Nullastversuch stellt man im Gegensatz zum Referenzversuch bei den Versuchen mit Teflonbeschichtung und Gummischlauch eine Erhöhung der Ausgangskonzentration fest.

Im 32h-Lauf ist die Temperaturabnahme über das Glasrohr gegenüber dem Stahlblechrohr geringer. Das Rohr mit Teflonbeschichtung weist nur im Nullastlauf eine geringere Temperaturabnahme als das Metallrohr auf. Im Nullastlauf ist die Temperaturabnahme bei dem Versuch mit dem Gummischlauch und dem teflonbeschichteten Rohr gleich.

Der Sulfatgehalt der Partikel ist in allen Referenzversuchen am Austritt höher als am Eintritt. Im Versuch mit dem Glasrohr ist eine leichte Erhöhung des Sulfatgehaltes der Partikel zu beobachten, die aber nicht so groß ist wie im Referenzversuch. Bei den Versuchen mit der Teflonbeschichtung und mit dem Gummischlauch ist es umgekehrt. Im Nullastlaufversuch mit dem

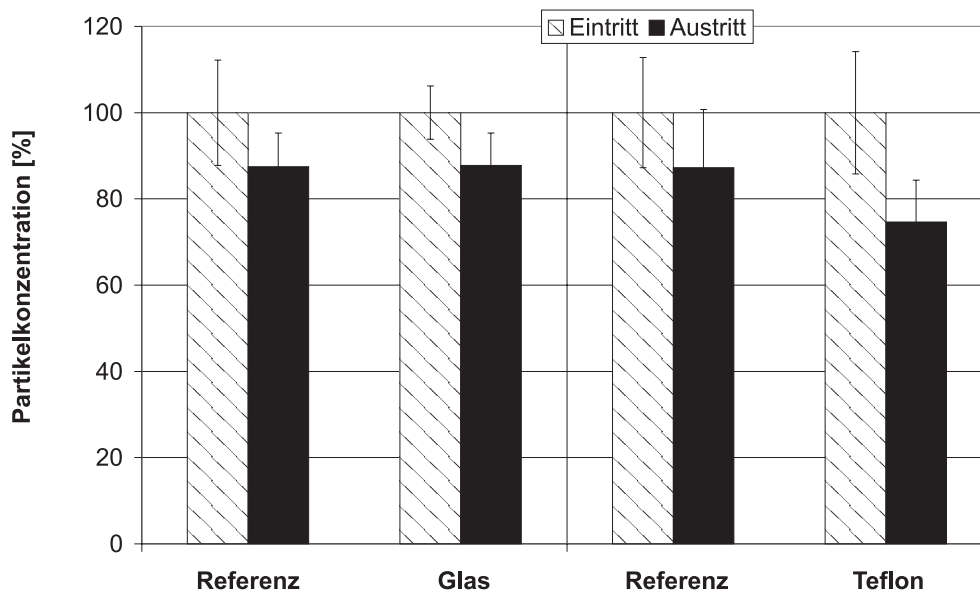


Abb. 7.13: Partikelkonzentration an den Meßstellen B und C, die Werte an Meßstelle B sind zu 100 % gesetzt (Versuche im 32h-Lauf, verschiedene Rohrmaterialien)

teflonbeschichteten Rohr ist die Abnahme des Partikelsulfatgehaltes größer als im 32h-Lauf.

Der flüchtige Anteil erhöht sich längs des Testrohres nur in den Referenzversuchen im 32h-Lauf. Im Nullastlauf tritt beim Referenzversuch und dem Versuch mit dem Gummischlauch eine Abnahme des VL-Anteils auf. Die übrigen Versuche zeigen demgegenüber keine signifikante Veränderung des verdampfbaren Anteils.

Der Kraftstoffanteil der Partikel erhöht sich längs des Testrohres im Referenzversuch zum Glasrohr und im Nullastlaufversuch mit dem teflonbeschichteten Rohr. In den Versuchen mit dem Glasrohr und dem teflonbeschichteten Rohr im 32h-Lauf ändert sich der Kraftstoffanteil der Partikel längs des Testrohres nicht. In den übrigen Versuchen beobachtet man eine Abnahme des Partikelkraftstoffgehaltes von Meßstelle B nach C.

Bei allen Versuchen ist der Schmierölanteil im Rahmen der Meßgenauigkeit am Ein- und Austritt gleich. Ausgenommen beim Rohr mit der Teflonbeschichtung im Nullastlauf. Hier zeigt sich eine Abnahme des Schmierölanteils.

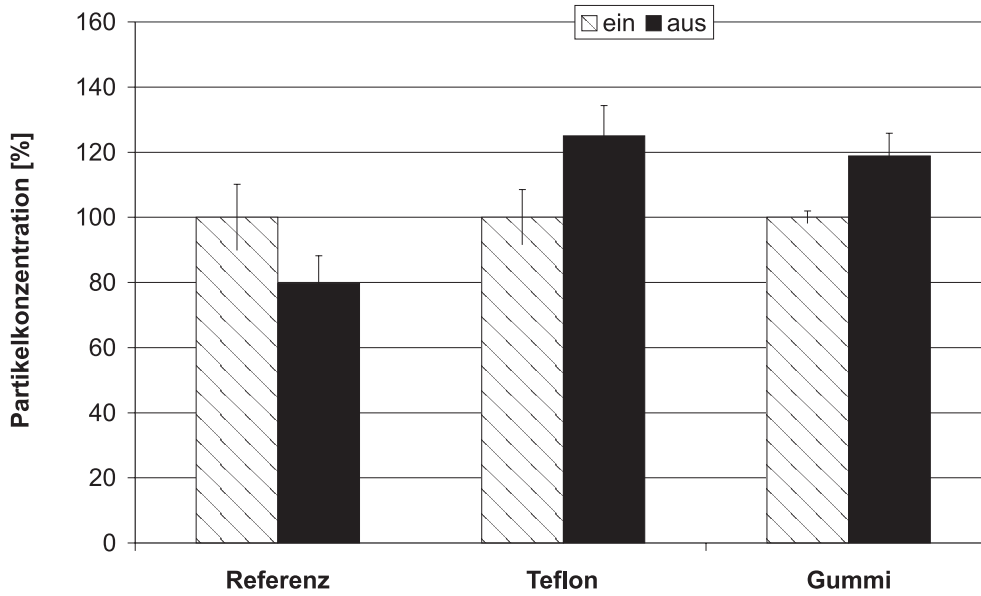


Abb. 7.14: Partikelkonzentration an den Meßstellen B und C, die Werte an Meßstelle B sind zu 100 % gesetzt (Versuche im Nullastlauf, verschiedene Rohrmaterialien)

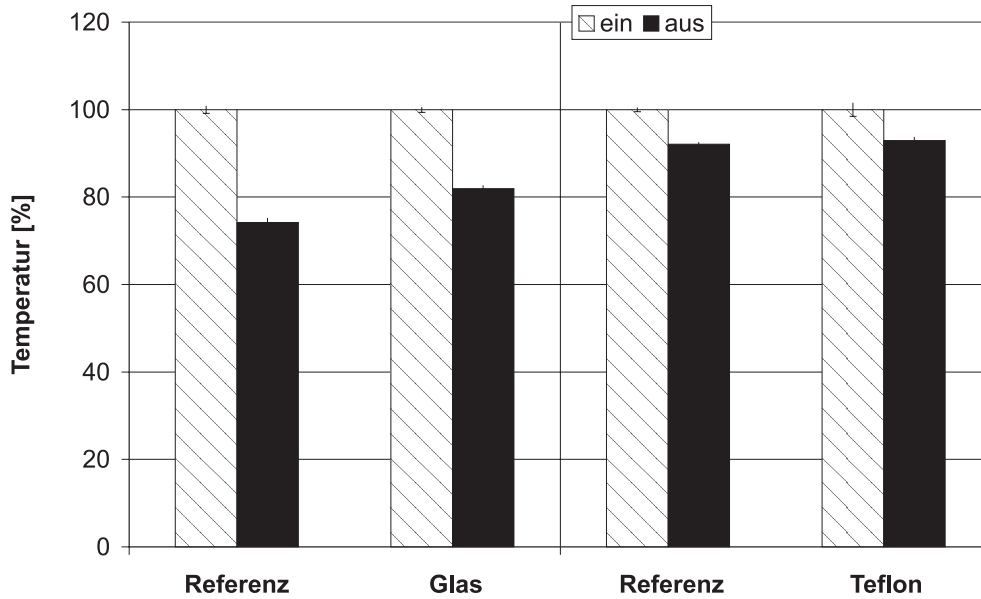


Abb. 7.15: Abgastemperatur an den Meßstellen B und C, die Werte an Meßstelle B sind zu 100 % gesetzt (Versuche im 32h-Lauf, verschiedene Rohrmaterialien)

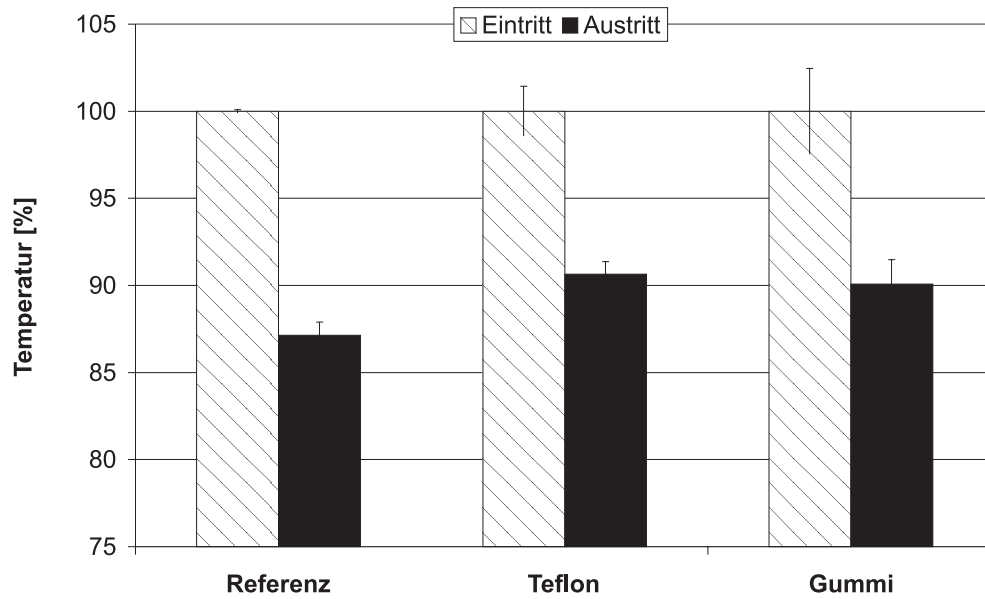


Abb. 7.16: Abgastemperatur an den Meßstellen B und C, die Werte an Meßstelle B sind zu 100 % gesetzt (Versuche im Nullastlauf, verschiedene Rohrmaterialien)

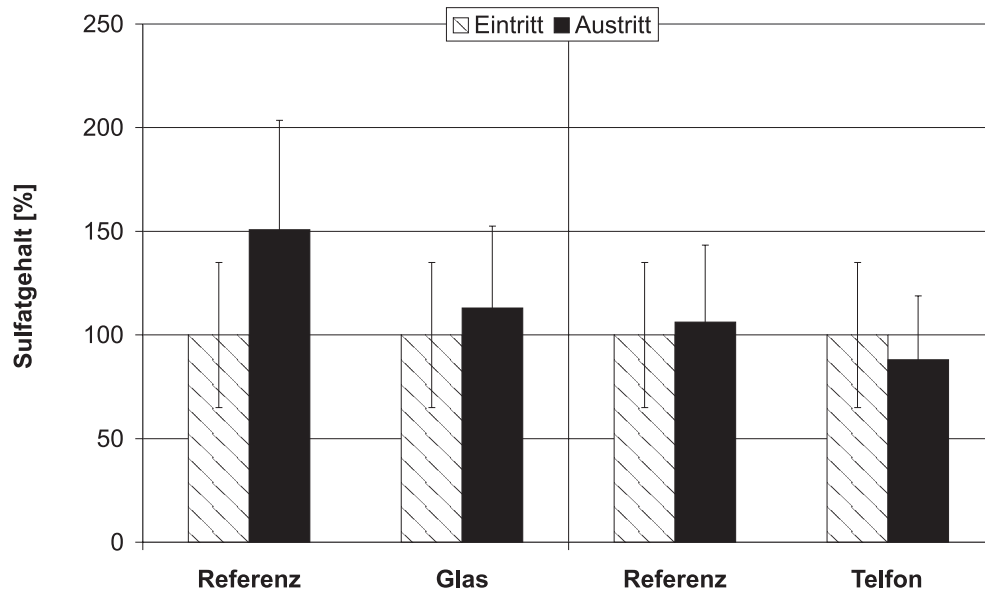


Abb. 7.17: Sulfatgehalt an den Meßstellen B und C, die Werte an Meßstelle B sind zu 100 % gesetzt (Versuche im 32h-Lauf, verschiedene Rohrmaterialien)

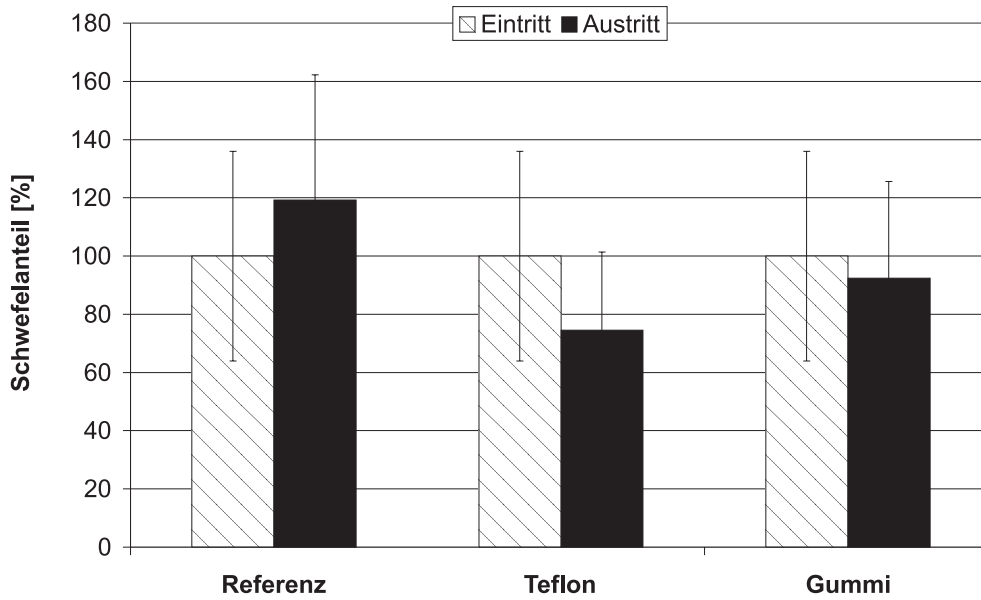


Abb. 7.18: Sulfatgehalt an den Meßstellen B und C, die Werte an Meßstelle B sind zu 100 % gesetzt (Versuche im Nullastlauf, verschiedene Rohrmaterialien)

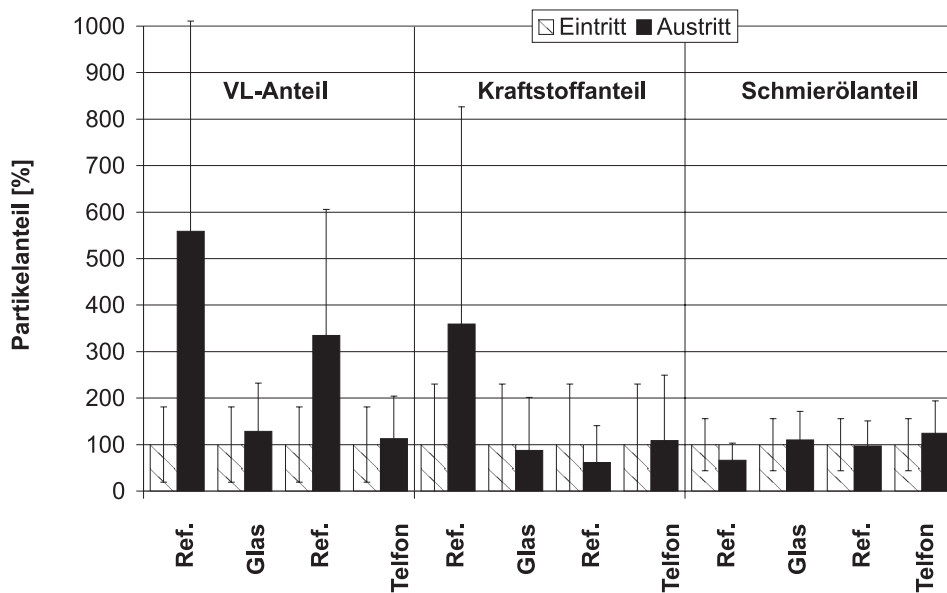


Abb. 7.19: Partikelzusammensetzung an den Meßstellen B und C, Meßstelle B = 100 % (Versuche im 32h-Lauf, verschiedene Rohrmaterialien)

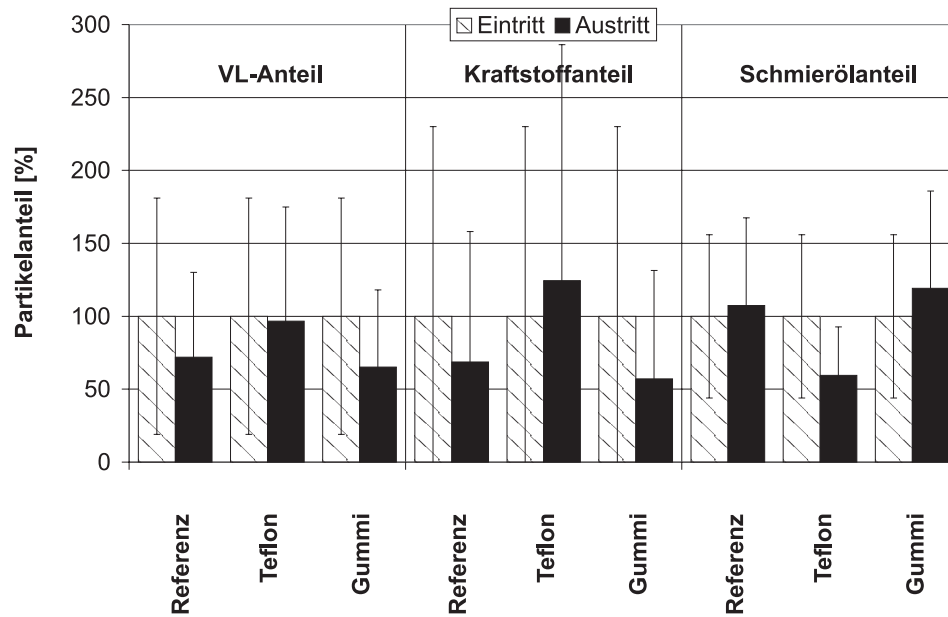


Abb. 7.20: Partikelzusammensetzung an den Meßstellen B und C, Meßstelle B = 100 % (Versuche im Nullastlauf, verschiedene Rohrmaterialien)

7.7 Der Einfluß verschiedener Kraftstoffe auf die Partikelzusammensetzung und -ablagerung

Mit diesen Versuchen soll ermittelt werden, ob sich die Partikelablagerung durch die Veränderung des Kraftstoffes beeinflussen läßt. Es ist denkbar, daß durch Kraftstoffkomponenten oder -eigenschaften die Zusammensetzung der Partikel oder des Abgases derart verändert wird, daß die Haftung der Partikel an der Wandung vermindert wird. Für die Versuche werden neben dem Referenzkraftstoff mit den Spezifikationen nach DIN 590 (siehe Kap. 2.5) noch Rapsölmethylester (RME) und zwei Sonderkraftstoffe, D001 und D10P, benutzt. Bei den Sonderkraftstoffen handelt es sich um zwei besondere Destillationsschnitte, wobei der Kraftstoff D10P keine Anteile enthält, die oberhalb 350°C sieden. Er ist zudem schwefelfrei.

