

Messprogramm zur Untersuchung „offener Partikelminderungssysteme“ mit einem PKW Euro 3 auf dem Rollenprüfstand

1. Einfluss der Beladung sowie der Konditionierung ab Neuzustand

Filter bei $v = \text{const.}$ ($n \sim 2000$ 1/min) und $T < 200$ °C beladen
Messung der Nanopartikelemission in Abhängigkeit der Beladung
mittels SMPS und NanoMet vor/nach Filter und damit Bestimmung des
Anzahl-basierten Abscheidegrades resp. der Abscheidecharakteristik im
Partikelgrößenbereich 10-400 nm.
Druckverlust und Abgastemperatur werden mit aufgezeichnet.

2. Einfluss transienter Zustände (Blow-off)

Nach verschiedenen Beladungszeiten unterhalb/oberhalb der Regenerationsgrenze werden mehrere
Freibeschleunigungen durchgeführt; Messung der Partikelemission mittels CPC, NanoMet und ELPI.

3. Einfluss der NO₂ –Verfügbarkeit (NO₂-Schlupf und Regenerationsfähigkeit)

Lastschnitt bei $v = \text{const.}$ ($n \sim 2000$ 1/min) ; 5 Drehmomentstufen bis Volllast
Bei jeder Drehmomentstufe Bestimmung der Abscheidecharakteristik für
Nanopartikel und der NO₂ –Konzentration vor/nach Filter sowie des Filtergleichgewichtes
(Gegendruckverhalten). Die limitierten gasförmigen Emissionen, Druckverlust und Abgastemperatur
werden mitgemessen.

4. Einfluss von Raumgeschwindigkeit und Temperatur und Ermittlung der Emissionsfaktoren bei konstanter Fahrgeschwindigkeit

Bestimmung des Filterverhaltens bei konstanter Fahrgeschwindigkeit 40 / 60 / 80 / 100 und 120 km/h durch
Ermittlung der Abscheidcharakteristik, der limitierten Emissionen + NO₂ (heiss), des Gegendruckes und der
Abgastemperatur.

5. Fahrzyklen mit/ohne Filter

Fahrzyklen: **NEFZ** -2x kalt und 1x warm, **BAB**, **FTP75**, **CADC** und **NYCC**– je 2 Zyklen.
Zwischen den Zyklen wird der Zustand des Filters bei einem Referenz-Betriebspunkt überprüft.
Messgrößen, die aufgezeichnet werden:

- PM (Gravimetrie) pro Zyklus
- CO, HC, NO, NO₂, CO₂, PAS, DC, CPC
- Abgastemperatur und Druckverlust
- Brennstoffverbrauch wird aus Kohlenstoffanalyse pro Zyklusabschnitt bestimmt.

Probenahme

Für die Untersuchungen nach 3, 4 und 5 erfolgt die Probenahme für PM, CO, HC, NO_x und CO₂
normgerecht aus dem CVS-Tunnel. Die Probenahme für SMPS, DC und PAS erfolgt direkt aus dem Abgas
vor/nach Filter für die Programmpunkte 1, 3, 4; am Auspuffende für Pkt. 2 und PMP-gerecht aus CVS-
Tunnel für Pkt. 5.

Für ELPI Pkt. 2 erfolgt die Probenahme aus CVS-Tunnel.

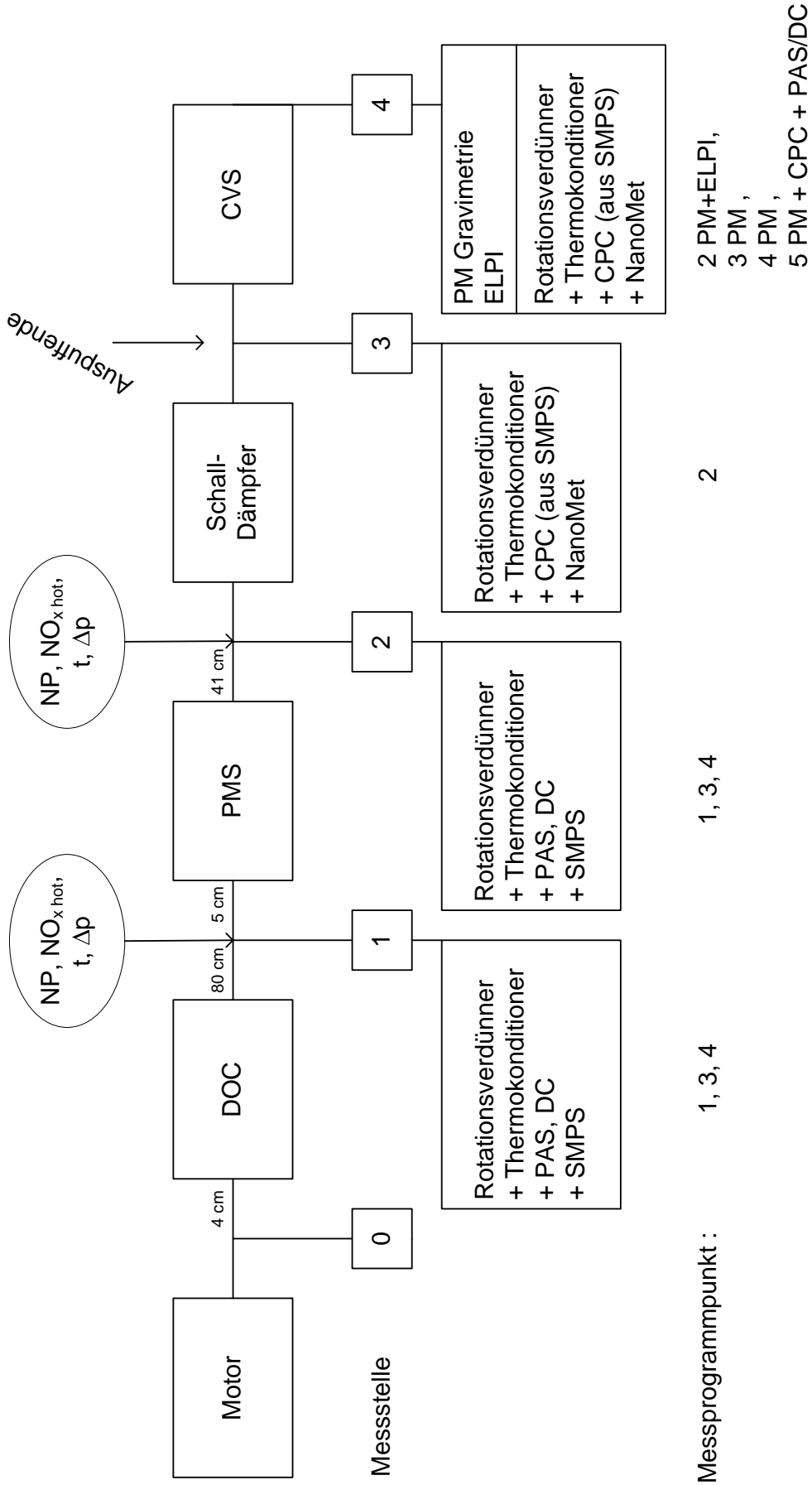
NO und NO₂ werden zusätzlich heiss direkt aus dem Abgas vor/nach Filter entnommen.

Fahrzeug: Passat Variant 1.9 TDI TL / 96 kW / km-Stand 23700 / Euro 3

Treibstoff: ULSD Schwefelgehalt < 10 ppm.

Für den Kontrollfilter (direkt vom Markt) werden die Messungen auf **2 NEFZ** und die stationäre Messung im
Lastschnitt mit 4 Drehmomentstufen beschränkt.

