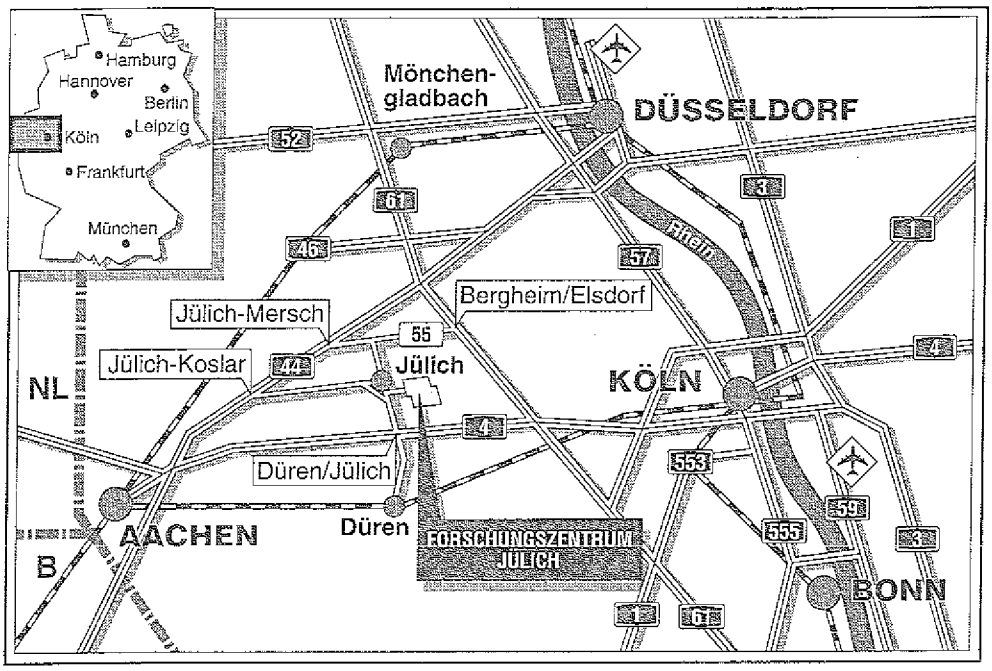
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH KFA

Institut für Chemische Technologie

TEM-Untersuchungen der Mikrostrukturen von Verbrennungsaerosolen

A. Marquardt H. Hackfort J. Borchardt
T. Schober J. Friedrich



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2700
ISSN 0366-0885
Institut für Chemische Technologie Jül-2700

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

TEM-Untersuchungen der Mikrostrukturen von Verbrennungsaerosolen

A. Marquardt[1] H. Hackfort[1] J. Borchardt[1]
T. Schober[2] J. Friedrich[2]

[1] Institut für Chemische Technologie
[2] Institut für Festkörperforschung

Abstract

In the incineration of organic material, apart from a series of gaseous pollutants, particulate pollutants or combustion aerosols also arise. The latter frequently consist of particles with a solid core of carbon to which a large number of inorganic and organic compounds are attached. These primarily include the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and their nitro-derivatives (NPAH), whose mutagenic or carcinogenic effect is known.

The invisible particle sizes in the nanometer range, whose retention in the incineration off-gas is not state of the art, are of increasing significance for man and environment. On the one hand, they are deposited almost completely in the human lung. On the other hand, due to their fine dispersity they have a long residence time in the atmosphere where they participate in chemical reactions and climatically significant processes.

Important insights about the formation process of combustion aerosols are to be expected from the imaging of their microstructures in the transmission electron microscope (TEM).

The present contribution describes the development and application of a representative sampling procedure for aerosols from a partial flow of flue gas from a fluidized-bed furnace. The method developed consists of electrically charging aerosol particles in situ and subsequently selectively precipitating them onto a microscope slide in an electric field.

TEM studies of aerosol microstructures on the microscope slides revealed that in the combustion of petrol and heating oil under different combustion conditions in principle the same particle structures result, whereas in the incineration of used lubricating oil quite different particle structures were found. Results from the literature on aerosol microstructures in exhaust gases from petrol and diesel engines demonstrate agreement with the results of this study in the basic structure of the particles.

Kurzfassung

Bei der Verbrennung von organischem Material entstehen neben einer Reihe von gasförmigen Schadstoffen auch partikelförmige Schadstoffe bzw. Verbrennungsaerosole. Letztere bestehen vielfach aus Teilchen mit einem festen Kern aus Kohlenstoff, an dem eine Vielzahl anorganischer und organischer Verbindungen angelagert sind. Darunter befinden sich vor allem die polycyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH) und ihre Nitro-Derivate (NPAH), deren mutagene bzw. krebserregende Wirkung bekannt ist.
Von zunehmender Bedeutung für den Menschen und die Umwelt sind die unsichtbaren Partikelgrößen im Nanometerbereich, deren Rückhaltung im Verbrennungsabgas nicht Stand der Technik ist. Zum einen werden sie fast vollständig in der menschlichen Lunge abgelagert. Zum anderen haben sie aufgrund ihrer Feindispersität eine lange Verweildauer in der Atmosphäre, wo sie an chemischen Reaktionen und klimatisch bedeutsamen Vorgängen beteiligt sind.
Wichtige Aufschlüsse über den Entstehungsprozeß der Verbrennungsaerosole sind durch die Abbildung ihrer Mikrostrukturen im Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM) zu erwarten.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung und den Einsatz eines repräsentativen Probenahmeverfahrens für Aerosole aus einem Teilstrom des Rauchgases eines Wirbelschichtofens. Das entwickelte Verfahren besteht darin, die Aerosolteilchen in-situ elektrisch aufzuladen und sie anschließend in einem elektrischen Feld gezielt auf einem Objektträger abzuscheiden.

Die TEM-Untersuchungen der Mikrostrukturen der Aerosole auf den Objektträgern ergaben, daß bei der Verbrennung von Benzin und Heizöl bei unterschiedlichen Verbrennungsbedingungen prinzipiell die gleichen Teilchenstrukturen entstehen, während bei der Verbrennung von gebrauchtem Motoröl ganz andere Teilchenstrukturen gefunden wurden. Literaturergebnisse über die Aerosolmikrostrukturen aus Abgasen von Benzin- und Dieselmotoren zeigen Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit im prinzipiellen Aufbau der Teilchen.

Inhaltsverzeichnis

1. **Einleitung** 1

2. **Konzeption der benutzten Wirbelschichtverbrennungsanlage** 3

3. **Physikalisch-chemische Aerosolcharakterisierung** 6

3.1 Der Photoelektrische Aerosol-Sensor (PAS) 6

3.1.1 Experimentelle Anordnung des PAS 7

3.2 Bestimmung der Größenverteilung der Partikel 9

3.2.1 Funktionsprinzip des elektrostatischen Klassifizierers mit Kondensationskernzähler 9

4. **Das Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM)** 11

4.1 Bildentstehung und Bildkontrast 14

4.1.1 Beugung an Kristallen der Fullerene 15

5. **Objektträger für das TEM** 17

5.1 Herstellung von Kohlefilmen 17

5.2 Befilmung von Kupfernetzchen 18

6. **Probenahmeverfahren für TEM** 19

6.1 Probenahme durch Filtration 19

6.2 Probenahme durch Ausnutzung von Trägheitskräften 19

6.3 Probenahme durch Krafteinwirkung aufgrund eines Temperaturgefälles 21

6.4 Elektrostatische Abscheidung 22

6.4.1 Abscheidung von Aerosolteilchen im elektrischen Feld 22

6.4.2 Aufladung des Aerosols mittels Koronaentladung 23

6.4.3 Aufladung des Aerosols mittels ß-Strahler 24

6.4.4 Diskussion der Probenahmeverfahren 24

6.4.5 Konstruktion des Probenehmers auf Grundlage der elektrostatischen Abscheidung 25

6.4.6 Berechnung der Reynoldszahl 27

6.4.7 Experimentelle Anordnung zur elektrostatischen Abscheidung 28

7. **Probenahme mit dem Verfahren der elektrostatischen Abscheidung** 29

7.1 Probenahme an einem künstlich erzeugten Aerosol 29

7.2 Meßergebnisse mit künstlich erzeugten Aerosolen 31

7.3 Probenahme am Wirbelschichtofen 35

8. **Untersuchung der Mikrostrukturen von realen Verbrennungsaerosolen** 41

8.1 Abhängigkeit vom Brennstoff 43

8.2 Abhängigkeit von Verbrennungsbedingungen 53

9. **Zusammenfassung** 58

10. **Literaturverzeichnis** 59

1. Einleitung

Als Aerosol bezeichnet man ein System aus Gas und darin verteilte Teilchen, die größer als die Gasmoleküle sind. Aerosole entstehen bei jedem Verbrennungsprozeß bzw. bei jedem thermischen Prozeß. Von zunehmender Bedeutung für den Menschen und die Umwelt sind die Aerosole, die bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen entstehen. Darunter befinden sich sehr viele Partikel (bis etwa 10^9 cm^{-3}) mit einem Durchmesser von weniger als 1μm ("Nanometerpartikel"). Diese Teilchen bestehen vielfach aus einem festen Kern aus Kohlenstoff, an dem eine Vielzahl anorganischer und organischer Substanzen angelagert sind. Hier sind vor allem die polycyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH) und deren Nitro-Derivate (NPAH) zu nennen. Die PAH entstehen bei Verbrennungsprozessen in der Gasphase und kondensieren beim Abkühlen bevorzugt auf den Oberflächen der Partikel [1]. Vielen dieser PAH wird aufgrund von Tierexperimenten und epidemiologischen Untersuchungen eine mutagene bzw. krebserregende Wirkung zugesprochen [2, 3].
Die Rückhaltung der Aerosole an Verbrennungssystemen ist nach dem derzeitigen Stand der Technik völlig unzureichend. Die zum Teil in hohen Konzentrationen in der Umgebungsluft vorhandenen Aerosolteilchen können aufgrund ihrer geringen Größe fast ungehindert die menschliche Nase passieren, und scheiden sich hauptsächlich in den Bronchien und der Lunge ab. [4, 5].

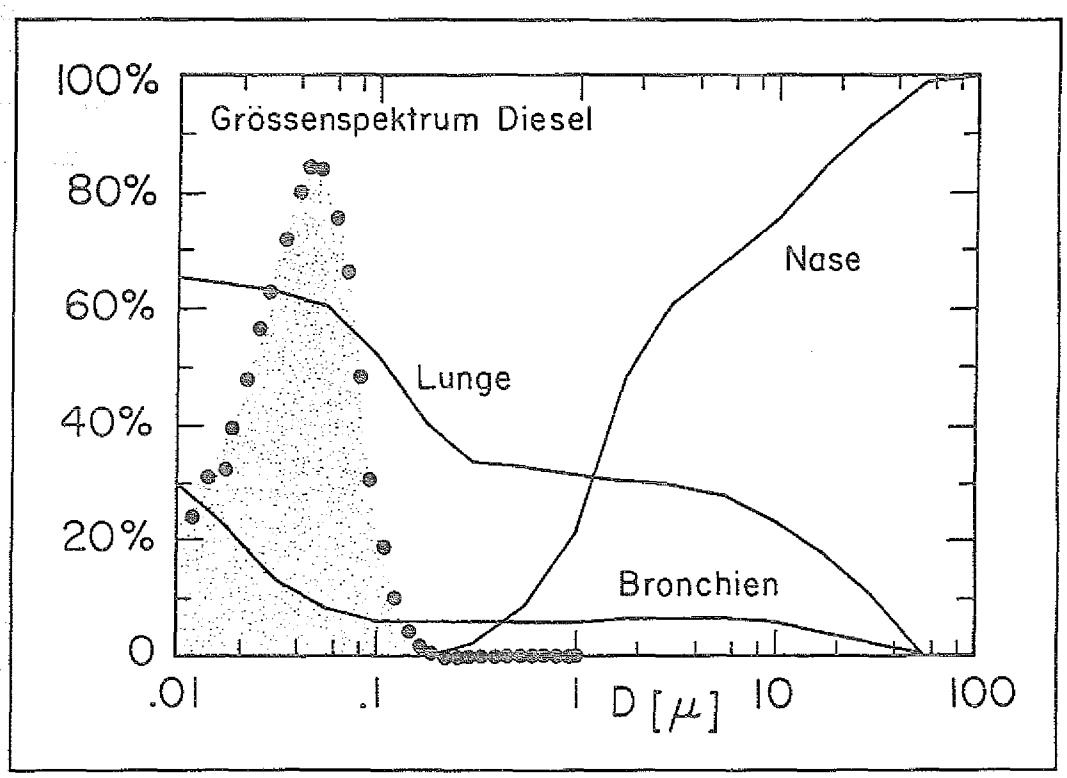


Bild 1.1: Abscheidecharakteristik der menschlichen Atmungsorgane und Anzahl der Partikel aus der Dieselverbrennung in Abhängigkeit des aerodynamischen Durchmesser [6].

Der Körper kann die Partikel erst nach Monaten wieder ausstoßen. Aus diesem Grunde entsteht eine Schwärzung der Lunge, die auch nach neuesten Untersuchungen schon bei kleinen Kindern feststellbar ist. Dabei ist die Schwärzung der Lunge vom Grad der Luftverschmutzung abhängig.
Durch die stetige Zunahme der Partikelkonzentrationen in der Atmosphäre - im wesentlichen durch den Kfz-Verkehr und Holzverbrennung verursacht - steigt die Bedeutung des Verbrennungsaerosols auch bei atmosphärischen Vorgängen. Das atmosphärische Aerosol beeinflußt unter anderem den Strahlungshaushalt der Erde, die Bildung von Wolken und die Luftelektrizität (Gewitter). Über seine Teilnahme an bedeutenden heterogenen chemischen Reaktionen ist jedoch wenig bekannt.

Für eine dringende Verbesserung der Luftqualität und damit für eine Reduzierung des Gesundheitsrisikos durch partikelgebundene PAH ist eine meßtechnische Erfassung der Verbrennungsaerosole und ihre Emissionskontrolle notwendig. Hier liegt ein dringender Entwicklungsbedarf vor. Ein neuartiges vielversprechendes Laborverfahren ist noch nicht für den praktischen Einsatz geeignet [7].

Neben der meßtechnischen Erfassung der partikelgebundenen Schadstoffe ist die Sichtbarmachung der Mikrostrukturen der Verbrennungsaerosole im Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM) zur Erhellung ihrer Morphologie von besonderer Bedeutung.

Ziel dieser Arbeit ist es, im TEM Verbrennungsaerosole aus dem Rauchgas eines Wirbelschichtofens sichtbar zu machen. Dazu soll eine Probenahmetechnik entwickelt werden, die es ermöglicht, eine repräsentative Teilmenge von Aerosolteilchen zu entnehmen. Anschließend sollen die Aerosolteilchen im TEM abgebildet werden, um eine Übersicht über die Mikrostrukturen der Aerosole und gegebenenfalls über ihre Veränderungen für verschiedene Brennstoffe bei verschiedenen Verbrennungsbedingungen zu bekommen.

2. Konzeption der benutzten Wirbelschichtverbrennungsanlage

Das Prinzip der zweistufigen Wirbelschichtverbrennungsanlage beruht auf der Hintereinanderschaltung einer rotierenden und einer zirkulierenden Wirbelschicht aus Quarzsand in einer Quarzglasapparatur im Labormaßstab. Der schematische Aufbau der Wirbelschichtverbrennungsanlage ist in Bild 2.1 dargestellt.

Der Verbrennungsraum ist in zwei Stufen unterteilt, der primären Verbrennungszone mit rotierender Wirbelschicht und der sekundären Verbrennungszone mit zirkulierender Wirbelschicht. Die Wirbelschichten werden durch Zuführung von Luft , Sauerstoff oder Stickstoff in die primäre bzw. sekundäre Verbrennungszone erzeugt.
Die Zuführung des Gasstromes in den beiden Verbrennungszonen kann unabhängig voneinander reguliert werden. Hierdurch kann für jede Verbrennungszone ein definierter Sauerstoff bzw. Stickstoffanteil der Verbrennungsluft eingestellt werden.

Die elektrische Mantelheizung übernimmt sowohl die Aufheizung des Brennraumes als auch die Regelung des Temperaturhaushaltes während der Verbrennung. Die Temperatur im Verbrennungsraum wird an 5 Stellen (T_1 bis T_5) gemessen.

Flüssige Brennstoffe, wie zum Beispiel Heizöl oder Benzin, werden mit Luftunterstützung direkt in die rotierende Wirbelschicht eingeblasen. Unter Zugabe von Sekundärluft gelangt der Brennstoff zur zweiten Verbrennungsstufe mit zirkulierender Wirbelschicht.

Die Probenahme für die physikalisch-chemische Aerosolcharakterisierung und die Abgasanalytik erfolgt bevor das Verbrennungsabgas den Zyklon erreicht.
Der Zyklon trennt den aus der Verbrennungzone ausgetragenen Quarzsand vom Verbrennungsabgas. Der abgetrennte Quarzsand fällt herunter in ein Bauteil ähnlich einem Syphon, das aus zwei konzentrischen Rohren besteht und als nichtmechanische Drucksperre fungiert. Der Quarzsand wird mit Hilfe eines Gasstromes fluidisiert und in die primäre Verbrennungsstufe zurückgeführt.
In der Tabelle 2.1 sind die wesentlichen Auslegungsdaten der Wirbelschicht-verbrennungsanlage aufgeführt.

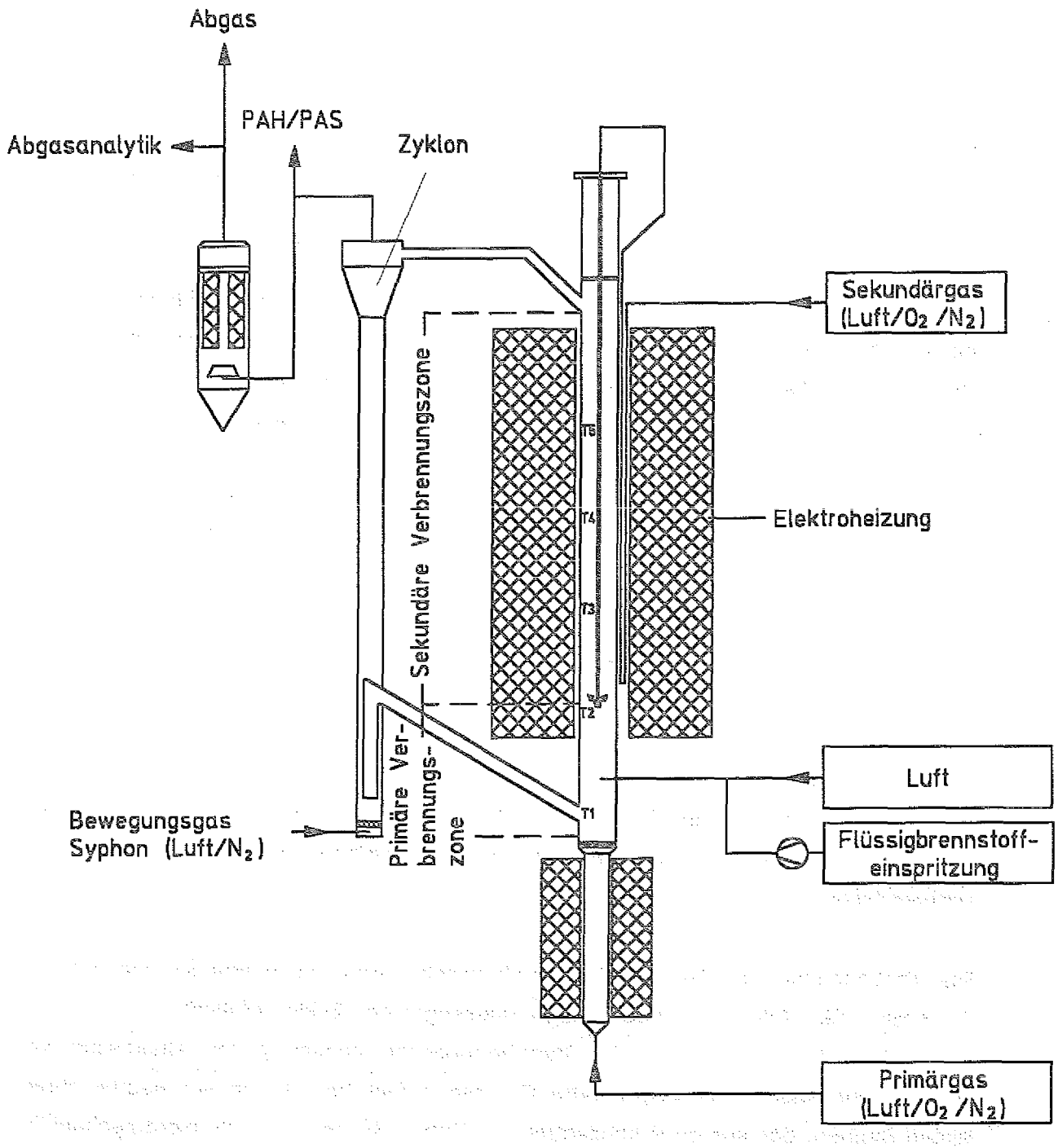


Bild 2.1 : Verfahrensschema der zweistufigen Wirbelschichtverbrennungsanlage.

Quarzglasreaktor		
Auslegung :	atmosphärischer Betrieb, zwei Wirbelschichtzonen mit einem stationären und einem überlagerten zirkulierendem Bett. Rückführung des Quarzsandes über tangentialen Zyklon, Fallrohr und Syphon im Bereich unmittelbar oberhalb des Anströmbodens.	
Abmessungen :	gesamte Einbauhöhe	1860 mm
	effektive Verbrennungsraumhöhe	ca. 1200 mm
	primäre Verbrennungsstufe	ca. 300 mm
	Reaktordurchmesser	80 mm
	Zykloninnendurchmesser	80 mm
Werkstoff :	- Reaktor, Zyklon, Fallrohr und Syphon aus Bergkristall-Quarzglas, stabilisiert für Hochtemperaturanwendung. - Sekundärlufteindüsung, Thermoelementhüllrohre, Prallplatte und Abgasführung aus Inconel 800 H.	
Gasversorgung		
Auslegung:	- Luft/ O_2/ N_2 im Verbrennungsraum	7,25 m^3/h
	- N_2 für Syphon, Spülgas, Kühlgas	0,47 m^3/h
Brennstoffversorgung		
Auslegung:	flüssige Kohlenwasserstoffe, ca. 0,4 kg/h	
Inertmaterial		
Auslegung:	Quarzsand, ca. 2,5l, Siebfraktion ca. 250-350 μm Durchsatz ca. 1,4 kg/min	

Tab. 2.1 : Technische Daten der zweistufigen Wirbelschichtverbrennungsanlage.