		D001	D10P
Dichte (15°C)	kg/m ³	829,0	822,4
Destilliert bis			
250°C	Vol%	48,5	52,5
350°C	Vol%	90,5	100
370°C	Vol%	95,0	100
CFPP	°C	-4	-25
Schwefelgehalt	mg/kg	430	n. n.
Cetanindex		50,8	52,4
Wassergehalt	mg/kg	62	25

Tabelle 7.7: Spezifikation der Sonderkraftstoffe

	Part.konz. mg/kg	Temp. °C	Sulfat %	VL-Anteil %	Kraftst. %	Ölanteil %
Referenz	50,97	269,2	0,77	22,45	14,16	12,78
RME	16,23	229,6	0,07	58,35	30,92	39,10
D001	21,80	270,9	1,14	30,69	3,04	33,78
D10P	25,01	266,9	0,16	12,67	1,92	13,28

Tabelle 7.8: Partikeldaten an Meßstelle A bei Einsatz verschiedener Kraftstoffe

In Tabelle 7.8 sind die Partikelzusammensetzung und -konzentration an Meßstelle A bei Einsatz der verschiedenen Kraftstoffe angegeben. Die Partikelkonzentration und die Abgastemperatur bei dem Versuch mit RME ist im Vergleich zu den übrigen Versuchen sehr niedrig. Bei den Versuchen mit den Sonderkraftstoffen D001 und D10P ist die Partikelkonzentration an Meßstelle A nur halb so groß wie bei dem Versuch mit dem Referenzkraftstoff. Da RME und D10P keinen Schwefel enthalten, ist der Schwefelgehalt der Partikel sehr niedrig und rührt wahrscheinlich aus dem im Schmieröl enthaltenen Schwefel her. Auffallend ist der hohe flüchtige Anteil der Partikel bei Verwendung der Kraftstoffe RME und D001 gegenüber dem Referenzversuch. Mit dem Kraftstoff D10P werden Partikel mit geringem flüchtigem Anteil erzeugt. Der Kraftstoffanteil der Partikel bei Verwendung von RME ist außergewöhnlich hoch, bei Verwendung von D001 und D10P sehr niedrig. Der Schmierölanteil der Partikel ist bei den Versuchen mit den Kraftstoffen D001 und RME höher als beim Referenzversuch. In den Abbildungen sind die Werte zur besseren Übersicht auf den Wert an Meßstelle A bezogen.

Die Partikelkonzentration ist bei dem Versuch mit dem Referenzkraftstoff im Rahmen der Meßgenauigkeit von Meßstelle A bis Meßstelle C konstant. Bei dem Versuch mit D10P fällt die Partikelkonzentration von A nach C ab, bei dem Versuch mit D001 steigt sie von A nach C an. Keine Tendenz läßt sich bei dem Versuch mit RME erkennen.

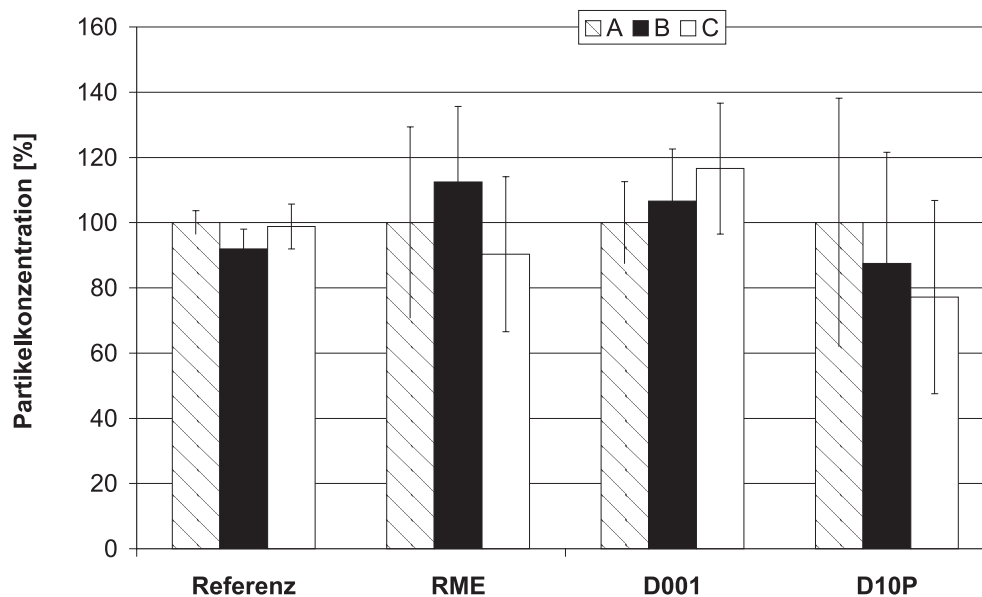


Abb. 7.21: Partikelkonzentration an den Meßstellen A-C, Meßstelle A = 100 % (verschiedene Kraftstoffe)

Die relative Temperaturänderung von Meßstelle A nach C bezogen auf die Abgastemperatur an Meßstelle A ist bei allen Versuchen gleich. Die Temperatur fällt von Meßstelle A bis zum Auslaß (Meßstelle C) hin kontinuierlich ab.

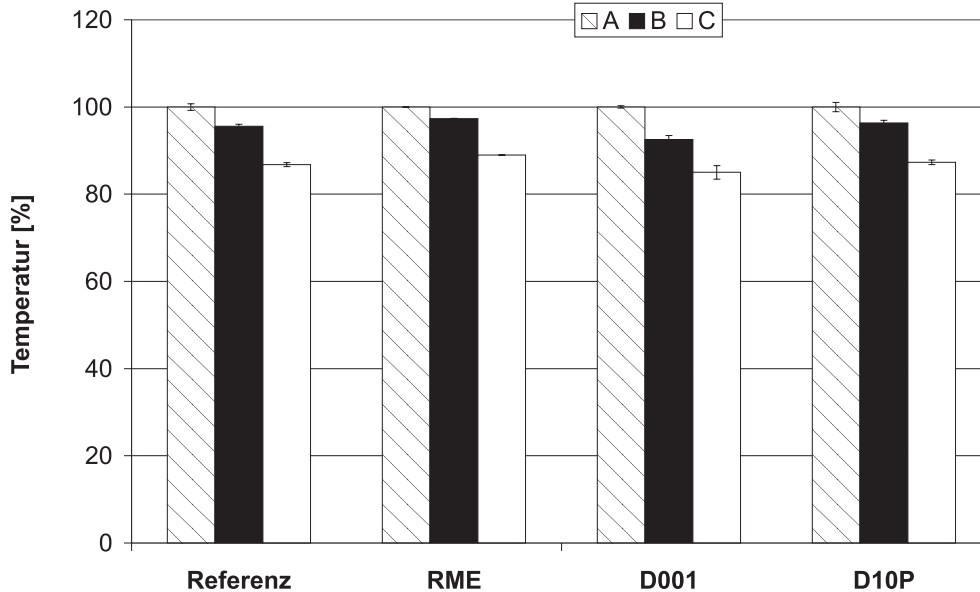


Abb. 7.22: Abgastemperatur an den Meßstellen A-C, Meßstelle A = 100 % (verschiedene Kraftstoffe)

Bei der Auftragung des Partikelsulfatgehaltes werden nur die Versuche mit den schwefelhaltigen Kraftstoffen, Referenzkraftstoff und D001, berücksichtigt. Der Sulfatanteil der Partikel schwankt im Rahmen der Meßgenauigkeit. Der Kraftstoff-, Schmieröl- und VL-Anteil der Partikel bleibt bei allen Kraftstoffversuchen von Meßstelle A bis C konstant oder fällt zu Meßstelle C hin sogar ab. Dies ist ungewöhnlich, da sich in den Vorversuchen gezeigt hat, daß diese Partikelbestandteile zum Auslaß der Abgasanlage hin in der Regel zunehmen. Ganz besonders stark ist die Abnahme dieser Partikelbestandteile mit dem Kraftstoff D10P. Der Kraftstoffanteil der Partikel fällt in diesem Versuch auf nur 4,4 % des Wertes von Meßstelle A ab.

In den Abb. 7.26 und 7.25 sind die Anzahlgrößenverteilung und die mittleren Durchmesser der Partikel aufgetragen. Die Partikel, die mit dem Referenzkraftstoff erzeugt werden, haben den größten mittleren Durchmesser, die mit D001 erzeugten Partikel den kleinsten. Die Partikel, die mit dem Referenzkraftstoff erzeugt werden, haben die breiteste Partikelanzahlgrößenverteilung, während die Partikel, die mit D10P erzeugt werden, eine

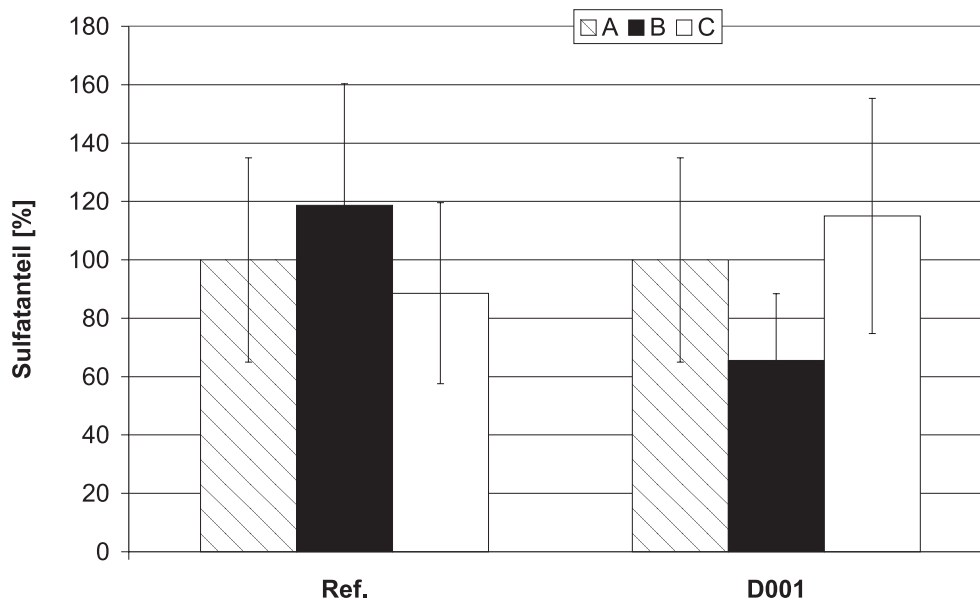


Abb. 7.23: Schwefelanteil der Partikel an den Meßstellen A-C, Meßstelle A = 100 % (verschiedene Kraftstoffe)

sehr schmale Verteilung aufweisen. Die Partikel zeigen keine ausgeprägte Größenveränderung ausgenommen beim Versuch mit Referenzkraftstoff an Meßstelle C, wo sie etwas anwachsen.

RME und D10P erzeugen nur etwa halb so viele Partikel wie der Referenzkraftstoff oder D001. Außer beim Referenzkraftstoff, bei dem an Meßstelle C die Partikelanzahl zunimmt, fällt die Anzahlkonzentration kontinuierlich zum Austritt hin ab.

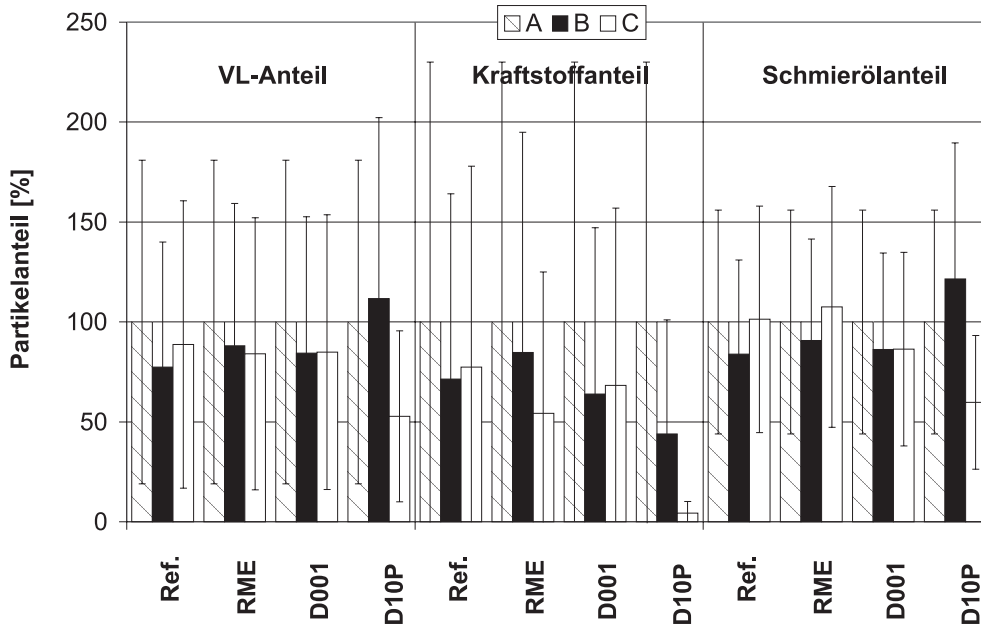


Abb. 7.24: Partikelzusammensetzung an den Meßstellen A-C, Meßstelle A = 100 % (verschiedene Kraftstoffe)

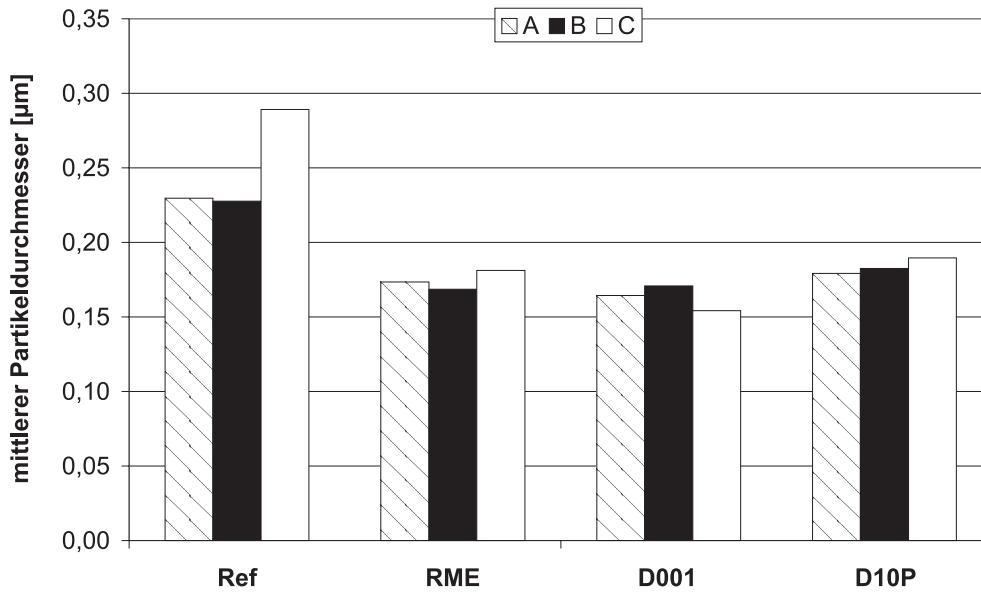


Abb. 7.25: Mittlerer Durchmesser der Partikel, ermittelt aus der Massen-größenverteilung, an Meßstelle A (verschiedene Kraftstoffe)