Partikelmessung in den einzelnen Programmstufen



Zusätzliche Grundsatzinformationen zum Themenkreis **„(Nano) Partikel – Filtration“**

Dipl. Ing. A. Mayer,
TTM Technik Thermische Maschinen, CH,

Dez. 2006

1. Filter und PMS

Filternde Abscheider (so der Terminus der VDI-Normen) trennen Rohgasseite und Reingasseite durch ein gasdurchlässiges Medium (Membran) das die Eigenschaft hat, die im Abgas im Schwebezustand (aerosol) enthaltenen Feststoffpartikel durch Impaktions-, Sperr-, oder Diffusionseffekte weitestgehend abzuscheiden und fest zu binden. Die abgeschiedenen Partikel verbleiben im Medium und in dem durch das Medium gebildeten Partikelkuchen, was dazu führt, dass infolge der Beladung die Abscheidewirkung bis in die unmittelbare Nähe von 100 % steigt, gleichzeitig erhöht sich der Druckverlust monoton progressiv. Der Unterschied von sog. Oberflächenfiltern und Tiefenfiltern besteht dabei darin, dass Oberflächenfilter Filterkuchen bilden während Tiefenfilter die Partikel innerhalb der Struktur des Filtermediums einlagern. Die meisten Filtermedien für den nanoskaligen Bereich sind Mischformen. Alle abgeschiedenen Partikel bleiben somit auf der Rohgasseite (im Medium und/oder auf seiner Oberfläche) gespeichert und können durch keinerlei Einflüsse des praktischen Einsatzes (Durchsatz, Temperatur, Schwingungen) auf die Reingasseite gelangen, ein sogenannter Durchbruch ist ausgeschlossen.

Nichtfilternde Abscheider wie strömungsdynamische Abscheider (Zyklone), elektrostatische Abscheider oder die hier diskutierten PMS kennen diese Gas-durchlässige jedoch Partikel-undurchlässige Membran, die den gesamten Stömungskanal unterteilt, nicht. Sie scheiden durch entsprechende Strömungsführung die Partikel an den Oberflächen des Strömungskanals selbst ab. Bei zunehmender Beladung erfolgt daher keine Verbesserung der Abscheiderate vielmehr nimmt die Abscheiderate sogar ab und verschwindet schliesslich, sobald die Grenze der Speicherfähigkeit erreicht ist. Die austretende Masse ist dann gleich der eintretenden, die Partikel können sich aber durch Agglomerationseffekte innerhalb der Struktur verändern (siehe Kittelson 1998 "Agglomeratorstrukturen"). Die Speicherung findet also quasi auf der "sauberen" Seite statt. Wird die Grenze der Speicherfähigkeit bei tiefen Raumgeschwindigkeiten erreicht und wechselt der Betrieb dann zu höheren Raumgeschwindigkeiten, so übertreffen die Stömungskräfte die Oberflächenbindekräfte der Ablagerungen und es treten Abblaseeffekte auf (store and release), es verlässt also temporär mehr Partikelmasse die Struktur als ihr zugeführt wird. Eine Verstopfung solcher Systeme ist zwar nicht prinzipiell ausgeschlossen, tritt bei entsprechender Auslegung aber in der Regel nicht auf. Das Verhalten solcher Systeme hängt in hohem Mass davon ab, wieviel und welches Material eingelagert wurde (also von ihrer Vorgeschichte) und wie sie betrieben werden. Je nach Beladung kann der Abscheidegrad vom Bestwert bis zu Null absinken und es ist nach einer gewissen Betriebszeit kaum mehr möglich, identische Betriebszustände zu wiederholen - die Messungen sind in der Regel also durch grosse Streuung und schlechte Reproduzierbarkeit gekennzeichnet. Sind die Ablagerungen vollständig thermisch regenerierbar (C zu CO₂), so kann ein solches PMS immer wieder in den Ausgangszustand gebracht werden, sind sie nicht regenerierbar (Asche) oder nur teilregenerierbar, so erreicht das System bei der Grenzbeladung seine Funktionsgrenze. Bezüglich der möglichen Bildung von Sekundäremissionen unterscheiden sich filternde

Abscheider und PMS grundsätzlich nicht, beide müssen diessbezüglich sorgfältig überprüft werden. Die Qualität der Abscheidung von Partikeln unter 300 nm, die durch Diffusion dominiert wird, hängt ausschliesslich von der Verweilzeit in Diffusionsdistanz zur Oberfläche ab, bedingt also sehr kleine Strömungsgeschwindigkeiten im cm/s -Bereich und feinstporige Strukturen. Bei groben Strukturen und hohen Geschwindigkeiten, wie sie für PMS typisch sind, werden die Trägheitseffekte und damit die Abscheidung gröberer Partikel bevorzugt.

2. Sekundäremissionen / NO₂

Die Partikel-Minderungs-Effizienz der untersuchten PMS hängt davon ab, welcher Anteil der abgeschiedenen Partikelmasse bei Betriebsbedingungen zu gesundheitsunschädlichen gasförmigen Stoffen konvertiert werden kann. Bei EC und OC ist eine solche Konversion mittels Sauerstoff nicht möglich, da die Betriebstemperaturen in aller Regel zu tief sind.

Es bleibt also nur die zwar sehr langsame, aber immerhin bei Temperaturen um 220 °C schon einsetzende NO₂-Reaktion nach dem Beispiel des Johnson Matthey CRT-Verfahrens. Dies setzt neben Schwefelfreiheit des Treibstoffs voraus, dass der Motor ausreichend NO_x liefert (im Massenverhältnis stöchiometrisch 7x mal mehr als Russ - praktisch liegt der Wert bei 30) und dass das System einen hochaktiven DOC enthält, der das vom Motor emittierte NO weitgehend zu NO₂ konvertiert. Dieser Prozess ist aber kaum auf die Verfügbarkeit der Komponenten abstimmbare, muss also immer mit einem grossen Überschuss an NO₂ betrieben werden, von dem ein grosser Teil als Schlupf in die Umwelt gelangt und als verfahrensbedingte toxische Sekundäremission bewertet werden muss. Dass dieser DOC bei der Nachrüstung eines PMS häufig schon im Fahrzeug vorgefunden wird, ändert nichts daran, dass er eine Voraussetzung für die Funktion des Systems darstellt, seine toxischen Reaktionsprodukte somit entsprechend einzustufen sind.

3. Partikelmasse PM und Partikelanzahl PZ

Es scheint erforderlich, darauf hinzuweisen, dass PM und PZ nicht korrelieren müssen und vielfach nicht korrelieren können und dass daher auch die aus PM und PZ gebildeten Abscheidegrade nicht übereinstimmen müssen. Dazu sollten die üblichen Ursachen für diese Nicht-Uebereinstimmungen aufgelistet werden:

- das Spektrum der Partikelgrössen ist sehr breit: vor dem PMS von 20-1000 nm, nach dem PMS von 20 nm bis in den mm-Bereich. Aus Gesundheitsaspekten interessieren eigentlich nur Partikel < 400 nm, daher sind die PZ- (oder P-Oberflächen-) Messgeräte auf diesen Bereich abgestimmt. PM dagegen erfasst alle Partikelgrössen, wird jedoch praktisch ausschliesslich durch die grösseren Partikel bestimmt. Ändert sich das Spektrum vor/nach dem PMS zB dadurch, dass in dem mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten betriebenen System die Impaktion gegenüber der Diffusion überwiegt, so wird durch die PZ-Messung ein schlechterer Abscheidegrad attestiert als durch PM. Entlässt die Struktur dagegen Agglomerate, so wird das bei der PZ-Messung nicht auffallen, in der PM kann es auffallen, wenn sie gerade im richtigen Moment durchgeführt wird. Wirkt die Struktur ausgeprägt als Agglomerator (siehe Kittelson bei Drahtgetricken), so ermittelt PZ einen weit höheren Abscheidegrad als PM. Die Reaktion des Motors auf erhöhten Gegendruck wird sich vor allem in der vermehrten Bildung von Feinpartikeln zeigen (siehe ETH-MTZ-Untersuchung) -, nicht aber oder erst sehr viel später durch PM-Erhöhung.
- PM und PZ sind unterschiedlich zusammengesetzt: PZ enthält nur Feststoffpartikel < 400 nm während PM alle Partikelgrössen enthält und damit von den grösseren Fraktionen dominiert sowie zusätzlich alle Flüssigkeiten enthält, die aus dem Abgas bei < 52 °C kondensieren können. Wenn Kondensation zB durch Bildung von SO₃ angeregt wird, so

erhöht sich PM (obschon der Motor ja nicht mehr Feststoffpartikel emittiert), werden flüchtige Substanzen wie HC-Komponenten dagegen katalytisch konvertiert, so vermindert sich PM - ein Effekt, der durch Steigerung der katalytischen Aktivität bei steigenden Temperaturen erwartet werden muss. Wenn das System also einen Katalysator enthält, der bei Laststeigerung mehr HC konvertiert, so wird durch die PM-Messung ein scheinbar besserer Partikelabscheidegrad vorgetäuscht. PM ist also häufig oder sogar immer durch Artefakte verfälscht, die in der Definition dieser Messtechnik vorgegeben sind und bei unterschiedlichen Systemen (Katalyse) unterschiedlich ausgeprägt auftreten.

