

# Gefährliche Nanopartikel im Diesel-Abgas

D.I. Dr. techn. Friedrich J LEGERER, P.Eng.  
Ziv.-Ing. f. Technische Physik i.P.  
Sekretär Arbeitskreis Partikelfilter  
Vortrag ÖIAV Uni-Innsbruck 19.06.2008

ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche Nanopartikel

- Der Dieselmotor ist eine thermische Arbeitsmaschine
- Arbeitsmittel ist Luft; Wärmezufuhr erfolgt durch Brennstoffeinspritzung in das adiabatisch komprimierte Arbeitsmittel, dessen Temperatur wegen der vorgängigen Kompression über der Zündtemperatur des Brennstoffes liegt
- Daher der Begriff „Selbstzündungsmotor“

ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche Nanopartikel

- Die Brennstoffeinspritzung erfolgt bei sehr hohen Drücken (1500-2500 bar) und
- Zusätzlich noch intermittierend, d.h. während eines Arbeitstaktes erfolgen mehrere Einspritzungen dzt. bis zu 7mal!
- Die Dauer eines einzigen Injektionsvorganges ist daher kürzer als 1 Millisekunde
- Bitte Nachrechnen!

ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche Nanopartikel

- Die Steigerung des Druckes und die mehrmals unterbrochene Einspritzung ermöglichten eine unglaubliche Verbesserung des Wirkungsgrades, wodurch ein wesentlich gleichmäßigerer Ablauf der Verbrennung verbunden mit einer Reduktion des Schadstoffausstoßes zustande kam.
- Wieso Schadstoffe? - der ideale Verbrennungsvorgang kennt doch nur Wasser und  $\text{CO}_2$  als Endprodukte! - Gibt es ideale Vorgänge?

- **Idealisierungen in der Physik und im Ingenieurwesen brauchen wir, um mathematische Modelle zu erstellen, und wir abstrahieren dabei, in der Hoffnung die wesentlichen Parameter berücksichtigt zu haben, die Experimente entscheiden dann über Brauchbarkeit oder Verwerfung eines Gedankenmodells**

- **Idealerweise müssten die Kohlenwasserstoffmoleküle des Brennstoffes, vollständig dissoziieren und sich mit dem Sauerstoff der Luft verbinden; doch bei der Riesenzahl von Molekülen tanzen eben einige aus der Reihe: Die leichten Wasserstoffionen finden wegen ihrer größeren Beweglichkeit viel leichter ein Sauerstoffatom als die C-Atome.**

ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche Nanopartikel

- Kohlenstoffatome, die bei hinreichend hoher Temperatur kein geeignetes Sauerstoffatom gefunden haben - der Vorgang läuft doch unter adiabatischer Abkühlung ab - kommen als elementarer Kohlenstoff (=Russ) aus dem Zylinder heraus - die Primärpartikel etwa im Durchmesserbereich von knapp unter 10nm, mit etwa der Dichte von Graphit.

ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche Nanopartikel

- Diese koagulieren ziemlich schnell zu „Flocken“ im Durchmesser-Bereich von etwa 100nm, wobei die Massendichte dieser Teilchen ca. 0,01 der Primärpartikel beträgt.
- Es gibt aber auch Kohlenwasserstoffreste, die nicht zur chem. Reaktion kommen, die entweder als Gase abgehen oder am Russ adsorbieren

- Auch Kohlenstoffatome gibt es, die lediglich ein Sauerstoffatom gefunden haben, somit gibt es im Abgas das giftige Kohlenmonoxidgas
- Nicht zu vergessen sind die unter den gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen sich bildenden Stickoxide NO und NO<sub>2</sub>

Zusammenfassend sind damit die dzt. geregelten Schadstoffe erklärt, nämlich

- CO
- HC
- HC+NO<sub>x</sub>
- NO<sub>x</sub>
- PM (=particulate matter) als PM10

- Was hat dies mit den Nanopartikeln zu tun?
- PM ... "particulate matter" umfasst doch die Feststoffpartikel?
- Die PM-Definition bezieht sich auf die naheliegendste Größe, nämlich die Masse. Dabei fallen die großen Partikel am stärksten ins Gewicht.
- Ist das richtig?