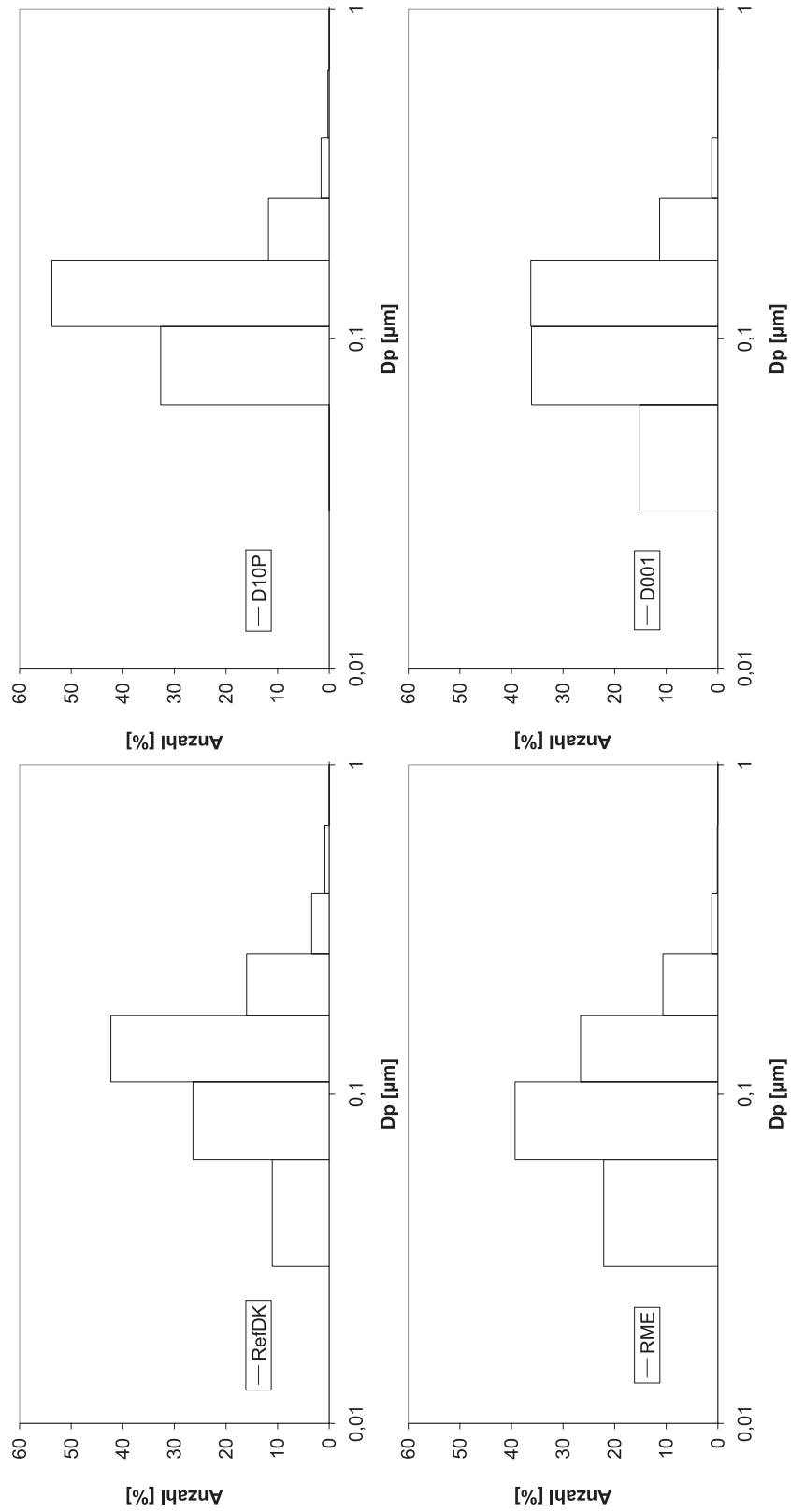


Abb. 7.26: Anzahlgrößenverteilung der Partikel an Meßstelle A (verschiedene Kraftstoffe)

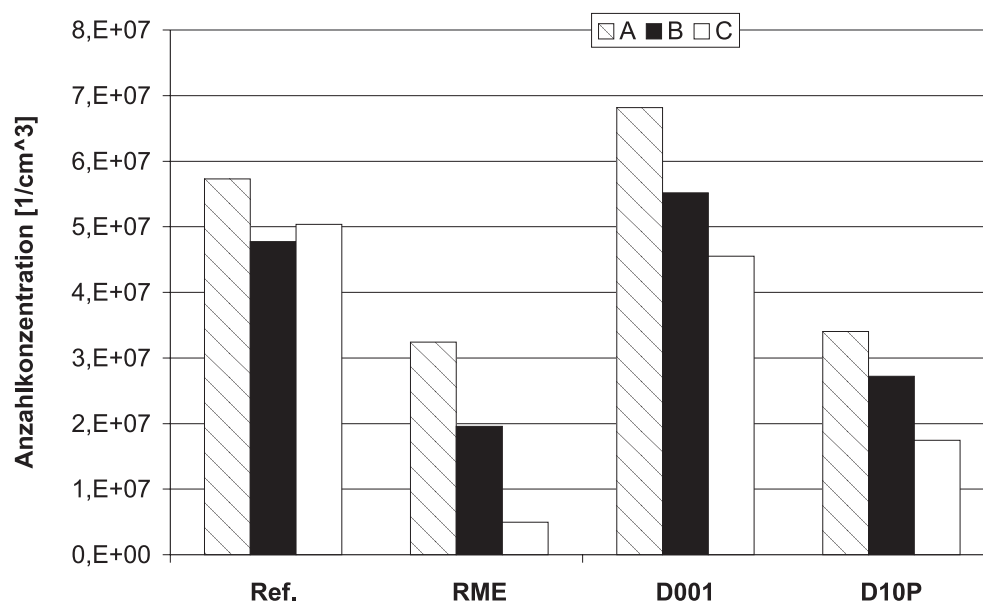


Abb. 7.27: Partikelanzahlkonzentrationen an Meßstelle A (verschiedene Kraftstoffe)

7.8 Der Einfluß des Rohrdurchmessers auf die Partikelablagerung

In dieser Versuchsstaffel sollen die Auswirkungen von unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten auf die Partikelablagerung ermittelt werden. Dies wird dadurch erreicht, daß das Abgas durch Rohre unterschiedlichen Durchmessers geführt wird. Dafür werden Versuche durchgeführt, bei denen zwischen den Meßstellen B und C 1,5 m lange Rohre mit jeweils 50, 38 und 20 mm Durchmesser eingebaut werden. Jeder Versuch wird 4–5 mal wiederholt, um die Streuungen der Partikeleintrittskonzentration durch eine größere statistische Gesamtheit auszugleichen.

Die Massenkonzentrationsänderung der Partikel über die Strecke B–C ist im Rahmen der Meßgenauigkeit bei allen Rohrdurchmessern gleich.

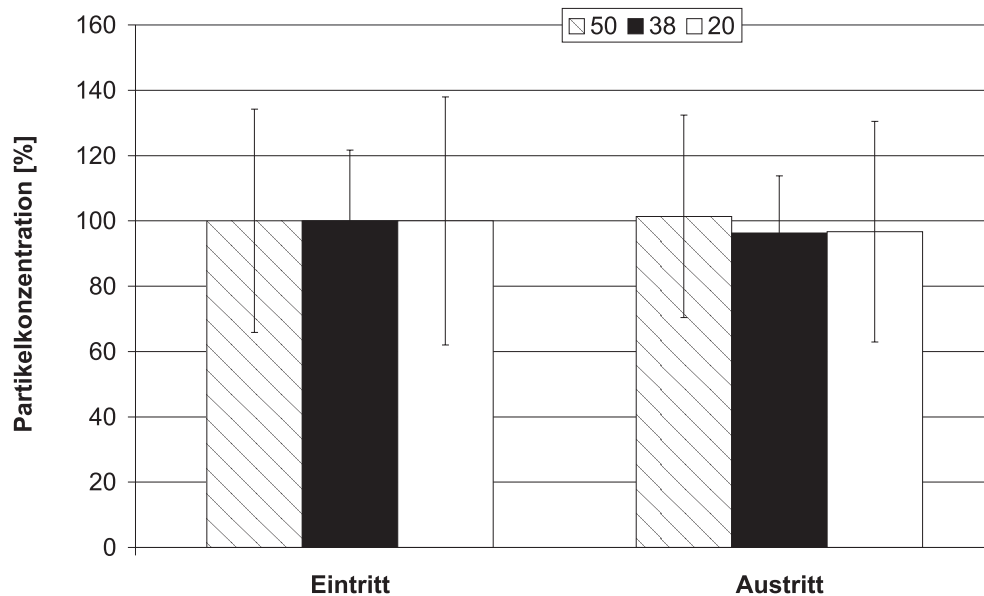


Abb. 7.28: Partikelkonzentration an Meßstelle B und C (unterschiedliche Rohrdurchmesser)

Der Sulfatgehalt der Partikel fällt bei den verschiedenen Rohrdurchmessern unterschiedlich stark zum Austritt hin ab. Bei dem Versuch mit dem 50 mm Rohr ist der Abfall besonders ausgeprägt, bei dem Versuch mit dem 20 mm Rohr besonders niedrig.

Die Änderung der Partikelzusammensetzung von Meßstelle B nach Meßstelle C folgt keinem erkennbaren Trend. Bei dem Versuch mit dem 50 mm Rohr fallen VL- und Schmierölanteil der Partikel leicht, der Kraftstoffanteil der

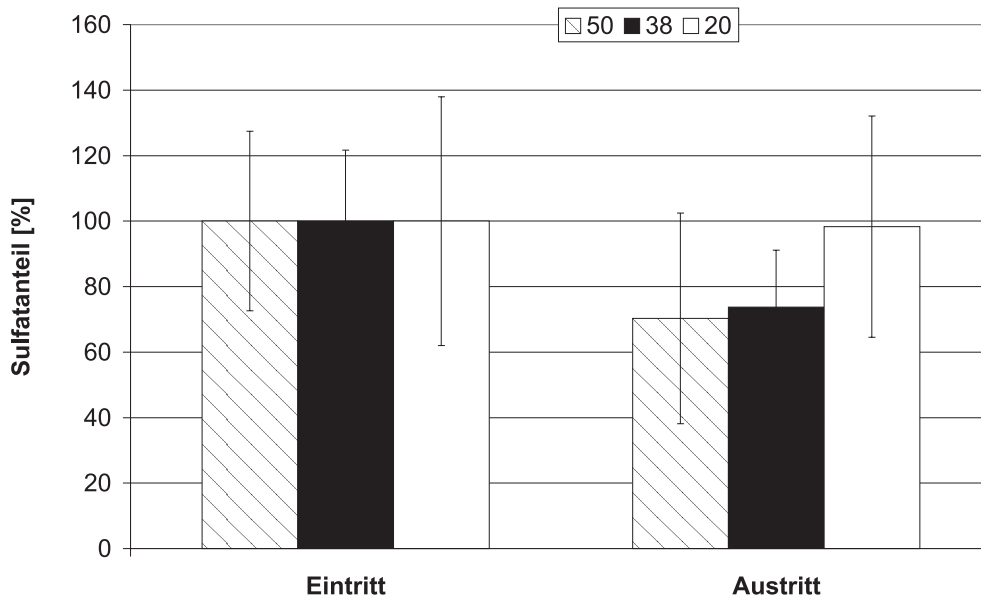


Abb. 7.29: Sulfatgehalt der Partikel an Meßstelle B und C (unterschiedliche Rohrdurchmesser)

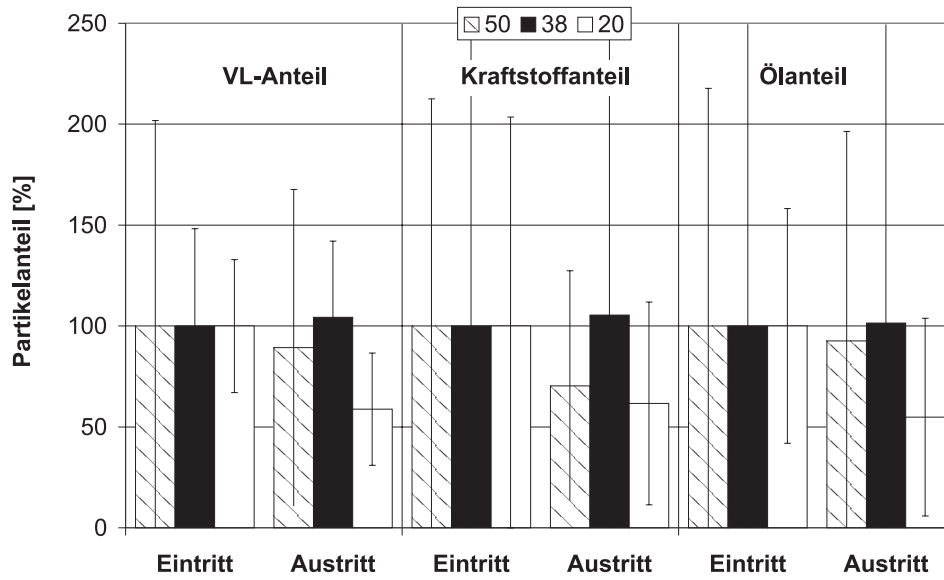
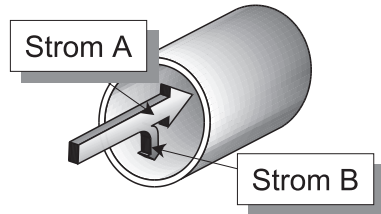


Abb. 7.30: Zusammensetzung der Partikel an Meßstelle B und C (unterschiedliche Rohrdurchmesser)

Partikel stark zum Austritt hin ab. Bei dem Versuch mit dem 38 mm Rohr sind alle Partikelbestandteile am Eintritt und Austritt gleich groß. Bei dem Versuch mit dem 20 mm Rohr sind Kraftstoff-, Schmieröl- und VL-Anteil der Partikel am Austritt des Rohres auf ca. 60 % der Eintrittswerte abgefallen.



Vergleicht man die Stromdichte der durch das Rohr fließenden Partikel mit der Stromdichte der auf der Oberfläche abgeschiedenen Partikel, so kann man eine Aussage über den Abscheidegrad machen. Die Stromdichte der einfließenden Partikel (Strom A) ist die Partikel-

masse, die pro Zeit durch die Rohrquerschnittsfläche tritt. Die Ablagerungsstromdichte (Strom B) ist die abgelagerte Partikelmasse bezogen auf die Ablagerungsfläche und -dauer. Für Strom A werden die Daten von den Meßstellen B und C gemittelt. Strom B wird aus der über die gesamte Versuchszeit im Rohr akkumulierten Partikelmasse bestimmt. In Abb. 7.31 sind die Werte für die drei Rohrdurchmesser aufgetragen. Die Punkte aus den Messungen mit dem 50 mm Rohr liegen auf einer Geraden. Dieser Zusammenhang wird daher auch für die anderen Rohrdurchmesser angenommen. Aus Kausalitätsgründen werden nur Geraden durch den Ursprung betrachtet. Die Steigung der Geraden ist um so geringer, je kleiner der Rohrdurchmesser ist.

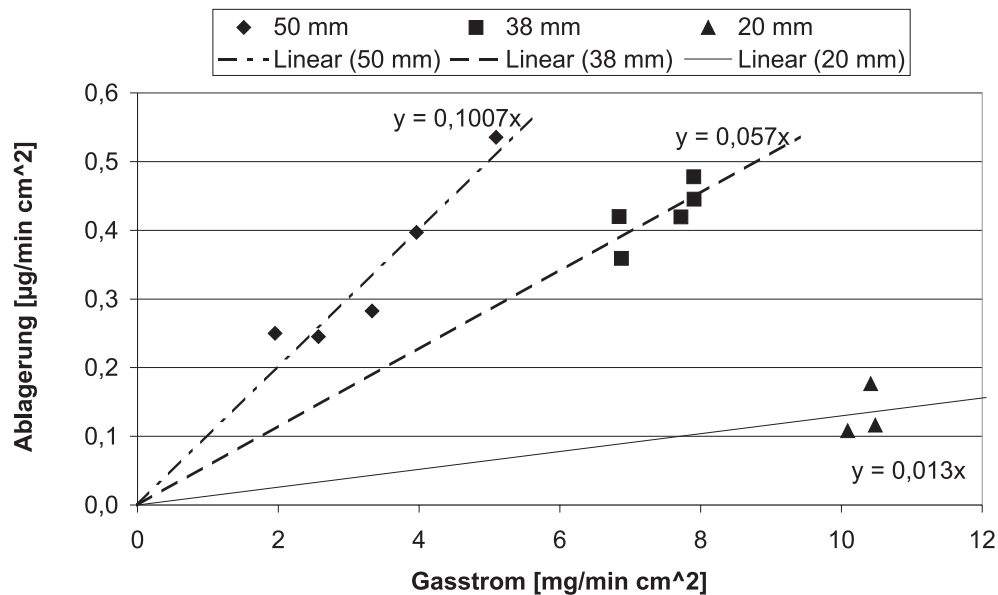


Abb. 7.31: Partikelstromdichten (Gasstromdichte (Strom A)) \mapsto Ablagerungsstromdichte (Strom B), verschiedene Rohrdurchmesser)

7.9 Der Vergleich der Zusammensetzung der Partikel im Gasstrom mit der Zusammensetzung der Partikel an der Wandung

Vergleicht man die Zusammensetzung der Partikel im Gasstrom und die der Teilchen an der Rohrwandung, fällt auf, daß die Partikel an der Wandung sehr viel weniger Kohlenwasserstoffe enthalten, als die Partikel im Gasstrom (s. Tab. 7.9). Das Verhältnis Kraftstoff : Schmieröl ist dabei im Gasstrom (61,34 : 38,66) und an der Rohrwandung (60,47 : 39,53) gleich.