- PM und PZ werden an unterschiedlichen Stellen gemessen; PZ direkt nach dem Motor, vor und nach dem PMS während die PM immer am Ende des CVS-Tunnels gemessen wird, es treten also Veränderungen im Abgas auf, bevor PM erfasst wird.
- die Nachweisgrenze der PM-Messtechnik wird sehr viel früher erreicht als die Nachweisgrenze von PZ - es können Veränderungen von 1-2 Grössenordnungen bei PZ auftreten, die PM garnicht erkennt
- PZ misst zuverlässiger als PM (siehe PMP) daher besteht bei unterschiedlichen Ergebnissen eine weit grössere Wahrscheinlichkeit, dass die PM-Messwerte durch Streuung verfälscht sind als bei PZ.
- PZ erfasst gezielt den Grössenbereich, der für die Lungenpenetration der krebserzeugenden Partikel verantwortlich ist, während die Messung PM immer überschattet ist durch die gleichzeitige Anwesenheit von wenigen, aber überschweren Agglomeraten. Die Schlussfolgerungen sollten daher grundsätzlich an PZ abgestützt werden, nicht an PM
- PZ wurde bei diesen Messungen meist synchron durch mehrere Verfahren erfasst (CPC, PAS, DC - manchmal sogar zusätzlich ELPI), sodass immer gute Quervergleiche möglich sind, um die Feinpartikelbefunde abzustützen. PM dagegen wird von einem Filter erfasst, der die Phänomene über längere Zeit mittelt. Ein Fehler ist nur durch aufwändige Wiederholungen eingrenzbar.

Kennlinienanpassung

Fahrzeugidentifikation

Marke: VW
 Typ: Passat Variant 1.9 TDI
 VIN: WVVZZZ3BZ5E099050
 Leergewicht: 1530 kg

1. Inverkehrsetzung: 01.01.2005
 Getriebe: m6
 Reifen: 195/65 R 15
 Reifendruck: 300 kPa

Messbedingungen

Rollenprüfstand: Schenck 500 / GS60
 Typ: Doppelrolle, Ø 502 mm
 Schwungmasse: 1700 kg

Einstellfaktoren Rollenprüfstand

Vor Anpassung	Nach Anpassung
A: 131	A: 31
B: 0.000	B: -0.875
C: 0.0337	C: 0.0363
$F_{a_{80 \text{ km/h}}}$: 346.7 N	$F_{a_{80 \text{ km/h}}}$: 193.3 N

Coast down - Widerstand des Rollenprüfstandes (road)

Kontrolle				
v	F	Ausroll-zeiten	Ausroll-zeiten	Fehler
[km/h]	Ende Anpassung [N]	Soll [s]	Ende Anpassung [s]	Ende Anpassung [%]
20	30	32.50	32.06	1.35
40	54	25.43	24.93	1.97
60	108	18.66	18.67	-0.05
80	194	13.59	13.68	-0.66
100	313	10.07	10.01	0.60
120	448	7.65	7.56	1.18

Unterschied der Prüfstandseinstellung "road" (coast down) - "legal" (a, b, c aus der Tabelle)

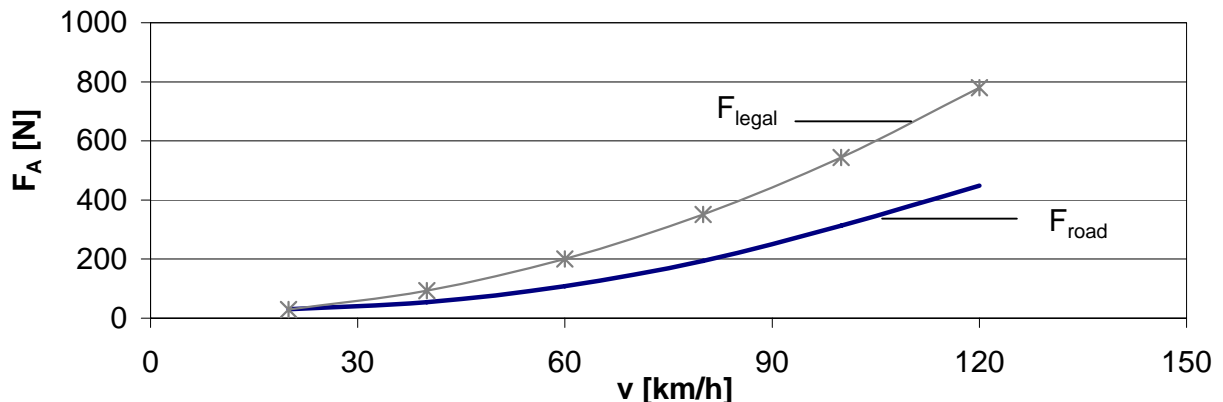
v [km/h]	F_{road} [N]	F_{legal} [N]	P_{road} [kW]	P_{legal} [kW]
20	30.0	29.3	0.167	0.163
40	54.0	93.7	0.600	1.041
60	108.0	200.9	1.800	3.348
80	194.0	350.9	4.311	7.799
100	313.0	543.9	8.694	15.108
120	448.0	779.7	14.933	25.991

road a = 31 b = -0.875 c = 0.0363 legal a = 7.9 b = 0.000 c = 0.0536

$$F(v) = a + (b \cdot v) + (c \cdot v^2)$$

$$P_A [\text{kW}] = \frac{F \cdot v}{3600}$$

Widerstandskraft



Feinpartikel-Messverfahren und -Geräte

1. Überblick

Verschiedene gesetzlich noch nicht festgelegte Mess- und Charakterisierungsverfahren der Nanopartikel werden verwendet. Fig. 1 zeigt mögliche Anordnung der Probenahme und prinzipielle Zeit- und Grössenauf- lösung dieser Verfahren.

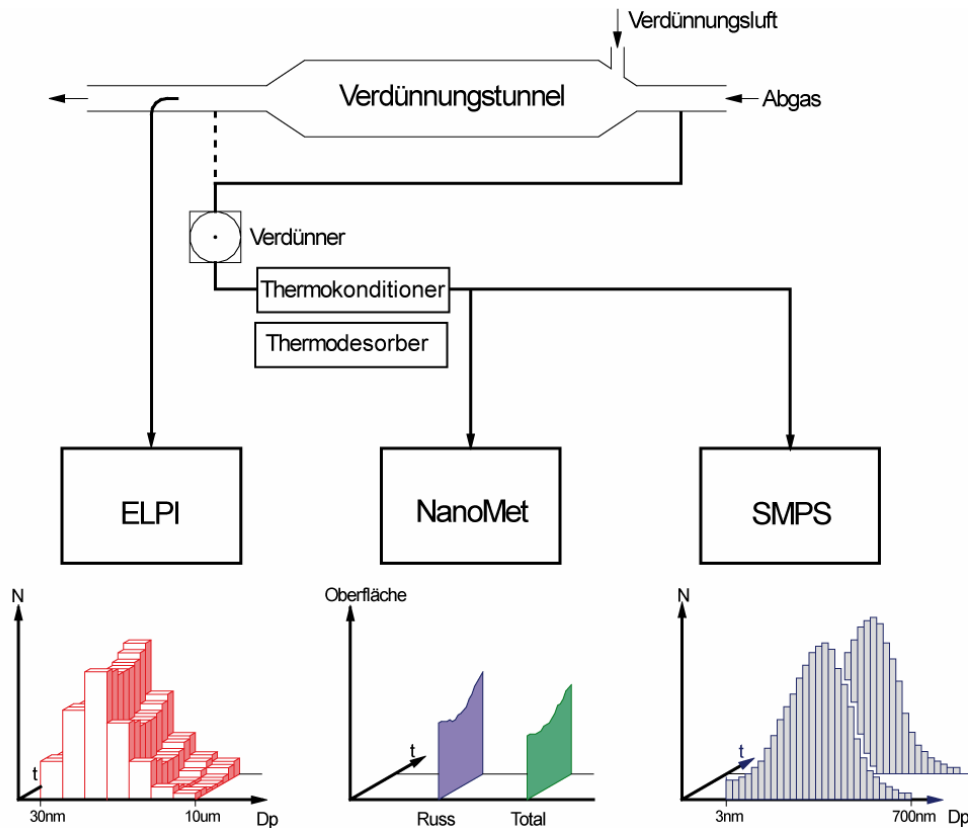


Fig. 1 Nanopartikel- Messverfahren, Partikel-Charakterisierung und Zeitauflösung

Die Feinpartikel-Messverfahren sind durch folgende Haupt-Eigenschaften gekennzeichnet:

