

Diss. ETH Nr. 9515

Feinste Schwebeteilchen aus Dieselmotoren

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Anna Leonardi

Dipl. Phys. ETH

geboren am 27. November 1960

von Italien

angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. H.C. Siegmann Referent

PD Dr. A. Schmidt-Ott Korreferent

1991

KURZFASSUNG

Dieselmotoren emittieren neben einer grossen Zahl gasförmiger Schadstoffe auch hohe Konzentrationen von festen Substanzen. Diese bestehen vorwiegend aus elementarem Kohlenstoff, an dem eine Vielzahl organischer und anorganischer Verbindungen angelagert ist. Darunter findet man auch polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAH), die wegen ihrer potentiellen Kanzerogenität als Luftschadstoff von grosser Bedeutung sind. Eine einfache Möglichkeit, PAH-beschichtete Partikel online zu detektieren, bietet die Methode der Aerosol-photoemission.

In der vorliegenden Arbeit wird deren Anwendung auf Dieselpartikel untersucht. In einem ersten Teil wird die photoelektrische Ausbeute von Diesel- und Graphitpartikeln verglichen. Dabei wird festgestellt, dass die Ausbeute von Dieselpartikeln um eine bis zwei Grössenordnungen höher ist als die von Graphit. Auch in der Abhängigkeit von der Photonenenergie werden Unterschiede beobachtet. Weiter werden die den Partikeln angelagerten flüchtigen Substanzen durch Heizen wieder desorbiert und so deren Einfluss auf das Photoemissionssignal untersucht. Es zeigt sich, dass bei Temperaturen von bis zu 350 °C das Photoemissionssignal wegen der Desorption photoemissionshemmender Substanzen ansteigt, während höhere Temperaturen durch die Desorption oder Pyrolyse von PAH wieder zu einer starken Signalabnahme führen.

In einem dritten Teil wird schliesslich das Verhalten der photoelektrischen Ausbeute für Teilchen verschiedener Grösse untersucht. Für Partikel aus einem Ölbrenner wird eine leichte Abnahme der photoelektrischen Ausbeute mit zunehmender Partikelgrösse beobachtet. Ein solches Verhalten wird dann erwartet, wenn die Konzentration von PAH auf den Partikeln vom Diffusionsfluss der Moleküle auf die Teilchen bestimmt wird.

Für Partikel aus dem Dieselmotor ist der Verlauf der photoelektrischen Ausbeute in Funktion der Teilchengrösse hingegen viel steiler als das Diffusionsmodell es voraussagt. Messungen bei verschiedenen Temperaturen deuten darauf hin, dass dieses Verhalten durch eine Anreicherung schwer flüchtiger PAH auf den kleinsten Partikeln zustande kommt.

ABSTRACT

Particles in the exhaust of diesel engines are agglomerates composed of spherical primary particles with diameter $10 \leq D \leq 50$ nm. They consist mainly of elemental carbon and volatile material. The latter contains a variety of hydrocarbons and inorganic species. Many of the volatile species condense on the carbon core as the exhaust gas cools down. A class of hydrocarbons, which is of special interest because of its importance for particle formation and its mutagenic potential are polyaromatic hydrocarbons (PAH).

A sensitive tool to investigate such adsorbates on particles in situ is Aerosol Photoemission (APE), i.e. the emission of electrons by irradiation with UV light of a wavelength close to the ionization threshold. In the case of combustion aerosols APE mainly responds to the surface coverage of the particles with PAH.

In the present work the photoelectric Yield $Y(h\nu)$ of diesel particles is investigated. Compared to graphite particles the absolute value of the yield is enhanced by a factor 10-100.

To study desorption processes, particles are heated up to a temperature of 600 °C. For temperatures ≤ 350 °C an increase of the photoelectric yield is observed, which is ascribed to the desorption of highly volatile hydrocarbons covering the PAH. Higher desorption temperatures lead to a decrease of the APE signal, due to the desorption or pyrolysis of PAH themselves.

Finally, the size dependence of the photoelectric yield is investigated for particles in the exhaust of an oil burner and a diesel engine. This experiment gives informations on the distribution of PAH on particles of different size.

For the particles produced by the oil burner the PAH concentration is proportional to $\beta(D)/D^2$, where $\beta(D)$ means the attachment coefficient and D the particle diameter. This is expected when the PAH concentration on the particles is controlled by diffusion to the particles.

For diesel particles, however, a significant increase in PAH concentration is obtained for very small particles. This increase cannot be explained yet.