Für weitere Einzelheiten über die Konzeption der verwendeten Wirbelschichtanlage sei an dieser Stelle auf die Dissertation von E. Uhlig verwiesen [8].

3. Physikalisch-chemische Aerosolcharakterisierung

Die bestehende Meßtechnik zur Analyse des im Rauchgas der Wirbelschichtverbrennungsanlage vorhandenen Aerosols wird im Rahmen dieser Arbeit um die Sichtbarmachung der Aerosolmikrostrukturen im TEM erweitert, so daß die gesamte Meßtechnik zur Aerosolcharakterisierung folgende Einzeluntersuchungen umfaßt, die gleichzeitig aufgeführt werden.

- Die on line-Erfassung der partikelgebundenen PAH mit Hilfe des Photoelektrischen Aerosol-Sensors [7].
- Die Bestimmung der PAH-Konzentrationen durch chemische Analyse von beladenen Filterproben [7].
- Die Messung der Anzahlgrößenverteilung der Aerosolteilchen mit einem elektrostatischen Klassifizierer in Kombination mit einem Kondensations kernzähler.
- Die Sichtbarmachung der Mikrostrukturen der Verbrennungsaerosole im TEM.

3.1 Der Photoelektrische Aerosol-Sensor (PAS)

Grundlage des PAS zur on line-Erfassung partikelgebundener PAH ist der Photoeffekt. Strömende Submikron-Aerosolteilchen mit PAH-Molekülbedeckung werden dazu mit UV-Licht bestrahlt.
Die Photonenenergie $h\nu$ des UV-Lichtes ist dabei größer als die Photoschwelle der PAH-Bedeckung. Als Folge wird ein Photoelektron emittiert. Zurück bleibt ein positiv geladenes Teilchen, da die mittlere freie Weglänge des Elektrons groß gegenüber dem Partikeldurchmesser ist und somit eine Rückdiffusion zum positiv geladenen Partikel ausgeschlossen werden kann.
Die elektrisch positiv geladenen Partikel werden anschließend in einem Elektrometer abgeschieden. Der abfließende Strom bildet das Meßsignal, welches ein direktes Maß für die im Aerosol vorhandene PAH-Adsorbatmenge ist.

3.1.1 Experimentelle Anordnung des PAS

Ein Teilstrom des Rauchgases wird kontinuierlich durch den PAS gesaugt (vgl. Bild 3.1), wobei ein geringfügiger Unterdruck im Sensor eingestellt wird. Die on-line-Erfassung der partikelgebundenen PAH-Konzentrationen erfolgt dabei nach folgendem Ablauf:

- Zunächst werden die Partikel größer 1 μm in einem Impaktor abgeschieden.
- In einem Elektrofilter werden die bei Verbrennungsprozessen entstehenden elektrisch geladenen Partikel entfernt.
- Die elektrisch neutralen Partikel gelangen dann in die UV-Belichtungseinheit, wo sie proportional zur ihrer PAH-Oberflächenbedeckung photoelektrisch aufgeladen werden.
- Die so erzeugten positiv geladenen Partikel gelangen dann in das Aerosol-Elektrometer, wo sie auf einem Glasfaserfilter innerhalb eines Faradaykäfigs vollständig abgeschieden werden. Der kontinuierlich abfließende Strom wird mittels eines Strom-Spannungswandlers verstärkt, wobei die resultierende Spannung das Meßsignal bildet. Der kleinste meßbare Strom beträgt 10^{-15} A.

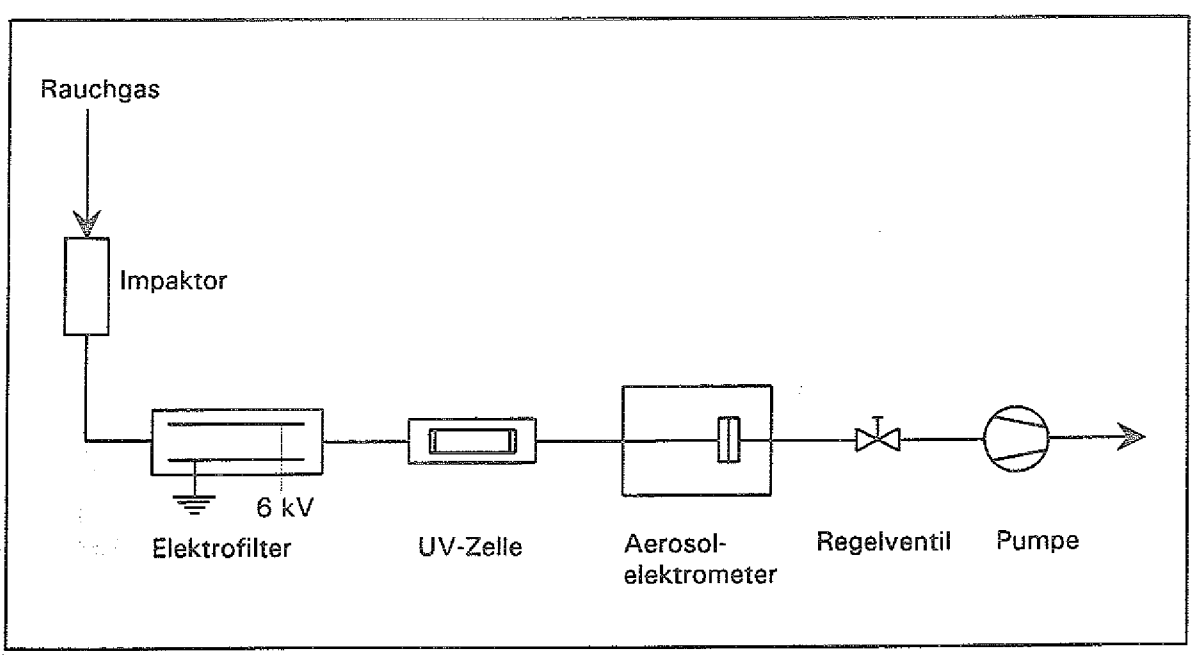


Bild 3.1: Schematischer Aufbau des PAS.

Das Kernstück des PAS ist die Belichtungseinheit. Diese ist in Bild 3.2 dargestellt. Sie besteht aus einem Aluminiumblock mit einer elliptischen Bohrung, in deren beiden Brennebenen sich eine Hg-Niederdrucklampe ($\lambda \geq 185$ nm) und ein Quarzrohr mit einer Zentralelektrode befinden. Das Aerosol wird durch das UV-durchlässige Quarzrohr gesaugt und photoelektrisch aufgeladen, wobei die entstehenden Photoelektronen und Ionen an dem im Quarzrohr axial angeordneten VA-Draht, der gegenüber dem Al-Block auf einem Potential von +500 V liegt, abgeleitet werden.

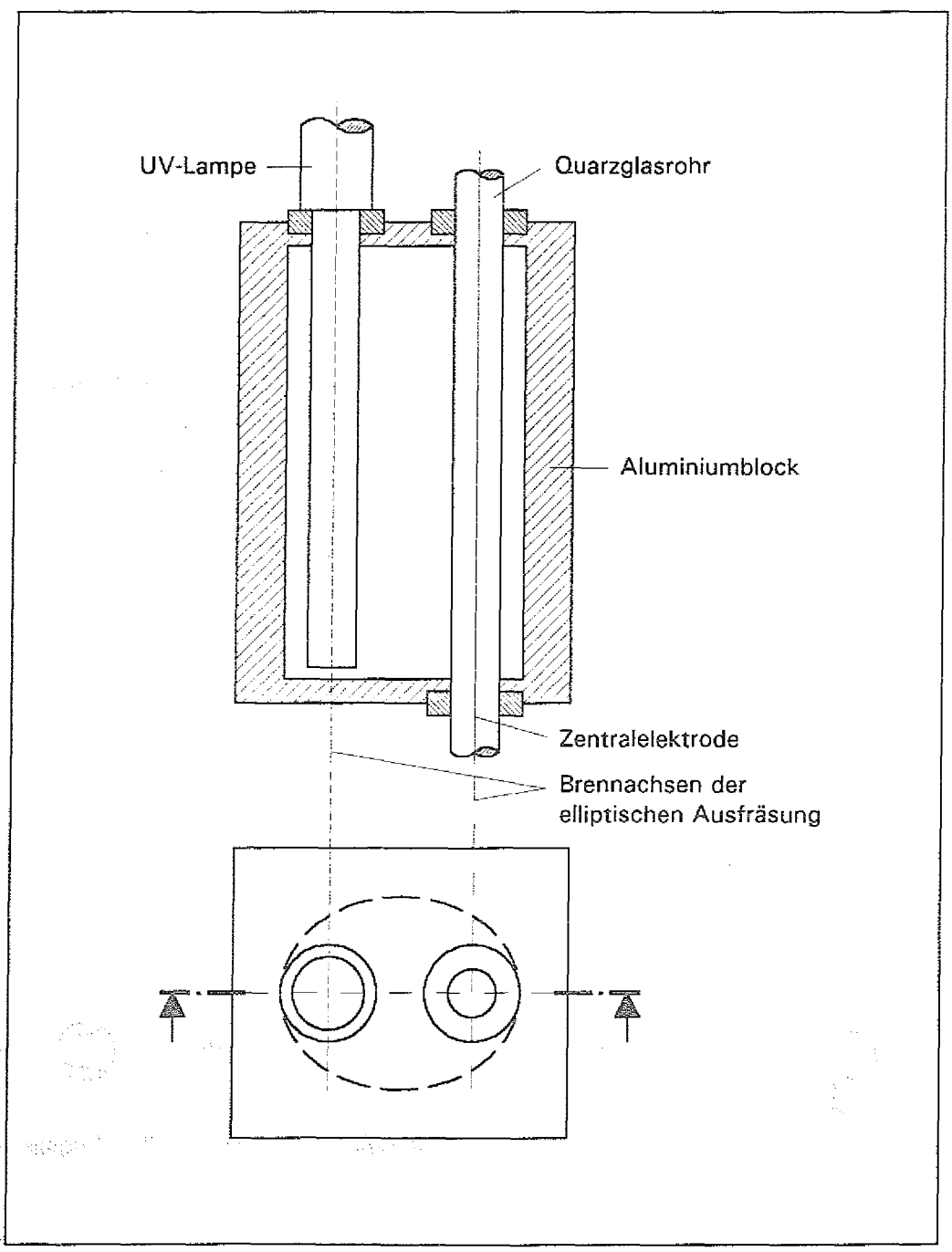


Bild 3.2: Aufbau der UV- Belichtungseinheit

3.2 Bestimmung der Größenverteilung der Partikel

Die Bestimmung der Anzahlgrößenverteilung der Partikel im Rauchgas wird mit Hilfe eines elektrostatischen Klassifizierers in Kombination mit einem Kondensationskernzähler (TSI GmbH, Aachen) vorgenommen. Dieses System eignet sich besonders für die Bestimmung der Anzahlgrößenverteilung von Aerosolteilchen mit einem Durchmesser $< 1\,\mu m$.

3.2.1 Funktionsprinzip des elektrostatischen Klassifizierers mit Kondensationskernzähler

Das Funktionsprinzip des elektrostatischen Klassifizierers [9] basiert darauf, daß elektrisch geladene Teilchen beim durchströmen eines elektrostatischen Feldes in Abhängigkeit von ihrer Größe unterschiedlich abgelenkt werden können.
Zur Erzeugung des elektrischen Feldes befindet sich in der Mitte eines Metallrohres eine stabförmige Elektrode. Das Metallrohr wird von einer partikelfreien laminaren Schleierluft durchströmt.
Die Schleierluft legt sich zylinderförmig um die Elektrode. Zusätzlich wird das polydisperse Aerosol in das Metallrohr geleitet.
Durch Anlegen einer Spannung zwischen Elektrode und Metallrohr werden die zuvor durch eine Kr-85-Quelle (ß-Strahler) elektrisch geladenen Teilchen in Richtung der Elektrode beschleunigt.
Aufgrund ihrer elektrischen Beweglichkeit werden sie unterschiedlich stark abgelenkt, so daß nur Teilchen eines ganz bestimmten Durchmessers (monodisperses Aerosol) den am unteren Ende der Elektrode befindlichen Schlitz erreichen, durch welchen sie mit einem Teil der Schleierluft abgesaugt werden.
Durch Variation der angelegten Spannung werden die Teilchen nach ihrer Größe getrennt. Die Spannung wird dabei computergestützt in einem Bereich von 0 bis 10000 Volt variiert, so daß man verschiedene Größenklassen erhält.
Die Teilchenanzahl einer Größenklasse wird in einem Kondensationskernzähler ermittelt. Dazu werden die Teilchen durch Kondensation von 1-Butanol vergrößert. Anschließend wird über die Messung der Lichtstreuung die Partikelanzahl pro cm^3 bestimmt.

In Bild 3.3 ist der schematische Aufbau des elektrostatischen Klassifizierers in Verbindung mit dem Kondensationskernzähler dargestellt.

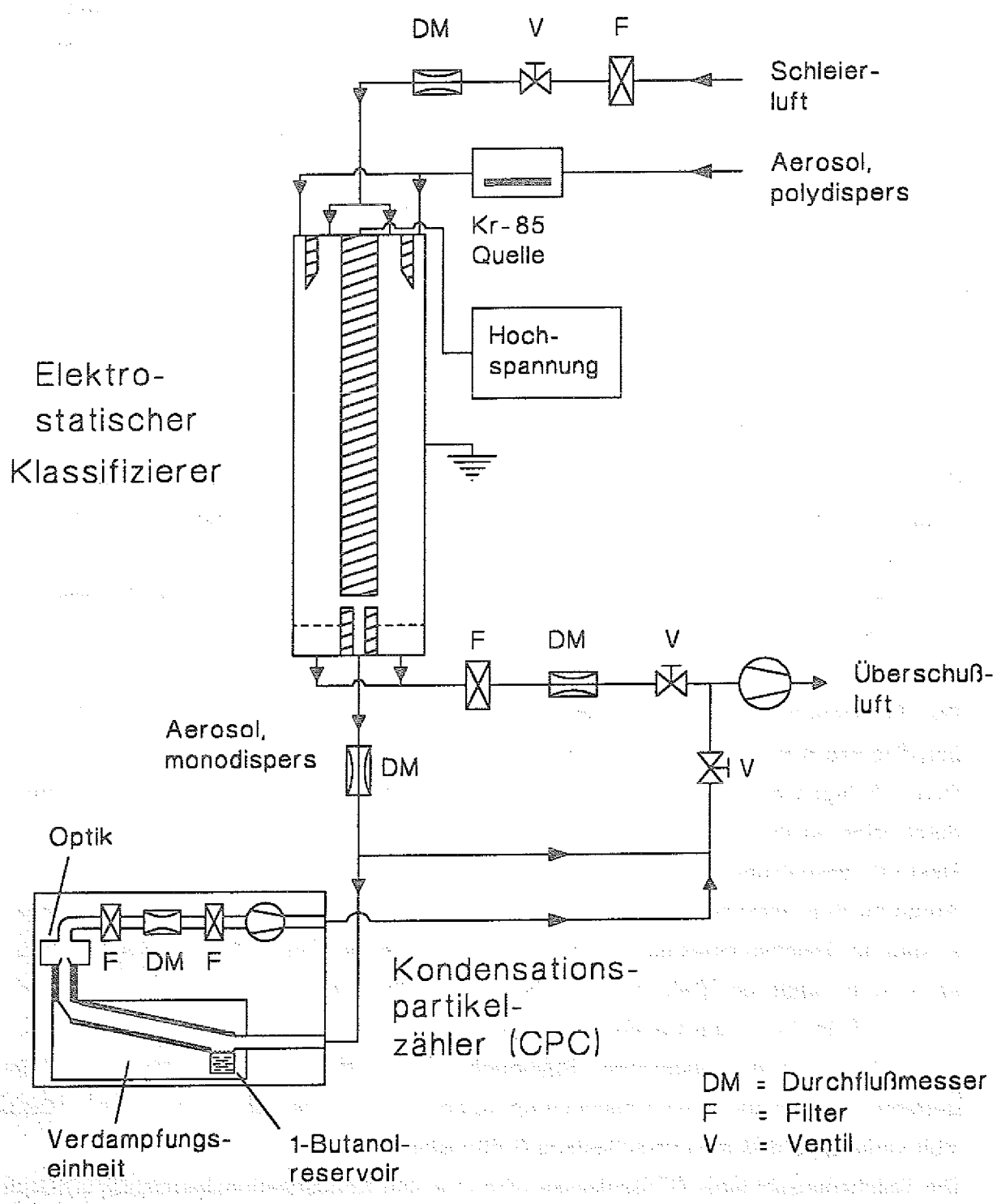


Bild 3.3 : Schematische Darstellung zur Ermittlung der Anzahlgrößenverteilung der Partikel mit Hilfe des elektrostatischen Klassifizierers in Verbindung mit dem Kondensationskernzähler. (Kombination der Firma TSI Aachen GmbH, Aachen).

4. Das Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM)

Ein bedeutendes Forschungsinstrument für die Wissenschaft ist das TEM [10, 11]. Sein hohes Auflösungsvermögen gestattet es z.B., feinste Schwebeteilchen, die bei Verbrennungsprozessen entstehen, direkt sichtbar zu machen.
Dazu werden die von einer Glühkathode ausgehenden Elektronen, durch eine Spannung von z.B. 120 kV beschleunigt. In elektromagnetischen Linsen werden sie durch die Lorentzkraft abgelenkt und auf einen Brennpunkt fokussiert.
Durch die Wahl der Ströme kann die Brennweite der Linsen kontinuierlich verändern werden. Damit wird sowohl die Scharfeinstellung, wie auch die jeweilige Vergrößerung eingestellt.
Die Elektronen durchsetzen das zu betrachtende Objekt und werden dadurch teilweise getreut oder gebeugt. Die unterschiedliche Intensitätsverteilung der Elektronen führt dann nach dem Auftreffen auf einen Leuchtschirm zu einem aussagekräftigen Bild.
In Bild 4.1 ist der schematische Aufbau des TEM dargestellt und wird wie folgt beschrieben.

Die Elektronen werden von einer Haarnadelkathode erzeugt und durch einen auf negativem Potential liegenden Wehnelt-Zylinder zu einem dünnen Strahl (crossover) gebündelt. Mit Hilfe der Kondensorlinse wird der Elektronenstrahl auf das Objekt fokussiert. Weiterhin hat die Kondensorlinse die Aufgabe, die Helligkeit des Endbildes den jeweiligen Erfordernissen anzupassen. Vor dem Objektiv befindet sich der zu vergrößernde Gegenstand.
Die Objektivlinse erzeugt mit dem von der Objektivblende durchgelassenen Strahlen ein vergrößertes Zwischenbild. Durch die Zwischenlinse und die Projektivlinse wird das Zwischenbild noch zweimal vergrößert. Das dreistufig vergrößerte Bild wird dann auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht.

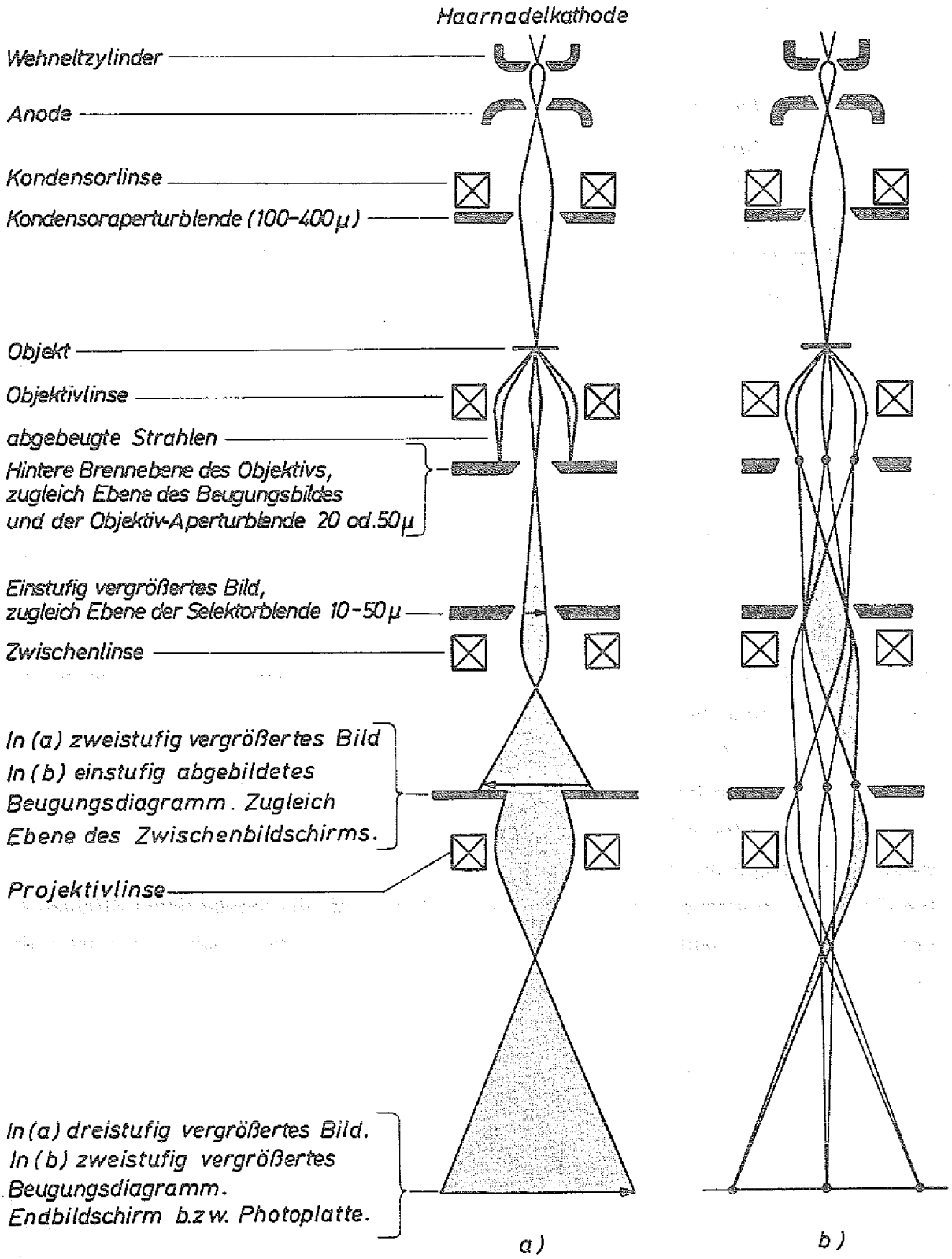


Bild 4.1 : Schematischer Aufbau eines TEM.

a) Strahlengang für dreistufige Hellfeldabbildung.

b) Strahlengang zur Entstehung eines Beugungsbildes.