- **ELPI, Electric Low Pressure Impactor.** Partikel-Grössenklassierung nach aerodynamischen Durchmesser. Niedrige Auflösung für Grösse, hohe Auflösung für Zeit bis 1 sek.
- **SMPS, Scanning Mobility Particle Sizer.** Partikel-Grössenklassierung nach Mobilitätsdurchmesser. Hohe Auflösung für Grösse, niedrige Auflösung für Zeit, typische Scanzeit 1-3 min.
- **Thermodesorber (oder Thermokonditioner),** ein Element zur Unterscheidung der festen und der flüchtigen Partikeln. Die Verdampfungstemperatur der Kondensatpartikel kann mit einer regelbaren Heizung bis zu 330 °C gewählt werden.
- **DC, Diffusion Charging Sensor (NanoMet).** Integrales Signal für aktive Oberfläche mit Zeitauflösung bis 0,5 sek.
- **PAS, Photoelektrischer Aerosol Sensor (NanoMet).** Integrales Signal für Russ-Oberfläche mit Zeitauf- lösung bis 0,5 sek.
- **MD19, einstellbare Miniverdünnungseinheit (NanoMet).** Probenahme und direkte starke Verdünnung des Rohgases.

Tabelle 1 zeigt die ausgesuchten Eigenschaften der in den Tests gebrauchten Messausrüstung. Genauere Beschreibungen befinden sich im Kap. 2.

Gerät System	Typ, Serie-Nr.	Messgrösse	Grössenbereich Klassierung	Grössen-Auflösung	Zeit-Auflösung
ELPI (DEKATI)	Model 97 2E S/N 24150	Anzahl-Konzentration	30 nm ... 10 µm aerodyn. Durchm.	12 Stufen	>= 1 sek.
SMPS ETH	DMA 3071 + CPC 3025A S/N 253 S/N 1092	Anzahl-Konzentration	16 nm ... 660 nm Mobilitäts-Durchmesser	105 Kanäle	1 – 3 min
SMPS FH Biel (TSI)	DMA 3081 + CPC 3010 S/N 8008 S/N 2230				
Nanomet DC (Matter Eng.)	LQ 1-DC S/N 100282	aktive Oberfläche	1 nm ... 1 µm	integraler Wert	>= 0.5 sek.
NanoMet PAS (EcoChem)	PAS 2000 S/N 143	Russ-Oberfläche	1 nm ... 1 µm	integraler Wert	>= 0.5 sek.
Thermo-desorber	Eigenkonstruktion	Unterscheidung fest / flüchtig	Geregelte Heiztemperatur 330°C Aktivkohlentheil mit Wasserkühlung		
Rotations-verdünner (Matter Eng.)	MD19-2E	Aerosol-Verdünner	Einstellbare Verdünnung von 1:20 bis 1:2000 Unverdünnter Bereich beheizbar 80 bis 150°C		

Tabelle 1: Typen und Haupteigenschaften der eingesetzten Messgeräte und -Systeme

2. Detailbeschreibung der Messgeräte und-Systeme

ELPI

Das ELPI (**E**lectrical **L**ow **P**ressure **I**mpactor), dargestellt im Blockdiagramm Fig. 2, ist ein 12-stufiger Kaskaden-Impactor, der die Partikel-Anzahlkonzentration in Abhängigkeit des aerodynamischen Durchmesser misst.

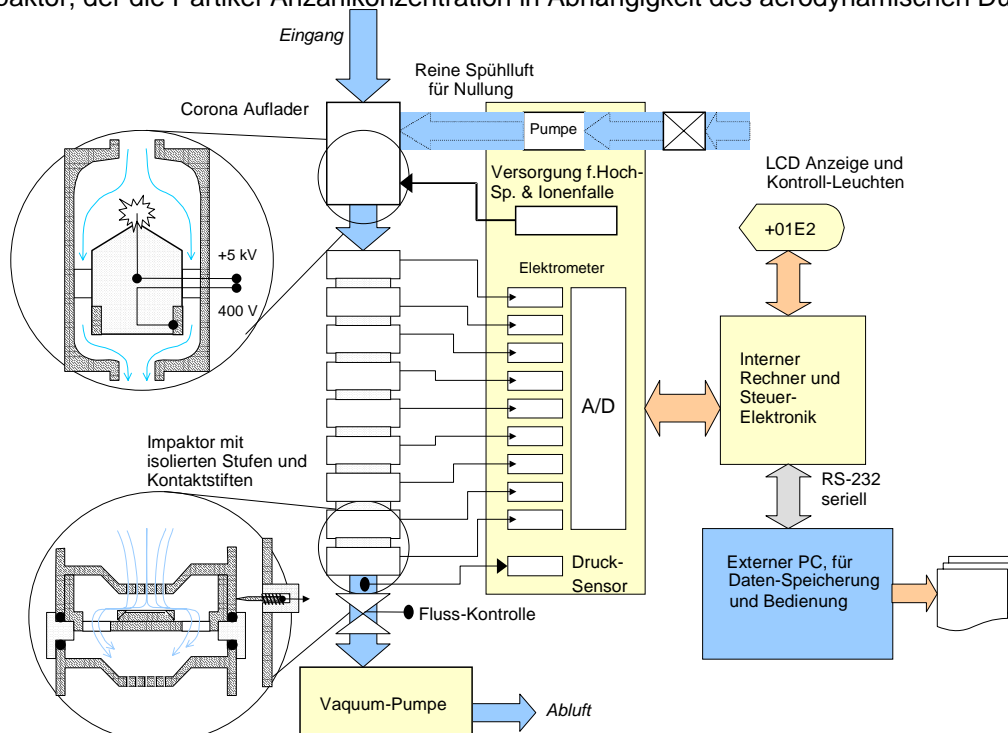


Fig. 2: ELPI Block-Diagramm

Der Impaktor ist ein grössenselektives Element, in welchem das Aerosol durch eine Düse geführt wird, hinter welcher eine Platte dem Gasstrom Aerosol eine abrupte Richtungsänderung aufzwingt. Wegen ihrer Trägheit können die Partikel die Richtungsänderung im Trägergas nicht stromlinienförmig mitvollziehen sondern werden in Richtung Platte abgedrängt. Die Richtungsänderung der Partikel ist bestimmt durch ihre Wechselwirkung mit dem Gas. In Abhängigkeit des Grösse zu Masse Verhältnisses resp. ihrer Grösse und Dichte wird ein Teil der Partikel an der Platte abgeschieden, d.h. geht im Aerosol verloren. Der Durchmesser, welcher durch diesen Trennprozess definiert wird, wird mit aerodynamischem Durchmesser bezeichnet. Die Grösse-Grenze zwischen abgeschiedenen und an der Platte vorbeiströmenden Partikeln - der Cutoff-Durchmesser - hängt von der Geschwindigkeit in und dem Druckabfall über der Düse, der Impaktor-Geometrie und der Dichte ab. Durch Aenderung dieser Parameter, üblicherweise durch Druckänderung hinter der Düse, wird der Cutoff-Durchmesser auf den gewünschten Wert eingestellt.

Das ELPI setzt sich aus 12 hintereinander geschalteten Impaktorstufen mit abnehmendem Cutoff-Durchmesser zusammen. Die Partikel, die in einer Stufe abgeschieden werden gehören zur Grössenklasse, die durch den eigenen Cutoff-Durchmesser und jenem der darüberliegenden Stufe begrenzt ist.

