



Doctoral Thesis

## Charakterisierung von Russteilchen mittels moderner laser-optischer Messverfahren

**Author(s):**

Mandel, Bernhard Michael

**Publication Date:**

1996

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001693855> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH ex. B

Diss. ETH Nr. 11705

# **Charakterisierung von Rußteilchen mittels moderner laser-optischer Meßverfahren**

ABHANDLUNG  
zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

**BERNHARD MICHAEL MANDEL**

Dipl.-Ing.  
geboren am 23. Januar 1965  
in Ludwigshafen / Deutschland



Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. M.K. Eberle, Referent  
Prof. Dr. P. Suter, Korreferent

1996

# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Messung der Umweltbelastungen durch Verbrennungs-Aerosole liefern. Die Energieumwandlung fossiler Brennstoffe zur Gewinnung von Wärme und mechanischer Arbeit, zum Beispiel durch dieselmotorischen Antrieb, verursacht starke Umweltbelastungen durch Partikelemissionen (Ruß). Die Entwicklung von partikelarmen Verbrennungsanlagen erfordert eine vertiefte Kenntnis der Rußteilchenentstehung und deren Oxidation.

Auf der experimentellen Seite existiert keine Meßmethode, welche vollumfänglich alle notwendigen Informationen über Größenverteilung, Form und Anzahl der Rußteilchen in Funktion der Zeit und des Orts liefern kann.

Die Simulation der Rußteilchenentstehung zeigt erfolgversprechende Ansätze, benötigt jedoch zusätzlich Informationen unter anderem über die Rußteilchentemperatur. Das Fernziel, die geschlossene Simulation eines instationären Verbrennungsprozesses, ist somit auf die experimentelle Bestimmung von Rußteilchengröße und -temperatur angewiesen.

Konventionelle laser-optische Verfahren bieten den Vorteil der in-situ Messung von Verbrennungsprozessen ohne Beeinflussung der Flamme. Die Messung von Teilchenstreulicht oder Extinktion ohne gleichzeitige Berücksichtigung des komplexen Brechungsindex der Rußteilchen verursacht jedoch Fehler in der Größenordnung von  $\pm 50\%$  bei der Größenbestimmung.

Die Agglomeration der ursprünglich kugelförmigen Primärteilchen verändert deren Form durch die Bildung von kettenförmigen Strukturen, sogenannten Clustern.

Der Vorteil der *zirkularen Polarisations-Quotienten-Messung* liegt in der *gleichzeitigen* Bestimmung sowohl der Teilchengröße im Rayleigh-Bereich (Radien der sphärischen Teilchen kleiner als 100 nm) als auch des komplexen optischen Brechungsindex, der zusätzlich als Indikator für die beginnende Agglomeration der Teilchen verwendet werden kann.

Die Methode wurde zunächst an  $\text{TiO}_2$ -Teilchen mit bekannter Geometrie und Form entwickelt, um Vergleichswerte zu erhalten. Anschließend ist die Rußteilchenverteilung in der Brennerflamme eines Schlitzbrenners bestimmt worden.

Mit diesem Streulichtverfahren können Teilchen bis zu einem Radius von 10 nm mit einer Genauigkeit von jeweils ca. 5 % bezüglich Größe und Brechungsindex charakterisiert werden.

Bei der Messung an nicht-kugelförmigen Teilchen erhält man die charakteristischen Abmessungen eines sphärischen Vergleichskörpers mit dem gleichen optischen Verhalten.

Ein weiterer Vorteil dieser Methode beruht auf deren breiten Einsatzbereich. Ohne vorherige Kenntnis über die zu erwartenden Teilchendimensionen kann unter der Annahme sphärischer Form, die Größe und der Brechungsindex von Teilchen zwischen 20 nm und 1  $\mu\text{m}$  Durchmesser bestimmt werden.

Die Temperatur der Rußteilchen wurde mit einem neuartigen Verfahren, der *opto-akustischen Laserstrahldeflektion*, untersucht. Eine laser-optische Messung der Schallgeschwindigkeit in der Flamme nahe an einem Rußteilchen, verbunden mit einer anschließenden Berechnung der thermodynamischen Faktoren der einzelnen Gaskomponenten, erlaubt die Bestimmung der Rußteilchentemperatur. Diese Methode ermittelt die Rußteilchentemperatur in laminaren und turbulenten Flammen mit einer Genauigkeit von 5% in einem Bereich bis zu 2500K.

Die Messung der Teilchengröße an vorgemischten rußenden Acetylen-Luft-Flammen eines Schlitzbrenners ergab Radien zwischen 90 und 150 nm in Abhängigkeit von der Höhe des Meßpunktes über dem Brennerkopf. Die Ergebnisse deuten auf die Detektion von Partikelagglomeraten hin, die aus kleinen sphärischen Primärteilchen bestehen. Die Detektion dieser Primärteilchen ist mit dem verwendeten Schlitzbrenner nicht möglich gewesen.

Die Analyse des gemessenen komplexen Brechungsindex ergab eine bimodale Verteilung des Realanteiles: Es bilden sich 2 verschiedene Mittelwerte von 1.5 und 2.5 aus. Der Wert  $n = 1.5$  stimmt sehr gut mit dem häufig genannten Literaturwert von  $n = 1.57$  für Primärteilchen überein, während der Wert  $n = 2.5$  auf die Existenz von agglomerierten Partikeln hindeutet: Die beginnende Oxidation bzw. Agglomeration der Teilchen ändert deutlich deren optische Eigenschaften; dies wird durch die bimodale Verteilung des Realanteiles meßbar.