Eine wichtige Größe bei der Sichtbarmachung der Objekte stellt das sogenannte Auflösungsvermögen des Mikroskops dar. Unter dem Auflösungsvermögen versteht man den minimalen Abstand zweier Punkte, der gerade noch getrennt wahrgenommen werden kann. Zwei Objekte können aufgelöst werden, wenn ihre Beugungsscheibchen noch getrennt wahrgenommen werden. Aus dieser Betrachtung ergibt sich das Auflösungsvermögen d zu:

$$d = \frac{0{,}6 \cdot \lambda}{\sin \alpha}$$

λ : Wellenlänge der Elektronen

α : Öffnungswinkel der Objektivlinse

Für ein möglichst hohes Auflösungsvermögen (kleines d) benötigt man eine möglichst kurze Wellenlänge. Nach de Broglie ist die Wellenlänge der Elektronen von ihrer kinetischen Energie und damit bei konstanter Masse und Ladung nur von der Beschleunigungsspannung abhängig.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_0 \cdot e \cdot U + [e \cdot U / c]^2}}$$

λ : Wellenlänge des Elektrons

h : Plancksches Wirkungsquantum

m_0 : Ruhemasse des Elektrons

e : Elementarladung

U : Beschleunigungsspannung

c : Lichtgeschwindigkeit

Das Auflösungsvermögen kann somit durch eine Erhöhung der Beschleunigungsspannung verbessert werden. Grundsätzlich wird das Auflösungsvermögen des TEM aber noch durch Linsenfehler begrenzt, so daß man bei einer Spannung von 100 kV ein Auflösungsvermögen von 0,2 - 0,3 nm erhält. Da bei den Verbrennungsaerosolen die kleinsten Teilchen einen Durchmesser von etwa 10 nm aufweisen, ist das TEM für die Untersuchung ihrer Mikrostrukturen geeignet.

4.1 Bildentstehung und Bildkontrast

Beim Durchgang von Elektronenstrahlen durch eine amorphe Probe werden Elektronen an den Atomkernen gestreut. Liegt ein Präparat mit unterschiedlicher Dichte oder mit Bereichen unterschiedlicher Atome vor, so werden die Elektronenstrahlen an dichteren Stellen oder Bereichen mit Atomen höherer Ordnungszahl stärker gestreut.
Zudem ist die Streuung der Elektronen von ihrer kinetischen Energie und damit von der Beschleunigungsspannung abhängig.
Anschließend werden die getreuten Elektronen teilweise von der Objektiv-Aperturblende abgefangen. Durch die Elektronen, die die Objektiv-Aperturblende passieren entstehen die Bildkonturen und die eventuellen Bildeinzelheiten. Je größer der Intensitätsunterschied zwischen den Primärstrahlen und den auf den Leuchtschirm auftreffenden Elektronenstrahlen ist, desto größer ist der jeweilige Bildkontrast.
Als wichtige Konsequenz ergibt sich daraus für die praktische Arbeit am TEM, daß der Bildkontrast (Streuabsorptionskontrast) auf drei verschiedene Arten erhöht werden kann.

- Wahl einer kleineren Objektiv-Aperturblende
- Einstellung einer niedrigeren Beschleunigungsspannung
- Herstellung eines dünneren Kohlefilms für die Objektträgernetzchen (siehe Kap. 5)

Während bei amorphen Proben die Bildeinzelheiten durch die Streuung der Elektronen an den Atomen hervorgerufen wird, hängt die Bildentstehung bei kristallinen Proben von der Beugung der Elektronen an Kristallgitterebenen ab. Dabei kommt insbesondere der Bragg'schen Beugung bei der Entstehung des Bildkontrastes (Beugungskontrast) eine wichtige Rolle zu.
Um das Beugungsbild auf dem Leuchtschirm abzubilden, ist es erforderlich, die Objektiv-Aperturblende zu entfernen damit ein größerer Bereich der Beugungsebene des Objektives weiter abgebildet wird. Der komplette Strahlengang, der zur Entstehung des Beugungsbildes führt, ist in Bild 4.1b dargestellt.
Ist die Probe einkristallin, ist das Beugungsbild ein Punktdiagramm, in welchem die einzelnen Beugungspunkte als Schnittpunkte des reziproken Gitters mit der Ewaldschen Kugel aufgefaßt werden können [11]. Besteht die Probe aus vielen Kristalliten, so ist das Beugungsbild ein Debye-Scherrer-Ringdiagramm.

4.1.1 Beugung an Kristallen der Fullerene

Als kristalline Substanz sind im Rahmen der Einarbeitung am TEM Beugungserscheinungen an Kristallen bestehend aus C_{60}- und C_{70}-Fullerenen [12, 13] untersucht worden. Fullerene sind Moleküle, die aus 60 und mehr Kohlenstoffatomen bestehen. Die Kohlenstoffatome sind dazu so angeordnet, daß sich an jeder Spitze eines Fünf- oder Sechsecks ein Atom befindet. Die Kohlenstoffünfecke werden jeweils von fünf Kohlenstoffsechsecken umgeben, so daß 12 Kohlenstoffünfecke und 20 Kohlenstoffsechsecke eine sehr stabile Schale aus 60 Kohlenstoffatomen mit der Oberfläche, die der eines Fußballes ähnelt, bilden. In Bild 4.2 ist die Geometrie eines C_{60}-Moleküls dargestellt.
Fullerene entstehen nur unter ganz bestimmten Bedingungen und sind daher nicht im Verbrennungsabgas der Wirbelschichtanlage zu finden. C_{60}- und C_{70}-Moleküle entstehen z.B. in einem Lichtbogen zwischen zwei Graphitelektroden in einer Atmosphäre von etwa 133,3 hPa Helium.
In Bild 4.3 sieht man Kristalle der Fullerene, aus einer Toluollösung, die durch verdampfen des Toluols auf den Objektträgernetzchen entstanden sind. In Bild 4.4 sieht man ihr typisches 2-dimensionales Beugungsbild.

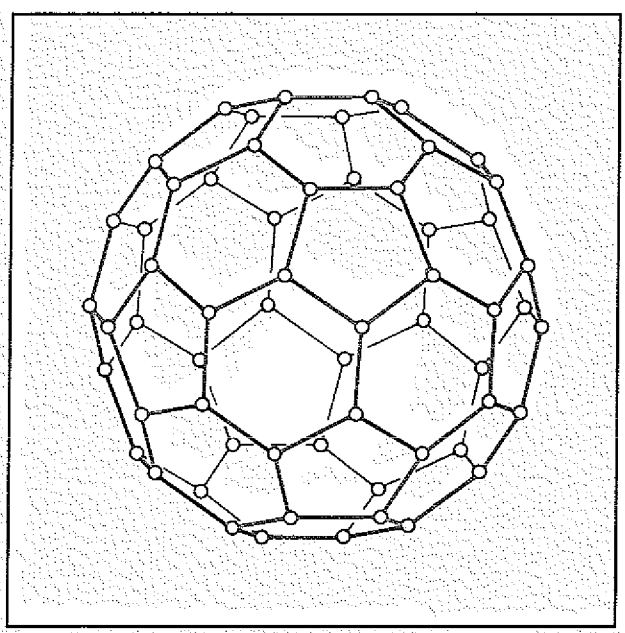


Abb. 4.2 : Geometrie eines C_{60}-Moleküls.

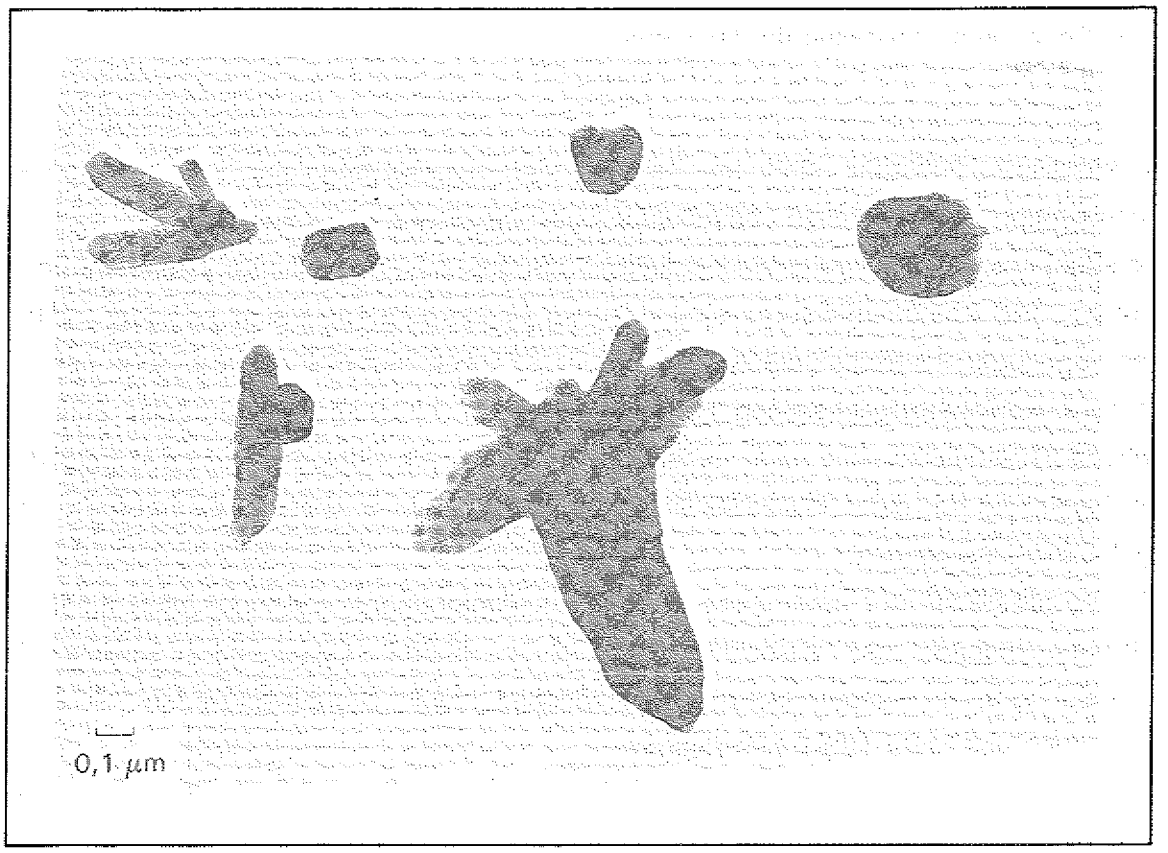


Bild 4.3 : Kristalle der Fullerene aus einer Toluollösung aus C_{60} und C_{70} .

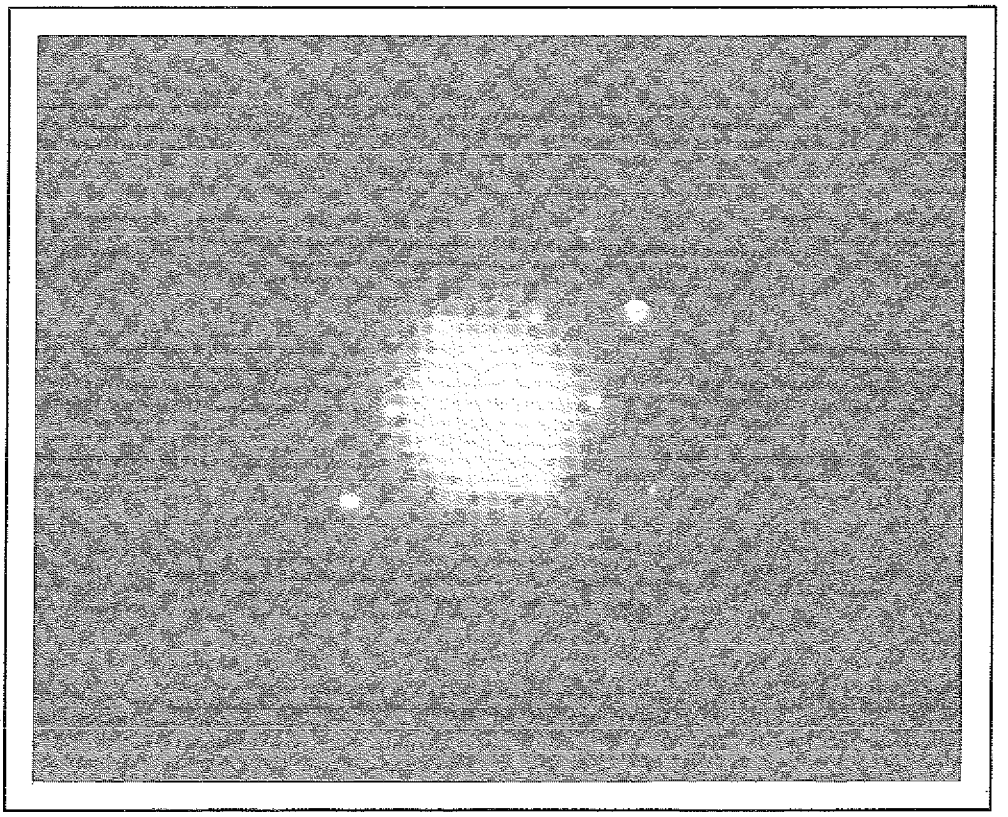


Bild 4.4 : Beugungsaufnahme der Fullerenkristalle.

5. Objektträger für das TEM

Um die Strukturen von Verbrennungsaerosolen im TEM untersuchen zu können, müssen die Aerosolteilchen auf einen geeigneten Objektträger gebracht werden.
Als übliche Objektträger für das TEM dienen kleine Kupfernetzchen mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Maschenweite von 200 oder 300 Maschen pro Zoll (1 Zoll = 2,54 cm). Auf diesen Kupfernetzchen befindet sich als Trägermaterial ein dünner Film aus amorphem Kohlenstoff.

5.1 Herstellung von Kohlefilmen

Zur Herstellung des amorphen Kohlefilms [14] werden zunächst rechteckige Glasträger mit den Maßen 76 x 26 x 1 mm^3 mit einer dünnen Schicht

- Wasserentspannungsmittel (Spüli)
- Lensodel, Marke Shell
- Spezialmischung, bestehend aus:

  150 ml H_2O
  150 ml Betain, gesättigt
  150 ml Saccharose, gesättigt
  1 Teelöffel Kochzucker
  etwas Ethanol

versehen.
Dazu werden auf den Glasträger mehrere Tropfen des jeweiligen Mittels gegeben, gleichmäßig verteilt und anschließend streifenfrei abpoliert. Die auf den Glasträgern zurückgebliebene dünne Schicht dient dazu, den mit dem Verdampfungsgerät aufgebrachten Kohlefilm später wieder vom Glasträger ablösen zu können.

Für die Aufbringung des Kohlefilms auf die Glasträger stehen sich in einem Vakuum Kohlefäden, die an einer Stromversorgung angeschlossen sind, parallel gegenüber.

Die Dicke der durch Sublimation entstehenden Kohleschicht ist von der Bedampfungszeit, dem Abstand Faden-Glas, dem Strom, der Anzahl der Fäden und der Art des Fadens abhängig.

Für die Ermittlung geeigneter Bedampfungsparameter wurden mehrere Versuche durchgeführt.
Mit einer Hochvakuum-Bedampfungsanlage konnten bei einem Anfangsvakuum von $2 \cdot 10^{-6}$ bis 10^{-5} mbar Kohleschichten mit ausreichend hoher Stabilität hergestellt werden. Dabei mußte, um eine Überhitzung des Gerätes zu vermeiden, in mehreren Schritten bedampft und entsprechende Pausen eingelegt werden.

Unter Berücksichtigung der Anforderungen der Kohlefilme, wie mechanische Stabilität und Kontrastverhalten bei Untersuchungen im TEM, haben sich die folgenden Bedampfungsbedingungen bewährt:

- Art des Fadens : E 428, AGAR Scientific LTD, Standsted
- Anzahl der Fäden : 3 Stück
- Abstand Faden-Glas : 10 cm
- Spannung : 7,2 V (90 Skalenteile bei 20V Ausgang)
- Bedampfungszeiten : 3 x 8 Minuten
- Bedampfungspausen : 2 x 20 Minuten
- Anfangsvakuum : 5×10^{-6} mbar (mindestens)

5.2 Befilmung von Kupfernetzchen

Für die Aufbringung des Kohlefilms auf die Kupfernetzchen [14] wird die auf den Glasträgern aufgedampfte Kohleschicht mit einer spitzen Reißnadel in kleine Quadrate von der Größe 2 x 2 mm^2 unterteilt.
Im Anschluß daran wird der Glasträger in ein Becken mit entionisiertem Wasser langsam schräg eingetaucht, so daß sich der Kohlefilm durch die Oberflächenspannung des Wassers ablösen kann.
Schließlich können die auf der Oberfläche des Wassers schwimmenden Quadrate mit einem Objektträgernetzchen, das von unten langsam herangeführt wird, herausgenommen und an der Luft durch vorsichtiges Aufsetzen des Objektträgernetzchen auf Filterpapier getrocknet werden.

6. Probenahmeverfahren für TEM

Für die Aerosolentnahme aus dem Rauchgas der zweistufigen Wirbelschichtverbrennungsanlage wurde ein Probenahmeverfahren entwickelt. Dazu wurden zunächst verschiedene Probenahmetechniken auf ihre Eignung hin untersucht, Aerosole aus dem Rauchgas der Wirbelschichtanlage zu entnehmen und die Möglichkeit abgeschiedene Partikel im TEM sichtbar zu machen.

Prinzipiell lassen sich Partikel aus einer Dispersion nur durch eine gezielte Relativbewegung zwischen den Partikeln und dem Trägergas entnehmen. Für solch eine Relativbewegung bedarf es der Einwirkung einer äußeren Kraft. Als äußere Kräfte können Schwerkräfte, Trägheitskräfte, Kräfte durch thermische Effekte, elektrostatische Kräfte oder die Aerosolentnahme durch Filtration genutzt werden.

6.1 Probenahme durch Filtration

Tastversuche mit einem Polycarbonatfilter mit einem Porendurchmesser von 0,4 μm ergaben, daß solche Filter im TEM nicht durchstrahlbar und somit für die Probenahme ungeeignet sind.

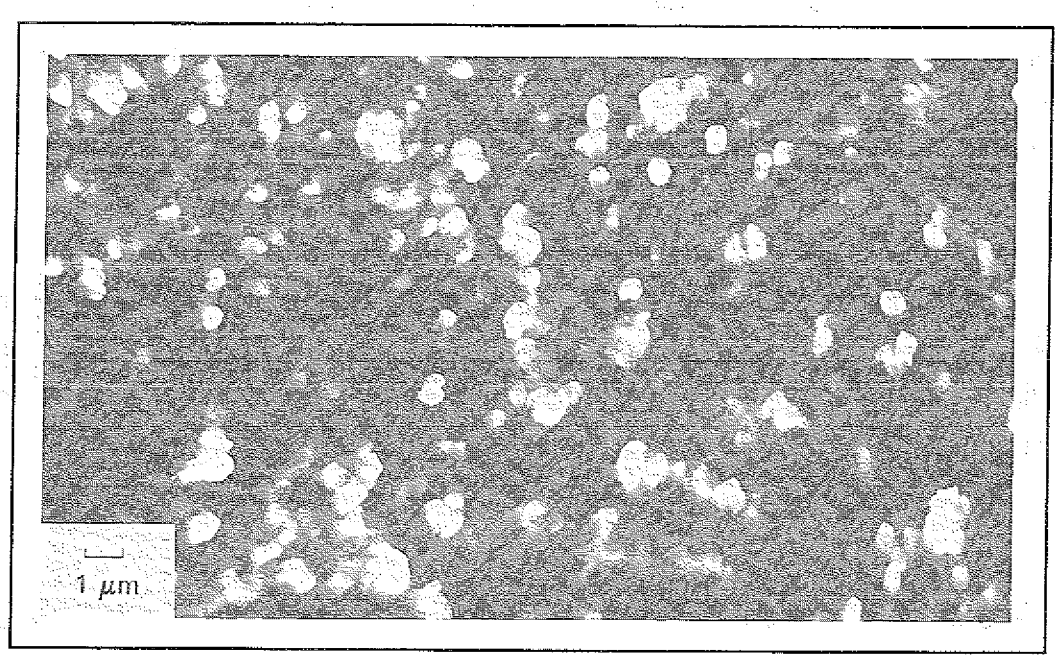


Bild 6.1 : TEM-Aufnahme eines Polycarbonatfilters mit einem Porendurchmesser von 0,4 μm. Das Bild zeigt, daß der Polycarbonatfilter nicht durchstrahlbar ist.

6.2 Probenahme durch Ausnutzung von Trägheitskräften

Das Prinzip dieser Abscheidemethode beruht darauf, daß die masseproportionalen Trägheitskräfte größer als die an den Partikeln angreifenden Strömungskräfte sind. Schwierigkeiten bei diesem Verfahren bereiten die sehr kleinen Partikel, da die für die Abscheidung ausgenutzten Trägheitskräfte von der dritten Potenz des Partikeldurchmessers, die angreifenden Strömungskräfte dagegen nur von der ersten Potenz des Durchmessers abhängen.

Trägheitskraft $F_t = V \cdot \rho \cdot \frac{dw}{dt}$

V = Volumen

ρ = Dichte

$\frac{dw}{dt}$ = Beschleunigung

Strömungskraft $F_s = 3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d \cdot v$

η = dynamische Zähigkeit

d = Durchmesser

v = Geschwindigkeit

Hieraus folgt: Je kleiner die Partikel sind, desto leichter werden sie von der Strömung mitgenommen und desto schwieriger ist ihre Abscheidung. Tastversuche mit verschiedenen Anordnungen unter Ausnutzung der Trägheitskräfte haben gezeigt, daß Partikel mit einem Durchmesser $d < 1 \mu m$ häufig, gar nicht oder nur teilweise abgeschieden werden.