Nach dieser Klassierung wird die Menge der in jeder Stufe abgeschiedenen Partikel quantifiziert. Im klassischen Impaktor geschieht dies durch gravimetrische Bestimmung der Partikelmasse in jeder Stufe. Diese Methode hat zwei wesentliche Nachteile. Sie ist unempfindlich, da hohe Partikelkonzentrationen oder lange Sammelzeiten für eine hinreichende Genauigkeit notwendig sind und sie erlaubt keine kontinuierliche Messung. Die folgenden Massnahmen erweitern das ELPI zu einem sowohl kontinuierlich wie über grössenklassierte gravimetrische Filteranalysen arbeitenden System: Die Partikel werden nach dem Eintritt vor den Impaktorstufen über eine Diffusionsaufladung elektrisch unipolar aufgeladen. Jede isoliert montierte Impaktorstufe ist mit dem Eingang eines Elektrometer-Verstärkers verbunden. Die einzelnen Impaktorstufen nehmen die Ladung der abgeschiedenen Partikel auf, welche im dazugehörigen Elektrometerverstärker mit einer Zeitauflösung im Sekundenbereich verstärkt und weiterverarbeitet wird. Aus der bekannten mittleren Ladung pro Partikel in Abhängigkeit der Partikelgrösse lassen sich die 12 elektrischen Signale in eine Anzahl-Konzentration-Grössenverteilung in Abhängigkeit des aerodynamischen Durchmessers von 30 nm bis 10 μm umrechnen (Fig. 3).

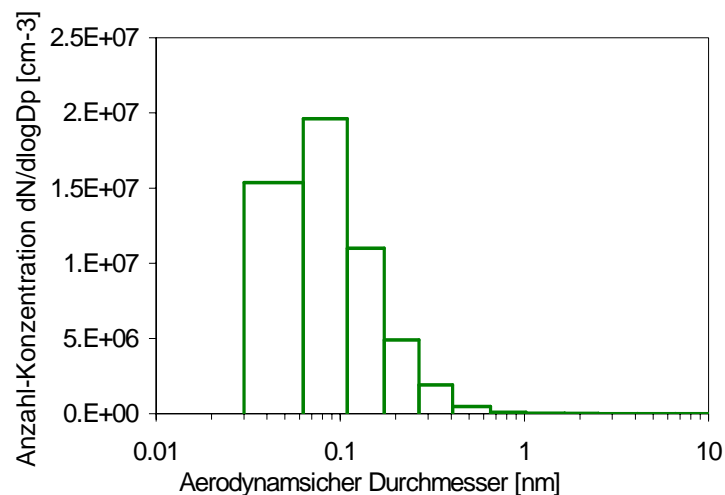


Fig. 3: Typische ELPI-Grössenverteilung. Die Verteilung wurde im Abgas eines Diesel PKW mit Common Rail-Motor bei 70 km/h auf dem Rollenprüfstand gemessen

SMPS

SMPS (**S**canning **M**obility **P**article **S**izer) dargestellt im Blockdiagramm Fig. 4, ist ein Mess-System zur Bestimmung von Partikel-Grössenverteilungen in Abhängigkeit des Mobilitäts-Durchmessers [19]. Es setzt sich zusammen aus einem bipolaren Auflader, einem differentiellen Mobilitäts Analysator (DMA), einem Kondensationskern Partikelzähler (CPC) und einer PC-Software für die Steuerung des Systems.

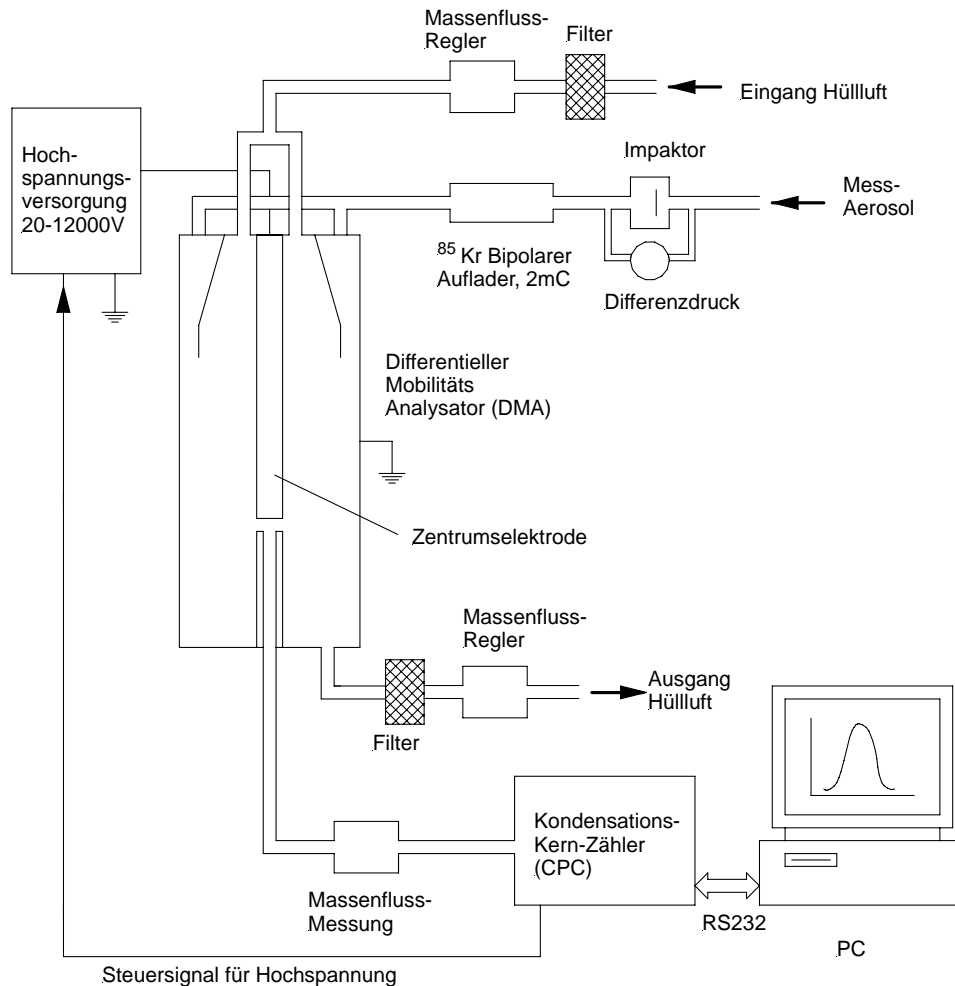


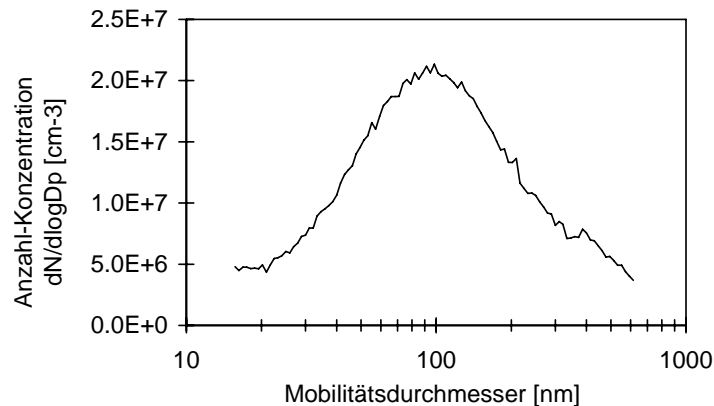
Fig. 4: Blockdiagramm von SMPS

Das Aerosol durchströmt zuerst den Neutralisator, in welchem die Gasionen von der weichen Bestrahlung einer ^{85}Kr -Quelle bipolar aufgeladen werden. Die positiven und negativen Gasionen diffundieren auf die Oberfläche der Partikel bis sich ein Ladungs-Gleichgewicht einstellt. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein 100 nm-Partikel dabei eine positive Ladung aufnimmt, ist etwa 1 %, für eine negative Ladung ist sie etwa 2 %. Der Rest der Partikel wird nicht geladen - daher die Bezeichnung Neutralisator.

Die geladenen Partikel werden anschliessend im differentiellen Mobilitäts-Analysator (DMA) nach ihrer Mobilität klassiert. Der DMA ist ein langer Kondensator, der laminar von einer partikelfreien Hüllluft durchströmt wird. Seine Geometrie ist aus praktischen Gründen zylinderförmig. Das polydispense Aerosol gelangt durch eine enge Eintrittsöffnung in den oberen Teil des DMA. Die vertikal zur Strömungsrichtung angelegte Hochspannung verschiebt die im Trägergas nach unten strömenden geladenen Partikel in Richtung Zentrum. Die Geschwindigkeit dieser Bewegung nach innen ist bestimmt durch das Gleichgewicht der elektrischen Feldkraft und der Reibung im Trägergas. Kleine Partikel bewegen sich schneller und grosse langsamer, d.h. auf ihrer Bahn nach unten nähern sich die kleinen Partikel dem Zentrum schneller als die grossen. Am unteren Ende der Zentrumselektrode befindet sich ein enger Austrittsschlitz, durch welchen nur Teilchen einer bestimmten Grösse austreten. Diese Grösse kann durch die Einstellung der Hochspannung variiert werden. Partikel die kleiner als die dem Austritt entsprechende Grösse sind, bleiben an der Zentrumselektrode hängen, die grösseren werden mit der Hüllluft abgepumpt.