	Gasstrom		Wandung	
	Anteil Part.	Anteil VL	Anteil Part.	Anteil VL
Kraftstoffanteil [%]	10,93	59,17	1,56	49,07
Schmierölanteil [%]	6,89	37,29	1,02	32,07
Sulfatanteil [%]	0,65	3,54	0,60	18,86
Summe [%]	18,47	100,00	3,17	100,00

Tabelle 7.9: Mittlere Zusammensetzung der Partikel im Gasstrom und an der Rohrwandung

Trägt man die Stromdichten der abgelagerten Partikel gegen die der Partikel im Gasstrom (Strom B/Strom A, s. o.) von allen Versuchen, die mit einem Stahlrohr von 50 mm Durchmesser zwischen den Meßstellen B und C durchgeführt worden sind, auf, erhält man folgendes Bild:

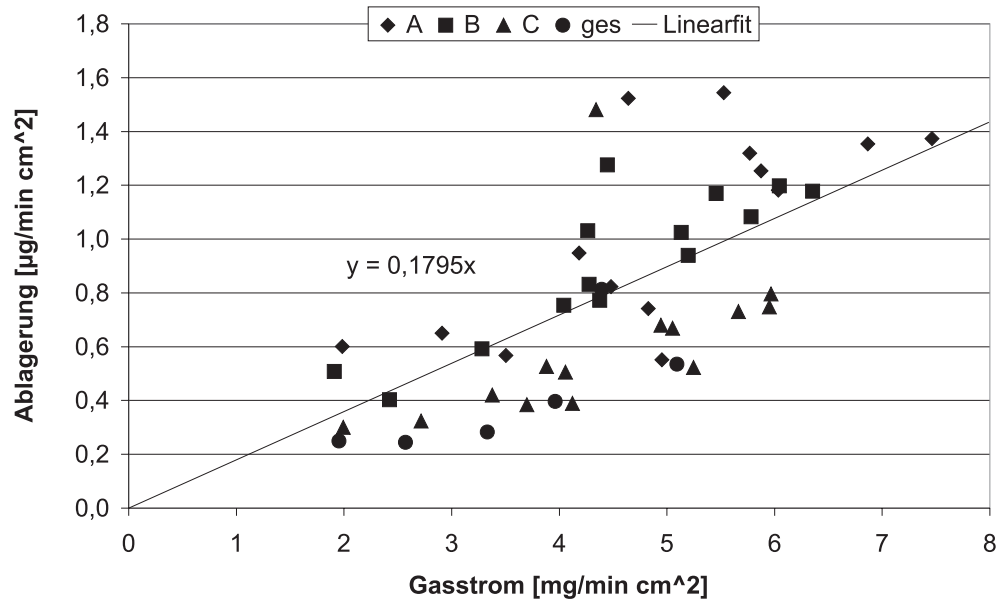


Abb. 7.32: Abscheidestromdichte gegen Gasstromdichte bei allen Versuchen mit 50 mm-Ø Rohr

Es ist zwar eine Abhängigkeit zu erkennen, allerdings ist die Korrelation nicht besonders gut.

Der Sulfatgehalt der abgelagerten Partikel ist unabhängig vom Sulfatgehalt der Partikel im Gasstrom.

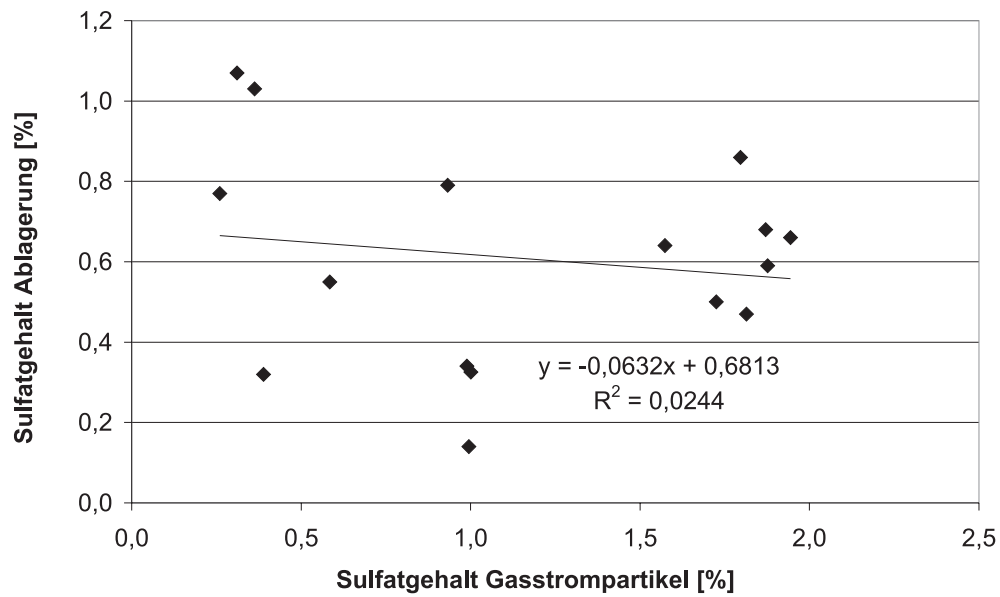


Abb. 7.33: Sulfatgehalt der abgelagerten Partikel und der der Partikel im Gasstrom

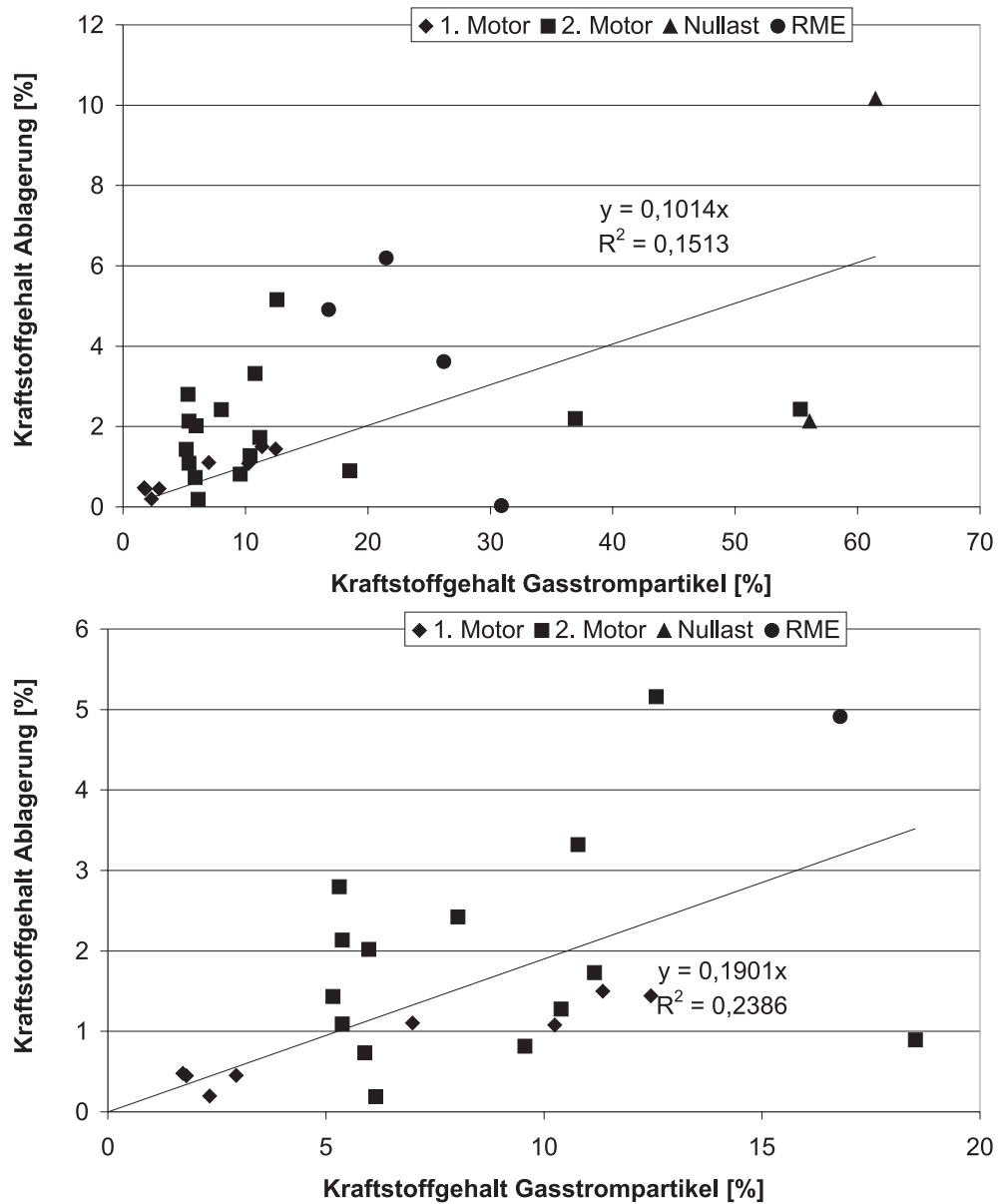


Abb. 7.34: Kraftstoffgehalt der abgelagerten Partikel und der der Partikel im Gasstrom

Beim Kraftstoffanteil der Partikel ist eine Korrelation erkennbar. Allerdings gibt es starke Streuungen, insbesondere bei hohen Partikelkraftstoffgehalten.

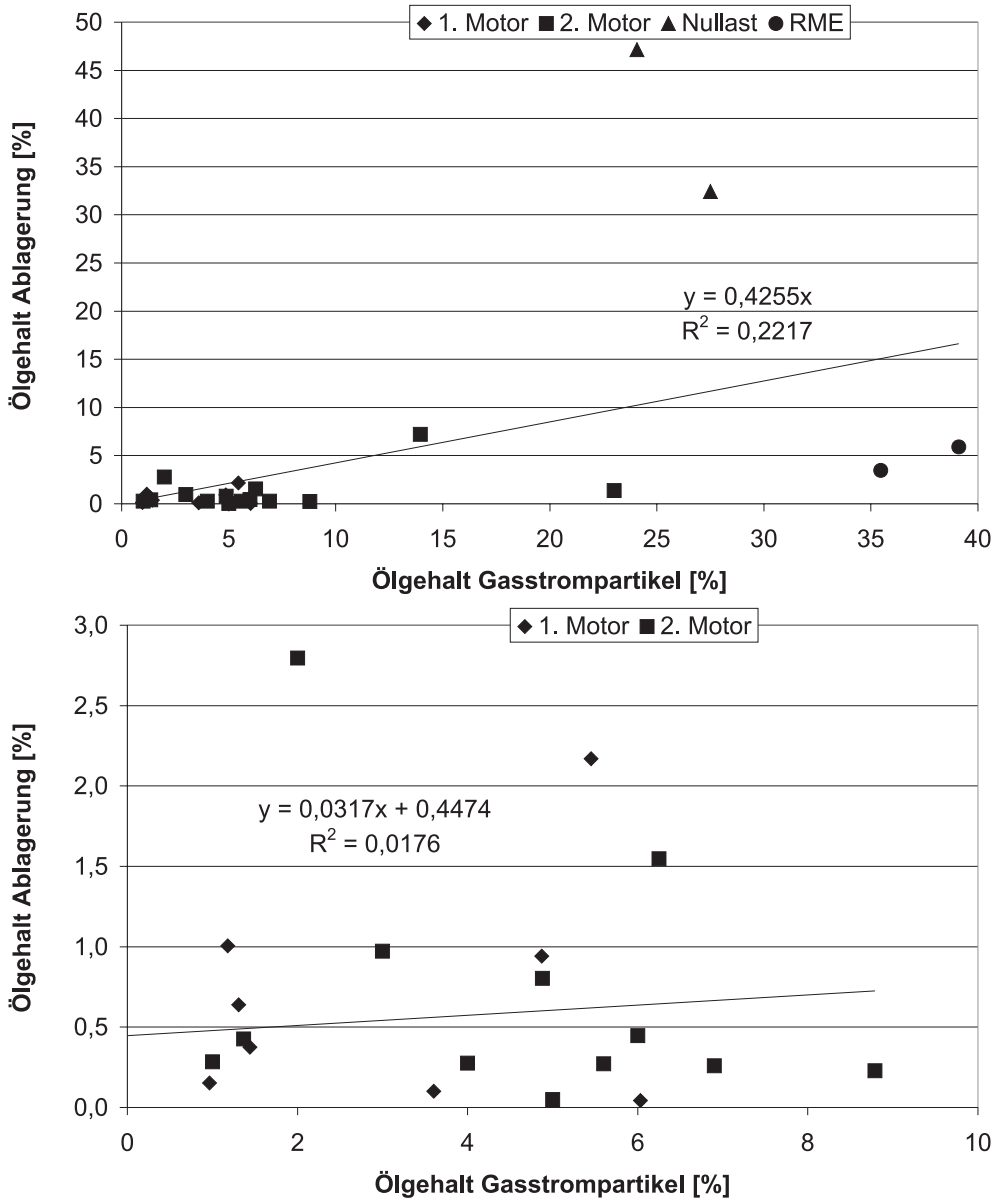


Abb. 7.35: Schmierölgehalt der abgelagerten Partikel und der der Partikel im Gasstrom

Der Schmierölanteil der abgelagerten Partikel ist so gut wie unabhängig von dem Schmierölgehalt der Partikel im Gasstrom.

Kapitel 8

Strömungssimulationen

8.1 Grundlagen

Die strömungsdynamischen Grundlagen und die detaillierte Darstellung der Methodik, die angewendet wird, um Strömungssimulationen im Rechner durchzuführen, würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Es sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [77, 78, 79, 80]. Es soll hier nur kurz ein Überblick über den Hintergrund und die Vorgehensweise zur Strömungsberechnung gegeben werden.

Die Differentialgleichungen, die die Strömung eines Fluids beschreiben, sind bekannt. Dies sind im allgemeinen Gleichungen, die Erhaltungsgrößen bilanzieren. Hierzu gehören die Kontinuitätsgleichung, die die Erhaltung der Masse beschreibt, die Wärmebilanzgleichung und die NAVIER-STOKES-Gleichung, die den Impuls bilanziert. Die Lösung dieses Differentialgleichungssystems läßt sich nur für wenige Spezialfälle analytisch durchführen. Häufig ist die einzige Möglichkeit, komplexe Strömungsprobleme zu berechnen, die Differentialgleichungen numerisch zu lösen.

Dazu wird der durchströmte Raum in Zellen unterteilt. Der Strömungsraum muß für die Berechnungen in genügend Zellen eingeteilt werden, damit der berechnete Strömungsverlauf den realen Verlauf genau genug wiedergeben kann. Mit der Anzahl der Zellen wächst der Rechenaufwand, so daß zwischen der lokalen Auflösung der berechneten Strömungsgrößen und dem Rechenaufwand ein Kompromiß gefunden werden muß. Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Netztypen, die strukturierten und die unstrukturierten Netze. Bei strukturierten Netzen sind die Eckpunkte der Zellen Schnittpunkte von voneinander unabhängigen Netzlinienscharen. Jeder Eckpunkt läßt sich so als Schnittpunkt dieser Netzlinien eindeutig identifizieren. Bei unstrukturierten Netzen sind die Eckpunkte beliebig im Raum verteilt. In der Praxis wer-

den häufig Hexaedernetze (strukturiert) oder Tetraedernetze (unstrukturiert) verwendet. Tetraedernetze können für jede Strömungsgeometrie automatisch generiert werden, benötigen aber zur Auflösung des Strömungsverlaufes eine höhere Zellenanzahl als vergleichbare Hexaedernetze. Die Einteilung des Strömungsraums in Zellen, die sog. Vermaschung oder Vernetzung, wird durch Vermaschungsprogramme unterstützt. Dabei muß der Strömungsraum vom Benutzer vorstrukturiert werden. Zusätzlich müssen Vorgaben für die Verfeinerung des Netzes in Strömungsbereichen mit großen Änderungen der Strömungsgrößen gemacht werden. Dadurch kann die Vernetzung oftmals mehr Zeit in Anspruch nehmen, als die eigentliche Berechnung und Auswertung.

Für die Berechnung nimmt man an, daß in einer Zelle die strömungsbestimmenden Größen, z.B. Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur, Druck, Stoffzusammensetzung, etc., gleich groß und homogen verteilt sind. Vom Benutzer werden Anfangs- und Randwerte, wie z.B. die Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur und Dichte am Eintritt, vorgegeben. Die Lösung der Gleichungen erfolgt iterativ und kann je nach Problemstellung sehr rechenintensiv sein. Zwei aneinander grenzende Zellen tauschen untereinander, festgelegt durch die Transport- und Bilanzgleichungen, Stoff, Temperatur und Impuls, etc. aus. Aus der Anfangslösung wird somit eine „korrigierte“ Lösung errechnet, die als Anfangslösung für den nächsten Rechenschritt benutzt wird.

Als Kriterium für die Konvergenz der Berechnung werden die Residuen benutzt, die ein Maß für die maximale Veränderung einer Strömungsgröße von einem Iterationsschritt zum nächsten ist. Im Idealfall sollten die Residuen für die berechneten Größen Null sein. In der Praxis erreichen die Residuen Werte im Rahmen der Rundungsgenauigkeit ($10^{-3} \dots 10^{-5}$).

Da die zu lösenden Differentialgleichungen im allgemeinen nicht linear sind, kann die Berechnung bei der Wahl ungeeigneter Anfangsbedingungen oder ungünstiger Unterteilung des Strömungsraumes in Zellen auch divergieren.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen wird die Vernetzung mit dem Programm HEXA von ICEM-CFD, das Hexaedergitter generiert, durchgeführt. Ein Vorteil von HEXA ist die Generierung von O-Netzen¹, die für die Vernetzung von Rohrströmungen und Strömungsräumen mit Rundungen besonders günstig ist, da die Hexaederezellen im Randbereich nicht so stark verzerrt werden wie in H-Netzen² (s. Abb. 8.1 A). Stark deformierte Zellen wirken sich ungünstig auf die Konvergenz der Rechnung aus und können zu instabilen Lösungen führen.

¹O-Netze enthalten Gitterlinien, die in sich geschlossen sind.

²Bei H-Netzen haben alle Gitterlinien der Gitterlinienscharen Anfangs- und Endpunkte.