Für die Berechnung der Strömungskraft sind folgende Vereinfachungen angenommen worden: Die Partikel haben eine Kugelgestalt mit einer glatten Oberfläche. Die Wände beeinflussen die Strömung nicht. Das Strömungsmittel ist inkompressibel. Die Strömung ist gleichförmig, laminar und stationär.

6.3 Probenahme durch Krafteinwirkung aufgrund eines Temperaturgefälles (thermophoretische Abscheidung)

Das Prinzip dieses Probenahmeverfahrens beruht auf dem Effekt, wonach ein heißer Körper, der sich in staubhaltiger Atmosphäre befindet, von einer staubfreien Zone umgeben wird. Dieses Phänomen kann so erklärt werden, daß Masseteilchen in einem Temperaturfeld eine Kraft in Richtung abnehmender Temperatur erfahren. Die Bewegung von Schwebeteilchen in einem Temperaturfeld sind in mehreren theoretischen Arbeiten untersucht worden [15, 16]. Quantitative Ansätze stammen u.a. von A. Einstein [15], wonach die in einem Temperaturfeld auf ein Masseteilchen wirkende Kraft direkt proportional zum Temperaturgradienten, aber umgekehrt proportional der absoluten Temperatur ist. Für Teilchen in einem Temperaturfeld ergibt sich damit eine Wanderungsgeschwindigkeit v von :

$$v = \frac{c}{T} \cdot \frac{dw}{dt}$$

T = Absolute Temperatur

c = Konstante (dimensionsbehaftet)

$\frac{dw}{dt}$ = Temperaturgradient

Nach dieser Formel ist die Geschwindigkeit der Teilchen unabhängig von ihrem Durchmesser. Alle Teilchen werden durch das Temperaturfeld gleich stark abgelenkt. Aus diesem Grunde ist die Abscheidung auch der feinsten Schwebeteilchen möglich.
Zu diesem Probenahmeverfahren existieren bereits mehrere experimentelle Anordnungen [17, 18].
Beim Thermalpräzipitator nach Walkenhorst (Bild 6.2) wird das Aerosol durch einen rechteckigen Einlaufkanal geleitet. In dem Einlaufkanal befindet sich ein auf etwa 440 K erhitztes Heizband. Durch das Temperaturgefälle zwischen Heizband und Abscheidezone werden die Aerosolteilchen auf eine Glasplatte abgeschieden.

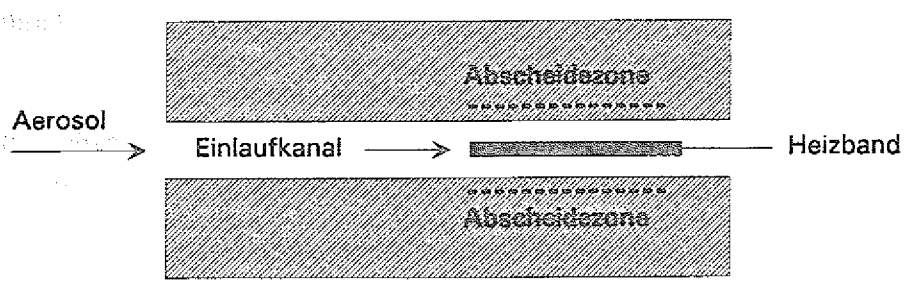


Bild 6.2 : Verfahrensschema der Aerosolabscheidung mit dem Thermalpräzipitator nach Walkenhorst.

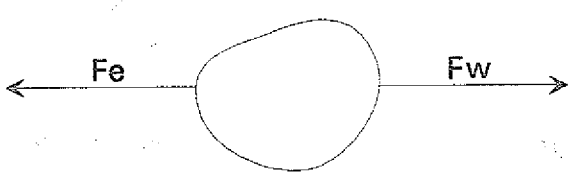
6.4 Elektrostatische Abscheidung

Elektrisch geladene Teilchen erfahren in einem elektrischen Feld eine Kraft. Diese Kraft kann für eine Abscheidung der Aerosolteilchen genutzt werden.
Das Prinzip der elektrostatischen Abscheidung besteht somit darin, den Partikeln eine bestimmte Ladung zu erteilen, um mit den dann von einem elektrischen Feld bewirkten Kräfte eine Relativbewegung zwischen Trägermedium und Partikel derart zu erzeugen, daß eine gezielte Abscheidung der Partikel auf einer Elektrode erfolgt.

Die Aufladung der Partikel kann z.B. durch eine selbständige Gasentladung (Koronaentladung) oder durch ein radioaktives Präparat (ß-Strahler) erfolgen.

6.4.1 Abscheidung der Aerosolteilchen im elektrischen Feld

Voraussetzung für die Abscheidung elektrisch geladener Partikel im elektrischen Feld ist, daß die angreifenden elektrischen Kräfte so groß sind, daß die Partikel entgegen dem Strömungswiderstand die Elektrode erreichen. Unter Annahme idealer Strömungsverhältnisse gelten folgende Beziehungen [19].



Elektrische Kraft $F_e = n \cdot e \cdot E$

Strömungswiderstand $F_W = 3 \cdot \pi \cdot \eta \; d \cdot v$

Bild 6.3 : Kräfte am Partikel

n = Anzahl der Elementarladungen
e = Elementarladung
E = Elektrische Feldstärke
d = Partikeldurchmesser
η = dynamische Zähigkeit
v = Wanderungsgeschwindigkeit

Partikel mit einem Durchmesser $d < 1 \mu m$ erhalten durch Aufladung mittels Koronaentladung eine Ladungsdichte von $n \cdot e \sim d$ [19]. Durch Gleichsetzen der obigen Gleichungen ergibt sich dann eine Wanderungsgeschwindigkeit von :

$$v \sim \frac{E}{\eta}$$

Das bedeutet, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel im Submikron-Bereich nahezu unabhängig von ihrer Größe ist. Aus diesem Grunde lassen sich mit der elektrostatischen Abscheidung auch die feinsten Schwebeteilchen mit einem Durchmesser $< 1 \mu m$ abscheiden [19, 20].
Aufgrund der Wanderungsgeschwindigkeit treffen die elektrisch geladenen Teilchen auf die Niederschlagselektrode. Dort haften sie infolge von Adhäsions-, Kohäsions- und elektrischen Kräften fest.
Das Verhalten der abgeschiedenen Aerosolteilchen an der Elektrode ist in hohem Maße vom spezifischen Staubwiderstand abhängig [19]. Haben die Teilchen z. B. einen spezifischen Staubwiderstand kleiner als $10^4\ \Omega$ cm, so verlieren sie wegen ihrer relativ hohen Leitfähigkeit beim Auftreffen auf die Niederschlagselektrode fast augenblicklich ihre Ladung. Anschließend nehmen sie die Ladung mit der Polarität der Elektrode an. Durch dieses Umladen können Teilchen je nach Haftungskraft wieder abgestoßen werden und in den Gasstrom zurückgelangen.

6.4.2 Aufladung des Aerosols mittels Koronaentladung

Koronaentladungen [21] sind selbständige Gasentladungen. Sie treten in stark inhomogenen elektrischen Feldern auf, z.B. an Elektroden mit sehr großen Krümmungsradien, wie Draht-Hohlzylinder oder Draht-Draht-Anordnungen.
Bei zwei parallelen Drähten, bei denen der Radius der Drähte klein gegenüber ihrem Abstand ist, kommt es bei allmählicher Steigerung der Spannung nicht zu einem laut knallenden Funken, sondern zur Ausbildung einer dünnen bläulichen Lichthaut, welches das sichtbare Merkmal einer Koronaentladung ist.
Aufgrund des starken Potentialunterschiedes erfährt ein Elektron, das sich in dem elektrischen Feld befindet eine starke Beschleunigung. Beim Auftreffen des Elektrons auf ein Gasatom oder Gasmolekül werden Elektronen abgespalten oder adsorbiert. Dementsprechend entstehen positive und negative Gasmoleküle. Die ionisierten Gasmoleküle wandern infolge des elektrischen Feldes zu den Elektroden. Auf diesem Weg treffen sie auf Partikel, haften an diesen fest und übertragen eine Ladung.

6.4.3 Aufladung des Aerosols mittels ß-Strahler

ß-Strahler sind radioaktive Präparate, die Elektronen mit hohen Energien emittieren. Stoßen diese Elektronen mit Luftmolekülen zusammen, so werden letztere ionisiert. Dabei entsteht eine bipolare Ladungsverteilung, die meistens als symmetrisch vorausgesetzt wird. Wird ein Aerosol nun durch eine Kammer geleitet, in der sich ein ß-Strahler befindet (s. Bild 6.4), so stoßen die Teilchen mit den Ionen zusammen und erhalten ihrerseits einen bipolaren quasistationären Ladungszustand.

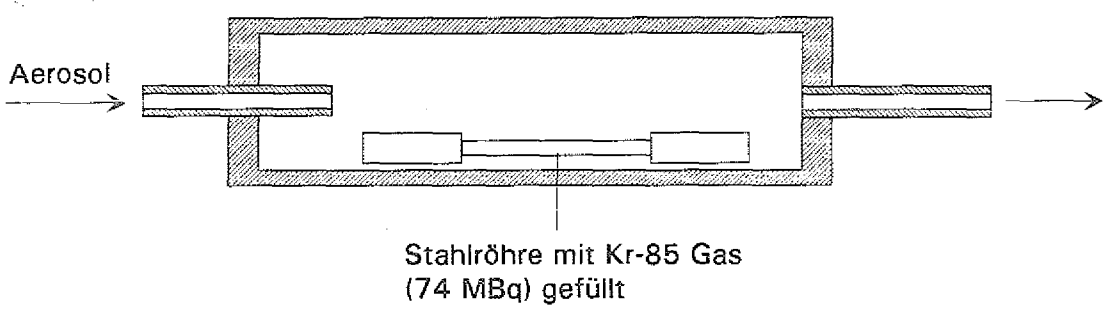


Bild 6.4 : Schematische Darstellung der Aufladung des Aerosols mit Hilfe eines ß-Strahlers.

6.4.4 Diskussion der Probenahmeverfahren

Mit der Probenahme durch Filtration können zwar Partikel mit einem Durchmesser $< 1 \mu m$ abgeschieden werden, eine anschließende Untersuchung der Teilchen im TEM ist allerdings nicht möglich, da der Polycarbonatfilter im TEM nicht ausreichend durchstrahlbar ist. Die Aerosolteilchen müßten durch ein zusätzliches Verfahren auf einen durchstrahlbaren Objektträger gebracht werden.
Hierbei würde allerdings die Gefahr bestehen, daß Agglomerate zerstört oder neu gebildet werden. Daher ist die direkte Abscheidung der Aerosolteilchen auf einen durchstrahlbaren Objektträger erforderlich.
Mit der Abscheidung aufgrund von Trägheitskräften können zwar Partikel direkt auf einen durchstrahlbaren Objektträger abgeschieden werden, die Trägheitskräfte reichen jedoch nicht für die Abscheidung der Partikel mit einem Durchmesser $< 1 \mu m$ aus.

Mit der thermophoretischen Abscheidung ist dagegen eine schonende Abscheidung aller Partikel im Submikron-Bereich auf einen durchstrahlbaren Objektträger möglich.
In Anbetracht des dafür benötigten hohen Materialaufwandes bzw. Zeitaufwandes und der nur drei Monate zur Verfügung stehenden Anfertigungszeit der Diplomarbeit wurde aber von der thermophoretischen Abscheidung abgesehen.
Eine Alternative zu diesem Verfahren stellt die elektrostatische Abscheidung dar, die ebenfalls eine Abscheidung der Partikel im Submikron-Bereich verspricht. Zu diesem Verfahren war die Bestellung neuer Geräte nicht erforderlich.

Aus diesen Überlegungen heraus wurde ein Probenehmer auf der Grundlage der elektrostatischen Abscheidung weiter verfolgt.

6.4.5 Konstruktion des Probenehmers auf Grundlage der elektrostatischen Abscheidung

Für die in-situ Aerosolabscheidung aus dem Rauchgas wurde ein Probenehmer konstruiert, wie er schematisch in Bild 6.5 dargestellt ist. Inmitten eines Metallgehäuses befindet sich eine metallische Stabelektrode mit einem Durchmesser von drei Millimetern. Sie wird durch einen Teflonstab, in dem sie nach oben und unten verschiebbar ist, vom Gehäuse isoliert gehalten. Auf dem oberen Ende der Elektrode liegt der TEM-Objektträger, ein mit einem Kohlefilm benetztes Kupfernetz von 3 mm Durchmesser (s. Kap. 5). Es wird gehalten von einer darüber geschobenen Hülse, die nur den schmalen Rand des Netzes bedeckt und durch abgerundete Kanten die Feldverzerrung möglichst gering hält.
Bei Anlegen einer Gleichspannung in der eingezeichneten Weise bewegen sich die eintretenden geladenen Teilchen entlang der elektrischen Feldlinien, die senkrecht auf den schematisch eingezeichneten Äquipotentiallinien stehen. Im kegelförmigen Eintrittsbereich sind die Feldlinien auf die Probenahmestelle gerichtet. Die Feldliniendichte kann hier durch Verschieben der Elektrode verändert werden.

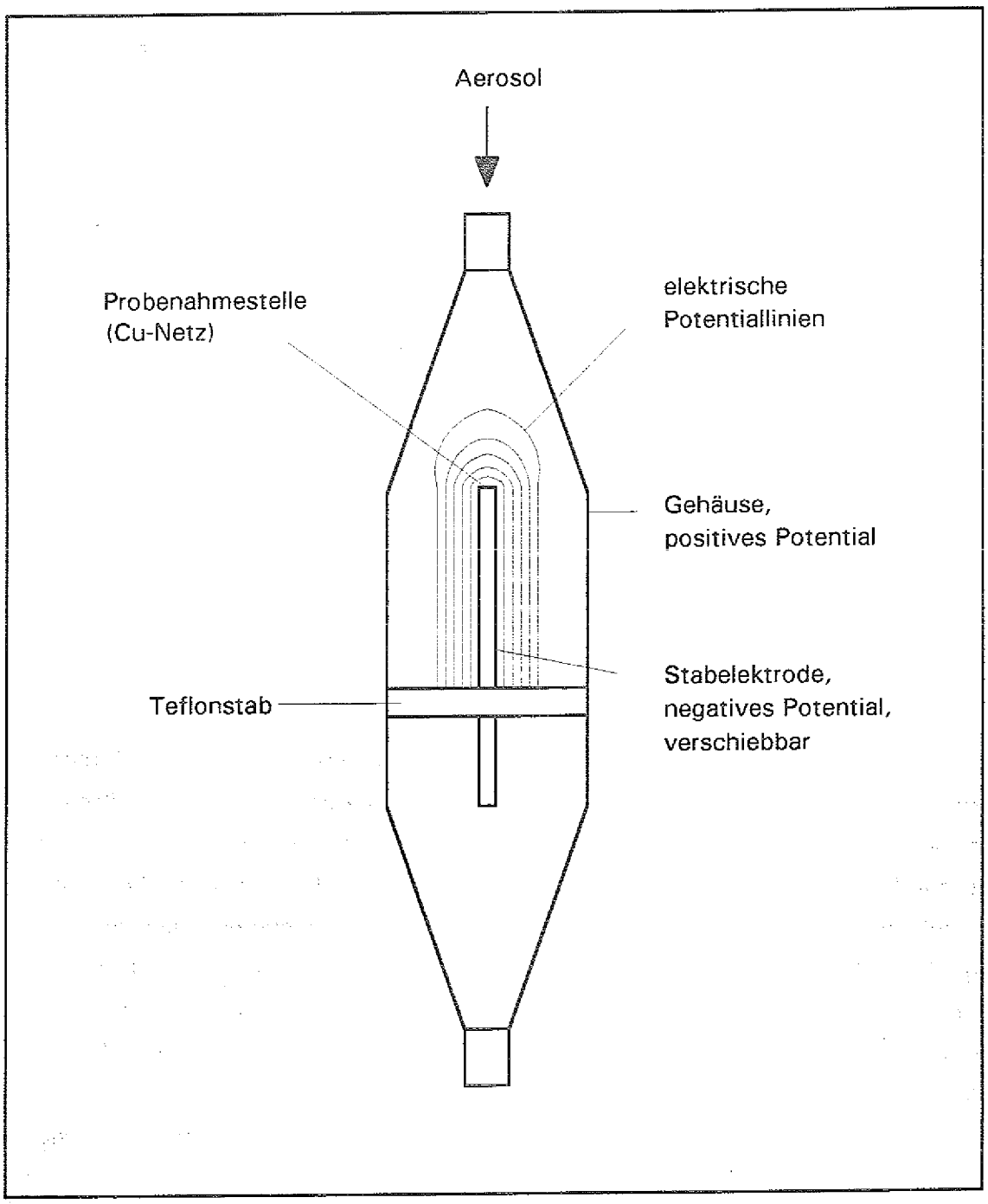


Bild 6.5 : Probenehmer zur elektrostatischen Abscheidung eines strömenden Aerosols mit schematischem Potentiallinienverlauf.

6.4.6 Berechnung der Reynoldszahl

Eine Grundvoraussetzung für eine definierte Partikelabscheidung sind laminare Strömungsverhältnisse. Laminare Strömungsverhältnisse liegen hier vor, wenn die Reynoldszahl Re < 2300 ist.

Zur Berechnung der Reynoldszahl werden bestimmte Betriebsdaten angenommen:

Der Gasvolumenstrom mit : $\frac{dV}{dt} = 60$ l/h.

Der Durchmesser an der Probenahmestelle : d = 36 mm.

Die kinematische Zähigkeit des Rauchgases : $\nu = 15 \cdot 10^{-5}$ m^2/s [22].

Die Reynoldszahl ergibt sich zu :

$Re = \frac{v \cdot d}{\nu}$ mit $v = \frac{dV/dt}{A}$ v = Geschwindigkeit des Gases

und $A = (d/2)^2 \cdot \pi$ d = Durchmesser an der Probenahmestelle

ν = kinematische Zähigkeit

Mit den angenommenen Betriebsdaten ergibt sich eine Reynoldszahl von 3,9, somit liegen laminare Strömungsverhältnisse vor.

6.4.7 Experimentelle Anordnung zur elektrostatischen Abscheidung

Die Probenahme mit dem Verfahren der elektrostatischen Abscheidung erfolgt in drei Schritten. Zunächst werden die Aersolteilchen, die größer als ein Mikrometer sind, in einem Impaktor abgeschieden. Mit einer Kr_{85}- Quelle (ß-Strahler) werden die Aerosolteilchen elektrisch aufgeladen und gelangen anschließend in den elektrostatischen Probenehmer, wo sie direkt auf einen Objektträger für das TEM abgeschieden werden. Die anliegende Gleichspannung wird mit einem Hochspannungsgerät erzeugt. Über ein Regelventil können verschieden große Gasdurchflußmengen eingestellt werden. Der momentane Durchfluß kann an einem Rotameter abgelesen werden.

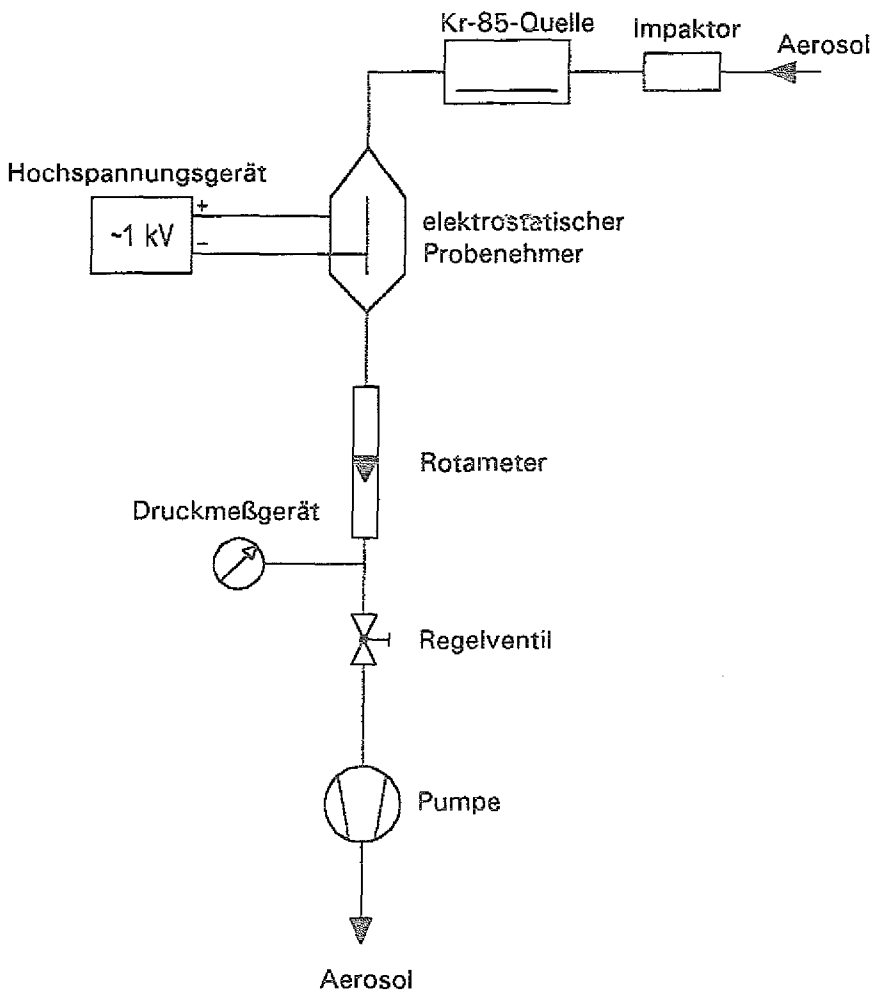


Bild 6.6 : Experimentelle Anordnung zur Probenahme mit dem Verfahren der elektrostatischen Abscheidung.

7. Probenahme mit dem Verfahren der elektrostatischen Abscheidung

Diese Probenahme soll eine in-situ Abscheidung der Partikelgrößen unterhalb 1 μm aus dem Rauchgas des Wirbelschichtofens auf dem TEM-Objektträger ermöglichen. Dabei wird angestrebt, daß die Belegungsdichte des Objektträgers gleichmäßig und möglichst hoch ausfällt, jedoch so, daß die abgeschiedenen Teilchen räumlich ausreichend isoliert sind. Bei Betrachtung größerer Bildausschnitte im TEM bietet eine hohe Belegungsdichte die Gewähr für eine repräsentatives Abbild der im Rauchgas vorkommenden Teilchen und für eine zuverlässige Charakterisierung ihrer Beschaffenheit.