Ein CPC misst die aus dem DMA austretenden monodispersen Partikel über eine optische Streulicht-Messung als Anzahl-Konzentration. Die submikronen Partikel, die für eine direkte optische Zählung zu klein wären, werden dabei auf folgende Weise vergrössert. Das Trägergas wird mit Butanoldampf gesättigt und anschliessend gekühlt. Die Partikel wirken für den Lösungsmitteldampf als Kondensationskerne und um jedes Partikel bildet sich ein mehrerer μm grosser Tropfen. Diese Partikelgrösse lässt sich über die optische Streulicht-Detektion zuverlässig und relativ einfach im Zählmodus messen.

SMPS beinhaltet eine PC-Steuersoftware, die in wählbaren Scan-Zeiten die Hochspannung des DMA variiert und die im CPC gemessene Anzahlkonzentration dem entsprechenden Mobilitätsdurchmesser zuordnet. Unter Berücksichtigung aller Parameter wie DMA-Geometrie, Gasflüsse, Ladungsverteilung nach dem Neutralisator und Scan-Zeiten wird über die Software eine Grössenverteilung berechnet, die als Anzahl-, geometrische Oberflächen- oder Volumen-Konzentration darstellbar ist. [Fig. 5](#) zeigt eine solche Verteilung als Anzahl-Konzentration.



[Fig. 5](#): Typisches SMPS-Grössenspektrum für Russpartikel aus einem Dieselmotor bei niedriger Drehzahl und hoher Last

NanoMet

NanoMet ist ein modulares Messsystem für die online Charakterisierung von Aerosolen, bestehend aus einem Miniverdünner, einem Verdampfungsrohr, zwei Sensoren und verschiedenem Zubehör für den Einsatz im Feld, in Prüfeinrichtungen wie auch im Labor, [2, 3].

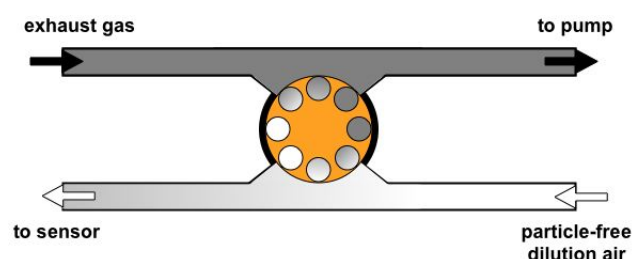
Im vorliegenden Messprogramm kamen folgende NanoMet-Komponenten zum Einsatz:

- Ein Miniverdünner, der direkt an das Auspuffsystem angeschlossen, die Partikelkonzentration auf ein Niveau innerhalb der Sensor-Nennbereiche verdünnt.
- Ein Thermokonditioner (ein Verdampfungsrohr) um die nach dem Verdünner verbleibenden Tröpfchen aus flüchtigem Material zu verdampfen.
- Zwei online messende Sensoren, der Diffusions-Aufladungs-Sensor (DC) für die aktive Partikel-Oberfläche und der photoelektrische Aerosol-Sensor (PAS) für die Russ-Oberfläche

MD19-Miniverdünner

Der Miniverdünner [8], ist eine Komponente des beschriebenen NanoMet Feinpartikel-Messsystems. Als Typ MD19 ist er ein eigenständiges kompaktes Gerät für die Probenahme aus dem Rohgas und dessen Verdünnung. Im Rahmen des maximal verfügbaren Messgasflusses von 5 l/min können ihm auch andere Messgeräte für Feinpartikel oder Gase nachgeschaltet werden.

Die herausragenden Vorteile dieses Verdünners sind seine kompakte Konstruktion und einfache Bedienung, die kontinuierliche Einstellung des Verdünnungsverhältnisses über 2 Dekaden und der schnelle Anschluss des Probenahmekopfes an geschlossene Systeme mit unverdünntem Abgas. Der Aufbau ist in [Fig. 6](#) dargestellt.



[Fig. 6](#): Schema des MD19 Rotationsdisk-Miniverdünners

Die Verdünnung findet in einem beheizten Stahlblock mit zwei getrennten Gaskanälen statt. Durch den einen Kanal wird das unverdünnte Rohgas, durch den andern die Verdünnungsluft geführt. Diesem wird das Rohgas auf folgende Weise beigemischt: Mittels einer drehenden Scheibe wird das Rohgas in Kavitäten in der auf dem Verdünnungsblock aufliegenden Scheibenseite in den Verdünnungsluft-Kanal transportiert. Das Verdünnungsverhältnis ist von der Scheibendrehzahl, dem Gasfluss im Verdünnungsluft-Kanal, dem Volumen und der Anzahl Kavitäten auf der Scheibe abhängig.

Er ist kontinuierlich im Bereich 1:30 bis 1:3000 durch Variation der Drehzahl und Wahl einer Scheibe mit 2 oder 10 Kavitäten einstellbar. Die Einstellung erfolgt wahlweise an einem 10-Gang-Potentiometer mit Einstellskala oder über ein analoges Steuersignal. Da der Fluss der Verdünnungsluft resp. des Messgases durch die angeschlossenen Sensoren bestimmt ist, wird dieser Fluss gemessen und dessen Einfluss auf die Verdünnung elektronisch kompensiert. Wichtig für die einwandfreie Funktion dieses Verdünnungsprinzips sind die absolute Dichtheit zwischen Scheibe und Verdünnungsblock sowie gute Gleiteigenschaften der beiden zueinander rotierenden Flächen. Dies wird mit geläpften Oberflächen realisiert, die über eine wenige μm dicke Spezialbeschichtung gute Gleiteigenschaften erhalten. Der Verdünnungsblock und die Verdünnungsluft sind auf geregelte und einstellbare Temperaturen von 80, 120 oder 150 °C beheizt. Mit dieser Beheizung und den hohen einstellbaren Verdünnungsfaktoren wird die spontane Nukleation von Gasen zu flüchtigen Nanopartikeln vermieden, die oft bei niedrigen Verdünnungen in standardisierten Verdünnungstunnels mit nicht beheizter Verdünnungsluft beobachtet werden.

Verdampfungsrohr (Thermokonditioner)

Der Filtrationswirkungsgrad eines DPF ist definitionsgemäss auf feste Partikel bezogen. Zusätzlich zu den festen Russ- und Aschepartikeln beinhaltet jedoch das Motorenabgas mehrere Substanzen, welche den DPF dampfförmig passieren: Kohlenwasserstoffe (HC), Sulfate und Wasser. Wenn das Abgas abkühlt bis zur Umgebungstemperatur können diese Stoffe zu Nanotröpfchen nukleieren und kondensieren. Um aussagekräftige Messungen über DPF- Wirkungsgrad auszuführen müssen die zwei Fraktionen (fest und flüchtig) getrennt werden, da die meisten Messinstrumente zwischen Tröpfchen und Feststoffen nicht unterscheiden können.

Die direkteste Methode, um die flüchtigen Tröpfchen aus der Abgasmessprobe zu entfernen, ist diese in einem beheizten Rohr zu verdampfen, [3]. Wenn das Gas jedoch die flüchtigen Stoffe in sehr hoher Konzentration beinhaltet, werden diese nach dem beheizten Rohr wieder zu Tröpfchen kondensieren und es ergibt sich kein Vorteil aus der thermischen Behandlung. Wenn das Gas jedoch verdünnt ist, bevor es in das Verdampfungsrohr eintritt, die Konzentration des flüchtigen Stoffs wird tief genug sein, um diese in der Dampfphase auch nach der beheizten Strecke zu halten. Diese Methode nennt sich „post-dilution thermo conditioning“ (PDTC).

PDTC entfernt die flüchtigen Substanzen nicht aus dem Abgas, erhält sie jedoch in Dampfphase, statt in Partikelform.

Fig. 7 zeigt das Schema von PDTC bestehend aus Rotationsdisk-Miniverdünner MD19 und Verdampfungsrohr (Thermokonditioner).