- Was der Ingenieur vermindern oder reduzieren soll, bestimmt der Arzt!
- Die großen Partikel werden ausgehustet, gespuckt, geschnäuzt, wir haben einen natürlichen Mechanismus der Ausscheidung.
- Die ganz kleinen Partikel wurden seitens der Medizin als besonders gefährlich erkannt.
- Die Nanopartikel sind die Folge des hohen Druckes bei der Einspritzung!

- **Wo gibt es in der Natur Nanopartikel?**  
*Im Bereich der Pollen, der Viren!*

**Bei den anorganischen Substanzen kommen diese nicht vor; in der chemischen Verfahrenstechnik wird gelehrt, dass die mechanische Zerkleinerung bei ca.  $1\mu\text{m}$  ihre Grenze findet.**

**Folglich gilt die Vermutung:**

- **Aus der Evolution haben wir keinen Abwehrmechanismus gegen diese Nanopartikel entwickelt!**

**Die Sache ähnelt ein wenig der Asbest-problematik:**

- *Epithelreizung aber das eigentliche Problem entsteht erst durch die Massenanwendung!*

ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche Nanopartikel

- Zum Unterschied von Asbest lässt sich der Dieselmotor, das Arbeitspferd unter den Energiemaschinen, nicht verbieten, zuviel Gutes verdanken wir ihm, zuviel Nutzen ziehen wir aus ihm.
- *Denken Sie bloß an größere Baustellen vor 60 Jahren: Hunderte Arbeiter, die ziemlich früh zum Krüppel geschunden waren, heute sehen Sie fast keine verkrüppelten Menschen - dank der Energiemaschinen*

ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche Nanopartikel

- Ja, aber weshalb ist dann der Gesetzgeber nicht tätig?
- *Doch er ist bereits tätig geworden!*  
Einschränkend ist anzumerken:  
Der Gesetzgeber schreitet erst ein, wenn die Notwendigkeit offenkundig ist.  
Das Einschreiten erfolgt naturgemäß mit Verzögerung.



- **Wo befinden wir uns jetzt?**
- ***Die Entwicklung befindet sich im Fluss!***

und genau dieser Umstand rechtfertigt die Darstellung im Rahmen der Universität, auch durch einen Vertreter des Ingenieurvereins.

- **Wenn man etwas eliminieren will oder reduzieren will, muss man in der Lage sein, diese Größe zu messen:**
- **Die Aufgabe des Naturwissenschaftlers, der das Referat vor mir gehalten hat!**  
**Weil man mit der Massenbestimmung über die PM-Methode nicht mehr das Auslangen gefunden hatte, wurde Zählmethode aus der Nuklearphysik entlehnt.**

ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche Nanopartikel

*Für Interessierte:*

*Im Fall von PM1 ist das Verhältnis*

**Signal/Rauschpegel näherungsweise „1“**

Daher **zählt** man die Teilchen, indem man sie  
zuerst nach Größenklassen sortiert, wobei  
man bei 20nm beginnt - **statt sie zu wiegen!**

CPC - Condensation Particle Counter

Vergl. „Wilson Nebelkammer“

ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche Nanopartikel

Hinweis: ÖIAZ, Zeitschrift des  
Österreichischen Ingenieur - und  
Architektenvereins, no 1-3/2007 und  
no. 3-6/2007.

Ebenso ÖIAZ, 6/2005:

Diese Nummer enthält als führenden  
Beitrag eine Statusbericht des PMP-  
Programms der EU, das zu einem GRPE  
der UN mutiert war

ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche Nanopartikel

- **Das PMP-Programm ist mittlerweile in die Abgasgesetzgebung EURO 6 eingeflossen!**
- **Der zweite Artikel in ÖIAZ 6/2005 stammt von der damaligen Vorsitzenden für TRGS 554**  
„TRGS“ bedeutet Technische Richtlinie Gefährliche Stoffe und no 554 bezieht sich auf Dieselabgase in geschlossenen Räumen

ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche Nanopartikel

- **Zählmethode für Nanopartikel ist somit kein „Pipe-Dream“**
- **Die in der EFCA zusammengefassten Umweltbehörden und Verbände haben vor einem Jahr, Juni 2007, den Beschluss gefasst, Nanopartikel zu messen – im Hinblick auf eine künftige Erweiterung der Umweltgesetzgebung**

ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche Nanopartikel

- Die Entwicklung der Messmethoden durch die Physiker und der daraus folgenden Erkenntnisse der Mediziner führt auf die

## Herausforderung der Ingenieure

Eine gute und eine schlechte Nachricht:

- Die gute: Es gibt Partikelfilter mit 99,9% Abscheidung
- Die schlechte: Die Kosten sind erheblich!