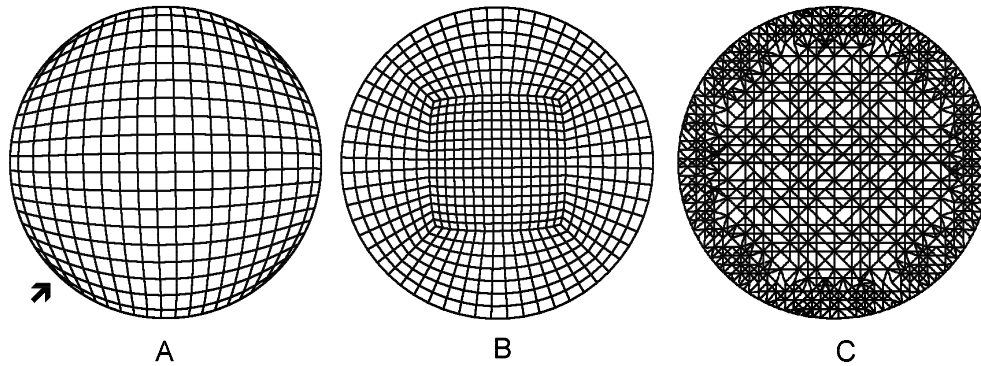


Abb. 8.1: Verschiedene Vernetzungen eines Kreises; A : H-Netz (strukturiert)
Der Bereich, der mit dem Pfeil markiert ist, weist stark deformierte Zellen auf, B : H-Netz mit umgebenden O-Netz (strukturiert),
C : unstrukturiertes Netz

Die Berechnung wird mit dem Programm STAR von COMPUTATIONAL DYNAMICS, London, durchgeführt. Dieses Programm bietet die Möglichkeit, sowohl strukturiert als auch unstrukturiert vernetzte Geometrien zu berechnen. Außerdem ist das Programm sehr flexibel, da es das Einbinden von Routinen ermöglicht, die vom Benutzer programmiert wurden. Hierdurch können z. B. Randbedingungen vorgegeben werden, die von STAR nicht standardmäßig vorgegeben werden.

Es ist wünschenswert, die Partikeldynamik mit in die Berechnungen einfließen zu lassen. Es gibt bereits die Möglichkeit die Partikel als diskrete, zusätzliche Phase in die Bilanzgleichungen einzubinden. Der Rechenaufwand steigt dabei stark an, ist jedoch mit der heutzutage zur Verfügung stehenden Rechnerleistung in akzeptablen Rechenzeiten durchzuführen. Allerdings sind die Wechselwirkungen zwischen der Wand und den Partikeln und die bei den hohen Partikelkonzentrationen nicht zu vernachlässigenden Partikel-Partikel-Wechselwirkungen nicht hinreichend genug bekannt, so daß eine praxisnahe Berechnung derzeit nicht sinnvoll ist. Daher wird die Berechnung der Partikeldynamik in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

8.2 Die Berechnung des Temperaturverlaufes im beheizten Rohr

Die Temperaturverteilung über den Rohrquerschnitt und in Richtung der Rohrlänge werden über ein Rohr von 50 mm Durchmesser und 2,5 m Länge

berechnet. Dabei beträgt die Wandtemperatur auf einer Länge von 1,5 m 350°C und jeweils 50 cm am Ein- und Austritt haben die Temperatur des umgebenden Raumes. Diese Anordnung entspricht der Versuchsanordnung aus Versuch B (siehe Kapitel 7). Die Berechnung soll dazu dienen, um zu beurteilen, in wie weit sich unter den Versuchsbedingungen die Erhöhung der Wandtemperatur auf die Temperatur im Gasstrom auswirkt. Die Strömungsgeometrie entspricht dem Versuchsaufbau zwischen den Meßstellen B und C in Versuch B.

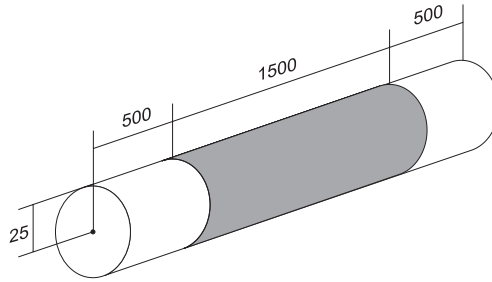


Abb. 8.2: Skizze der Strömungsgeometrie (Längen in mm, dunkle Fläche = Heizung (350°C))

Als Eingangsdaten werden die Werte der Gasgeschwindigkeit und der Temperatur so gewählt, wie sie bei dem Versuch, gemittelt über den 32h-Lauf, auftreten. Das entspricht einer Strömungsgeschwindigkeit von 36 m/s bei 239°C . Dabei tauscht das Gas mit der Wand Wärme aus.

In Abb. 8.4 ist die vom Rohrzentrum bis zu einem festen Radius r_{max} (s. Abb. 8.3) gemittelte Gastemperatur als Funktion der Rohrlänge aufgetragen. Man erkennt, daß die über den gesamten Querschnitt ($r_{max} = 25\text{ mm}$) gemittelte Temperatur deutlich den Einfluß der Heizung widerspiegelt. Die Temperatur fällt durch Wärmeverlust nach aussen von Rohrposition 0 bis 500 mm zuerst ab. Am Eintritt in die Heizstrecke steigt die Temperatur sprunghaft an und steigt kontinuierlich bis zum Auslaß der Heizung. Am Auslaß der Heizung fällt die Temperatur wieder sprunghaft ab und fällt bis zum Rohrende hin kontinuierlich weiter ab.

Bereits bei der Vernachlässigung der äusseren 5 mm am Rand ($r_{max} = 20\text{ mm}$ in Abb. 8.4) ist die Wirkung der Heizung kaum noch zu erkennen. Nach dem Eintritt in die Heizstrecke fällt die Temperatur erst noch weiter ab und steigt erst im weiteren Verlauf an. Dieser Verzug im Ansteigen der Temperatur ist um so stärker, je weiter man sich von der Wand entfernt. Bei Kurven für $r_{max} = 5, 10$ und 15 mm aus Abb. 8.4 steigt die Temperatur erst nach der Heizstrecke an.

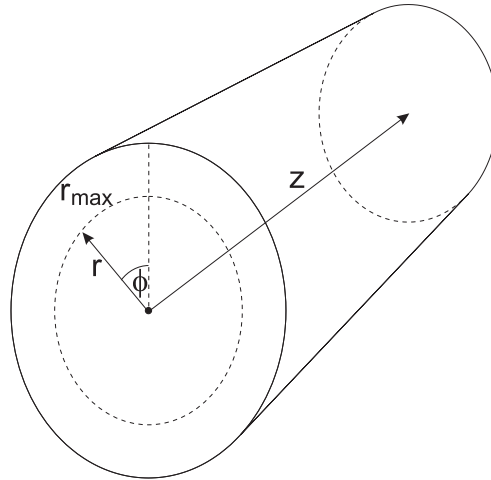


Abb. 8.3: Zur Erklärung von Abb. 8.4: Die Temperatur wird über r radial bis r_{max} gemittelt und dann über z aufgetragen

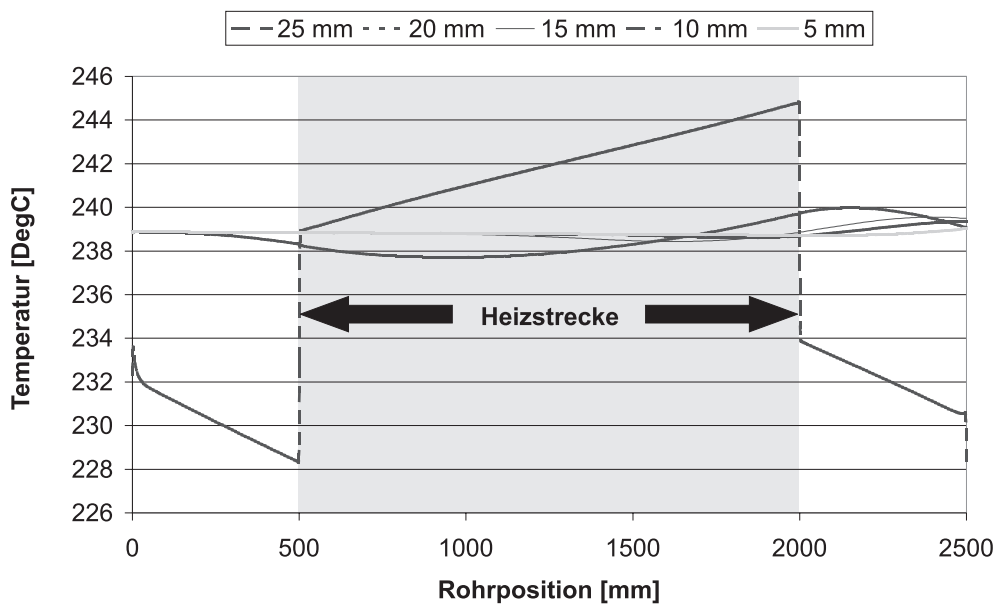


Abb. 8.4: Temperatur, gemittelt über den Rohrquerschnitt, als Funktion der Rohrlänge

In den folgenden Abbildungen ist die Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilung an der Ein- und Auslaßseite der Heizstrecke gezeigt. Man erkennt, daß sich die Temperaturunterschiede der Wand nur auf die wandnahen Schichten

auswirken. Der Zentralstrom erwärmt sich nur sehr langsam. Die Temperaturänderung ist sehr gering.

Am Rand herrscht aufgrund der Haftbedingung ($v = 0$ m/s an der Rohrwand) die niedrigste Strömungsgeschwindigkeit. Sie steigt zum Zentrum hin schnell an und ist dann hinter der Grenzschicht nahezu konstant. Der Wärmeübergang über die Grenzschicht ist so schlecht, daß eine effektive Erwärmung des Gasstromes in der Rohrmitte nicht möglich ist.



Abb. 8.5: Temperatur am Einlaß (oben) und Auslaß (unten) der Heizstrecke (Strömungsrichtung von links nach rechts (→))

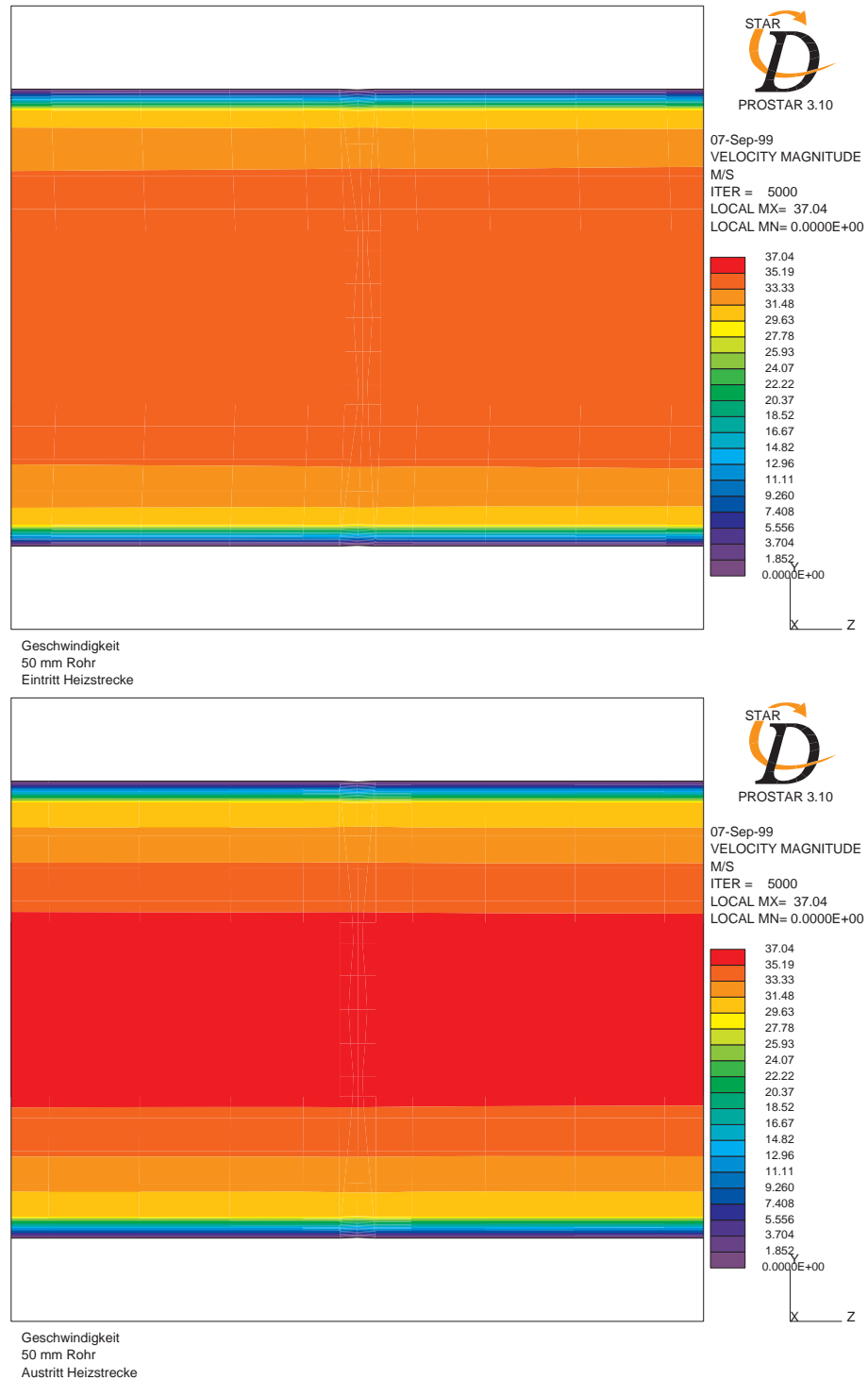


Abb. 8.6: Strömungsgeschwindigkeit am Einlaß (oben) und Auslaß (unten) der Heizstrecke (Strömungsrichtung von links nach rechts (→))

Teil IV

Diskussion der Ergebnisse

Kapitel 9

Diskussion der Ergebnisse

9.1 Die Versottung der Motorfunktionselemente

Die Bilder der versotteten Einspritzdüsen (Abb. 7.1), die 32 Stunden im Schwachlastbetrieb betrieben wurden, zeigen, daß die Düsenbohrungen teilweise blockiert oder verstopft sind. Offenbar wird die Einspritzdüse durch den Kraftstoffstrom so weit abgekühlt, daß die rußhaltigen Ablagerungen nicht verbrennen. Dies wäre ab 550–600 °C der Fall. Im Nullastlauf erscheinen die Ablagerungen in der Nähe der Düsenöffnung als wären sie „aufgeschäumt“. Diese Struktur läßt sich wie folgt erklären:

Es ist denkbar, daß ein Düsenloch durch die Ablagerungen zum Teil verstopft wird und dadurch ein höherer Strömungswiderstand auf den Kraftstoff ausgeübt wird, als im versottungsfreien Fall. Durch den erhöhten Strömungswiderstand an der versotteten Düsenöffnung wird die Kraftstoffmenge ungleich auf die Düsenbohrungen verteilt. Ist die Versottung zu stark, kann der durch das versottete Düsenloch tretende Kraftstoff den Düsenkörper nicht mehr verlassen und bildet einen Tropfen auf dem Düsenkörper aus. Dieser verkocht auf dem Düsenkörper, wenn durch die Verbrennung im Brennraum die Temperatur ansteigt. Während des nächsten Einspritzvorganges bildet sich ein weiterer Tropfen und so fort, bis das Düsenloch vollständig verstopft ist.

Eine optimale Strahlausbreitung mit versotteten Düsen ist aller Voraussicht nach nicht mehr möglich. Diese ist aber die Voraussetzung für eine Verbrennung mit optimaler Motorleistung bei geringstmöglicher Schadstoffemission. Es ist somit durchaus plausibel, daß die Versottung der Düsen den Anstieg der Partikelkonzentration während des Schwachlastbetriebes und den Rückgang der Partikelkonzentration nach dem Freibrennen bedingt (s. Abb.

6.2). Ob dies die einzige Ursache ist oder ob andere Funktionselemente ebenfalls betroffen sind, bleibt noch zu klären. Die Beeinflussung der Gemischbildung im Brennraum ist jedoch nicht Thema dieser Arbeit.

Es ist zu mutmaßen, daß das EGR-Ventil auch während des Schwachlastbetriebes versottet und in seiner Funktion beeinträchtigt wird. Die EGR-Rate¹ wird in der Praxis nur durch die Öffnungszeiten des EGR-Ventils gesteuert. Die tatsächlich zurückgeführte Abgasmenge wird motortechnisch nur indirekt über die angesaugte Luftmasse erfaßt. Der dafür eingesetzte Luftmassenmesser ist allerdings nicht besonders genau. Möglicherweise verändert sich der Ventilhub durch eine auf dem Ventil aufwachsende Versottungsschicht. Durch die mechanische Belastung, die während der Ventilbewegung auf die Versottungsschicht ausgeübt wird, kann diese wieder abgelöst werden. Dadurch ändert sich der Ventilhub zufällig mit den aufwachsenden und sich ablösenden Versottungsschichten. Dies wäre eine mögliche Erklärung für die starken Schwankungen der Partikelkonzentration, wenn der Motor mit EGR betrieben wird (s. Abb. 6.1).

9.2 Der Vergleich der Partikelemissionen der Motoren 1Z505020 und AHH000508

Das Hauptproblem bei der dieselmotorischen Abgasnachbehandlung ist das Erreichen der „Anspringtemperatur“, oberhalb derer der Katalysator mit ausreichendem Wirkungsgrad arbeitet. Im Vergleich zur älteren Motorgeneration (1Z505020, EU2) zeigt der modernere Motor (AHH000508, D3) eine um 50 °C höhere Abgastemperatur. Dies führt zu besseren Konvertierungsbedingungen am Katalysator und ggf., verbunden mit dem höheren Kohlenwasserstoffgehalt der Partikel beim D3-Motor, sogar zu einem Aufheizen des Katalysators durch die exotherme Umsetzung der Kohlenwasserstoffe.