7.1 Probenahme an einem künstlich erzeugten Aerosol

Der Eignungstest der elektrostatischen Probenahme erfolgte zunächst an einem künstlich hergestellten strömenden Kohlenstoffaerosol und nicht im Rauchgas des Wirbelschichtofens, weil der zeitliche Aufwand für die Aerosolherstellung in einer vorhandenen Apparatur wesentlich geringer war.

Das Bild 7.1 zeigt das Verfahrensschema zur Erzeugung des künstlichen Kohlenstoffaerosols. In einer Glasapparatur stehen sich zwei spektralreine Kohlenstoffelektroden, die an eine Gleichstromhochspannungsquelle angeschlossen sind, gegenüber. Die Entladung zwischen den Elektroden führt zur Ausbildung eines Lichtbogens. Dieser wiederum bewirkt ein Abdampfen des Elektrodenmaterials. Das abgedampfte Material kondensiert und koaguliert zu utrafeinen Kohlenstoffpartikeln, die dann mit einem Stickstoffstrom von 120 l/h herausgespült werden.

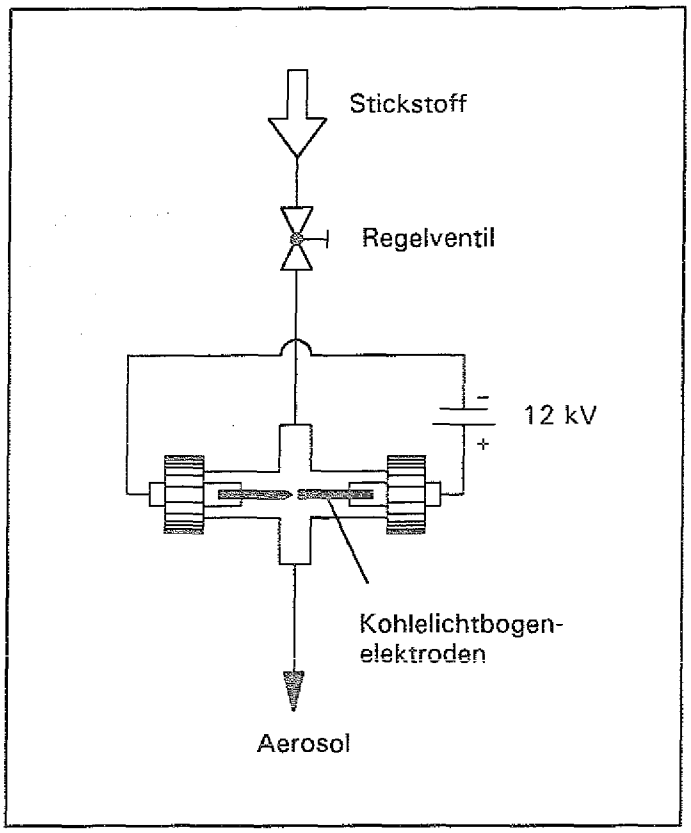


Bild 7.1 : Verfahrensschema zur Erzeugung des künstlichen Aerosols.

Für einen stabilen und reproduzierbaren Partikelausstoß müssen bestimmte Betriebsparameter des Kohlelichtbogens wie Hochspannung, Betriebsdruck, Elektrodenabstand und Gasstrom konstant gehalten werden. Unter folgenden Bedingungen kann für 1,5 Stunden das Größenspektrum stabil gehalten werden:

- Anode planschleifen
- Kathode mit 45°-Winkel anspitzen
- Elektrodenabstand auf 0,5 mm positionieren
- Elektroden 15 min einbrennen lassen
- Bogenspannung auf 3,1 kV konstant halten

Für weitere Einzelheiten zur Erzeugung eines reproduzierbaren Aerosols sei an dieser Stelle auf die Diplomarbeit von M. Scharenberg verwiesen [23].
Bild 7.2 zeigt eine typische Anzahlgrößenverteilung eines auf diese Weise hergestellten C-Aerosols. Wesentlich kleinere Teilchenkonzentrationen, wie sie bei der Wirbelschichtverbrennung auftreten [7], konnten auf diese Weise nicht erzeugt werden.

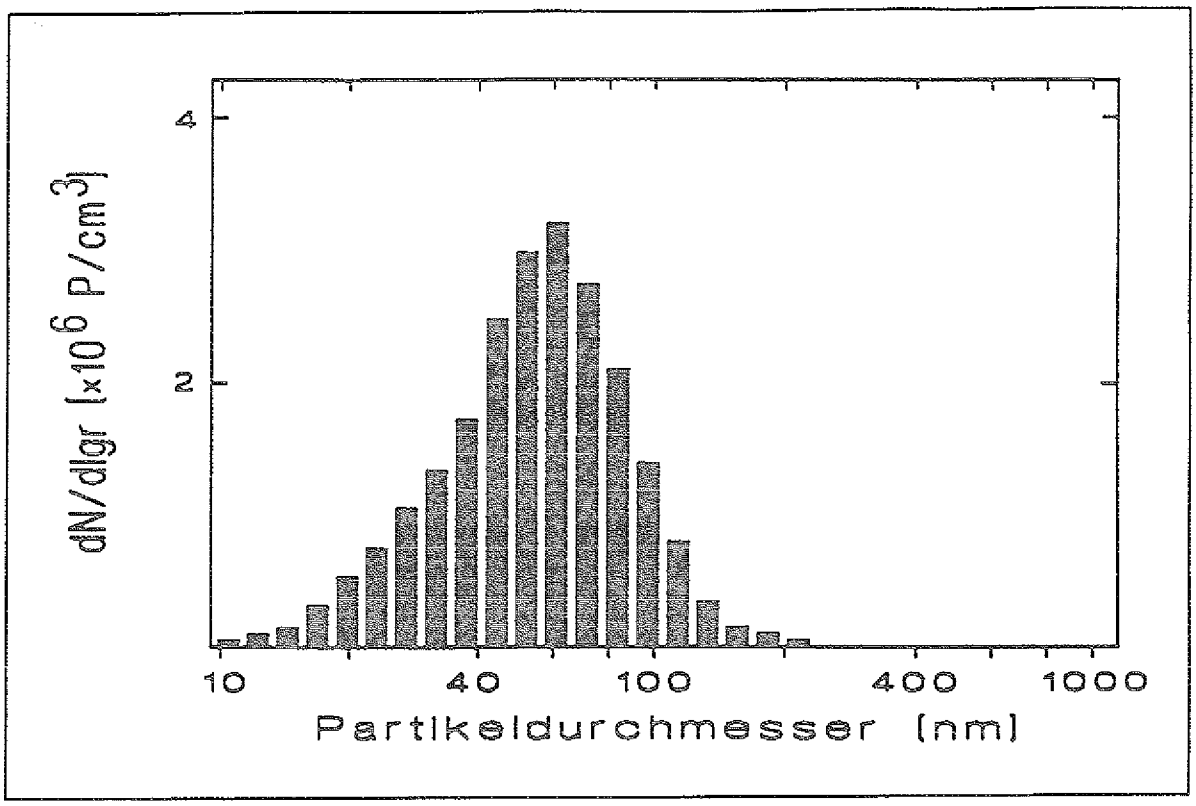


Bild 7.2: Anzahlgrößenverteilung des erzeugten Kohlenstoffaerosols

7.2 Meßergebnisse mit künstlich erzeugten Aerosolen

Das künstlich erzeugte Aerosol wurde anschließend in die TEM-Probenahmeapparatur (vgl. Bild 6.6) eingeleitet und auf ein mit einem amorphen Kohlefim bedecktes Kupfernetzchen (vgl. Kap. 5) abgeschieden. Bild 7.3 zeigt einen Ausschnitt auf dem Objektträger mit künstlich erzeugten C-Aerosolen. Die Abscheidung erfolgte bei den Parametern:

Probenahmezeit	= 10 min
Spannung	= 1200 V
Gasdurchflußmenge	= 30 l/h
Höhe der Stabelektrode	= 3 cm

Bei der Höhe der Elektrode handelt es sich um die Länge, welche die Elektrode über den Teflonstab hinausragt (siehe Bild 6.5).
Wie dem Bild 7.3 zu entnehmen ist, sind die verschiedenen Teilchengrößen gleichmäßig über den Bildausschnitt verteilt.

Die Untersuchungen zur Abhängigkeit der Belegungsdichte von Probenahmezeit, angelegter Spannung, Gasdurchflußmenge und Höhe der Elektrode im Probenehmer sind in den Tabellen 7.1 zusammengefaßt.

Zeit in min.	Spannung in V	Durchfluß in l/h	Elektrodenhöhe in cm	
5	1000	20	2	Variation der Probenahmezeit
10	1000	20	2	
15	1000	20	2	
20	1000	20	2	
10	0	20	2	Variation der Spannung
10	600	20	2	
10	800	20	2	
10	1000	20	2	
10	1200	20	2	
10	1000	10	2	Variation des Durchflusses
10	1000	20	2	
10	1000	30	2	
10	1000	40	2	
10	1000	50	2	
10	1000	20	3	Variation der Elektrodenhöhe
10	1000	20	4	
10	1000	20	5,5	

Tab. 7.1

Bei Messungen unter Variation der Probenahmezeit, der angelegten Spannung und des Gasdurchflusses wurden immer homogene fast gleich hohe Partikelbelegungen erzielt, so daß diese Betriebsparameter in den gemessenen Bereichen als unkritische Größen für die Probenahme angesehen werden können. Nur die Variation der Höhe der Elektrode im Probenehmer hatte von den untersuchten Probenahmeparametern einen deutlich sichtbaren Einfluß auf die Belegungsdichte, wie es in Bild 7.4 zum Ausdruck kommt. Wenn also die Probenahmestelle weiter in den Eingangskegel hineinragt, erhöht sich die Feldliniendichte an dieser Stelle.

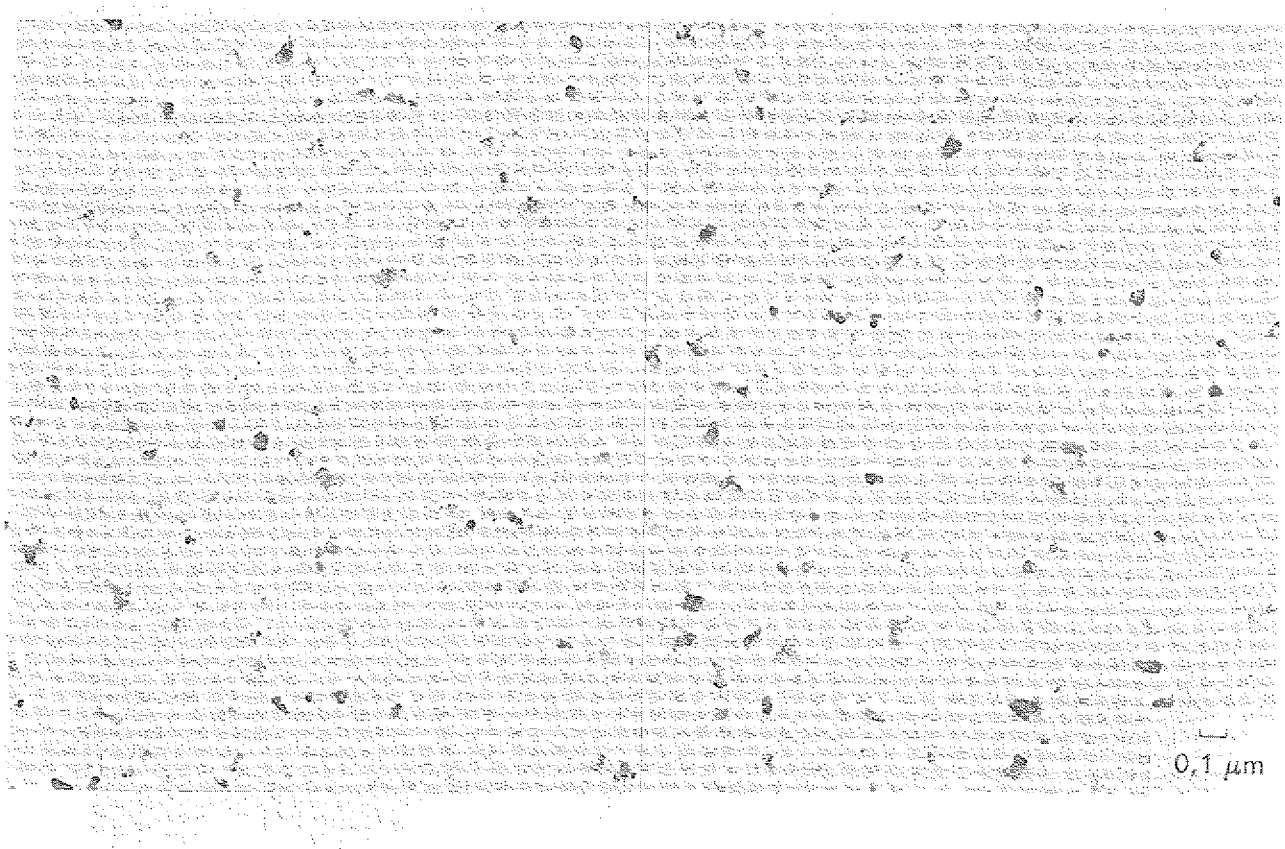


Bild 7.3 : TEM-Aufnahme eines künstlich erzeugten C-Aerosols. Höhe der Probenahmestelle 3 cm.

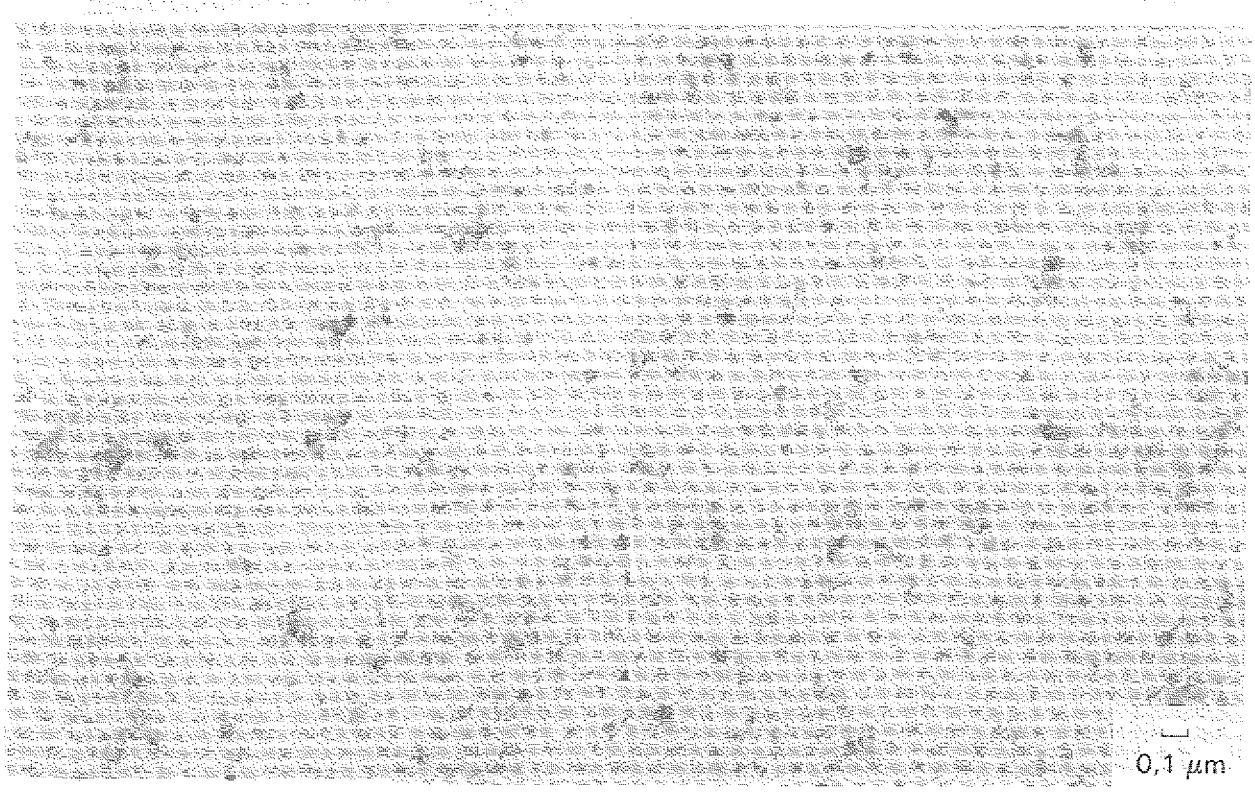


Bild 7.4: TEM-Aufnahme eines künstlich erzeugten C-Aerosols. Höhe der Probenahmestelle 5,5 cm

Ein höher vergrößerter Ausschnitt des Objektträgers in Bild 7.5 zeigt, daß die Teilchen ausreichend räumlich voneinander isoliert sind.
Auffallend ist der geringe Kontrast der Kohlenstoffpartikel. Dieses liegt daran, daß die Kohlenstoffpartikel einen amorphen Strukturaufbau besitzen. Bei einem kristallinen Strukturaufbau würden durch die Bragg'sche Beugung innerhalb eines Partikels größere Kontrastunterschiede auftreten, so wie dies von Graphit her bekannt ist.

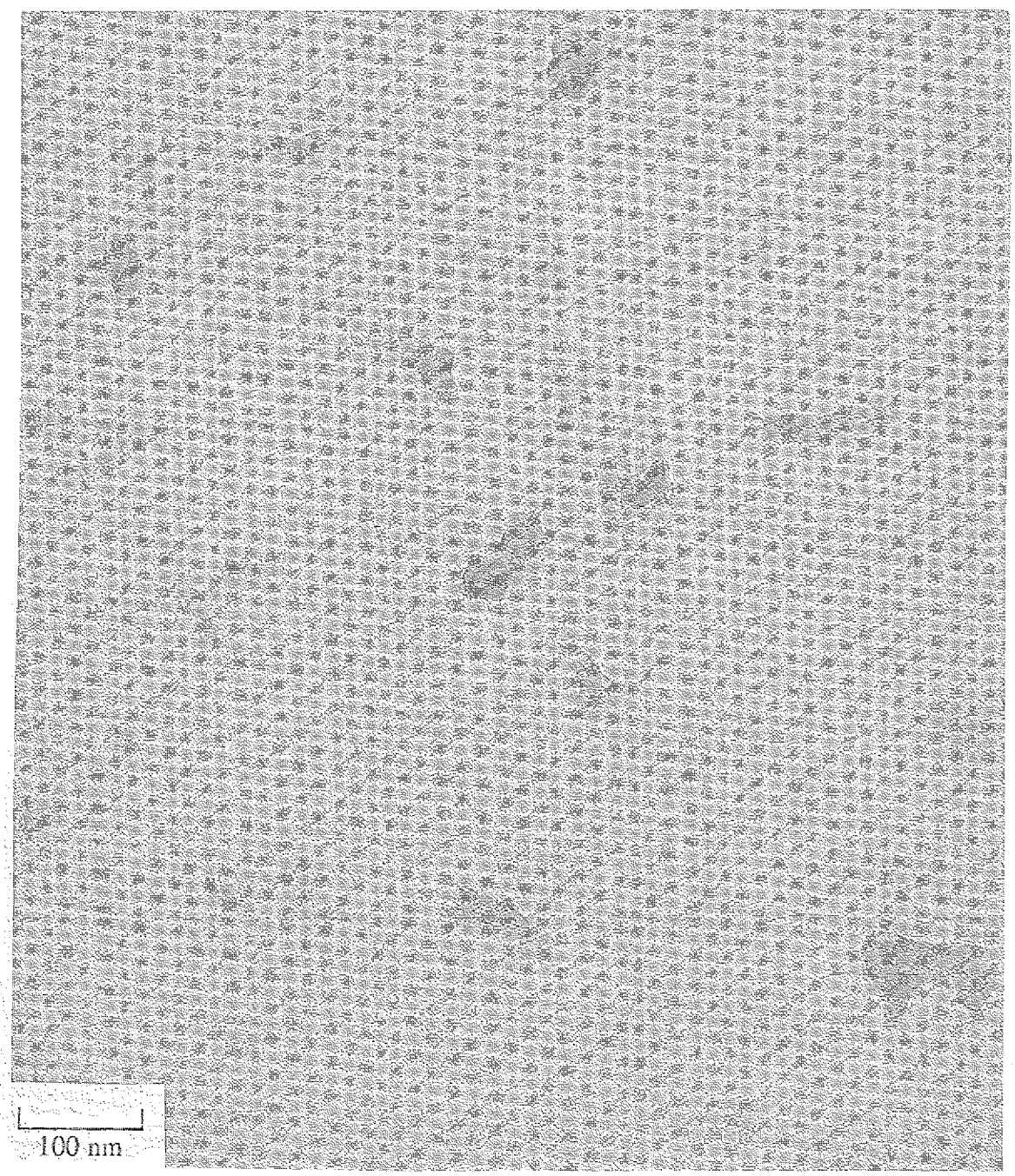


Bild 7.5: TEM-Aufnahme eines künstlich erzeugten Kohlenstoffaerosols.

7.3 Probenahme am Wirbelschichtofen

Ein Teilstrom des Rauchgases aus der Verbrennung von Benzin, das mit trockenem Stickstoff verdünnt wurde, um Wasserkondensation in den Leitungen zu verhindern (s. Kap. 8), wurde durch die Anordnung nach Bild 6.6 gesaugt. Zunächst wurde mit den Parametern aus der letzten Zeile der Tabelle 7.1 gearbeitet. Dabei enthielten die TEM-Bildausschnitte nur vereinzelt Teilchen, was auf die etwa um zwei Größenordnungen geringere Teilchenkonzentration im Rauchgas im Vergleich zum künstlichen Aerosol zurückzuführen war.