Die Resultate beider Meßverfahren (Größe / Brechungsindex und Temperatur der Teilchen) wurden mit Simulationen zur Rußteilchenbildung verglichen, welche auf einem phänomenologischen Ansatz beruhen. Die einzelnen Phasen der Rußbildung (Keimbildung, Oberflächenwachstum und Koagulation) werden durch entsprechende Differentialgleichungen beschrieben. Das Modell liefert die Teilchendichte  $N$ , den Rußvolumenanteil  $f_v$  sowie den Teilchendurchmesser  $d$ .

Die Ergebnisse der Rußmodellierung lassen sich gut mit den Streulichtmessungen vergleichen. Diese Modellierung bestätigt die Notwendigkeit der gleichzeitigen Bestimmung von Größe und Brechungsindex der Rußteilchen.

Abschließend wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen von Rußteilchen aus der Schlitzbrennerflamme mit den Ergebnissen der Streulichtmessungen verglichen. Die Aufnahmen bestätigen die Existenz von planaren, 2-dimensionalen Strukturen (Clustern und Ketten) aus sphärischen Primärteilchen.

Eine Bestimmung der Form der Rußteilchen und damit der reaktiven Oberfläche ist für die Charakterisierung der Rußteilchen notwendig. Gleichzeitig könnte die Meßmethode auch an instationären Versuchsträgern angewendet werden, um Verbrennungsabläufe zu optimieren.

## **Abstract**

The aim of the present work is to contribute to measuring the environmental pollution due to combustion particulates. The conversion of fossil fuels to obtain energy in the form of heat and mechanical work, such as in diesel engines, has created serious environmental pollution due to particle emissions (soot). The development of low-particulate combustion units requires a more detailed knowledge of the generation of soot particles and their oxidation. On the experimental side, no measurement method exists that can provide all the required information about the size distribution, shape and number of soot particles as a function of time and location. Simulations of soot-particle generation looks promising, but they require additional information such as the temperature of the soot particles. The long-term objective of achieving the complete simulation of an unsteady combustion

process thus depends on the experimental determination of soot-particle size and temperature.

Conventional laser-optical techniques offer the advantage of in-situ measurement of combustion processes without affecting the flame. But the measurement of particle light scatter or extinction without simultaneous consideration of the complex refractive index of the soot particles causes errors in the order of about 50% in the size determination. The agglomeration of the primary particles, that are originally spherical, changes their shape by the formation of chain-shaped structures known as clusters.

The measurement of the circular polarization quotient has the advantage of allowing the simultaneous determination of both the particle size in the Rayleigh range (radii of the spherical particles smaller than 100 nm) and the complex index of optical refraction, that can also be used as an indicator for the incipient agglomeration of the particles. This method was initially developed on  $\text{TiO}_2$  particles of known geometry and shape in order to obtain comparative values. The soot-particle distribution in the flame of a slit burner was then determined. This light-scatter technique can be used to characterize the size and refractive index of particles up to a radius of 10 nm with an accuracy of approximately 5%. The measurement of non-spherical particles yields the characteristic dimensions of a spherical comparative body with an identical optical behavior.

Another advantage of this method is its broad range of applications. Without a prior knowledge of the particle dimensions to be expected, and assuming a spherical shape, the size and refractive index of particles between 20 nm and 1  $\mu\text{m}$  in diameter can be determined. The temperature of the soot particles was investigated with a novel technique known as opto-acoustic laser-beam deflection. A laser-optical measurement of the velocity of sound in the flame close to a soot particle, in conjunction with a subsequent calculation of the thermodynamic factors of the individual gas components, allows the temperature of the soot particles to be determined. This method yields the soot particle temperature in laminar and turbulent flames with an accuracy of 5% in a region up to 2500K.

The measurement of the particle size in the pre-mixed sooty acetylene-air flames of a slit burner yielded radii of between 90 and 150 nm as a function of the height of the measurement point above the burner head. The results suggest the presence of agglomerations consisting of small spherical primary particles. These primary particles could not be detected with the

slit burner used. The analysis of the measured complex index of refraction yielded a bimodal distribution of the real component: two different means are formed, namely 1.5 and 2.5. The value of  $n = 1.5$  shows very good agreement with the value of  $n = 1.57$  for primary particles frequently mentioned in the literature, while the value of  $n = 2.5$  suggests the existence of agglomerated particles. The incipient oxidation or agglomeration of the particles changes their optical properties significantly; this can be measured with reference to the bimodal distribution of the real component.

The results of both measurement techniques (size / refractive index and temperature of the particles) were compared with simulations of the soot-particle formation based on a phenomenological approach. The individual phases of the soot formation (nucleation, surface growth and coagulation) are described by suitable differential equations. The model supplies the particle density  $N$ , the soot volume component  $f_v$  as well as the particle diameter  $d$ . The results of the soot modeling can be usefully compared with the light-scatter measurements. The modeling process confirms the necessity of a simultaneous determination of the size and refractive index of the soot particles.

Finally, electron-microscope micrographs of soot particles from the slit-burner flame were compared with the results of the light-scatter measurements. The micrographs confirm the existence of planar, two-dimensional structures (clusters and chains) from spherical primary particles. The shape of the soot particles and thus the reactive surface must be determined in order to characterize the soot particles. However, this measurement method could also be used for unsteady experimental carriers in order to optimize combustion processes.