

Aerosolgenerierung für Messungen in einer Atmosphären Simulationskammer (SAPHIR)

Von Seongho Jeong

Masterarbeit

Aachen, den 27.02.2019

Diese Arbeit wurde vorgelegt am

Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung

1. Prüfer Univ.-Prof. Dr.-Ing. Reinhold Kneer

2. Prüfer PD. Dr. Thomas F. Mentel

Communicated by Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. pol. Wilko Rohlf

„Aerosolgenerierung für Messungen in einer Atmosphären Simulationskammer (SAPHIR)“

vorgelegt am 27.02.2019 von

Seongho Jeong, Matrikelnummer: 341215

betreut durch Dipl.-Ing. Malte Bieber

RWTH Aachen University

Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung

Univ.-Prof. Dr.-Ing. R. Kneer

Augustinerbach 6

52056 Aachen

Telefax 0241/80-95400

Telefon 0241/80-92143

www.wsa.rwth-aachen.de

info@wsa.rwth-aachen.de

Eidesstattliche Versicherung

Jeong, Seongho

Name, Vorname

341215

Matrikelnummer (freiwillige Angabe)

Ich versichere hiermit an Eides Statt, dass ich die vorliegende ~~Arbeit/Bachelorarbeit/~~ Masterarbeit* mit dem Titel

Aerosolgenerierung für Messungen in einer atmosphären Simulationskammer (SAPHIR)

selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Für den Fall, dass die Arbeit zusätzlich auf einem Datenträger eingereicht wird, erkläre ich, dass die schriftliche und die elektronische Form vollständig übereinstimmen. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Ort, Datum

Unterschrift

*Nichtzutreffendes bitte streichen

Belehrung:

§ 156 StGB: Falsche Versicherung an Eides Statt

Wer vor einer zur Abnahme einer Versicherung an Eides Statt zuständigen Behörde eine solche Versicherung falsch abgibt oder unter Berufung auf eine solche Versicherung falsch aussagt, wird mit Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft.

§ 161 StGB: Fahrlässiger Falscheid; fahrlässige falsche Versicherung an Eides Statt

(1) Wenn eine der in den §§ 154 bis 156 bezeichneten Handlungen aus Fahrlässigkeit begangen worden ist, so tritt Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe ein.

(2) Strafflosigkeit tritt ein, wenn der Täter die falsche Angabe rechtzeitig berichtigt. Die Vorschriften des § 158 Abs. 2 und 3 gelten entsprechend.

Die vorstehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Ort, Datum

Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung Aerosole in der Atmosphäre	1
2	Grundlagen	5
2.1	Flüssigkeitsstrahlen & Aerosolerzeugung durch Zerstäubung	5
2.2	Wechselwirkung zwischen Partikeln und Wasserdampf	9
2.2.1	Kelvineffekt & Raoult'sches Gesetz	10
2.2.2	Hygroskopischer Wachstumsfaktor & Köhlerkurve	11
2.2.3	Aerosoldynamik	14
2.3	Größenverteilungen	17
3	Experimenteller Teil	19
3.1	Der Aerosolgenerator	19
3.2	Messgerät SMPS und Auswertungsprogramm AIM	21
3.3	Übersicht über durchgeführte Experimente	23
4	Ergebnisse für den Aerosolgenerator	25
4.1	Erreichen eines stationären Zustandes	25
4.2	Transportverlust	25
4.3	Höhenabhängigkeit der Entnahme	27
4.4	Abhängigkeit der Größenverteilung von der Salzkonzentration der Erzeugungs- lösung	28
5	Diskussion: Charakterisierung des Erzeugungsprozesses	30
5.1	Relative Feuchte und Wassergehalt des Aerosols im Aerosolgenerator	31
5.2	Impaktion nach der Düse	33
5.3	Aerosoldynamik im Aerosolgenerator	35
5.3.1	Produktionsterme	35
5.3.2	Verlustterme	36
5.4	Zusammenfassung der Dynamik im Aerosolgenerator	39
6	Aerosolerzeugung in der SAPHIR-Kammer	43
7	Zusammenfassung & Schlussfolgerung	47