Als erste Maßnahme zur Steigerung der Belegungsdichte der Objektträger wurde die Elektrodenspannung auf +1200 V und der Gasdurchfluß auf 60 l/h angehoben sowie die Verdünnung mit N_2 von 4:1 auf 2:1 gesenkt. Die damit erhaltenen Belegungsdichten werden durch Bild 7.6 repräsentiert.
Eine weitere Steigerung der Belegungsdichte ergab sich durch Erhöhung der Probenahmezeit auf 60 min, wie Bild 7.8 zeigt. Die Auswirkungen der Änderung der Rauchgasverdünnung und der Polarität der Elektrode im Probenehmer sind anhand der Bilder 7.10 bis 7.14 zu erkennen. Aus dem Vergleich der Bilder 7.12 und 7.14 ergibt sich, daß die Ladungsverteilung im aufgeladenen Rauchgasaerosol nicht symmetrisch sein kann.

Dieses Ergebnis stimmt mit der Arbeit von K. P. Krauleidies überein, der die theoretische Ladungsverteilung des Aerosols, die durch einen ß-Strahler hervorgerufen wird, auf der Grundlage von verschiedenen Theorien berechnet hat [24]. Er zeigt, daß die Ionenbeweglichkeiten für positive und negative Luftionen unterschiedlich sind und mehr negativ geladene Partikel entstehen.

Aufgrund dieser Vorversuche wurden für die im folgenden Kapitel beschriebenen Untersuchungen die Probenahmeparameter gewählt, die in der Tabelle 7.3 (S. 37) aufgeführt sind. Das diesen zuzuordnende Bild 7.8 schien eher geeignet, das Größenspektrum des Aerosols richtig wiederzugeben sowie die Zusammensetzung des Aerosols zuverlässig zu charakterisieren.

Bild 7.6: TEM-Aufnahme von Teilchen eines realen Verbrennungsaerosols. Das Bild zeigt die Belegungsdichte bei einer Probenahmezeit von 10 min.

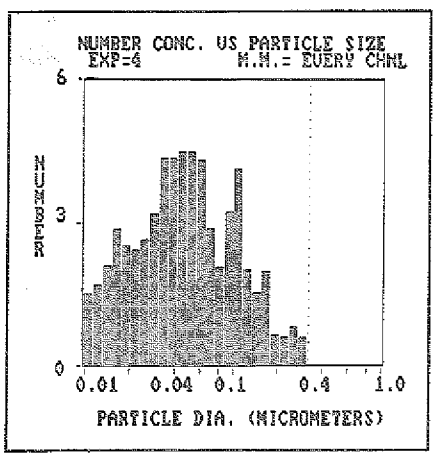


Bild 7.7: Größenspektrum des Aerosols

Probenahmezeit :	10 min
Spannung :	1200 V
Durchfluß :	60 l/h
Verdünnung :	2:1
Höhe der Elektrode :	5,5 cm
Polarität der Elektrode :	positiv

Tab. 7.2: Probenahmebedingungen

0,1 µm

Bild 7.8: TEM-Aufnahme von Teilchen eines realen Verbrennungsaerosols. Das Bild zeigt die Belegungsdichte bei einer Probenahmezeit von 60 min.

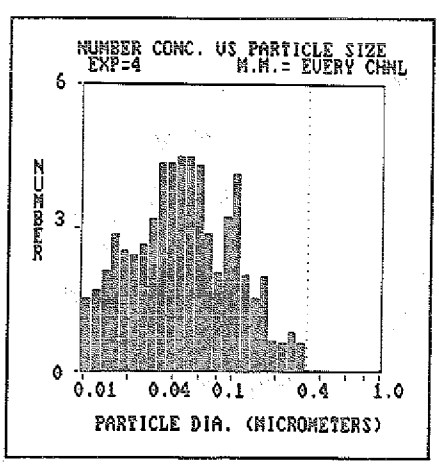


Bild 7.9: Größenspektrum des Aerosols

Probenahmezeit :	60 min
Spannung :	1200 V
Durchfluß :	60 l/h
Verdünnung :	2:1
Höhe der Elektrode :	5,5 cm
Polarität der Elektrode :	positiv

Tab. 7.3 : Probenahmebedingungen

0,1 µm

Bild 7.10: TEM-Aufnahme von Teilchen eines realen Verbrennungsaerosols. Das Bild zeigt die Belegungsdichte bei einer Verdünnung von 2:1.

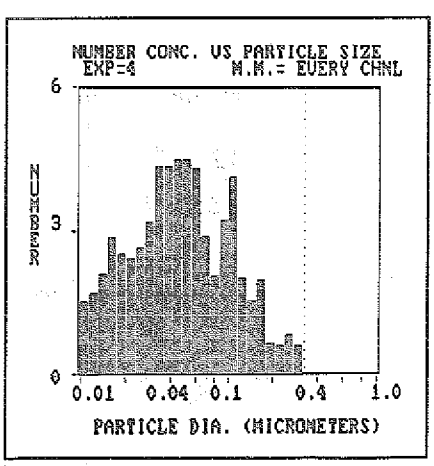


Bild 7.11: Größenspektrum des Aerosols

Probenahmezeit :	30 min
Spannung :	1200 V
Durchfluß :	60 l/h
Verdünnung :	2:1
Höhe der Elektrode :	5,5 cm
Polarität der Elektrode :	positiv

Tab. 7.4: Probenahmebedingungen

0,1 µm

Bild 7.12: TEM-Aufnahme von Teilchen eines realen Verbrennungsaerosols. Das Bild zeigt die Belegungsdichte bei einer Verdünnung von 4:1 und einer positiven Polarität der Elektrode.

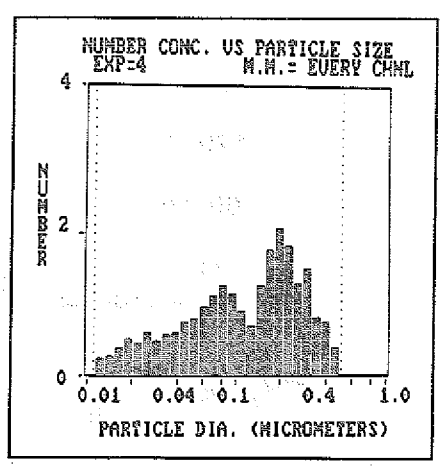


Bild 7.13: Größenspektrum des Aerosols

Probenahmezeit :	30 min
Spannung :	1200 V
Durchfluß :	60 l/h
Verdünnung :	4:1
Höhe der Elektrode :	5,5 cm
Polarität der Elektrode :	positiv

Tab. 7.5: Probenahmebedingungen

0,1 µm

Bild 7.14: TEM-Aufnahme von Teilchen eines realen Verbrennungsaerosols. Das Bild zeigt die Belegungsdichte bei einer negativen Polarität der Elektrode.

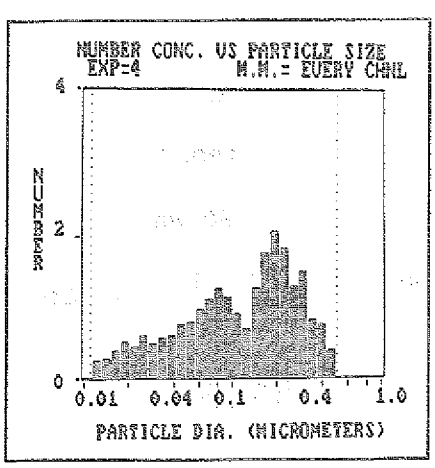


Bild 7.15: Größenspektrum des Aerosols

Probenahmezeit :	30 min
Spannung :	1200 V
Durchfluß :	60 l/h
Verdünnung :	4:1
Höhe der Elektrode :	5,5 cm
Polarität der Elektrode :	negativ

Tab. 7.6: Probenahmebedingungen

8. Untersuchung der Mikrostrukturen von realen Verbrennungsaerosolen

In diesem Abschnitt wird der Einfluß des Brennstoffes sowie der Einfluß der Verbrennungsbedingungen auf die Mikrostrukturen von realen Verbrennungsaerosolen beschrieben.

Bei allen Messungen wurden das Größenspektrum der emittierten Teilchen, die Rauchgaszusammensetzung, das PAS-Signal, sowie die Verbrennungstemperaturen in der Verbrennungszone des Wirbelschichtofens T1, T2, T4 und T5 (siehe dazu Bild 2.1) gemessen. Die Temperatur T3 wurde nicht gemessen, da das Thermoelement für diese Temperatur einen Defekt aufwies.

Die experimentelle Anordnung der gesamten Meßtechnik zur Aerosolcharakterisierung ist in Bild 8.1 dargestellt. Ein Teilstrom des Rauchgases wird vor dem Rauchgasfilter für die physikalisch-chemische Aerosolcharakterisierung abgezweigt. Zur Vermeidung von Wasserdampfkondensation in den Rohrleitungen, wird das Rauchgas zunächst mit trockenem Stickstoff verdünnt und anschließend simultan durch den PAS, den TEM-Probenehmer und den elektrostatischen Klassifizierer mit Kondensationskernzähler mit unterschiedlichen Volumenströmen gepumpt.

Die chemische Analyse von Filterproben zur quantitativen Bestimmung der aerosolgebundenen PAH-Konzentrationen, die zur Kalibrierung des PAS-Signals und dem Korrelationsnachweis beider Meßgrößen dient [7], wurde in dieser Arbeit nicht verwendet.

Ein Teilstrom des Rauchgases wird hinter dem Rauchgasfilter zur konventionellen Abgasanalytik geleitet. Hier werden Sauerstoff-, Stickoxid-, Schwefeldioxid-, Kohlendioxid-, Kohlenmonoxid- und die gesamten Kohlenwasserstoffkonzentrationen erfaßt.

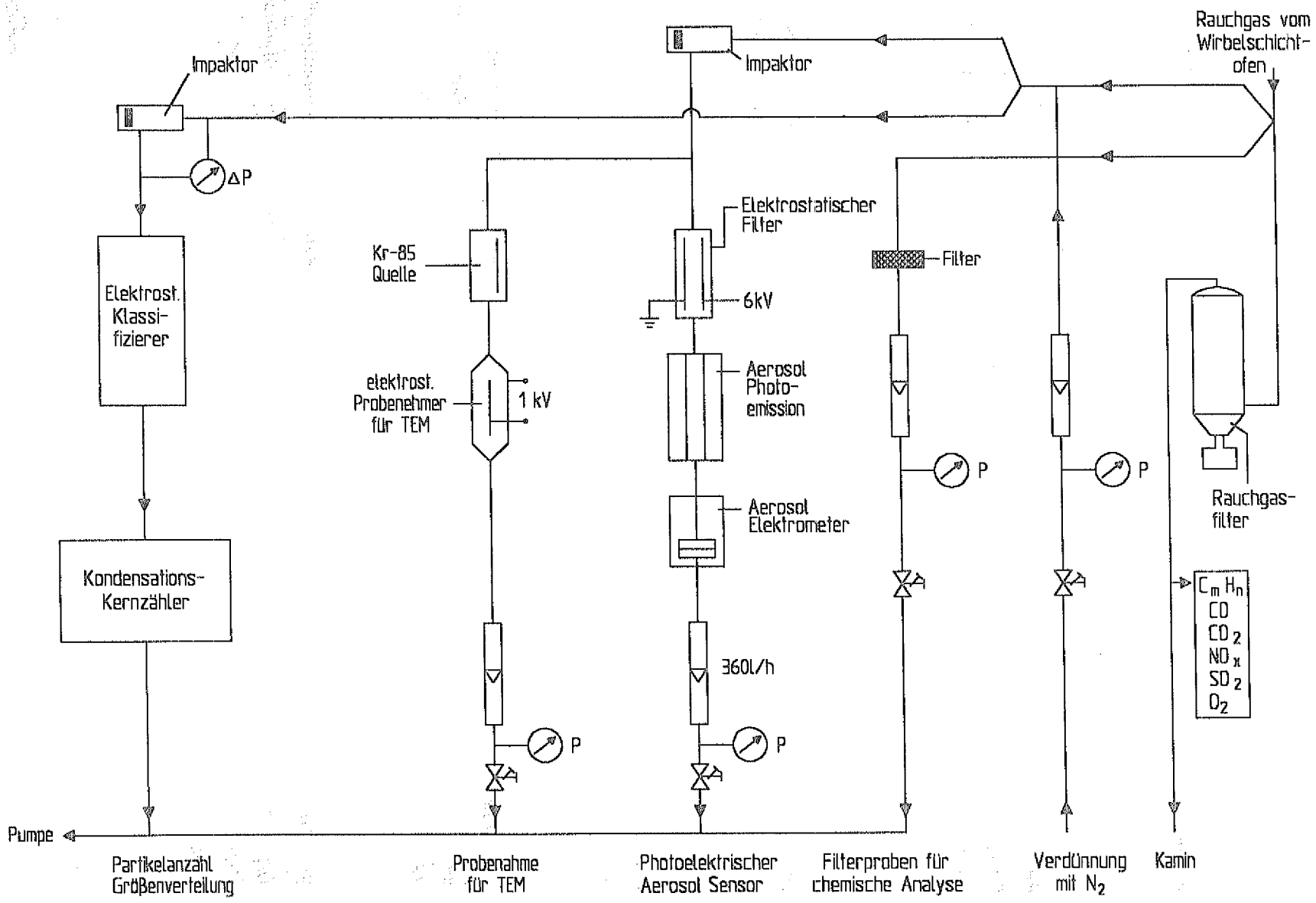


Bild 8.1 : Experimentelle Anordnung der gesamten Meßtechnik zur Aerosolcharakterisierung.

8.1 Abhängigkeit vom Brennstoff

Für diese Untersuchungen wurden unter gleichen Verbrennungsbedingungen Benzin, Heizöl und gebrauchtes Motoröl verbrannt.

Der Vergleich gleich großer TEM-Bildausschnitte in Bild 8.2 und Bild 8.4 ergibt, daß bei der Verbrennung von Benzin und Heizöl gleiche Aerosolmikrostrukturen entstehen.
Einzelne Mikrostrukturen dieser Teilchen sind in den Bildern 8.6 und 8.7 und den Bildern 8.8 und 8.9 dargestellt. Wie aus diesen Bildern hervorgeht , bestehen die Teilchen aus Primärkügelchen mit einem Durchmesser von 10 bis 40 nm, die durch Agglomeration größere Teilchen mit bizarren Formen bilden. Letztere reichen bei beiden Brennstoffen von langgezogenen Ketten bis zu traubenförmigen Gebilden. Auch kleinste Teilchen sind aus Primärkügelchen aufgebaut. Die Größe der entstehenden Teichen beträgt etwa 20 bis 1000 nm.
Da bei beiden Brennstoffen prinzipiell gleich aufgebaute Teilchen mit unterschiedlichsten Formen entstanden sind, kann nicht von der Mikrostruktur auf den verwendeten Brennstoff geschlossen werden.

Die bei der Verbrennung von Benzin und Heizöl aufgenommenen Größenspektren (Bild 8.3 und 8.5) zeigen, daß Teilchen mit einem Durchmesser von etwa 30 bis 60 nm am häufigsten auftreten. Ein Vergleich der Teilchengrößen auf den Bildern 8.2 und 8.4 zeigt, daß hier die kleineren Teilchen ebenfalls überwiegen. Daraus läßt sich schließen, daß eine Diskriminierung von Größenklassen durch die elektrostatische Probenahme bzw. die Bildung von größeren Teilchen aus kleineren durch Agglomeration auf dem Objektträger nicht erheblich ins Gewicht fällt.

0,1 µm

Bild 8.2: TEM-Aufnahme von Teilchen des Verbrennungsaerosols von Benzin.

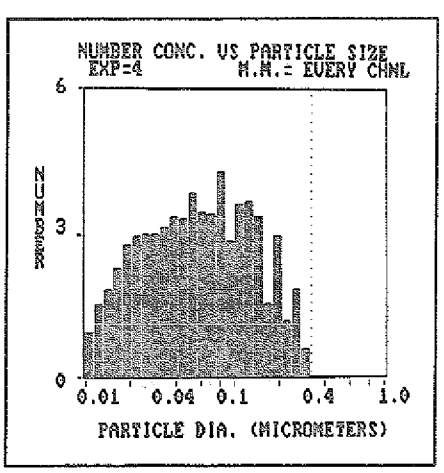


Bild 8.3: Größenspektrum des Aerosols

T1 : 789 °C T2 : 842 °C T4 : 869 °C T5 : 864 °C	Verbrennungstemperaturen
CO : 343 PPM CO2 : 6,9 V% O2 : 12,8 V%	Rauchgasanalytik
PAH : 2064 mV	PAS-Signal

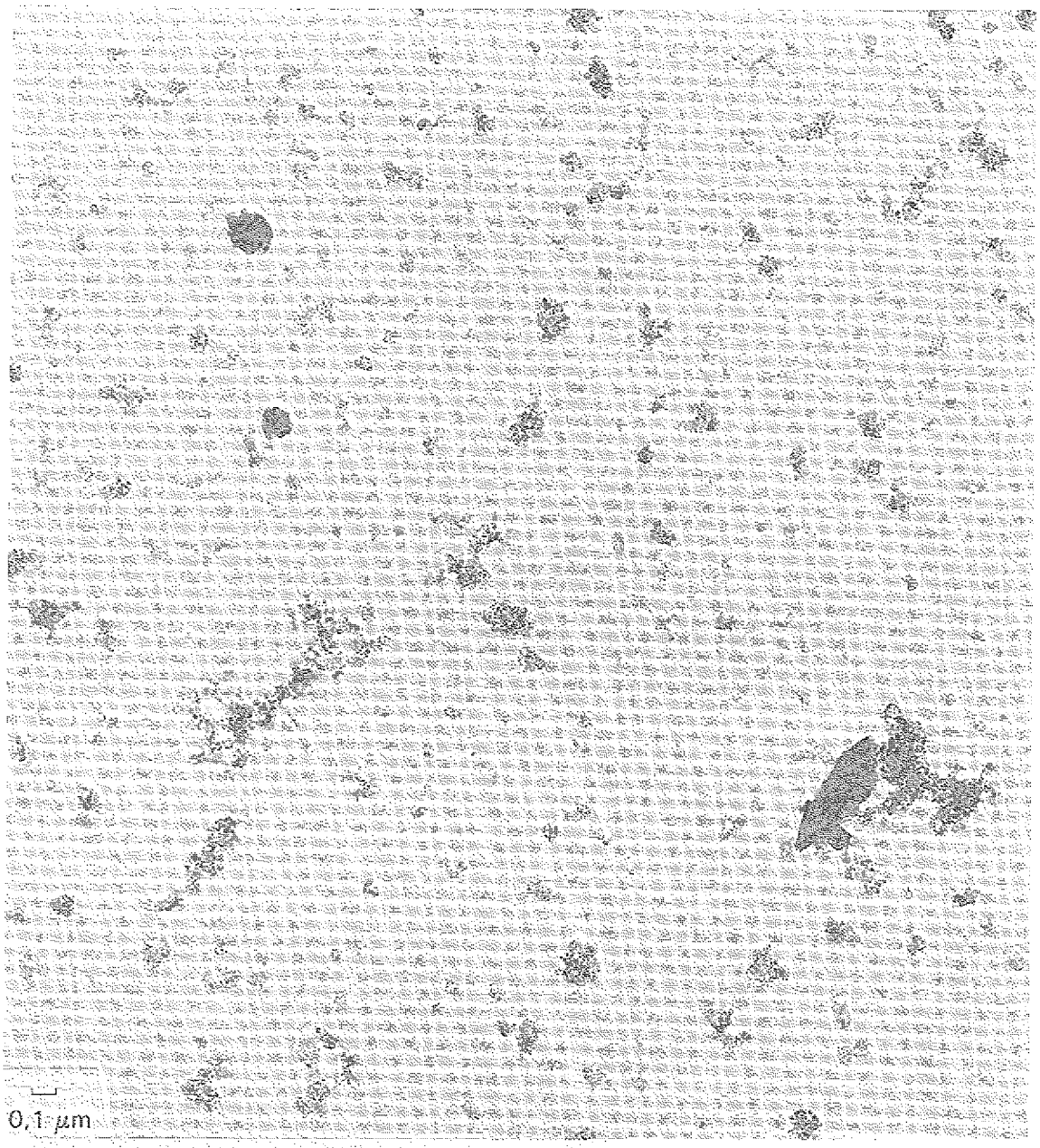


Bild 8.4: TEM-Aufnahme von Teilchen des Verbrennungsaerosols von Heizöl.

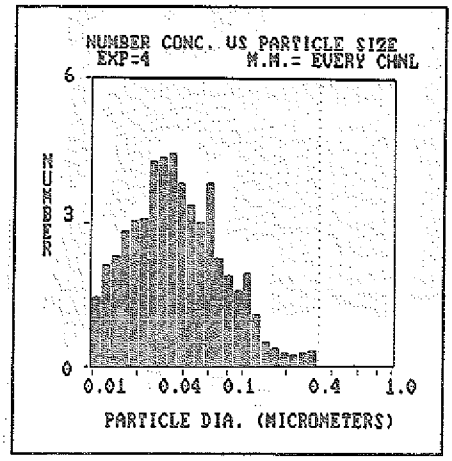


Bild 8.5: Größenspektrum des Aerosols

T1 : 808 °C T2 : 854 °C T4 : 881 °C T5 : 874 °C	Verbrennungstemperaturen
CO : 328 PPM CO2 : 8,0 V% O2 : 11,6 V%	Rauchgasanalytik
PAH : 897 mV	PAS-Signal

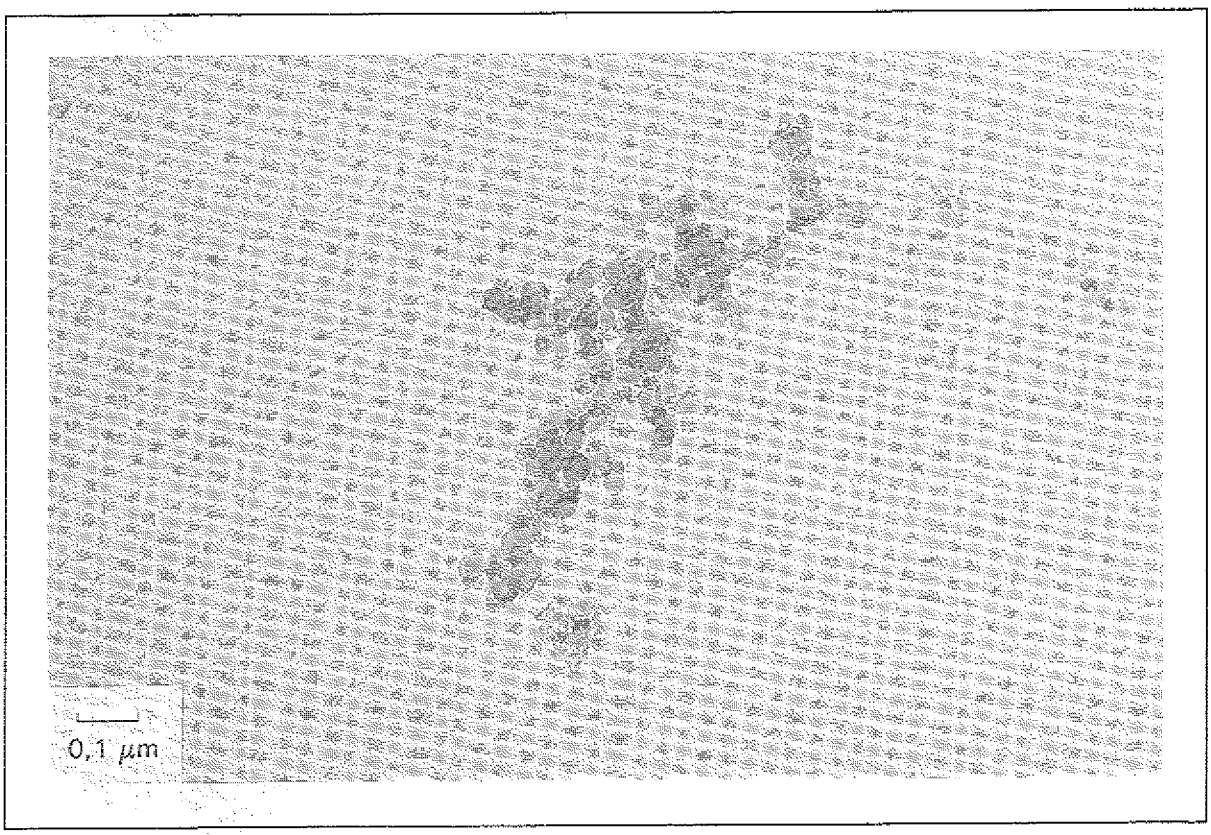


Bild 8.6: TEM-Aufnahme eines einzelnen Partikels aus der Verbrennung von Benzin.