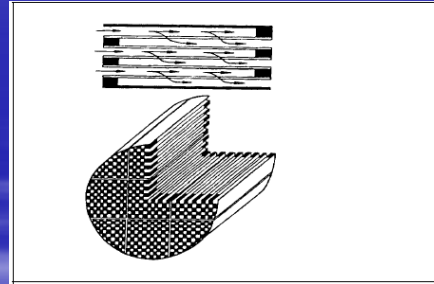
ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche Nanopartikel

Genauere Betrachtung führt zum Schluss:

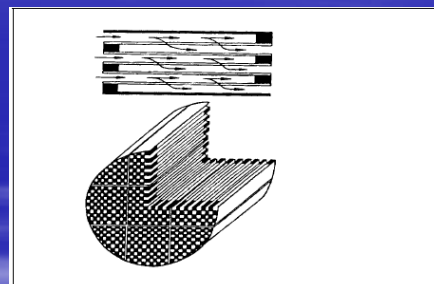
- Die hohen Kosten sind gerechtfertigt, volkswirtschaftlich beträgt die Einsparung im Gesundheitswesen ein Mehrfaches der Kosten für Filter
- Die hohen Kosten und auch, aufwändiger Einbau und Steuerung des Russabbrandes führten zur Suche nach Auswegen, den
- Partikelminderungssystemen (leider eine Sackgasse)

### Das Grundprinzip

- Das Abgas wird in einen keramischen Zylinder geführt mit parallel laufenden Kanälen, deren Wände porös sind.
- Die Einlaufkanäle sind beim Auslauf verstopft



- Das Gas wird somit durch die porösen Wände genötigt. In den Poren unterliegt es der Brown'schen Bewegung. Langsamere Russpartikel (ca.  $10^4$  Atome) bleiben haften, bilden einen „Russkuchen“



- Dieser wirkt nun selbst auch als Filtersubstrat und zusätzlich adsorbiert dieser Russ unverbrannte Kohlenwasserstoffe.
- Der Filter wird somit beladen, wodurch der Gegendruck steigt, was motorisch nur begrenzt zulässig ist.
- Der Russ muss abgebrannt werden!

- Die Russbeladung abbrennen oder regenerieren, stellt eine technische Herausforderung dar:
- Russ zündet schwer erst bei ca. 600°C brennt aber dann mit sehr heißer Flamme, das poröse Substrat ist äußerst fragil, hat aber erhebliche
  - mechanische und
  - thermische Belastungen aufzunehmen!

**Wegen der schweren Entzündbarkeit von  
Russ wird ein Trick angewandt:  
Katalysatoren**

**Entweder**

- **Oberflächenbeschichtung oder als**
- **Treibstoffadditive (auch beides)**

**Nachteil: Auf chem. Sekundärreaktionen  
muss ausgiebig geprüft werden**

**Der Russabbrand kann in Chargen oder  
kontinuierlich erfolgen.**

- **Bei chargenweisen Abbrand liegt das Problem  
in der Vermeidung von lokalen  
Temperaturspitzen.**
- **Beim kontinuierlichen Verfahren (CRT +...)  
wird zwecks Generierung von Sauerstoff in  
statu nascendi vor dem Filter katalytisch  $\text{NO}_2$   
erzeugt, das stromab zerfällt.**
- **Instationärer Betrieb =>  $\text{NO}_2$ -Schlupf**

ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche Nanopartikel

Im Kontrast zum DPF (geschlossenen Filter) mit 99,9% Abscheidung steht das PMS, das Partikelminderungssystem (Abscheidung max. 50% doch variabel, teilweise stochastisch)

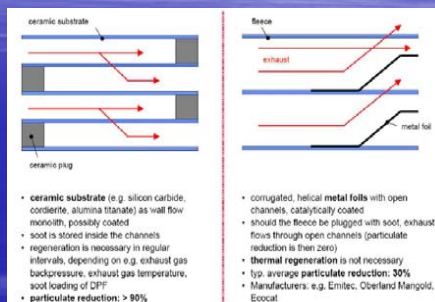
- Bestechender Grundgedanke:

Nur einen Teil der Partikel entfernen dafür aber mit viel weniger Kosten!