Interessant ist jedoch, daß der D3-Motor gegenüber dem EU2-Motor etwa dieselbe Massenkonzentration an Partikeln erzeugt. Dies liegt daran, daß der EU2-Motor in Bezug auf die Partikelemission bereits auf den EU3-Grenzwert abgestimmt ist. Hingegen ist der Rußanteil der Partikel beim D3-Motor geringer als beim EU2-Motor, da der Prozentsatz an flüchtigen Bestandteilen, insbesondere der Kohlenwasserstoffe, beim D3-Motor größer ist als beim EU2-Motor.

¹Menge des pro Arbeitsspiel in den Brennraum zurückgeführten Abgases

9.3 Der Einfluß der Wandungstemperatur auf die Partikeldeposition

Die Eingangstemperatur beim Versuch mit dem beheizten Rohr ist um 50°C höher als beim Referenzversuch. Da die Anlage erst ab Meßstelle B beheizt wird, kann die Temperaturerhöhung am Eintritt nicht durch die Heizung bedingt sein.

Durch die größere Temperaturdifferenz zur Umgebung fällt die Temperatur des Abgases bis Meßstelle C schneller ab, da der Wärmeverlust durch Wärmedurchgang durch das Rohr gemäß

$$\dot{Q} = \frac{\pi L}{\frac{1}{\alpha_i d_i} + \frac{\ln(d_a/d_i)}{2\lambda} + \frac{1}{\alpha_a d_a}} \Delta T \quad (9.1)$$

proportional zur Temperaturdifferenz ist [75]. Hierbei sind:

- \dot{Q} : Wärmestrom,
- L : Rohrlänge,
- α_i, α_a : Wärmeübergangskoeffizienten innen und aussen,
- d_i, d_a : Rohrdurchmesser innen und aussen,
- λ : Wärmeleitfähigkeitskoeffizient des Rohrmaterials.

Erst an Meßstelle D macht sich die Heizleistung bemerkbar, da hier die Abgastemperatur gegenüber dem Referenzversuch größer ist. Offensichtlich ist die Strömungsgeschwindigkeit so groß, daß die Heizleistung, die im Wandbereich eingebracht wird, nicht ausreicht, um den Gasstrom bis in den Zentralbereich zu erwärmen. Dies war auch nicht beabsichtigt, da für die Ablagerung der Partikel nur die Wandtemperatur ausschlaggebend ist. Da die Thermolemente in der Rohrmitte angeordnet sind, registrieren sie nur die Gastemperatur im Zentrum des Stromes. Die hierzu angestellten Strömungsberechnungen zeigen, daß nur der wandnähste Bereich innerhalb von $\approx 5\text{ mm}$ effektiv erwärmt wird. Ein Ansteigen der Gastemperatur im Zentralstrom tritt erst hinter der Heizstrecke auf. Dies deckt sich mit der Beobachtung.

Der größere Sulfatanteil der Partikel bei dem Versuch mit dem beheizten Rohr gegenüber dem Referenzversuch ist vermutlich auf die schwankende Kraftstoffqualität zurückzuführen. Der Sulfatanteil der Partikel stammt zum überwiegenden Teil aus dem im Kraftstoff enthaltenen Schwefel. Dieser verbrennt im Brennraum und geht dabei in Schwefeldioxid (SO_2) über. Ein Teil davon wird im Brennraum oder im Katalysator bei Temperaturen $> 450^\circ\text{C}$ zu Schwefeltrioxid (SO_3) weiteroxidiert. Das SO_3 bildet mit dem im Abgas enthaltenen Wasser Schwefelsäure, die sich z. T. an die Partikel anlagert

oder selber Partikel bildet. Es ist zwar möglich, daß es bei der ca. 50 °C höheren Abgastemperatur zu einer erhöhten Schwefelsäureproduktion entlang des Abgasstranges kommt. Theoretisch dürfte bei den Temperaturen, die während der Messung auftraten, noch keine Schwefelsäure gebildet werden. Verschiedene Abgaskomponenten können jedoch als Katalysator wirken (Partikel, NOx), so daß eine Umsetzung eintreten kann. Wahrscheinlicher ist, daß der Kraftstoff bei dem Versuch mit dem beheizten Rohr mehr Schwefel enthielt als im Referenzversuch. Laut DIN 590 ist für Dieselkraftstoff nur die Obergrenze des Schwefelgehaltes festgelegt, so daß bei verschiedenen Lieferchargen unterschiedliche Schwefelkonzentrationen im Kraftstoff auftreten können.

Der Kraftstoffanteil der Partikel bei dem Versuch mit dem ungeheizten Rohr ist ungewöhnlich niedrig. Dies ist nicht erklärbar, da bei der um 50 °C niedrigeren Abgastemperatur Kohlenwasserstoffe besser kondensieren sollten und so der Kohlenwasserstoffgehalt der Partikel höher sein sollte als bei dem Versuch mit dem beheizten Rohr. Bei dem Versuch mit dem beheizten Rohr zeigt sich hingegen ein typischer Trend: Hinter dem Katalysator nimmt der Kraftstoffanteil der Partikel leicht ab, da diese Kohlenwasserstoffe durch den Katalysator umgesetzt werden. Zum Austritt hin steigt der Kraftstoffanteil wieder an, weil die Kohlenwasserstoffe bei der fallenden Abgastemperatur besser kondensieren.

Der Schmierölanteil der Partikel ist bei den Versuchen zur Rohrheizung im Rahmen der Meßgenauigkeit vergleichbar. Ein bestimmter Trend entlang der Abgasanlage ist nicht erkennbar.

Die Partikelmassenkonzentration ist in beiden Versuchen jeweils an den Meßstellen B und C im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich groß. Eine signifikante Verbesserung in Bezug auf die Partikelablagerung wird durch die Beheizung des Rohres auf 350 °C nicht beobachtet.

9.4 Der Vergleich der Partikelemissionen im Nullast- und 32h-Lauf

Aufgrund der um ca. 145 °C niedrigen Abgastemperatur kondensieren im Nullastlauf Kohlenwasserstoffe, die im 32h-Lauf noch gasförmig sind. Man beobachtet, daß der Kraftstoffgehalt der Partikel im Nullastlauf tatsächlich sehr viel höher ist als im 32h-Lauf. Der Schmierölanteil der Partikel ist im Nullastlauf allerdings geringer als im 32h-Lauf. Dies liegt daran, daß zum einen das Öl bei den im Nullastlauf geringeren Brennraumtemperaturen und

Motorbelastungen durch die Kolbenringe² besser wieder in den Ölkreislauf zurückgeführt wird, da bei höheren Temperaturen das Spaltmaß zwischen Zylinder und Kolbenring größer ist. Zum anderen wird die Verbrennung bei niedrigeren Abgastemperaturen schneller gelöscht („gequencht“) als bei höheren Temperaturen, so daß mehr unverbrannte Kohlenwasserstoffe aus dem Kraftstoff hervorgehen als bei höheren Brennraumtemperaturen.

Der höhere Sulfatgehalt der Partikel im Nullastlauf hat zwei Ursachen: Zum einen werden weniger Rußpartikel im Brennraum gebildet, weil der Motor keine Leistung bringen muß und daher nur das Minimum an Kraftstoff pro Kolbenhub in den Brennraum eingespritzt wird. Daher ist im Nullastlauf die Sulfatmasse relativ zur Partikelmasse größer als im 32h-Lauf. Zum anderen sind die Bedingungen für die Kondensation von Wasser bei den niedrigen Temperaturen im Nullastlauf günstiger. Die Bildung von Wassertröpfchen im Gasstrom oder die Ausbildung von Hydrathüllen an bereits bestehenden Partikeln wird dadurch stark begünstigt. Die wasserhaltigen Oberflächen erleichtern die Anlagerung von Schwefelsäure aus der Gasphase.

Die Größenverteilung der Aerosole aus dem Nullast- und dem 32h-Lauf lassen vermuten, daß das Maximum der Größenverteilung der Partikel im Nullastlauf unterhalb des Meßbereiches liegt. Wahrscheinlich sind ein Großteil der Partikel im Nullastlauf Tröpfchen ohne festen Kern. Es ist fraglich, ob diese Tröpfchen im Impaktor, in dem ein starker Unterdruck herrscht, richtig und vollständig erkannt und gezählt werden können. Durch den Unterdruck im Impaktor verdampfen die Tröpfchen zum Teil und werden daher mit einem geringeren Durchmesser gemessen, als sie im Gasstrom vorliegen.

Das Wachsen der Partikel vom Eintritt in die Abgasanlage zum Austritt beruht hauptsächlich nur auf Kondensation von flüchtigen Komponenten und weniger auf Koagulation. In der Tat gibt es Hinweise, daß die Partikelbildung beim Verlassen der Brennkammer abgeschlossen ist [76].

9.5 Der Einfluß des Wandungsmaterials auf die Partikelablagerung

Eine Minderung der Partikelablagerung durch das Glasrohr kann nicht beobachtet werden. Die Abnahme der Partikelmassenkonzentration beim Passieren des Glasrohres ist genau so groß wie beim Passieren des Metallrohres aus dem Referenzversuch. Eine elektrostatische Wechselwirkung der Partikel mit der Rohrwandung spielt daher offenbar nur eine untergeordnete Rolle für

²aus dem Kolben hervorstehende Ringe, die zum einen den Brennraum abdichten und zum anderen das Schmieröl von der Kolbenbohrung wieder in das Kurbelgehäuse abstreifen

die Ablagerung der Partikel. Das Glasrohr hemmt überdies gegenüber den übrigen verwendeten Wandungsmaterialien auch den Wärmedurchgang. Im Einklang mit den Ergebnissen aus den Versuchen zur Rohrbeheizung führt dies nicht zu einer Verminderung der Partikelablagerungstendenz.

Im 32h-Lauf zeigt das Rohr mit der Teflonbeschichtung eher eine ablagerungsfördernde Wirkung, da die Partikelmassenkonzentration im Gasstrom gegenüber dem Referenzversuch nach dem Durchgang durch die Versuchsanordnung vermindert ist. Es ist möglich, da die Teflonschicht bereits übermäßig thermisch belastet wird, daß es zu einer Erweichung oder gar einem Schmelzen der Beschichtung kommt und so die Haftfähigkeit für die Partikel erhöht wird. Im Nullastlauf hingegen läßt sich beobachten, daß eine höhere Partikelmasse aus dem Versuchsrohr mit der Teflonbeschichtung ausgetragen als eingetragen wird. Dies liegt daran, daß der Kraftstoffanteil der aus dem Rohr austretenden Partikel, der im Nullastlauf 55,6 % der Partikelmasse ausmacht, durch Kondensation angestiegen ist. Offenbar lagern sich die kohlenwasserstoffreichen Partikel nicht besonders gut auf der Teflonschicht ab, so daß diese Partikel im Gasstrom bleiben.

Auch im Versuch mit dem Gummischlauch ist die ausgetragene Partikelmasse im Nullastlauf größer als die eingetragene. Allerdings ist der Kraftstoffanteil der Partikel nach dem Durchgang durch die Versuchsanlage nicht wie im Falle des teflonbeschichteten Rohres höher sondern niedriger als am Eintritt in die Versuchsanlage. Wahrscheinlich kommt es durch die Eigenbewegung des Schlauches, die durch die Abgaspulsation angeregt wird, zur sporadischen Ablösung von Partikelaggregaten. Wenn die Partikel von der Wandung abgelöst werden kommt es zeitweise zur Erhöhung der Austrittskonzentration der Partikel

Die Veränderungen im verdampfbaren Anteil der Partikel lassen sich bei allen Versuchen auf die Veränderung des Kraftstoffanteils der Partikel zurückführen, ausgenommen der Referenzversuch zum teflonbeschichteten Rohr im 32h-Lauf. Die hierbei auftretende VL-Anteilserhöhung der Partikel läßt sich nicht zuordnen.

9.6 Der Kraftstoffeinfluß auf die Partikelablagerung

Der untypische Verlauf der flüchtigen Partikelanteile bei den Versuchen mit den unterschiedlichen Kraftstoffen ist nicht plausibel. Der Temperaturverlauf entlang der Abgasanlage zeigt den üblichen, vom Eintritt zum Auslaß hin abfallenden Trend. Dies läßt vermuten, daß die flüchtigen Partikelbe-

standteile, insbesondere der Kraftstoffanteil der Partikel, zum Austritt der Abgasanlage hin zunimmt. Dies ist aber bei allen Versuchen, einschließlich dem Referenzversuch, nicht der Fall.

Während der VL-Anteil der Partikel beim Referenzkraftstoff und bei RME vom Kraftstoffanteil dominiert wird, wird dieser bei den Kraftstoffen D001 und D10P offenbar von der Schmierölfraction geprägt. Da der Kraftstoff D10P ein Siedeende von 340°C hat, ist der Kraftstoffanteil der Partikel, der erst Kohlenwasserstoffe, die ab 350° sieden, beinhaltet, relativ zum Schmierölanteil der Partikel entsprechend gering.

Die Veränderung der Partikelmassenkonzentration längs der Versuchsanlage ist uneinheitlich. Während im Referenzversuch keine signifikante Veränderung an den drei Meßstellen zu beobachten ist, zeigt die Partikelmassenkonzentration bei Verwendung des Kraftstoffes RME keine klare Tendenz. Mit dem Kraftstoff D001 tritt sogar ein Ansteigen der Partikelmassenkonzentration zum Auslaß hin auf. Nur beim Betrieb mit dem Kraftstoff D10P ist das theoretisch zu erwartende Absinken der Partikelmassenkonzentration zum Auslaß der Abgasanlage hin zu beobachten. Die Partikelanzahlkonzentration hingegen fällt bei den Versuchen im Rahmen der Meßgenauigkeit zum Auslaß der Versuchsanlage hin ab. Beim Betrieb mit dem Kraftstoff D001 ist die daraus resultierende Massenzunahme pro Teilchen zum Auslaß der Abgasanlage hin nicht mit der Änderung der Partikelzusammensetzung erklärbar.

Interessant ist die Änderung der Partikelkenndaten der Partikel, die mit dem Kraftstoff D10P erzeugt werden. Sowohl die Partikelmassen- und die Partikelanzahlkonzentration als auch der Kraftstoffanteil der Partikel fallen zum Auslaß der Abgasanlage stark ab. Die Abnahme der Partikelmasse ist hauptsächlich auf die Abnahme der Partikelanzahl zurückzuführen, da die Dichte des Kraftstoffes, $0,835\text{ g/cm}^3$, geringer ist als die von graphitischem Kohlenstoff, $2,3\text{ g/cm}^3$. Die Abnahme der Partikelmasse kann daher nicht durch den geringeren Kraftstoffgehalt begründet werden. Daß der Kraftstoffanteil trotzdem, wie die Partikelanzahl, stark zum Auslaß der Abgasanlage abfällt, läßt den Schluß zu, daß Partikel mit hohem Kraftstoffanteil bevorzugt abgelagert werden. Daß diese Tendenz nicht bei den übrigen Kraftstoffen beobachtet wird, liegt wahrscheinlich daran, daß der Kraftstoffgehalt der Partikel durch Kondensation von Kohlenwasserstoffen aus der Gasphase zum Auslaß der Abgasanlage hin ansteigt. Da diese Kohlenwasserstoffe im Kraftstoff D10P wegen des niedrigen Siedeendes nur in geringer Konzentration enthalten sind, kann der Kraftstoffanteil der Partikel aus der Gasphase nicht mehr „ergänzt“ werden.

Während die Veränderung der Partikelmassenkonzentration entlang der Abgasanlage bei diesen Versuchen sehr unüblich ist, kann man erkennen, daß

die Wahl des Kraftstoffes offenbar einen Einfluß auf die Partikelanzahlkonzentration hat. Reiner RME als Kraftstoff führt zu einer Halbierung der Partikelanzahl. Allerdings werden dabei die übrigen Grenzwerte, insbesondere NO_x , nicht mehr erfüllt. Ein Abstimmen des Motors auf die EU3-Grenzwerte würde zu einer Erhöhung der Partikelanzahl führen. Die Partikelanzahl wäre dann allerdings immer noch geringer als mit normalem Diesel. Die Erniedrigung der Partikelanzahl mit RME wirkt sich positiv auf die Partikeldeposition aus. Eine Ablagerungsschicht mit einer bestimmten Masse wächst bei einer geringeren Partikelanzahl im Abgas langsamer auf als mit einem „normalen“ Kraftstoff.

9.7 Die Auswirkung der Variation des Rohrdurchmessers auf die Partikelablagerung

Die Veränderung der Partikelmassenkonzentration und die Zusammensetzung der Partikel ist bei diesen Versuchen wenig informativ und folgt längs der Abgasanlage keinem erkennbaren Trend.