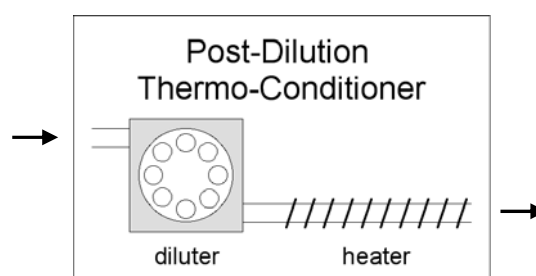


Fig. 7: Post-dilution thermoconditioning (PDTC) – Minidiluter + Verdampfungsrohr

PAS- und DC-Sensor

Die beiden Partikelsensoren laden die Partikel elektrisch auf, bevor sie in einem hoch isolierten Partikelfilter aufgefangen werden. Das Funktionsprinzip ist in [Fig. 8](#) dargestellt.

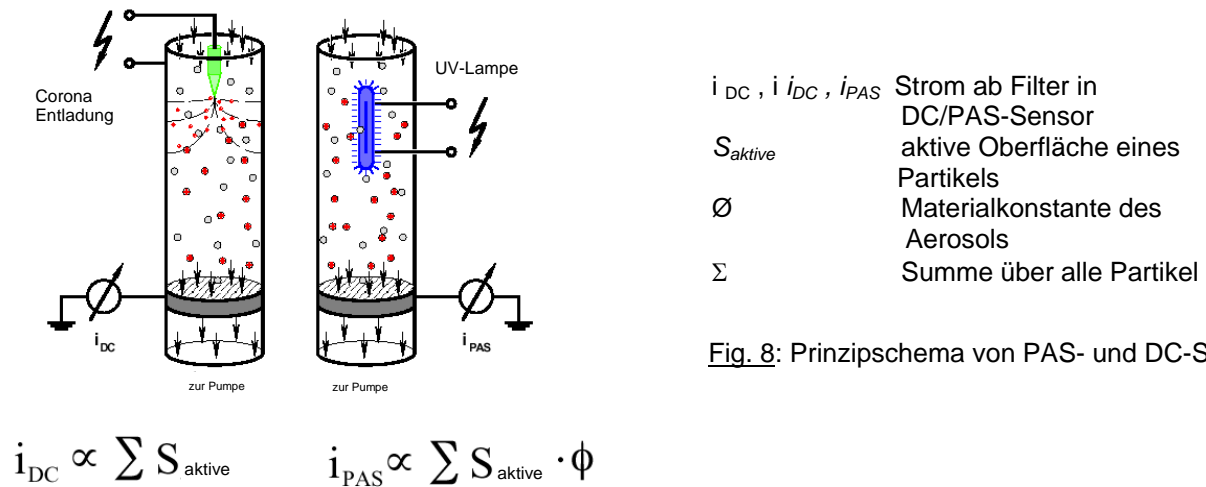


Fig. 8: Prinzipschema von PAS- und DC-Sensor

Für die Charakterisierung der Partikel werden zwei verschiedene Aufladungsmethoden angewendet. In beiden Methoden wird ein Elektrometer verwendet. Dieser Elektrometer-Verstärker erzeugt aus der integrierten Partikel-Ladung ein Gleichspannungs-Signal mit einer Ansprechzeit, die bis 0.5 Sek. optimiert werden kann. Der gemessene Strom ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, mit der die Partikel aufgeladen werden.

Im DC-Sensor erhalten die Partikel ihre Ladung über eine Diffusions-Aufladung von unipolaren, in einer Corona-Entladung erzeugten Gasionen. Die Ladungs-Effizienz ist abhängig von der nach der Mobilität definierten Grösse und weitgehend unabhängig von der chemischen Zusammensetzung. Das mit der Diffusions-Aufladung gemessene Signal aus dem Elektrometer-Verstärker ist ein Mass für die aktive Oberfläche und wird auch als Fuchs Oberfläche bezeichnet.

Für kleine Partikel-Durchmesser unterhalb der freien Weglänge λ des Trägergases ($\lambda = 66 \text{ nm}$), d.h. im Bereich der freien molekularen Bewegung des Partikels entspricht die aktive Oberfläche der geometrischen Oberfläche $\pi (D_p)^2$. Für grosse Partikel, die sich im laminaren Trägergas nach dem Stokes Gesetz bewegen, ist die aktive Oberfläche proportional zu D_p . Der Zwischenbereich wird interpoliert durch eine Exponentialfunktion, dessen Exponent sich kontinuierlich von 2 im molekularen auf 1 im Stokes Bereich ändert.

Die Berechnung der aktiven Oberfläche beruht auf der in Keller et. al. [9] hergeleiteten Beziehung, wonach das Produkt aus Mobilität und Massentransfer-Koeffizient für Gasionen eine von der Partikelgrösse unabhängige Konstante ist. Diese grössenunabhängige Relation ermöglicht eine Kalibrierung des DC-Sensors mit Standard Partikel-Messgeräten. Der Kalibrationsfaktor berechnet sich aus dem Vergleich des DC-Signals mit der Anzahlkonzentration, wenn DC-Sensor und CPC parallel die monodispersen Partikel einer bekannten Mobilität resp. Grösse aus einem DMA messen.

Im photoelektrischen Aerosolsensor (PAS) erfolgt die Aufladung der Partikel durch monochromatisches 222 nm UV-Licht aus einer Excimer-Lampe. Die Abhängigkeit des PAS-Signals von der Partikelgrösse ist ähnlich jener des DC-Sensors. Zusätzlich geht aber in die Kalibration ein Faktor ein, der von der chemischen Zusammensetzung der Partikel abhängt. Viele Untersuchungen haben bestätigt, dass sich im angewendeten UV-Wellenlängenbereich um 200 nm submikrone Russpartikel aus der Verbrennung fossiler Treibstoffe besonders gut photoelektrisch aufladen lassen.

Für verschiedene Verbrennungsaerosole findet man eine gute Korrelation des PAS-Signals zur Konzentration der an die Partikel gebundenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PPAH) [10]. Bei Russpartikel von Dieselmotoren in Emissionen wie auch quellennahen Immissionen korreliert das PAS-Signal zudem mit der coulometrisch gemessenen Konzentration des elementaren Kohlenstoffs (EC) [11]. Andere in Verbrennungsabgasen auftretende Partikel, z.B. im Verdünnungsprozess entstehende flüchtige Nanopartikel oder mineralische Nanopartikel aus Treibstoff-Zusätzen sowie auch Gase lassen sich vom UV-Licht nicht aufladen. Mit dieser selektiven, chemieabhängigen Aufladungseffizienz wird PAS zum idealen selektiven Russdetektor mit geringer Querempfindlichkeit zu andern Stoffen.

Die simultane Messung eines Aerosols mit PAS und DC kann zwei wichtige Informationen liefern:

- Das PAS/DC-Signal-Verhältnis hat charakteristische, sich von einander deutlich unterscheidende Werte für die Partikel aus verschiedenen Verbrennungsquellen (siehe Fig. 9). Bei Kenntnis möglicher Verbrennungsquellen erlaubt dies in beschränktem Umfang eine Quellenzuordnung.
- Bei der Messung von Dieselmotor-Emissionen erkennt man aus dem PAS/DC-Signal-Verhältnis, ob das Abgas sich ausschliesslich aus Russpartikeln oder weiteren Partikeln wie flüchtigen oder mineralischen Nanopartikeln zusammensetzt.