Statt die Strömung durch die poröse Wand zu zwingen wird sie durch Schikanen umgeleitet, berührt die katalytisch beschichtete Wand. Zusätzlich wird durch O in statu nascendi der kontinuierliche Abbrand unterstützt:

ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche Nanopartikel

- Die beiden Prinzipie gegenübergestellt
- Wenn eine Rußschicht sich auf dem Träger gebildet hat, kein Kontakt mehr mit Beschichtung.
- NO<sub>2</sub> Schlupf
- Nachteile lange bekannt - ÖIAZ





ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche Nanopartikel

- Die Nachteile führten zu einem Skandal in Deutschland, der Umweltminister wurde vor den Bundestag zitiert, wegen Belüfung des Parlaments!
- Der Verein DUH (Deutsche Umwelthilfe) hatte Messungen machen lassen und per Gericht das UBA gezwungen vorhandene Messungen zu veröffentlichen.
- Der Minister hat versucht, kriminelle Energie eines Unternehmers verantwortlich zu machen

ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche Nanopartikel

- Die Partikelabscheidung ist teilweise erratisch, die Förderung von OEM und der Nachrüstung von PKWs ist Vergeudung öffentlicher Mittel - und Missbrauch des guten Willens der Bevölkerung.
- Die Niederländer gingen teilweise einen anderen Weg:
- Sie förderten mit 6.000,-€/Stk u. dem gleichen antizipierten Gesamtbetrag die Nachrüstung von HDV mit DPF

## Gegenüberstellung

### DPF (VERT-geprüft)

- Abscheidung > 99%
- keine nennenswerten Sekundäremissionen,
- NO<sub>2</sub> – Reduktion als Option
- Kein Retrofit für PKW
- OEM PKW: Dzt. PEUGEOT

### PMS

- Abscheidung gefordert min. 30%, erreicht gelegentlich sogar 60% aber auch Null%; erratisch variables Verhalten.
- Sekundäremission NO<sub>2</sub>
- Andere nicht geprüft
- Prüfungsvorschrift ist technischer Humbug!

## Überlegungen zu einer klugen Vorgehensweise

- **Partikelminderungssysteme:**  
Nachrüstung und Erstausrüstung von PKW ist sinnlos.
- **PKW: OEM werden ohnedies dem Beispiel PEUGOTS folgen, dann Flottenerneuerung**
- **Druck auf Heavy-Duty Flotten, grosszügige Retrofit-Förderung**
- **Verkehrsbeschränkung - LEZ**

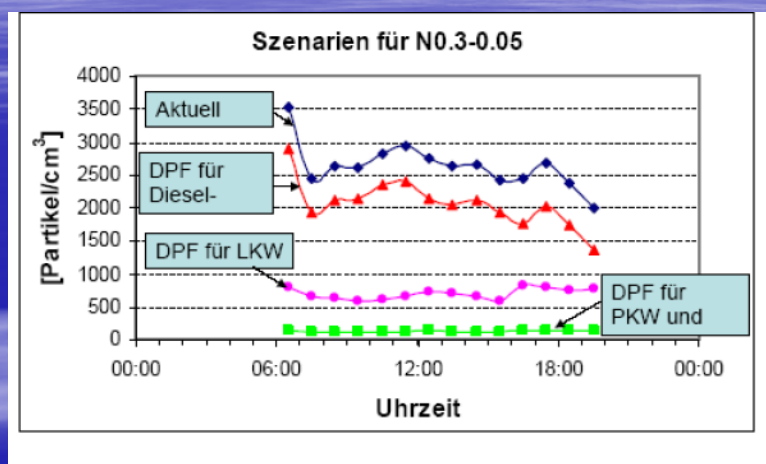
ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche Nanopartikel

**Begründung:** Im AKPF Auftrag wurde die Nanopartikel-Konzentration parallel mit einer Verkehrszählung an einer Hochleistungsstrasse und in 600m Entfernung davon in einer geschlossenen Hoflage gemessen.