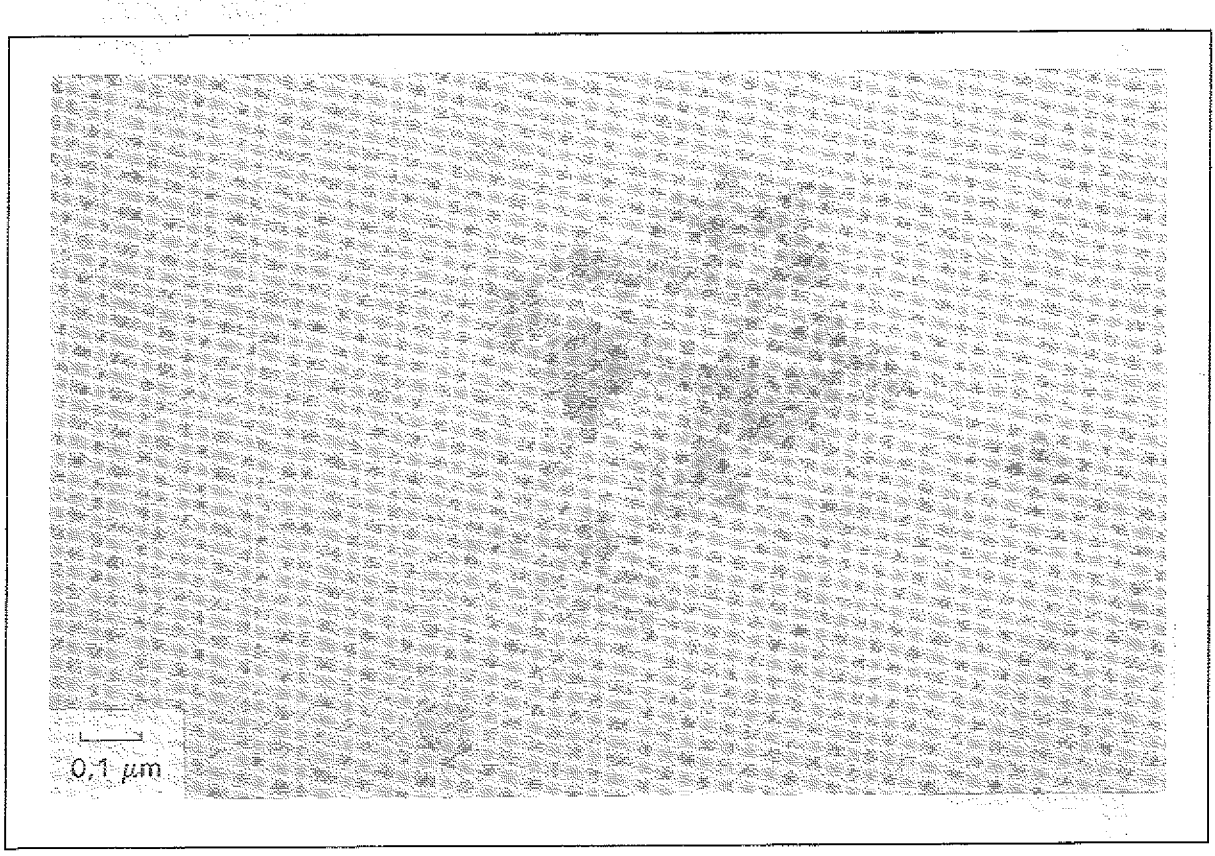


Bild 8.7: TEM-Aufnahme eines einzelnen Partikels aus der Verbrennung von Benzin.

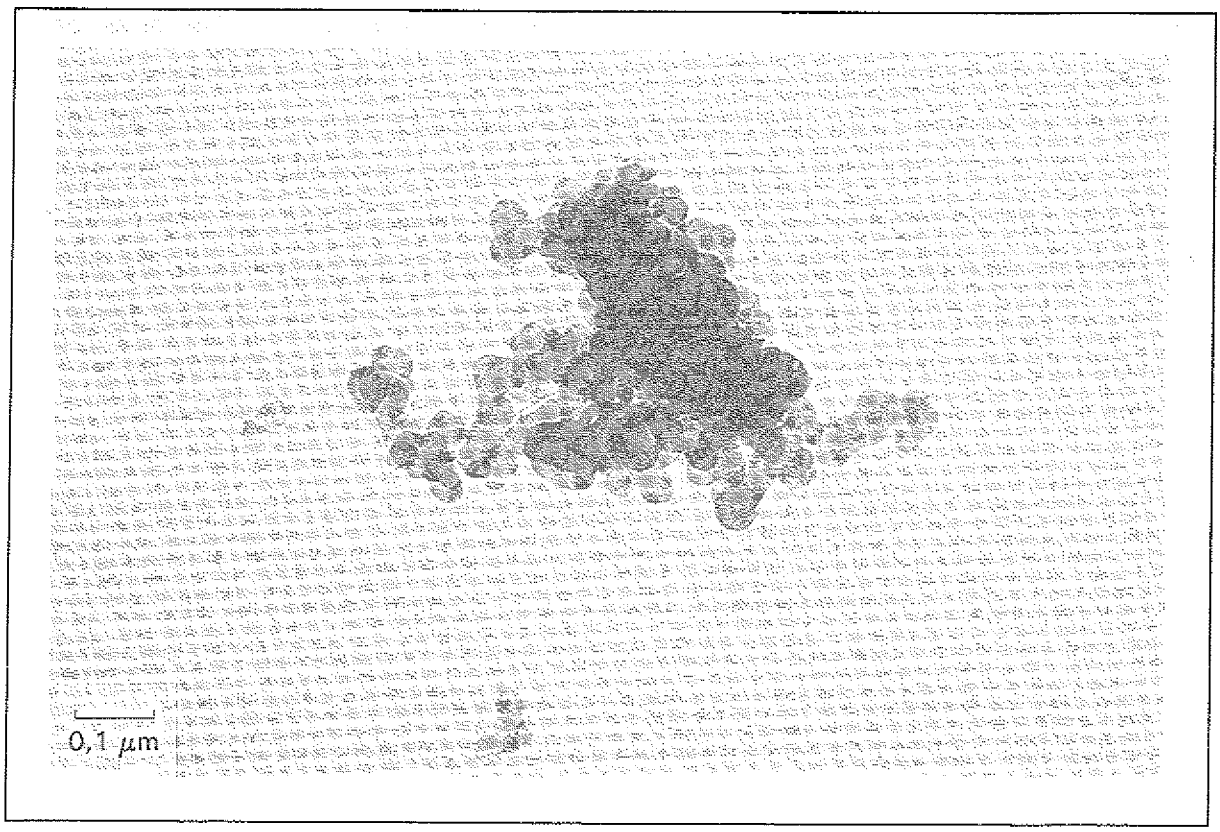


Bild 8.8: TEM-Aufnahme eines einzelnen Partikels aus der Verbrennung von Heizöl.

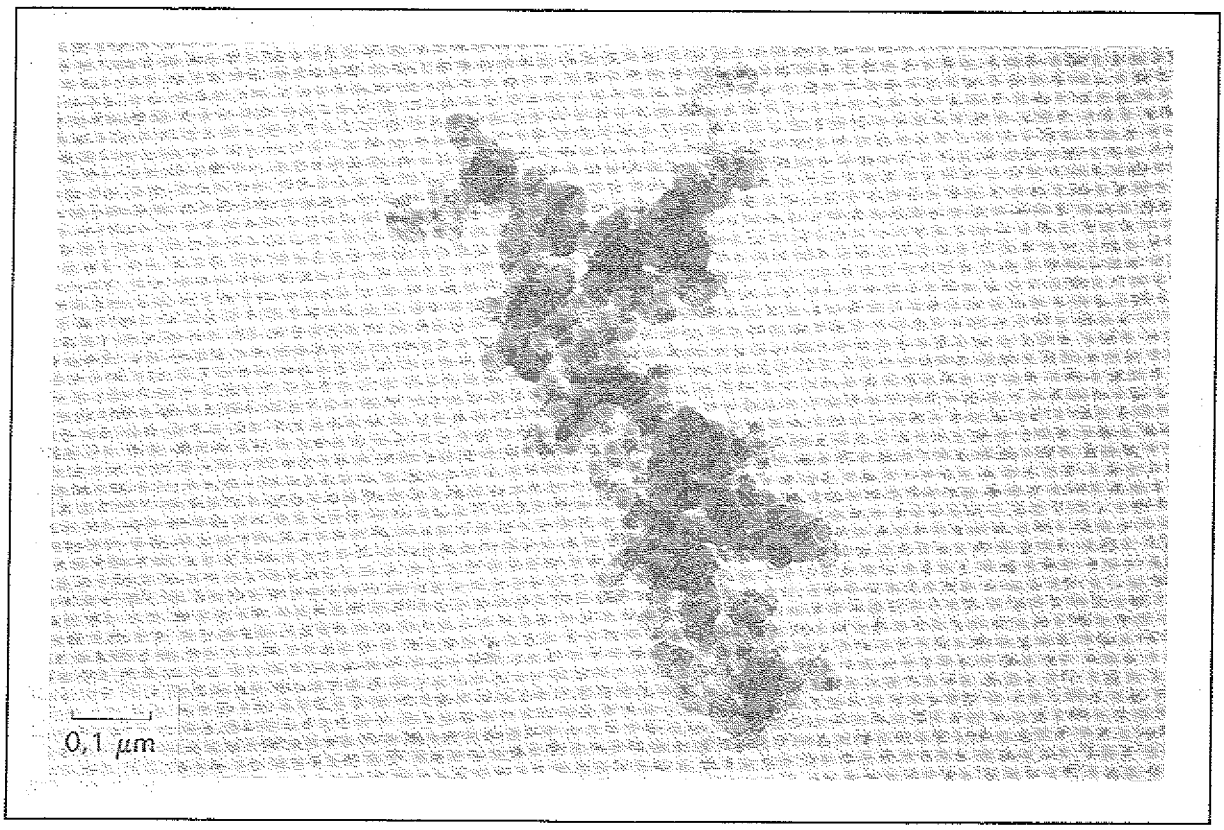


Bild 8.9: TEM-Aufnahme eines einzelnen Partikels aus der Verbrennung von Heizöl.

Bei der Verbrennung von Motoröl entsteht im Gegensatz zu Benzin und Heizöl ein ganz anderes Verbrennungsaerosol. TEM-Untersuchungen im direktem Anschluß an die Probenahme ergaben, daß die abgeschiedenen Teilchen aus einem kugelförmigen Kondensat, in dem Bläschen eingelagert sind, bestehen (siehe Bild 8.10). Betrachtet man die vergrößerten Teilchen in Bild 8.14, so ist festzustellen, daß innerhalb der Bläschen die Körnung des amorphen Kohlefilms deutlicher zu erkennen ist als an den dunkleren Stellen des umgebenden Kondensates, d. h. die Dichte der Substanz innerhalb der Bläschen ist geringer als die Dichte des umgebenden Kondensates. Aus diesem Grunde handelt es sich wahrscheinlich um eingeschlossene Gasbläschen.

Zu einem späteren Zeitpunkt wiederholte Untersuchungen der gleichen Probe ergaben, daß neben den runden oder kugelförmigen Teilchen auch solche mit einer länglichen Form entstehen, in denen wiederum Bläschen eingelagert sind (siehe Bild 8.12 und 8.15). In der Mitte oder an den Enden sind außerdem Verdickungen zu beobachten. Diese könnten ein Anzeichen dafür sein, daß die länglichen Teilchen ursprünglich ebenfalls eine Kugelgestalt hatten, die dann durch Aufplatzen erst die längliche Form erhielten. Eine Möglichkeit wäre, daß sich die Teilchen durch den Elektronenstrahl des TEM verändern. Aufschluß dazu könnten vielleicht künftige Untersuchungen mit einem Kühlhalter geben.

Ein Vergleich der bei der Verbrennung simultan aufgenommenen PAS-Signale zeigt, daß bei der Verbrennung von Benzin die höchste Menge an partikelgebundenen PAH emittiert wird, während bei der Verbrennung von Heizöl nur etwa die Hälfte und bei Motoröl fast gar keine partikelgebundenen PAH gemessen wurden. Diese Beobachtungen stimmen qualitativ mit den Untersuchungen in der Dissertation von A. Zajc überein [7].

Die zu den PAS-Signalen simultan aufgenommenen Größenspektren zeigen, daß bei gebrauchtem Motoröl etwa um eine Größenordnung mehr Partikel als bei der Verbrennung von Benzin und Heizöl entstehen. (siehe dazu Bild 8.3, 8.5 und 8.11). Das bedeutet, daß bei der Verbrennung eines organischen Stoffes zwar sehr viel mehr Teilchen gebildet werden als bei der Verbrennung eines anderen, daß aber dennoch der Schadstoffanteil des gesamten Aerosols trotz höherer Partikelanzahl kleiner sein kann.

Bei der Verbrennung von gebrauchtem Motoröl ist im Rauchgas einerseits kein Teilchen zu finden, das wie bei Benzin oder Heizöl aus Primärkügelchen besteht. Andererseits ist bei der Verbrennung von Benzin und Heizöl, kein einziges Teilchen zu finden, wie es bei der Verbrennung von Motoröl entsteht.

Dadurch ist die These von H. C. Siegmann [25] widerlegt, daß das Auftreten von sogenannten Primärkügelchen universell für die Verbrennung von organischem Material ist.
Zum anderen ist dadurch auch klargestellt, daß die abgebildeten Partikel als Verbrennungsprodukte anzusehen sind und nicht etwa aus anderen Quellen (z.B. Umgebungsluft) stammen, da ansonsten auch Primärkügelchen bei der Verbrennung von Motoröl zu finden sein müßten.

Die nur vereinzelt vorkommenden relativ großen schwarzen Partikel sind sowohl im Verbrennungsabgas von Benzin und Heizöl als auch im Verbrennungsabgas von gebrauchtem Motoröl vorhanden. In Bild 8.18 ist ein solches typisches Teilchen mit einem Pfeil gekennzeichnet.
Nach ersten Untersuchungen handelt es sich hierbei um kristalline Substanzen, die höchstwahrscheinlich nicht aus der Verbrennung, sondern von ausgetragenem Inertmaterial (Quarzsand) her stammen. Eine Beugungsaufnahme dieser Partikel ist in Bild 8.21 zu sehen.

Wie aus mehreren Arbeiten hervorgeht, entstehen bei der Verbrennung von Benzin und Heizöl im Otto- bzw. Dieselmotor vergleichbare Aerosolmikrostrukturen wie im Wirbelschichtofen [26, 27]. Bei der Verbrennung von Motoröl entstehen dagegen andere Teilchenstrukturen. Dieser Sachverhalt weist darauf hin, daß die bei einer Verbrennung entstehenden Aerosolmikrostrukturen unabhängig von ihrem Verbrennungsprozeß, jedoch abhängig vom jeweiligen Brennstoff sind.

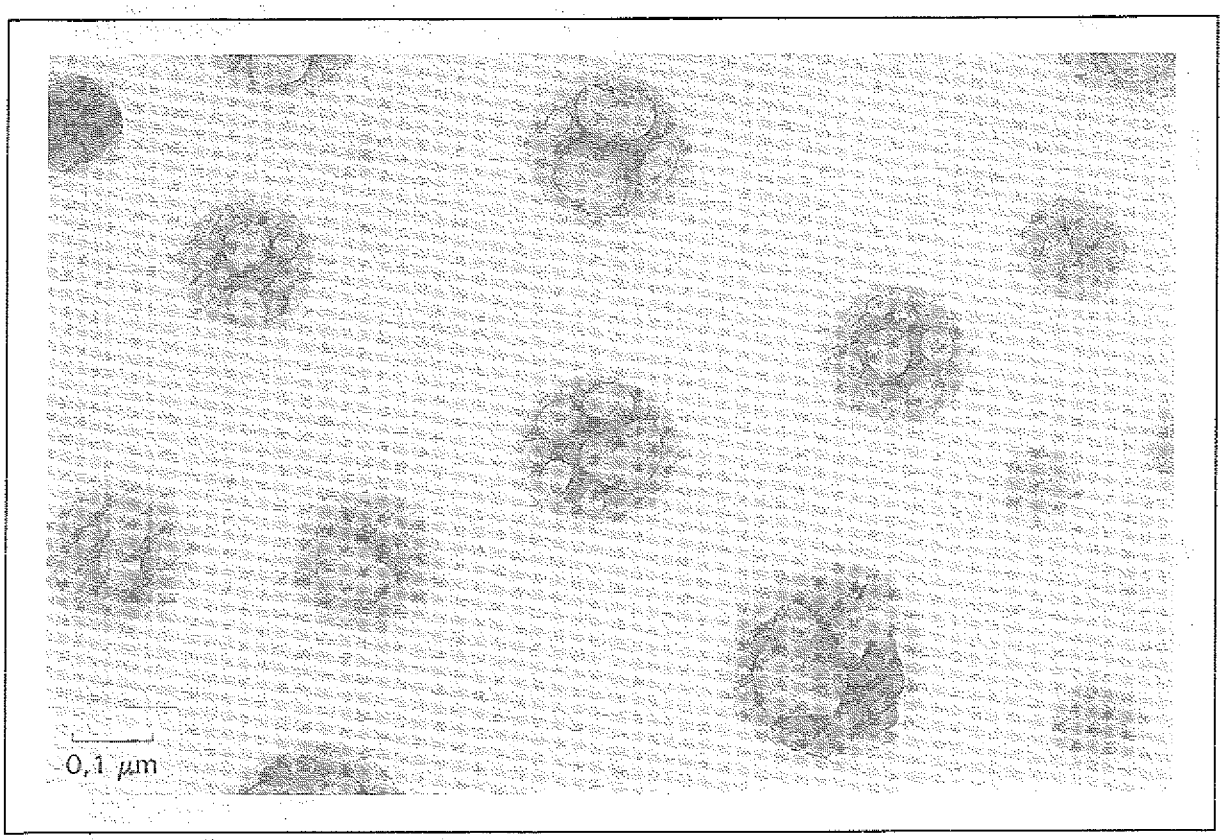


Bild 8.14: TEM-Aufnahme einzelner Partikel aus der Verbrennung von Motoröl.

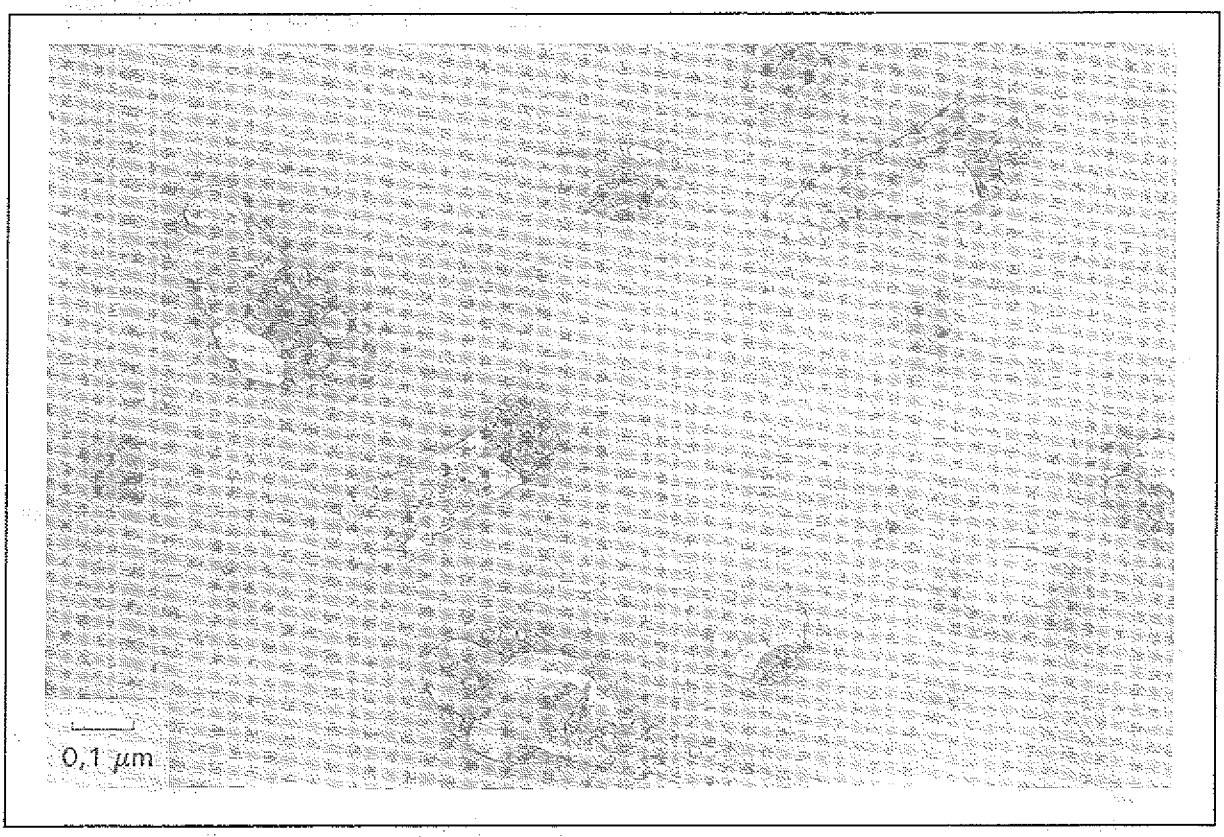


Bild 8.15: TEM-Aufnahme einzelner Partikel aus der Verbrennung von Motoröl.