Andererseits kann man den Abscheidegrad $\eta = \frac{j_{\text{Abscheidung}}}{j_{\text{Gasstrom}}}$, s. Kap. 7.8, gegen die Grenzschichtdicke δ [81]

$$\delta = \frac{d}{\sqrt{Re}} \quad (9.2)$$

mit δ : Grenzschichtdicke,
 d : Rohrdurchmesser,
 Re : REYNOLDSZahl.

auftragen:

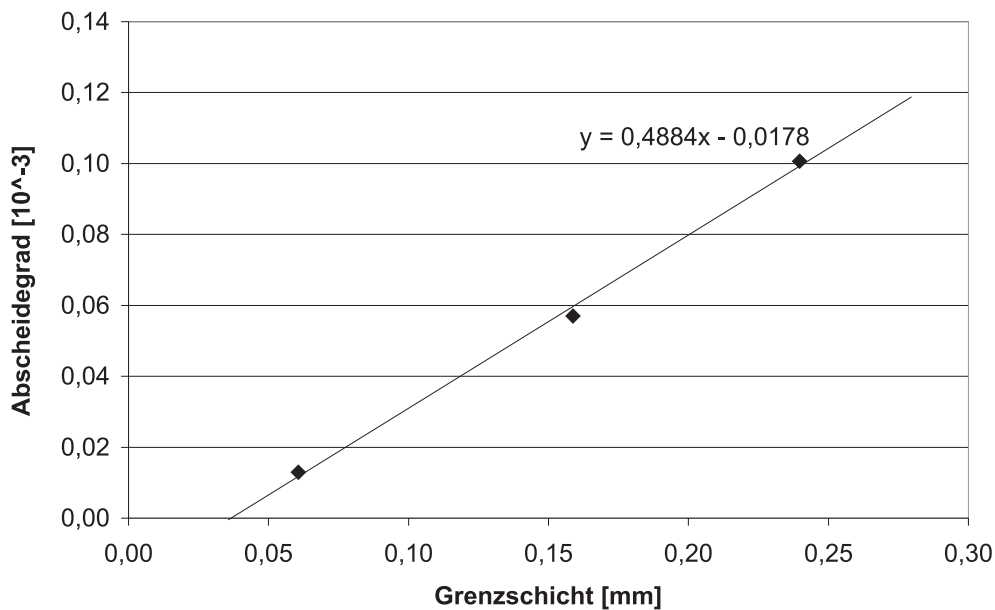


Abb. 9.1: Abscheidegrad $\eta = \frac{j_{\text{Abscheidung}}}{j_{\text{Gasstrom}}}$ aufgetragen gegen die Grenzschichtdicke (unterschiedliche Rohrdurchmesser)

Die drei Punkte liegen auf einer Geraden. Es sind offenbar negative Abscheidegrade möglich, wenn der Rohrdurchmesser kleiner als 14,24 mm ist. Möglicherweise würden dann durch die starken Scherkräfte die abgelagerten

Partikel wieder abgetragen. Allerdings sind hierzu hohe Strömungsgeschwindigkeiten bei kleinen Rohrdurchmessern notwendig, die hohe Druckverluste erzeugen. Tabelle 9.1 zeigt die Werte für die im Versuch verwendeten Durchmesser und den kritischen Durchmesser $d_{krit} = 14,24$ mm, bei dem nach Extrapolation aus Abb. 9.1 keine Partikel ablagern sollten.

d [mm]	Re [1]	δ [mm]	v [m/s]	Δp [Pa]
50	43520	0,24	36,1	191
38	57263	0,16	62,5	703
20	108800	0,06	225,6	14836
14,24	152809	0,04	445,1	74480

Tabelle 9.1: Strömungsdaten bei Rohren mit verschiedenen Durchmessern (d : Rohrdurchmesser, Re : REYNOLDS-Zahl, δ : Grenzschichtdicke, v : mittlere Strömungsgeschwindigkeit, Δp : Druckverlust über 1,5 m Rohrlänge)

Die bei Rohrleitungen mit dem Durchmesser d_{krit} auftretenden Druckverluste sind bei dem vom 1,9l-Motor erzeugten Abgasmassenstrom zu hoch und würden die Motorleistung zu stark senken oder den Kraftstoffverbrauch zu stark erhöhen.

Aus den Versuchen läßt sich jedoch schlußfolgern, daß ein kritisches Geschwindigkeitsgefälle an der Rohrwandung unterschritten werden muß, um eine Partikelablagerung zu ermöglichen.

9.8 Der Einfluß der Partikelzusammensetzung auf die Ablagerung

Aus den Versuchen geht hervor, daß es einen Zusammenhang zwischen „angebotener“ Partikelmasse im Gasstrom und abgelagerter Partikelmasse an der Rohrwandung gibt, was man grob mit

„je mehr Partikel im Gasstrom, desto mehr Partikel auf der Rohrwand“

zusammenfassen kann. In erster Näherung kann man den Prozeß der Ablagerung mit einer Reaktion erster Ordnung vergleichen. Ob bei den großen Partikelanzahlkonzentrationen weitere Partikelwechselwirkungen zwischen den Partikeln im Gasstrom und den abgelagerten Partikeln eine Rolle spielen,

die eine Abhängigkeit höherer Ordnung ergeben würden, kann aus dem vorliegenden Datenmaterial ob der großen Streuungen der Meßdaten nicht ermittelt werden. Da die Rohre bei langer Laufzeit erfahrungsgemäß nicht mit Partikeln zuwachsen, muß irgendetwas die „Rückreaktion“, also die Ablösung der Partikel von der Wand, einsetzen. Diese ist offenbar eine Funktion der Grenzschichtdicke (s. Abb. 9.1).

Die Partikel an der Rohrwand enthalten viel weniger Kohlenwasserstoffe als die Partikel im Gasstrom (s. Tab. 7.9). Dies ist nicht plausibel, da an der Rohrwand, über den gesamten Rohrquerschnitt gesehen, die niedrigste Temperatur herrscht. Der Anteil an flüchtigen Substanzen sollte daher bei den abgelagerten Partikeln höher sein als der von den Partikeln, die sich im Gasstrom befinden, da an der Rohrwand bevorzugt Komponenten aus der Gasphase kondensieren. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß sich die Partikel, die sich an der Rohrwand abgelagert haben, weiter kompaktieren und eng zusammenlagern. Dadurch wird die zur Aufnahme von flüchtigen Substanzen zur Verfügung stehende Oberfläche stark verringert. Die überschüssigen flüchtigen Komponenten werden entweder in flüssiger Form an der Rohrwand zum Auslaß der Abgasanlage hin weitertransportiert oder in gasförmiger Form an die Gasphase abgegeben. Andererseits ist es auch denkbar, daß auf dem Plattenfilter, mit dem die Partikel aufgefangen werden, zusätzlich Kohlenwasserstoffe aus der Gasphase abgeschieden werden.

Desweiteren kann festgestellt werden, daß der Sulfatgehalt der Partikel keinen Einfluß auf die Ablagerung hat, da der Sulfatgehalt der Partikel an der Rohrwandung unabhängig vom Sulfatgehalt der Partikel im Gasstrom ist (s. Abb. 7.33). Es kann sogar gemutmaßt werden, daß die Sulfatanteile der Partikel nicht rußgebunden sind, sondern als eigenständiges Aerosol neben den Rußpartikeln existieren. Es ist plausibel, daß die hydrophile Schwefelsäure sich nicht an die hydrophoben Partikel anlagert. Da sich die gasförmigen Kohlenwasserstoffe vermutlich bevorzugt an der relativ kalten Rohrwandung niederschlagen und diese dadurch ebenfalls hydrophoben Charakter erhält, lagern sich die Schwefelsäuretröpfchen nicht an der Rohrwandung ab.

Der Kohlenwasserstoffgehalt der Partikel hat offenbar einen Einfluß auf die Ablagerungstendenz. Der Schmierölgehalt der Partikel hat nur einen schwachen Einfluß auf die Ablagerungstendenz (s. Abb. 7.35). Am stärksten ausgeprägt ist der Einfluß des Kraftstoffgehaltes der Partikel auf die Ablagerungstendenz. Anscheinend begünstigt ein hoher Kraftstoffgehalt die Ablagerung der Partikel, da der Kraftstoffanteil der Partikel an der Rohrwandung proportional zum Kraftstoffanteil der Partikel im Gasstrom ist (s. Abb. 7.34). Dies deckt sich mit den Beobachtungen aus den Versuchen zur Ermittlung des Kraftstoffeinflusses auf die Partikelablagerungstendenz (s. Kap. 7.7).

9.9 Mögliche konstruktive Maßnahmen zur Verminderung der Partikelablagerung

Aus den Messungen geht hervor, daß die Partikelablagerung eng mit der Grenzschichtdicke verknüpft ist. Es ist denkbar, daß durch konstruktiv eingebrachte Störquellen die Grenzschicht zwischen der Wand und der turbulenten Zentralströmung beeinflusst wird, so daß stärkere Scherkräfte von der turbulenten Zentralströmung auf die abgelagerten Partikel übertragen werden. Diese Störquellen können z. B. in Form von Drahtstücken, die senkrecht zur Wand in die turbulente Strömung hineinragen, ausgebildet sein. Sie müssen allerdings so angeordnet werden, daß sie nicht in die Wirbelschleppen ihrer stromaufwärts angeordneten Vorgänger ragen. Bei diesen Anordnungen muß beachtet werden, daß die für die Partikelablagerung zur Verfügung stehende Oberfläche nicht übermäßig vergrößert wird. Ansonsten kann der ablagerungsmindernde Einfluß durch die vergrößerte Oberfläche überkompensiert werden.

Zusätzlich kann durch möglichst kleine Rohrdurchmesser die Grenzschichtdicke und die für die Ablagerung zur Verfügung stehende Oberfläche verringert werden. Dabei steigt jedoch der Druckverlust in diesen Rohren an, was die Motorleistung und den Kraftstoffverbrauch negativ beeinflussen.

Des weiteren scheint der Kohlenwasserstoffgehalt der Partikel, der aus der Kraftstofffraktion herrührt, eine ablagerungsfördernde Wirkung zu haben. Daher kann die Ablagerung der Partikel durch den Einsatz von Katalysatoren, die besonders diese Kohlenwasserstoffe konvertieren, gemindert werden. Dies ist jedoch schwierig, da der Wirkungsgrad des Katalysators mit der Kohlenwasserstoffkettenlänge abnimmt und partikelgebundene Kohlenwasserstoffe schlecht mit dem Katalysator in Kontakt treten. Eine andere Möglichkeit, die Partikelablagerung zu vermindern, besteht darin, die Oberfläche der Abgasanlage, z. B. durch geeignete Beschichtung, kohlenwasserstoffabweisend zu gestalten. Eine Beschichtung mit Teflon zeigt einen positiven Einfluß, ist jedoch bei den in der Praxis auftretenden Temperaturen nicht einsetzbar.

Ein weiterer Ansatzpunkt ist die Veränderung des Kraftstoffes. So kann mit dem Kraftstoff die Partikelanzahl und der Kraftstoffanteil der Partikel beeinflusst werden. Welche Kraftstoffkomponenten oder -eigenschaften die gewünschten, ablagerungsmindernden Wirkungen zeigen, sollte Ziel von folgenden Arbeiten sein. Es wird sich dann herausstellen, ob ein ablagerungsoptimierter Kraftstoff kostengünstig und großtechnisch hergestellt werden kann.

Kapitel 10

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, die Einflußgrößen und konstruktiven Möglichkeiten aufzuzeigen, die zu einer Verminderung der Partikelablagerung führen und damit den Rußstoß beim Beschleunigen verringern.

Dazu wurden auf einem Motorprüfstand verschiedene Abgasanlagen auf die Minderung der Partikelablagerung hin untersucht, wobei jeweils verschiedene Kraftstoffe, Wandmaterialien und Rohrdurchmesser sowie das Aufheizen der Wand auf 350 °C getestet wurden. An drei Stellen wurden dem Abgas Partikelproben sowie Partikelproben der abgelagerten Partikel entnommen. Diese Proben wurden auf die Partikelmasse und -zusammensetzung hin untersucht. Von den Partikeln im Gasstrom wurde zusätzlich die Größenverteilung bestimmt.

Es konnte gezeigt werden, daß die Einspritzdüsen durch die Versottung während des Schwachlastbetriebes offensichtlich in ihrer Funktion beeinträchtigt werden. Durch Freibrennen bei hohen Brennraumtemperaturen lassen sich die Versottungen abbauen. Dies ist wahrscheinlich die Ursache für das Ansteigen der Partikelmassenkonzentration vom Beginn der Messungen bis zum Ende der 32 Stunden Schwachlastfahrt. Auch das Rückfallen auf das Anfangsniveau nach dem Freibrennen bei Motorbetrieb ohne EGR läßt sich hiermit erklären. Es ist zu vermuten, daß ähnliche Ablagerungen auch für die Schwankungen der Partikelkonzentration mit EGR verantwortlich sind. Da die Gemischbildung und die Prozesse im Brennraum nicht Gegenstand dieser Arbeit sind, wurden keine weitergehenden Untersuchungen hierzu angestellt.

Am Anfang der Versuche wurde der Versuchsmotor, der einem alten Technologiestand (EU2) entsprach, durch einen modernen Motor (D3-Technologiestand) ersetzt. Der moderne Motor erzeugt gegenüber dem älteren Modell eine um 50 °C höhere Abgastemperatur und die produzierten Partikel haben einen höheren Anteil an flüchtigen Komponenten. Dies führt zu besseren

Konvertierungsbedingungen am Katalysator, da dadurch die Anspringtemperatur des Katalysators schneller erreicht wird. Beide Motoren erzeugen etwa dieselbe Massenkonzentration an Partikeln.

Zur Untersuchung von temperaturempfindlichen Materialien im weiteren Verlauf der Arbeit wurde ein Motortestprogramm benutzt, in dem die Abgastemperatur 250 °C nicht übersteigt. Dieses Motortestprogramm (Nullastlauf) stimmt in der Abfolge und Dauer der Drehzahlpunkte mit dem sonst verwendeten Motortestprogramm (32h-Lauf) überein, allerdings wird der Motor überwiegend im Leerlauf betrieben. Die Partikel, die im Nullastlauf erzeugt werden, unterscheiden sich grundlegend von den Partikeln, die im 32h-Lauf erzeugt werden.

Im Nullastlauf werden extrem feuchte Partikel erzeugt, deren Kraftstoffanteil bei 55,6 % gegenüber 28,0 % im 32h-Lauf, liegt. Bei den Partikeln, die im Nullastlauf erzeugt werden, handelt es sich vermutlich vielfach um Tröpfchen ohne festen Kern. Für diese Hypothese spricht, daß die Partikel sehr klein (< 30 nm) sind und deren Größenverteilung daher mit der verwendeten Meßtechnik nicht vollständig erfaßt werden kann. Diesen Unterschied in der Partikelkonsistenz muß man berücksichtigen, wenn Versuche, die im 32h-Lauf durchgeführt wurden, mit denen im Nullastlauf durchgeführten Versuche verglichen werden.

Bei dem Vergleich des Partikelmassenstromes, der sich im 32h-Lauf an der Rohrwandung ablagert, zum Partikelmassenstrom im Gasstrom ist eine Proportionalität feststellbar. Die Ablagerung der Partikel verläuft daher analog einer Reaktion erster Ordnung. Die Zusammensetzung der Partikel an der Rohrwandung ist nicht dieselbe wie die der Partikel im Gasstrom. Die Partikel an der Wandung enthalten weniger flüchtige Bestandteile als die Partikel im Gasstrom. Dies ist nicht plausibel, da an der Rohrwand, über den gesamten Rohrquerschnitt gesehen, die niedrigste Temperatur herrscht. Somit sollte der Anteil an flüchtigen Substanzen bei den abgelagerten Partikel höher sein, als der der im Gasstrom befindlichen Partikel. Möglicherweise lagern sich die abgelagerten Partikel zu einer kompakten Schicht zusammen, so daß die zur Aufnahme von flüchtigen Substanzen zur Verfügung stehende Oberfläche stark verringert wird.

Während der Kraftstoffanteil der Partikel an der Rohrwandung proportional zum Kraftstoffanteil der Partikel im Gasstrom ist, ist dies beim Schmierölanteil bedingt und beim Sulfatanteil gar nicht der Fall. Im Falle der Schwefelsäure kann man aufgrund der hydrophoben Natur der Rußpartikel annehmen, daß sie als eigenständiges Tröpfchenaerosol vorliegt und mit einer anderen Effektivität abgelagert wird als die Rußpartikel. Der Kraftstoffanteil der Partikel scheint hingegen die Deposition zu begünstigen. Allerdings

sollte dann der Kraftstoffanteil der Partikel an der Wandung größer sein als der der Partikel im Gasstrom.

Offenbar hängt die Deposition der Partikel von der Grenzschichtdicke der Strömung ab. Je kleiner die Grenzschicht ist, desto geringer ist der Abscheidegrad. Wenn die Grenzschicht eine kritische Dicke unterschreitet, ist mit einer Abtragung der bereits abgelagerten Partikel zu rechnen. Dies ist aber erst bei sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten der Fall, bei denen der Strömungswiderstand einen Betrieb unrentabel macht. Durch den Rohrdurchmesser läßt sich die Ablagerung der Partikel nur insofern beeinflussen, als durch möglichst kleine Rohrdurchmesser die Abscheideoberfläche und die Grenzschicht möglichst klein gehalten werden. Dies erhöht allerdings den Abgasgegendruck und mindert damit die Motorleistung bzw. erhöht den Kraftstoffverbrauch.

Die Beheizung des Rohres auf 350°C bringt keine signifikante Veränderung in der Ablagerungstendenz der Partikel. Außerdem ist die Strömungsgeschwindigkeit so hoch und die Wärmeaustauschfläche so gering, daß der zentrale Gasstrom kaum erwärmt wird. Obwohl die Erwärmung der Randschichten die Partikelablagerung am effektivsten beeinflussen sollte, tritt keine Verminderung der Partikelablagerung ein.

Die Versuche mit verschiedenen Rohrmaterialien hat ergeben, daß eine elektrostatische Wechselwirkung der Partikel mit der Rohrwandung nur eine untergeordnete Rolle für die Ablagerung der Partikel spielt. Die Ablagerungstendenz der Partikel in einem Metall- und einem Glasrohr ist im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Die Teflonbeschichtung zeigt im Nullastlauf eine ablagerungsmindernde, im 32h-Lauf eine ablagerungsfördernde Wirkung. Die ablagerungsmindernde Wirkung beruht offenbar auf geringen Kohlenwasserstoffadhäsion von Teflon, da die Partikel im Nullastlauf zu 66,2 % aus Kohlenwasserstoffen bestehen. Im 32h-Lauf wird die Teflonschicht übermäßig thermisch belastet, so daß es zu einer Erhöhung der Partikelhaftfähigkeit kommt. Auch der Gummischlauch zeigt eine ablagerungsmindernde Wirkung, da wahrscheinlich durch die Vibration des Schlauches mit der Abgaspulsation Partikel von der Wand abgelöst werden. Bei den Temperaturen, die im Schwachlast- und Vollastbetrieb auftreten, sind die Teflonbeschichtung und der Gummischlauch nicht einsetzbar.