Rechnerisch wurde die mögliche Reduktion abgeschätzt, wenn nur PKW oder nur LKW oder beides mit DPF ausgestattet würden

Das Resultat siehe folgendes Diagramm:

ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche Nanopartikel



ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche Nanopartikel

- Bleibt die Frage: Was kostet das und wer soll zahlen?
- Kosten pro schweren LKW oder Bus:  
Retrofit ca. 15.000,-€

Die Krankenkassen oder das öffentliche Gesundheitswesen hätten alle Ursache dafür aufzukommen, doch dort „hat selbst der Kaiser sein Recht verloren!“

ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche Nanopartikel

Anregung für einen eleganten Ausweg:  
CO<sub>2</sub> - Zertifikate,  
Erweiterung des Kyoto- Abkommens

Russ generell liefert je Masseneinheit etwa einen  $5 \times 10^5$  größeren Antrieb zum Treibhauseffekt (global warming) als CO<sub>2</sub>!

Warum dann nicht das Kyoto-Protokoll auf Russvermeidung äquivalent erweitern?

Die Erkenntnis, dass Russ zum Treibhauseffekt derart beiträgt, ist erst seit 2002 (M. Jacobson, Stanford University), bekannt, bestätigt durch

- NASA James Hanson
- PSI, Urs Baltensperger et al.
- Letzten Oktober: Hearing im US Congress

- Warum dann nicht drei Fliegen mit einer einzigen Klappe?
- Verbesserung der Atemluft, Volksgesundheit
- Reduktion des Treibhauseffektes
- Geforderte CO<sub>2</sub> Reduktion dem Zeithorizont nach vielfach unrealistisch  
- unsere Industrie würde Zeit gewinnen für langfristige Massnahmen

### Technische Durchführbarkeit:

- Das Verhältnis von  $CO_2/PM_{10} = 10^4$  beim EURO 5 - Motor, also beim dzt. besten!
- Vom Motorenbau eine 10% Verbesserung des Wirkungsgrades rasch zu verlangen ist unreal, zu perfekt sind die Maschinen bereits!
- Hingegen den Russ um zwei Größenordnungen zu reduzieren ist Stand der Technik!

- Mit Partikelfiltern auf allen schweren Nutzfahrzeugen ist es daher möglich kurzfristig zur Einbremsung des Treibhaus-Effektes mehr beizutragen als mit  $CO_2$  Reduktion, die zwar kommen muss, aber viel mühseliger zu erreichen ist.
- Lebensdauer von Russ und  $CO_2$  noch zu berücksichtigen !!

**Zurück zur klugen Vorgehensweise:**

- Partikelminderungssysteme:  
Nachrüstung und Erstausrüstung von PKW ist sinnlos.
- PKW: OEM werden ohnedies dem Beispiel PEUGOTS folgen, dann Flottenerneuerung
- Druck auf Heavy-Duty Flotten, grosszügige Retrofit-Förderung
- **Verkehrsbeschränkung - LEZ**

- In der letzten Zeit sind LEZs in Europa fast wie Pilze aus dem Boden geschossen, es gibt eine Vereinigung des LEZs, Tirol wiewohl noch keine LEZ ist m. W. dieser Organisation beigetreten.
- Wie im MONITRAF-Treffen im Jänner gezeigt, Auswirkung von alpinen
- Luftverunreinigungen 4x stärker

ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche  
Nanopartikel

- Bei Gefahr für die Volksgesundheit sieht bereits der Vertrag von Rom Ausnahmen vor; vermutlich wird man ohne Verkehrs-beschränkungen das Auslangen nicht finden!
- Selbstverständlich wird die Regierung vor den EUGH zitiert!  
Daher Beweissicherung notwendig!

ÖIAV 19.06.2008, Innsbruck: Gefährliche Nanopartikel

Geeignete Messkampagnen, vergleichbar dem Projekt Rosengarten des AKPF (siehe auch ÖIAZ), jedoch wesentlich umfangreicher - möglichst in Zusammenarbeit der zuständigen Fachabteilung des Landes und des lokalen Aerosolphysikers der Universität, (Herrn Dr Hansel\*?) mit den EU-Laboratorien in Ispra, Italien, wird daher empfohlen



■ **Vielen Dank**  
für  
**Ihre Geduld!**

Sollten Sie an Quellen interessiert sein oder Fragen haben, bin ich gerne bereit darauf einzugehen!