Abbildungsverzeichnis

1	Natürliche und antropogene Quellen von Aerosolen (Kasang, o.D.)	1
2	Trimodale Größenverteilung gemessen mit unterschiedlichen Geräten (Whitby, 1999)	2
3	Komponente des atmosphärischen Partikels in verschiedenen Ländern (Messorte: Städtischer Bereich-Blau, abgelegen >100 Meilen von Städten-Schwarz, ländliche Gebiete-Pink, Komponenten: Organik- Grün, Sulfat- Rot, Nitrat- Blau, Ammonium-Orange und Chloride-Lila) (Zhang et al., 2007)	3
4	Allgemeiner Flüssigkeitszerfall (PNR, 2017)	5
5	Zerfallsregime (Lin und Reitz, 1998)	5
6	Zweistoffdruckdüse (Schlick, o.D.)	6
7	TSI Zweistoffdüse (Schlick, o.D.)	6
8	Tropfengrößen in Abhängig vom Zerstäuber und der Gasführung (Rähse et al. 2009)	7
9	Rotationszerstäuber (Schiffter, 2012)	8
10	Einstoffdruckdüse (Schiffter, 2012)	8
11	Zweistoffdruckdüse (Schiffter, 2012)	8
12	Interne Mischung (Schlick, o.D.)	8
13	Äußere Mischung (Schlick, o.D.)	8
14	Repräsentative Tropfengröße beim Versuch von Firma <i>Schlick</i> (Sobottka, 2017)	9
15	Sättigungsrate nach Tropfendurchmessern (Martinsson, 2015)	10
16	Dampfdruckverlauf nach dem Raoult'schen Gesetz (o.V., 2006)	11
17	Köhlerkurve von Ammonium Sulfat (Gysel, 2003)	13
18	Hysterese von Ammoniumsulfat (Gysel, 2003)	13
19	Kräftebilanz im Stokesbereich (Campbell, 2015)	16
20	Widerstandskoeffizient nach Reynoldszahl (Hinds, 1999)	16
21	Lognormale Verteilung & Kumulierte Verteilung	17
22	Platte mit 10 Zweistoffdruckdüsen	20
23	Quenschverschraubung	20
24	Schema des Aufbaus für die Charakterisierung von Aerosol	21
25	Aerosolgenerator unter der SAPHIR-Kammer	21
26	DMA des SMPS (TSI, 2010)	22
27	CPC des SMPS (TSI, 2010)	22
28	Größenverteilung vor dem Edelstahlwellschlauch	25
29	Größenverteilung nach dem Edelstahlwellschlauch	26
30	Parameter der Größenverteilung vor dem Metallschlauch	26
31	Parameter der Größenverteilung nach dem Metallschlauch	26
32	Größenverteilungen bei verschiedenen Entnahmehöhen (1150, 1000, 700, 400, 250 mm)	27
33	Höhenpositionen	27
34	Größenverteilungen nach Konzentration der Lösung bei der mittleren Höhe . .	28
35	CMD (Count Median Diameter) und GSD (Geometric Standard Deviation) der Verteilungen	29
36	LGSD & RGSD der Verteilungen	29
37	Normierte gesamte Konzentration von Anzahl, Oberflächen und Volumen als Funktion der Konzentration in der Erzeugungslösung	30

38	Nasse Verteilungen mit unterschiedlichem Wachstumsfaktoren von 3.8, 8.64 und 20	32
39	Normierte Anzahlverteilung von Konzentrationen 0.5, 1 und 2 g/L	33
40	Versprühen gegen die Glaswand	34
41	Impaktoreinfluss auf Größenverteilungen	34
42	Verlustkoeffizienten nach der Tropfengröße mit dem Wachstumsfaktor von 8.64	38
43	Dynamikterme mit zunehmendem Wachstumsfaktor von 3.8 - 20	39
44	Dynamikterme mit zunehmender Lösungskonzentration von 0.5 – 2 g/L	39
45	Quellenverteilungen als Funktion der Konzentration der Erzeugungslösung von 0.5 bis 2 g/L	40
46	Größenverteilungen nach Trocknung, der nassen Tropfen und der Produktions- und Verlustterme	40
47	Anzahl- und Oberflächenverteilungen nach Konzentration der Erzeugungslösung	42
48	Anzahlverteilung mit dem Unterschied im Wachstumsfaktor von 1.34	43
49	Anzahlkonzentration im Einlass und in der Kammer	44
50	Partikelverteilung in der getrockneten Kammer mit Aerosol	45
51	Entwicklungen der Aerosole in der SAPHIR-Kammer	45

Tabellenverzeichnis

1	Zerfallprozesse nach Verhalten der Tröpfchen (Ohnesorge, 1936)	6
2	Dimensionslose Kennzahlen	9
3	Kräfte im Aerosolgenerator auf Partikel	16
4	Parameter bei der Aerosolgenerierung	23