Zur Ermittlung des Kraftstoffeinflusses wurden Referenzdieselmotorkraftstoff gemäß DIN 590, Rapsölmethylester (RME) und zwei Spezialkraftstoffe (D001 und D10P) verwendet. Der Kraftstoff D10P zeichnet sich insofern von den übrigen Kraftstoffen ab, als daß er nur Kohlenwasserstoffe enthält, die unter 350°C sieden. Der Kraftstoffeinfluß ist nicht eindeutig zu klären, da die Meßergebnisse teilweise nicht plausibel sind. Die Partikelanzahlkonzentration fällt bei allen Versuchen zum Auslaß der Abgasanlage hin ab, während

die Veränderung der Partikelmassenkonzentration längs der Abgasanlage uneinheitlich ist. Dies läßt sich nicht mit der ermittelten Partikelzusammensetzung erklären. Da die Kraftstoffe D001 und D10P nur wenig bzw. gar keine Kohlenwasserstoffe enthalten, die über 350 °C sieden, wird der Anteil an flüchtigen Komponenten der Partikel, die mit diesen Kraftstoffen erzeugt werden, von der Schmierölfraction geprägt. Bei den anderen Kraftstoffen wird der Partikelanteil an flüchtigen Substanzen von der Kraftstofffraction dominiert. Mit dem Kraftstoff läßt sich die Partikelanzahlkonzentration, die vom Motor abgegeben wird, beeinflussen. Reiner RME als Kraftstoff führt gegenüber dem Referenzkraftstoff zu einer Halbierung der Partikelanzahl. Dies wirkt sich positiv auf die Partikeldeposition aus, da die Ablagerung analog einer Reaktion erster Ordnung abläuft. Bei den Partikeln, die mit dem Kraftstoff D10P erzeugt wurden, zeigt sich, daß sowohl die Partikelmassen- und die Partikelanzahlkonzentration als auch der Kraftstoffanteil der Partikel zum Auslaß der Abgasanlage stark abfallen. Dabei ist die Abnahme der Partikelmasse hauptsächlich auf die Abnahme der Partikelanzahl zurückzuführen. Dies läßt den Schluß zu, daß Partikel mit hohem Kraftstoffanteil bevorzugt abgelagert werden. Diese Tendenz wird bei den übrigen Kraftstoffen nicht beobachtet, da der Kraftstoffgehalt der Partikel durch Kondensation von Kohlenwasserstoffen aus der Gasphase zum Auslaß der Abgasanlage hin ergänzt wird. Diese Kohlenwasserstoffe sind im Kraftstoff D10P nur in geringer Konzentration enthalten, so daß dies hier nicht möglich ist.

Die wichtigsten Erkenntnisse, die in dieser Arbeit über die Ablagerung der Partikel gewonnen wurden, sind im folgenden noch einmal auf den Punkt gebracht:

- Die Ablagerung der Partikel erfolgt analog zu einer Reaktion erster Ordnung.
- Die abgelagerten Partikel enthalten weniger flüchtige Bestandteile als die im Gasstrom enthaltenen Partikel.
- Die abgelagerte Partikelmasse hängt von der Grenzschichtdicke ab, die durch die Strömungsgeschwindigkeit festgelegt wird.
- Unterschreitet man eine kritische Grenzschichtdicke, können bereits abgelagerte Partikel wieder ausgetragen werden.
- Ein geringer Rohrdurchmesser verringert sowohl die Grenzschichtdicke als auch die für die Ablagerung zur Verfügung stehende Oberfläche, erhöht aber auch den Druckverlust der Abgasanlage.

- Eine Beheizung des Rohres auf 350 °C beeinflusst die Partikelablagerung nicht.
- Eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen Partikel und Rohrwand spielt für den Ablagerungsmechanismus keine Rolle.
- Eine Beschichtung der Rohrwand mit Teflon oder ein elastischer Gummischlauch haben eine ablagerungsmindernde Wirkung. Diese Maßnahmen sind aber bei Temperaturen über 250 °C nicht einsetzbar.
- Der Kraftstoffanteil der Partikel scheint die Partikelablagerung zu begünstigen.
- Der Sulfatanteil hat keinen Einfluß auf die Partikelablagerung.
- Mit der Kraftstoffzusammensetzung läßt sich die Partikelzusammensetzung und -anzahl und damit indirekt auch die Partikelablagerung beeinflussen.
- RME erzeugt nur halb so viele Partikel wie Referenzdieselmotorkraftstoff und wäre daher in Bezug auf die Partikelablagerung besonders günstig.

Um die Partikelablagerung zu vermindern, gibt es verschiedene Ansätze: Durch gezielt eingebrachte Störquellen kann die Grenzschicht beeinflusst werden, daß stärkere Scherkräfte von der turbulenten Zentralströmung auf die abgelagerten Partikel übertragen werden. Dabei muß beachtet werden, daß der ablagerungsmindernde Einfluß durch die vergrößerte Oberfläche nicht überkompensiert wird.

Durch möglichst kleine Rohrdurchmesser kann die Grenzschichtdicke und die Ablagerungsoberfläche verringert werden. Dabei steigt jedoch der Druckverlust in diesen Rohren an, was die Motorleistung und den Kraftstoffverbrauch negativ beeinflusst.

Auch kann der Kraftstoffgehalt der Partikel durch den Einsatz von Katalysatoren verringert werden. Allerdings ist der Wirkungsgrad des Katalysators bei diesen Kohlenwasserstoffen nicht groß und partikelgebundene Kohlenwasserstoffe treten schlecht mit den aktiven Zentren im Katalysator in Kontakt. Zusätzlich kann die Oberfläche der Abgasanlage durch geeignete Beschichtung kohlenwasserstoffabweisend gestaltet werden. Eine Beschichtung mit Teflon zeigt einen positiven Einfluß, ist jedoch bei den in der Praxis auftretenden Temperaturen nicht einsetzbar.

Ein weiterer Ansatzpunkt ist die Veränderung des Kraftstoffes. So kann mit dem Kraftstoff die Partikelanzahl und der Kraftstoffanteil der Partikel beeinflusst werden. Von den Kraftstoffeigenschaften, die die Partikelablagerung

am effektivsten vermindern, wird abhängen, ob ein ablagerungsoptimierter Kraftstoff kostengünstig und großtechnisch herstellbar ist.

Literaturverzeichnis

- [1] Stern, A. et al.: „Fundamentals of Air Pollution“, 2nd Ed., Orlando: Academic Press 1984,
- [2] UBA, Statistisches Bundesamt, www.umweltbundesamt.de, 1998,
- [3] P. E. Morrow, „Dust Overloading in Lungs: Update and Appraisal“, Toxicology and Applied Pharmacology,
- [4] Bundesverkehrsministerium: „Verkehr in Zahlen“, Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung, 24. Jahrgang, Berlin 1995,
- [5] FE-Abschlußbericht Nr. V 70004: „Rußen beim Beschleunigen“, Volkswagen AG, Wolfsburg 1990,
- [6] G.W. Schweimer, Statusbericht Nr. FMA 8967 N/4: „Elektrofilter für Dieselabgas“, Volkswagen AG, Wolfsburg 1989,
- [7] Kraftfahrtechnisches Handbuch - Bosch, VDI-Verlag, 22. Auflage 1995,
- [8] Tabellenbuch Kraftfahrzeugtechnik, Verlag Europa-Lehrmittel, 9. Auflage 1987,
- [9] G. Baumbach: „Luftreinhaltung“, Springer-Verlag, 3. Auflage, Berlin 1993,
- [10] „Fachkunde Kraftfahrzeugtechnik“, Verlag Europa Lehrmittel, 25. Auflage, 1994,
- [11] E. Gutheil, P. Stapf, U. Maas, J. Warnatz: „Modellierung der Zündung und Verbrennung von Einzeltröpfchen und Sprays“, Aerosole in Technik und Umwelt, Jahresbericht, 48-66, Stuttgart 1992,
- [12] C. A. Ammann, D. L. Stivende, S. L. Plee, J. S. MacDonald: „Some Rudiments of Diesel Particulate Emissions“, SAE-Paper 800251,

-
- [13] H. Klingenberg, K.-H. Lies, J. Schulze, A. Hartung et al. : „Nicht limitierte Automobilabgaskomponenten” , Sonderdruck, Volkswagen AG, Wolfsburg 1988,
- [14] M. Mayer: „Abgasturbolader” , Verlag moderne Industrie, 1994,
- [15] G.Kurtze, H. Schmidt, W. Westphal: „Physik und Technik der Lärmbekämpfung” , 1975 G. Braun Verlag GmbH,
- [16] DIN 590: „Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Dieseldieselkraftstoffe, Mindestanforderungen und Prüfverfahren ” , 1993,
- [17] T. Garbe: „Einflüsse von Kraftstoffen auf die Entstehung gasförmiger Schadstoffe und von Ruß bei einem Pumpe-Düse-Diesel-PKW” , Diplomarbeit, Hannover 1998,
- [18] J. Warnatz: „The mechanism of high temperature combustion of propane and butane” , Comb. Sci. Technol., 34, (1983), 177,
- [19] J. D. Bittner, J. B. Howard: „Pre-particle chemistry in soot formation”
- [20] J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble: „Combustion: physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation” , Springer-Verlag, 1996,
- [21] Degussa AG: „Pigmentruße für Druckfarben, Lacke und Kunststoffe” , Produktbeschreibung, 1988,
- [22] W. Almer, K. Salzberger, T. Sams, A. Wimmer: „Verifikation eines Rußbildungsmodells für die technische Verbrennungssimulation” , 5. Tagung „Der Arbeitsprozeß des Verbrennungsmotors” , 97-113, Graz 1995,
- [23] T. Dreier, B. Lange, J. Wolfrum, M. Zahn, F. Behrendt, J. Warnatz: „CARS measurements and computations of the structure of laminar stagnationpoint methane-air counterflow diffusion flames” , 21st Symp (Int) Comb, 1729, Pittsburgh 1987,
- [24] R. Tatschl, K. Pachler, H. Fuchs, W. Almer: „Mehrdimensionale Simulation der dieselmotorischen Verbrennung - Modellierung und experimentelle Absicherung” , 5. Tagung „Der Arbeitsprozeß des Verbrennungsmotors” , 69-85, Graz 1995,
- [25] L. Jing: „Charakterisierung der dieselmotorischen Partikelemission” , Promotionsarbeit, Bern 1997,

- [26] K. C. Smyth, T. S. Norton, J. H. Miller, M. D. Smooke, R. Puri, M. Moser, R. J. Santoro: „Radial concentration measurements in hydrocarbon diffusion flames”, „Soot formation in combustion”, 113-133, H. Bockhorn 1994,
- [27] P. Mitchell, M. Frenklach: „Monte-Carlo Simulation of Soot Aggregation With Simultaneous Surface Growth”, 27th International Symposium on Combustion, University of Colorado at Boulder, August 3, 1998,
- [28] G. Schweimer: „Über den Ruß im Diesellabgas”, Statusbericht, Volkswagen AG, Wolfsburg, 1988,
- [29] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis: „Atmospheric Chemistry and Physics”, John Wiley & Sons 1998,
- [30] N.A.Fuchs: „The Mechanics of Aerosols”, Pergamon, New York 1964,
- [31] D. L. Swift, S. K. Friedlander: „The coagulation of hydrosols by Brownian motion and laminar shear flow”, J. Colloid Sci., 19, (1964), 621-647,
- [32] H. Tennekes, J. O. Lumley: „A first course in Turbulence”, MIT press, Cambridge MA, 1972,
- [33] P. G. Saffman, J. S. Turner: „On the collision of drops in turbulent clouds”, J. Fluid Mech., 1, (1965), 16-30,
- [34] J. C. Russ: „Fractal Surfaces”, Plenum, New York 1994,
- [35] R. Jullien, R. Botet, P. M. Mors: „Computer Simulations of Cluster-Cluster Aggregation”, Faraday Discuss. Chem. Soc. 83, (1987), 125-137,
- [36] H. Burtscher, S. Künzel, C. Hüglin: „Structure of particles in combustion engine exhaust”, J. Aerosol Sci., 26 Suppl. 1, (1995), 129-130,
- [37] J. R. Needham, D. M. Doyle, S. A. Faulkner, H. D. Freeman: „Technology for 1994”, SAE 891949, 1989
- [38] A. P. Weber, U. Baltensperger, H. W. Gäggeler, A. Schmidt-Ott: „In situ characterization and structure modification of agglomerated aerosol particles”, J. Aerosol Sci., 27, (1996), 915-929,
- [39] N.A.Fuchs: „The Mechanics of Aerosols”, Science Press, Beijing 1960,
- [40] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot: „Transport Phenomena”, Wiley, New York 1960,

- [41] R. Millikan, Phys. Rev., 21 (1923) 217,
- [42] R. Millikan, Phys. Rev., 22 (1923) 1,
- [43] J. Mattauch, Z. Phys., 32 (1925) 439,
- [44] M. Reiss, Z. Phys., 39 (1926) 623,
- [45] M. Knudsen, S. Weber, Ann. Phys., 36 (1911) 982,
- [46] M. D. Allen, O. G. Raabe, „Reevaluation of Millikan’s oil drop data for the motion of small particles in air”, J. Aerosol Sci., 13 (1982) 537-547,
- [47] C. G. Granqvist, R. A. Burhman, J. Appl. Phys., 47, (1976), 2200,
- [48] L. E. Wagner, D. Ding, Trans. ASAE, 37, (1994), 815,
- [49] Y. Kim, H. Sievering, J. Boatman, D. Wellman, A. Pszenny, J. Geophys. Res., 100, (1995), 23027,
- [50] K. G. Yue, L. W. Thomason, L. R. Poole, P-H. Wang, D. Baumgardener, J. E. Dye, Geophys. Rev. Lett., 22, (1995), 2933,
- [51] J. A. Koziol, J. Theor. Biol., 180, (1996), 81,
- [52] S. K. Friedlander, C. S. Wang, J. Colloid Interface Sci., 22, (1966), 126,
- [53] K. W. Lee, Y. J. Lee, D. S. Han, J. Colloid Interface Sci., 188, (1997), 486,
- [54] E. Otto, F. Stratmann, H. Fissan, S. Vemury, S. E. Pratsinis, Part. Part. Syst. Charact., 11, (1994), 359,
- [55] J. Söderlund, L. B. Kiss, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist: „Lognormal Size Distribution of Particle Growth Process without Coagulation”, Phys. Rev. Lett., vol. 80 no. 11, (1998), 2386-2388,
- [56] L. B. Kiss, J. Söderlund, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist: „New Approach to the Origin of Lognormal Size Distribution of Nanoparticles”, Nanotechnology, 10, (1999), 25-28,
- [57] S. Twomey: „Athmospheric Aerosols”, Elsevier, New York 1977,
- [58] A. C. Alkidas: „Hydrocarbon Emission from a Single-Cylinder Divided Chamber Diesel Engine”, SAE-Paper 841380,

- [59] H. Fiedler, W. Mücke: „Nitro-PAK aus Verbrennungsmotoren - Analytik und Emissionsverhalten“, Z. Umweltchem. Ökotox., 2, 231-235, (1990),
- [60] A. C. Stern et al: „Fundamentals of air pollution“, Academic Press 1984, New York,
- [61] H. Marquardt, S.G. Schäfer: „Lehrbuch der Toxikologie“, B.I. Wissenschaftsverlag, Mannheim 1994,
- [62] W. Forth, D. Henschler, W. Rummel: „Allgemeine und Spezielle Pharmakologie und Toxikologie“, B.I. Wissenschaftsverlag, 5. Auflage, Mannheim 1987,
- [63] H. Klingenberg, D. Schürmann, K. H. Lies: „Rußpartikel im Dieselmotorabgas - Entstehung und Messung“, Bericht über ökologische Forschungen des BMFT, München, 1992,
- [64] H. Graßl, „Klimaveränderungen durch Spurengase“, Energiewirtschaftliche Tagesfragen, 37, (1987), 127-133,
- [65] P. Crutzen, J. Birks, „The atmosphere after the nuclear war“, Ambio 11, (1982), 116-125,
- [66] P. Fabian, „Atmosphäre und Umwelt“, Springer Verlag, 3. Auflage, Berlin, 1989,
- [67] P. A. Leighton, „The photochemistry of air pollution“, Academic Press, New York, 1961,
- [68] EA Behörden und Vorschriften, „Emissionsgrenzwerte“, Volkswagen AG, Wolfsburg, 1994
- [69] K. Witzhausen, „Entwurf Dissertation“, Magdeburg 1995,
- [70] W. Koch, H. Lödding, W. Mölter, F. Munzinger: „Verdünnungssystem für die Messung hochkonzentrierter Aerosole mit optischen Partikelzählern“, Staub, 48, (1988), 341-344,
- [71] Produktinformation „Electrostatic Classifier“, TSI GmbH,
- [72] Produktinformation „Ultrafine Condensation Particle Counter“, TSI GmbH,

-
- [73] A. Hartung, A. Behte, A. Postulka, „Ionechromatographische Bestimmung von Schwefeldioxid und Sulfat im Automobilabgas“, Forschungsbericht FMT8902V/5, Volkswagen AG, Wolfsburg,
- [74] „Alles Diesel. Von Volkswagen“, Volkswagen AG, Wolfsburg, 1995,
- [75] E. Fitzer, W. Fritz: „Technische Chemie“, Springer Verlag, 3. Auflage 1989,
- [76] H. J. Klingen: „In-situ Charakterisierung von Partikeln eines Dieselmotors durch Streulichtmessungen in der Nähe des Auslaßventils“, Dissertation, Universität Duisburg, 1994,
- [77] H. Oertel, E. Laurien: „Numerische Strömungsmechanik“, Springer Verlag, 1. Auflage 1995,
- [78] J. H. Ferziger, M. Perić: „Computational Methods for Fluid Dynamics“, Springer Verlag, 2. Auflage 1999,
- [79] J. H. Spurk: „Stroemungslehre“, Springer Verlag, 4. Auflage 1996,
- [80] STAR-Manual for Version 3.1 - Methodology, Computational Dynamics, 1999,
- [81] M. Jankubith: „Chemische Verfahrenstechnik“, VCH 1991.