**CO<sub>2</sub>-Äquivalent aus Russfiltration**

- Russ als Antrieb für Treibhauseffekt ca.  $5 \times 10^5$  stärker je Kilogramm als der von CO<sub>2</sub>
- ? Wieviel CO<sub>2</sub> bei Verbrennung je Liter Dieselkraftstoff?
- ? Wieviel Russ aus bei EURO 5 bzw. EURO 6?

## CO<sub>2</sub>-Abschätzung aus Kohlenstoff

- 85%Gew. Kohlenstoff im DK
  - DK, Dichte  $\rho = 850\text{kg/m}^3$
  - $M_{r_C} = 12$ ;  $M_{r_O} = 16$ ;  $M_{r_H} = 1$ ;  $M_{r_{CO_2}} = 44$
  - 1 Liter = 0,85 kg DK und enthält  $0,85^2 = 0,7225$  kg C !
- $M_{r_{CO_2}} / M_{r_C} = 44/12 = 3,67$  folglich entstehen  $\Rightarrow m_{CO_2} = 2,68$  kg aus 1Liter DK

## CO<sub>2</sub>-Abschätzung aus Luftbedarf

- Rosin und Fehling:
- $V_{Lmin} = a \cdot Hu/1000 + b$  Nm<sup>3</sup> kg Brennstoff
- $a = 0,203$ ;  $b = 2$
- DK:  $Hu = 40.000$  kJ/kg  $\Rightarrow$
- $V_{Lmin} = 10,12$  Nm<sup>3</sup> /kg<sub>B</sub>  $\Rightarrow 13,09$  kg L  $\Rightarrow$
- $\Rightarrow 11,12$  kg Luft/Liter Brennstoff

der Sauerstoff in der Luft ist wenig mehr als 20%, somit etwa 2,3 kg O<sub>2</sub>/Liter Brennstoff

Aus dem Verhältnis der relativen Molekulargewichte  $M_{r_{CO_2}}/M_{r_{O_2}} = 1,375$  folgt die C<sub>O2</sub>-Produktion aus 1 Liter Dieselkraftst. zu

$$m_{CO_2} = 3,16 \text{ kg/liter DK}$$

vgl. 2,68 und AT 6/2008, p.31: Test- 2,7(DB)

Russpartikel günstigster Fall, EURO 5 v 6

- $PM = 0,01 \text{ g/kWh}$

Wieviel Kilowattstunden an der Kurbelwelle liefert 1 Liter DK (Wirkungsgrad = 40%) ?

$$W_k = 0,85 \times (40000/3600) \times 0,4 = 3,78$$

$$\Rightarrow W_k \text{ ca. } 3,8 - 4 \text{ kWh/Liter DK,}$$

d.h. pro Liter DK  $\Rightarrow 0,04 \text{ g Russ mindestens}$

Äquivalenz:

Massenverhältnis je Liter Diesel

- Russ/Kohlendioxid =  $4 \cdot 10^{-5} / 4 = 10^{-5}$

Verhältnis des Treibhausantriebes

- **RatioDF =  $5 \cdot 10^{-5} \cdot 10^5 = 5$**
- Den Russ mittels vorhandener Technik eliminieren bringt bessere Reduktion des GW als das Kohlendioxid (ideell) wegdenken!

**KOSTEN**

- LKW: 40 Liter/100km - 50.000km/a => DK Verbrauch - 20.000 l/a
- CO<sub>2</sub>-Produktion =  $4 \cdot 20000 = 80000\text{kg}$
- Die Reduktion des Treibhausantriebes durch Russelimination brächte des Äquivalent 400.000 kg CO<sub>2</sub>-Reduktion
- =>

## KOSTEN

- 1 DPF für schweres Nutzfahrzeug € 15.000,- Retrofit bei breitester Anwendung vermutlich die Hälfte!
- Garantierte Lebensdauer 500.000km
- => für max. 1.500,-€/a betragen die Kosten des CO<sub>2</sub>-Äquivalentes von 400 t oder
- je Tonne  $1500/400 = 15/4 = 3,75$  €/t