8.2 Abhängigkeit von Verbrennungsbedingungen

Bei der Untersuchung der Mikrostrukturen in Abhängigkeit der Verbrennungsbedingungen handelt es sich nicht um systematische, sondern um prinzipielle Untersuchungen, die einen Überblick über die Mikrostrukturen und ihre Veränderungen geben sollen. Zu diesen Untersuchungen wurden Proben bei einer Änderung der Verbrennungstemperatur von T5 = 850 °C auf T5 = 886 °C und Proben bei einer Reduzierung des Sauerstoffgehaltes der Verbrennungsluft von 21% auf 13 % unter sonst gleichen Bedingungen genommen. Bei allen folgenden Messungen wurde als Brennstoff **Benzin** verwendet.

Bei der Änderung der Verbrennungstemperatur entstanden bei der niedrigeren Temperatur 850 °C (Bild 8.16) deutlich größere Agglomerate als bei der höheren Temperatur 886 °C (Bild 8.18). Bild 8.20 zeigt einen vergrößerten Bildausschnitt von Bild 8.18. Man sieht, daß auch hier die kleineren Teilchen des Verbrennungsaerosols von Benzin aus Primärkügelchen aufgebaut sind.
Die niedrigere Verbrennungstemperatur führte auch zu einem höheren CO-Wert und war mit einem höheren PAS-Signal, das heißt, mit einer höheren Konzentration aerosolgebundener PAH verbunden. Weiterhin zeigt der Vergleich der Größenspektren (Bild 8.17 und 8.19), daß bei einer Verminderung der Verbrennungstemperatur insgesamt mehr Teilchen entstehen. Aus den Bildern und den Meßwerten läßt sich folgern, daß eine schlechtere Verbrennung stattgefunden hat.

Bei der Reduzierung des Sauerstoffgehaltes der Verbrennungsluft ist anhand der Bildausschnitte 8.2 und 8.22 praktisch kein Unterschied der Mikrostrukturen der Aerosole festzustellen. Allerdings sind insgesamt deutlich mehr Teilchen zu erkennen.
Der Vergleich der Größenspektren (siehe Bilder 8.3 und 8.23) zeigt, daß die Reduzierung des Sauerstoffgehaltes der Verbrennungsluft zu einem ungefähr doppelt so hohem Ausstoß an Partikeln führt. Weiterhin ist die geringere O_2-Menge mit einer Erhöhung des PAS-Signals verbunden. Die Verbrennung ist somit insgesamt schlechter geworden.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Verbrennungsparameter auf die Mikrostrukturen sind pro Meßpunkt zwei Proben genommen und zu jeder Probe 4 Bilder gemacht worden. Aus diesem Grunde können diese Ergebnisse nur erste Hinweise auf die Veränderung der Mikrostrukturen geben.

0,1 µm

Bild 8.16: TEM-Aufnahme von Teilchen bei einer Verbrennungstemperatur von T_5 = 850 °C.

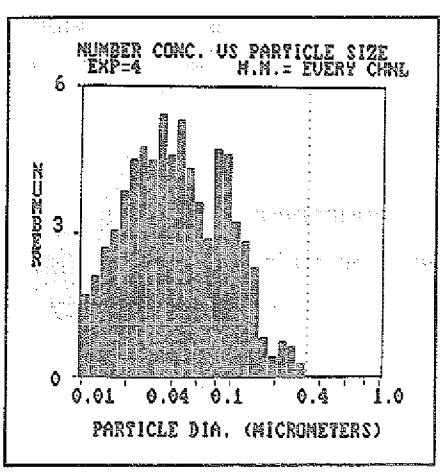


Bild 8.17: Größenspektrum des Aerosols

T1 : 788 °C T2 : 829 °C T4 : 854 °C T5 : 850 °C	Verbrennungstemperaturen
CO : 413 PPM CO2 : 6,8 V% O2 : 12,9 V%	Rauchgasanalytik
PAH : 2142 mV	PAS-Signal

0,1 µm

Bild 8.18: TEM-Aufnahme von Teilchen bei einer Verbrennungstemperatur von T_5 = 886 °C.

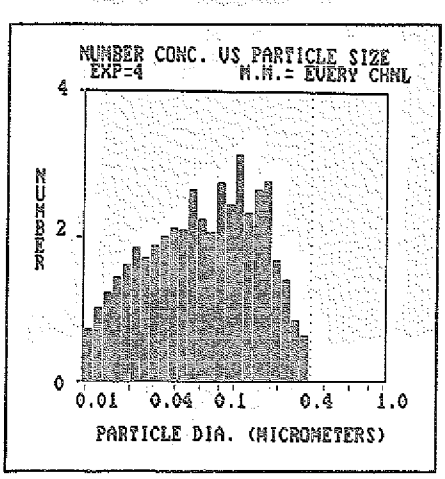


Bild 8.19: Größenspektrum des Aerosols

T1 : 805 °C T2 : 855 °C T4 : 889 °C T5 : 886 °C	Verbrennungstemperaturen
CO : 304 PPM CO2 : 6,9 V% O2 : 13,0 V%	Rauchgasanalytik
PAH : 1563 mV	PAS-Signal

Bild 8.20: Vergrößerter Ausschnitt aus Bild 8.18. Man sieht, daß auch kleinere Teilchen aus Primärkügelchen aufgebaut sind.

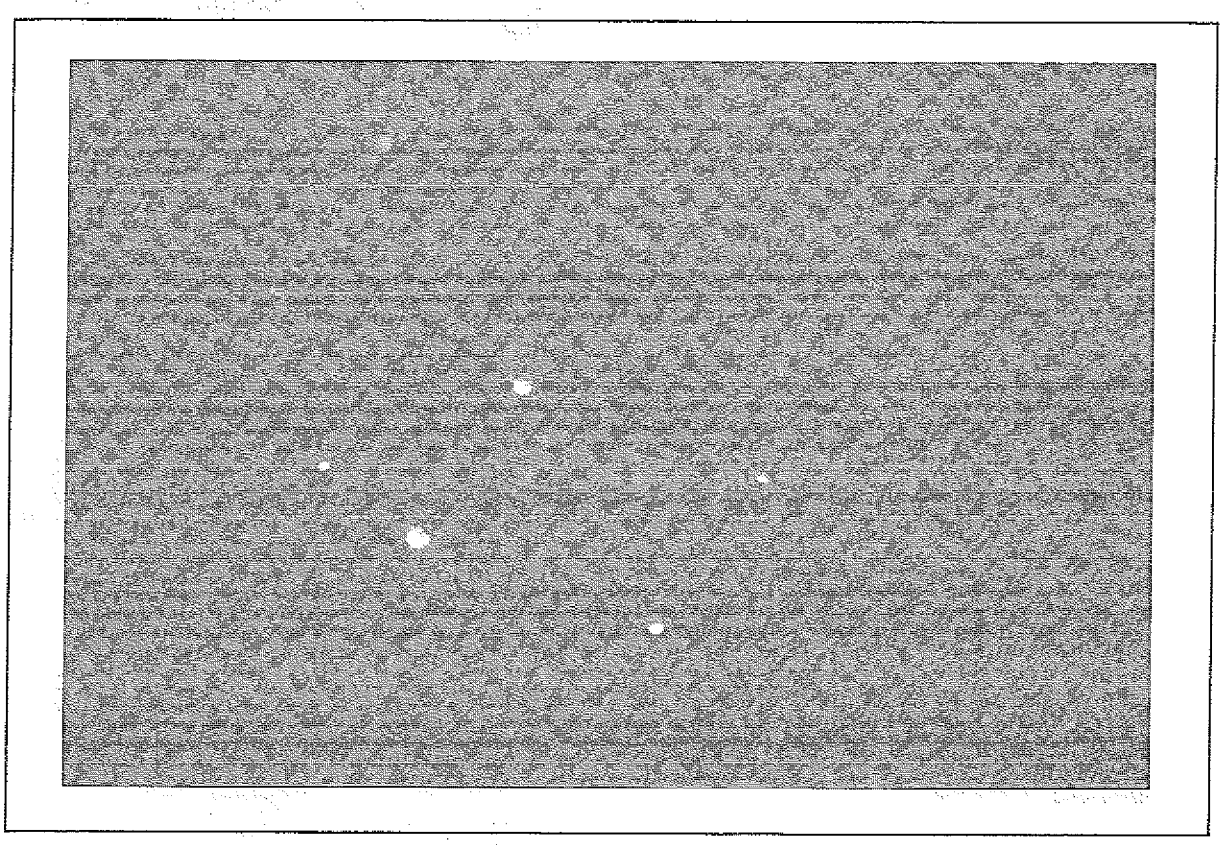


Bild 8.21: Beugungsaufnahme von den nur vereinzelt vorkommenden schwarzen Partikeln.

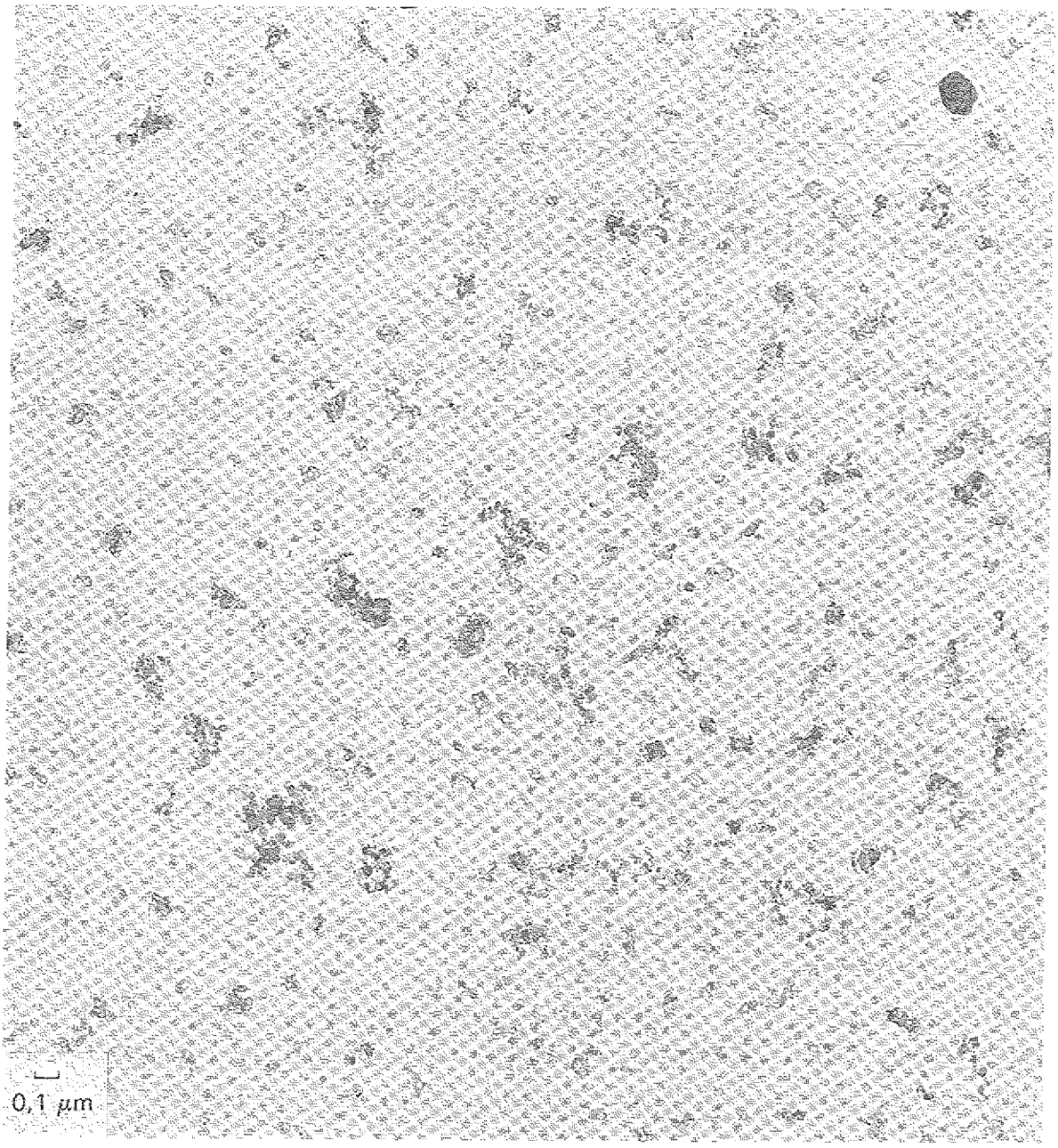


Bild 8.22: TEM-Aufnahme von Teilchen bei einem Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft von 13 %.

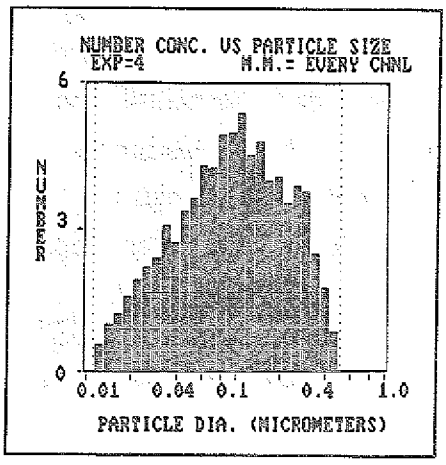


Bild 8.23: Größenspektrum des Aerosols

T1 : 783 °C T2 : 836 °C T4 : 867 °C T5 : 864 °C	Verbrennungstemperaturen
CO : 773 PPM CO2 : 7,0 V% O2 : 5,9 V%	Rauchgasanalytik
PAH : 2626 mV	PAS-Signal

9. Zusammenfassung

Die Aufgabe dieser Arbeit war die Entwicklung eines Verfahrens, Aerosolteilchen aus dem Rauchgas einer Wirbelschichtverbrennungsanlage auf einen Objektträger abzuscheiden und anschließend die Mikrostrukturen der Aerosole mittels TEM zu untersuchen.

Zunächst wurden verschiedene Probenahmeverfahren auf ihre prinzipielle Tauglichkeit hin für die Aerosolteilchenentnahme geprüft. Dabei erwies sich hier die elektrostatische Abscheidung als das geeignetste Verfahren. Daraufhin wurde ein Probenehmer auf der Grundlage der elektrostatischen Abscheidung konstruiert. Mit einem auf die Probenahmestelle gerichteten elektrischen Feld wurde eine gleichmäßige und effektive Abscheidung aller Teilchengrößen erzielt.

Anschließend wurden die Probenahmebedingungen für eine günstige Belegungsdichte der Objektträger sowohl mit künstlich hergestellten als auch mit realen Aerosolen aus dem Wirbelschichtofen ermittelt. Als Objektträger wurden drei Millimeter im Durchmesser große Kupfernetzchen, die vorher mit einem amorphen Kohlefilm bedeckt wurden, verwendet. Die Kohlefilme wurden in einer Aufdampfanlage auf Glasplatten aufgedampft, von denen sie später abgelöst und auf die Netze aufgebracht werden konnten.

Die TEM-Untersuchungen der Mikrostrukturen der Verbrennungsaerosole aus dem Rauchgas des Wirbelschichtofens ergaben, daß für die Brennstoffe Benzin und Heizöl prinzipiell die gleiche Art von Teilchenstrukturen entstehen. Diese bestehen aus Primärkügelchen, die durch Agglomeration unterschiedlichste Teilchenformen und Teilchengrößen bilden. Besonders auffallend sind kettige- und traubenförmige Strukturen. Ein Vergleich mit der Literatur ergab, daß die gleiche Art von Teilchenstrukturen in den Verbrennungsabgasen des Otto- bzw. Dieselmotors nachgewiesen worden sind.

Bei der Verbrennung von Motoröl im Wirbelschichtofen entstanden im Gegensatz zu Benzin und Heizöl Teilchenstrukturen die völlig anders aussehen. Hierbei handelt es sich um nicht feste, teerartige Teilchen, in denen Blasen vermutlich aus Gas eingelagert sind. Damit wurde die bislang vertretene Meinung widerlegt, daß der Aufbau von Aerosolpartikeln aus starren 20-30 nm großen Kügelchen universell für die Verbrennung von organischem Material ist. Weiterhin weisen die Ergebnisse darauf hin, daß die bei einem Verbrennungsprozeß entstehenden Aerosole unabhängig vom Verbrennungsprozeß, dafür aber abhängig vom Brennstoff sind.

Weitere Untersuchungen des Verbrennungsaerosols von Benzin ergaben erste Hinweise auf die Veränderungen der Mikrostrukturen in Abhängigkeit der Verbrennungstemperatur und des Sauerstoffgehaltes der Verbrennungsluft.

10. Literaturverzeichnis

[1] D. Natusch (1987), "Potentially carcinogenic species emitted to the atmosphere by fossil power plants", Environmental health perspectives, Seite 79-90.

[2] F. Pott, (1985): "Pyrolyseabgase, PAH und Lungenkrebsrisiko - Daten und Bewertung". Staub Reinhaltung der Luft, Bd. 45, Nr.7/8.

[3] G. Grimmer (1985), "PAH - Their Contribution to the carcinogenicity of various Emissions" , Toxicological and Environmental Chemistry, 10, Seite 171-181.

[4] L. Dautrebande, H. Beckmann, W. Walkenhorst (1961): "Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Abscheidung von Staub in den Atemwegen". Staub, Bd. 21, Nr.3, Seite 141-172.

[5] B. Stuart, P. Lioy, R. Phalen (1986), "Particle size-selective sampling in establishing threshold limit values", Applied Industry Hygiene, 1, Seite 136-144.

[6] J. Heyder (1986), "Abscheidecharakteristik der menschlichen Atmungsorgane", Journal of Aerosol Science, Bd. 17, Seite 811.

[7] A. Zajc (1991), "Untersuchungen zur Eignung des Photoelektrischen Aerosolsensors (PAS) als Instrument der "on-line" und "in-situ"- Überwachung von PAH- und NPAH-haltigen Verbrennungsaerosolen" , Dissertation Universität Dortmund.

[8] E. Uhlig (1990), "Zweistufiges Wirbelschichtverfahren für die Sondermüllverbrennung" , Dissertation TH Aachen, Jül.-Bericht 2415.

[9] H. Fissan, C.Helsper, H.J. Thielen (1983), "Determination of particle size distributions by means of an electrostatic classifier" , Journal of Aerosol Science, 14, Seite 354-357.

[10] M. v. Heimendahl (1970), "Einführung in die Elektronenmikroskopie" , Bd. 1, Verlag Vieweg.

[11] E. Hornbogen (1970), "Durchstrahlungsmikroskopie fester Stoffe" , Verlag Chemie.

[12] J. Fink, E. Sohmen (1992), "Festkörper aus C_{60}-Molekülen" , Phys., Bl. 48, Nr.1, Seite 11.

[13] D. R. Huffman (1991), "Solid C_{60}" , Physics Today, Seite 22-29.

[14] H. K. Desmond (1965), "Techniques for Electron Mikroscopy" , Blackwell, Scientific Publikation, Oxford.

[15] A. Einstein (1924), "Zur Theorie der Radiometerkräfte" , Physik, Bd. 19, Seite 1.

[16] L. Waldmann (1959), "Über die Kraft eines inhomogenen Gases auf kleine suspendierte Kugeln" , Z. Naturforschung Bd. 14a, H. 7, Seite 589-599.

[17] A. D. Maynard, L. M. Brown (1991), "The collection of utrafine aerosol particles for analysis by transmission electron microscopy, using a new thermophoretic precipitator", Journal of Aerosol Science, Vol. 22, Seite 379-382.

[18] W. Walkenhorst (1955), "Staubprobenahme mit dem Thermalpräzipitator unter besonderer Berücksichtigung elektronenmikroskopischer Auswertung" , Staub, H.40, Seite 241-252.

[19] R. H. Worthoff (1992), "Partikeltechnologie" , Vorlesungsmanuskript, FH Aachen Abt. Jülich.

[20] W. Batel (1964), "Einführung in die Korngrößenmeßtechnik" , Seite 41, Springer-Verlag.

[21] R. Seeliger, G. Mierdel (1929), "Handbuch der Experimentalphysik" , Band 13, 3. Teil, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig.

[22] H. Lindner (1988), "Physik für Ingenieure" , Seite 153, Vieweg-Verlag.

[23] M. Scharenberg (1992), "Grundlagen zur Herstellung und On-line-Erfassung künstlicher Kohlenstoff-Aerosole mit definierter PAH-Multistruktur" , Diplomarbeit, FH Aachen.

[24] K. P. Krauleidies (1984), "Simulation eines auf einer elektrischen Mobilitätsanalyse basierenden Aerosolmeßverfahrens zur Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen" , Diplomarbeit, Universität Duisburg.

[25] H. C. Siegmann (1991), "Combustion Aerosols: Surface chemistry and modes of particle growth", Trends in Aerosol Research 2, Seminar des Sonderforschungsbereiches 209, Duisburg, Seite 63.

[26] A. Leonardi (1991), "Feinste Schwebeteilchen aus Dieselmotoren" , Dissertation ETH Nr. 9515.

[27] K. Carpenter, J. H. Johnson (1979), " Analysis of the Physical Characteristics of Diesel Particulate Matter using Transmission Electron Microscope Techniques", SAE-Paper 790815.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2700
Dezember 1992
ISSN 0366-0885