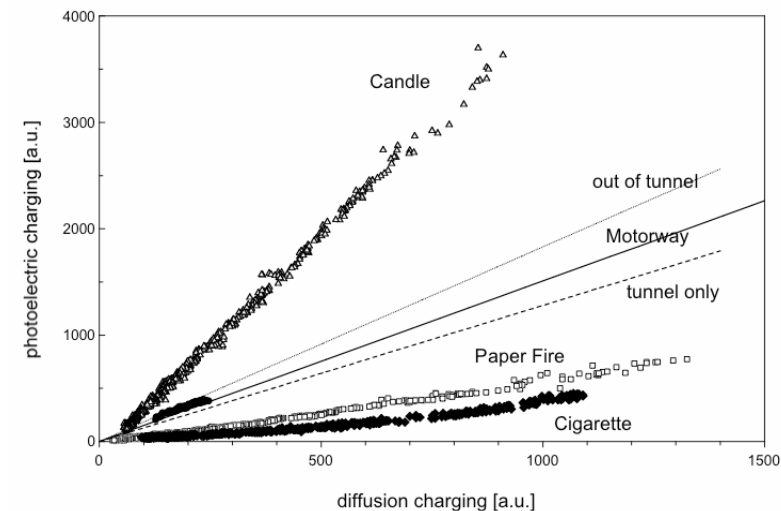


Fig. 9: PAS/DC-Signal-Verhältnis für verschiedene Verbrennungsaerosole

Thermodesorber

Die Funktion des Thermodesorbers ist die Unterscheidung von flüchtigen und nichtflüchtigen Partikeln in einem Aerosolgemisch. Diese Flüchtigkeit bezieht sich auf eine Verdampfungs-temperatur der Partikel, die in der Heizzone des Thermodesorbers bis 330 °C eingestellt werden kann. Der in Fig. 10 schematisch dargestellte, in den Messprogrammen eingesetzte Thermodesorber ist ein Eigenbau des Lab. für Festkörperphysik der ETH-Zürich.

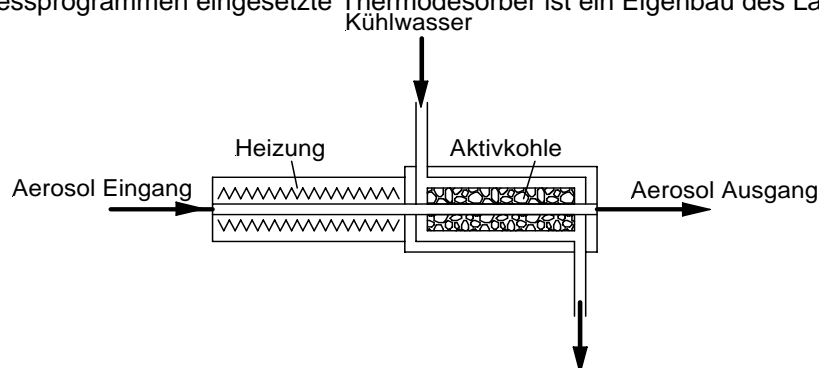


Fig. 10: Blockschema des Thermodesorbers

Das Aerosol strömt zuerst in die Heizzone wo flüchtige Partikel mit Verdampfungs-temperaturen unterhalb der eingestellten Temperatur verdampft werden. Nach dem abrupten Uebergang in die gekühlte Aktivkohlenzone diffundieren die Gase des verdampften Aerosols wegen ihrer hohen Mobilität durch die perforierte Gasleitung in die Aktivkohle und werden von dieser eingefangen. Im Gegensatz dazu ist die Diffusion der Partikel im Trägergas an und durch die perforierte Gasleitung je nach Konstruktion vernachlässigbar oder kann als Korrektur quantifiziert werden. Im Trägergasstrom hinter dem Thermodesorber bleiben deshalb die Festpartikel, resp. jene die bei der eingestellten Heiztemperatur nicht verdampft werden, übrig.

Eine wertvolle Aussage über die Zusammensetzung des Aerosols ergibt sich über die Messung der Partikel bei verschiedenen Heiztemperaturen. Bei den Verdampfungstemperaturen von flüchtigen Partikeln ändern sich die Messergebnisse sprunghaft und lassen so Rückschlüsse auf die Art des Aerosols zu.

Fig. 11 zeigt eine SMPS-Grössenverteilungs-Mess-Serie am Dieselpfprüfstand hinter einem Sintermetall-Partikelfilter der einen Wirkungsgrad von etwa 99 % für die Abscheidung von Feinpartikel hat. Beim Start der SMPS-Messungen wird die auf etwa 330 °C eingestellte Heizung des Thermodesorbers abgeschaltet. Während der Abkühlphase werden mit einer Scan-Zeit von 2.5 Min entsprechend einem Temperaturraster von 20-30 °C laufend Grössenspektren gemessen. In diesem Thermogramm sieht man in der Verteilung oberhalb 204 °C nur die für nichtflüchtige Dieselpartikel typische monomodale Verteilung mit dem Maximum bei etwa 100 nm. Unterhalb 200 °C treten Nanopartikel im Grössenbereich von etwa 20 nm auf, deren Anzahlkonzentration um mehr als 2 Dekaden höher als jene der Dieselpartikel liegt. Die Anzahlkonzentration steigt durch dieses Phänomen auf höhere Werte als die totale Anzahlkonzentration ohne Partikelfilter. Es ist inzwischen bekannt, dass, vor allem beeinflusst durch katalytisch wirkende Abgas-Nachbehandlungselemente, Gase im Verdünnungsprozess spontan zu solchen Nanopartikeln nuklieren können. Ein häufig beobachteter Prozess nach solchen katalytischen Elementen ist die Aufoxidierung von SO₂ in SO₃, was im Verdünnungs- und Abkühlprozess zur Bildung von wässrigen Schwefelsäuretröpfchen im Grössenbereich von wenigen 10 nm führt.

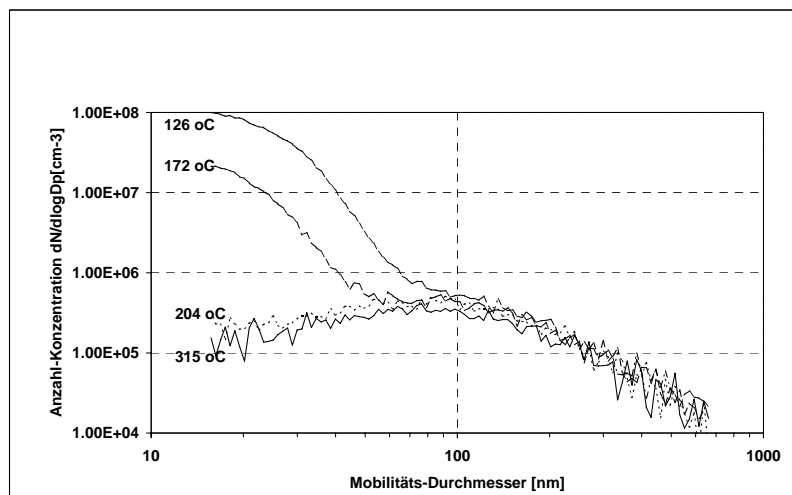


Fig. 11: Thermogramm mit SMPS-Grössenverteilungen von Dieselpartikel-Emissionen hinter einem Sintermetall-Partikelfilter

3. Schrifttum

1. Mayer, A, Czerwinski, J, Legerer, F, Wyser, M (2002) VERT Particulate Trap Verification. SAE 2002-01-0435
2. Kasper, M, Matter, U, Burtcher, H, Bukowiecki, N, Mayer, A (2001) NanoMet, a New Instrument for On-line Size- and Substance-Specific Particle Emission Analysis. SAE 2001-01-0216
3. Kasper, M. (2004) The Number Concentration of Non-Volatile Particles Design Study for an Instrument According to the PMP Recommendations, SAE 2004-01-0960
4. Wang, S C, Flagan, R C (1990) Scanning Electrical Mobility Spectrometer, Aerosol Sci. Technol. 13, 230-240
5. Hinds, W C (1999) Aerosol Technology, 2nd ed., J. Wiley & Sons New York
6. Adachi, M., Kousaka, Y., and Okuyama, K. (1985) J. Aerosol Sci. 16, 109
7. Knutson, E.O. and Whitby, K.T. (1975a) J. Aerosol Sci. 6, 443, and (1975b) J. Aerosol Sci. 6, 453
8. Hueglin, Ch., Scherrer, L., Burtcher, H. (1997) An Accurate, Continuously Adjustable Dilution System (1:10 to 1:104) for Submicron Aerosols, J. Aerosol Sci. 28/6, 1049-1055
9. Keller, A., Fierz, M., Siegmann, K., Siegmann, H.C., Filippov, A. (2001) Surface Science with Nanosized Particles in a Carrier Gas, J. Vac. Sci. Technol. A19(1)
10. Burtcher, H., Siegmann, H.C. (1994) Monitoring PAH-Emissions from Combustion Processes by Photoelectric Charging, Combust. Sci. Tech. 101, 327-332
11. Matter, U., Siegmann, H.C., Burtcher, H. (1999) Dynamic Field Measurement of Submicron Particles from Diesel Engines, Environ. Sci. Tech. 33, 1946-1952