Formelzeichen und Abkürzungen

Lateinische Formelzeichen

Symbol	Einheit	Definition
a_w	-	Wasseraktivität
c	g/l	Konzentration der Erzeugungslösung
C	cm^2/s	Diffusionskoeffizient
C_C	-	Cunningham Korrekturfaktor
C_D	-	Widerstandskoeffizient
D	m	Tropfendurchmesser
D_0	m	Initialer Tropfendurchmesser
D_p	m	Partikeldurchmesser
D_d	cm^2/s	Diffusionskoeffizient
F_a	$kg \cdot m/s^2$	Auftriebskraft
F_d	$kg \cdot m/s^2$	Widerstandskraft
F_g	$kg \cdot m/s^2$	Gravitationskraft
g	m/s^2	Gravitationsbeschleunigung
H_{SC}	m	Skalenhöhe
J	cm^2/s	Diffusionsstromdichte
k	$m^2 \cdot kg/s^2 \cdot K$	Boltzmann Konstante
$K_{i,j}$	cm^3/s	Koagulationskoeffizient aus Größenklassen i, j
l	m	Dicke der laminaren Grenzschicht
MW	g/mol	Molekulargewicht
n_i	cm^3	Anzahlkonzentration für den Größenklasse i
N_{Tot}	$1/cm^3$	Totale Anzahlkonzentration
P_i	Pa	Dampfdruck eines Stoffes i
$P_{i,p}$	$1/cm^3 \cdot s$	Produktionsterm der Größenklasse i
$P_{i,koa}$	$1/cm^3 \cdot s$	Produktionsterm der Koagulation
$P_{i,N}$	$1/cm^3 \cdot s$	Produktionsterm der Düse
$P_{i,S}$	Pa	Sättigungsdampfdruck eines Stoffes i
R	$kg \cdot m^2/(s^2 \cdot K \cdot mol)$	Universelle Gaskonstante
RH	%	Relative Feuchte

S	-	Sättigungsgrad
T	K	Absolute Temperatur
v	m/s	Strömungsgeschwindigkeit
V	m ³	Volumen des Aerosolgenerators
$\dot{V}$	m ³ /s	Volumenstrom
V_t	m/s	Terminal settling velocity
V_{Tot}	nm ³ /cm ³	Totale Volumenkonzentration
x_i	-	Molbruch eines Stoffes i

Griechische Formelzeichen

Symbol	Einheit	Definition
γ_w	-	Wasseraktivitätskoeffizient
η	kg/m · s	Dynamische Viskosität
κ	-	Hygroskopizitätsfaktor
λ	m	Mittlere freie Weglänge von Gasteilchen
ρ	kg/m ³	Dichte
σ	kg/s ²	Oberflächenspannung

Abkürzungen

Symbol	Definition
AIM	Aerosol Instrument Manager
CMD	Count Median Diameter
CPC	Condensation Particle Counter
DMA	Differential Mobility Analyser
DRH	Deliqueszenz Relative Feuchte
ERH	Effloreszenz Relative Feuchte
FEP	Fluorethylenpropylen
GSD	Geometric Standard Deviation
IDL	Interactive Data Language
Kn	Knudsenzahl
LGSD	Linksseitiger GSD
LPM	Liter Per Minute

NCDF	Network Common Data Format
Re	Reynoldszahl
RGSD	Rechtsseitiger GSD
SAPHIR	Simulation of Atmospheric PHotochemistry In a large Reaction chamber
SMPS	Scanning mobility particle sizer
VMD	Volume Median Diameter
WF	Wachstumsfaktor

1 Einleitung Aerosole in der Atmosphäre

Ein Aerosol ist als eine Dispersion von flüssigen oder festen Schwebeteilchen in einem Gasmedium definiert. (Hinds, 1999) Aerosole stellen ein dynamisches System dar, in dem physikalische und chemische Änderungen je nach den gegebenen Bedingungen ständig stattfinden. Aus diesem Grund ist die Beschreibung des Verhaltens von Aerosolen in der Atmosphäre noch immer eine Herausforderung, auch wenn einzelne Prozesse in der Atmosphäre seit langem studiert und erforscht werden. Aerosole werden aus unterschiedlichen Quellen in die Atmosphäre eingebracht, weshalb sie verschiedene chemische Komponenten und einen weiten Größenbereich aufweisen können. (Willeke und Baron, 1993)

In der Natur sind verschiedene Entstehungswege von Aerosolen vorhanden, welche ihre Größe sowie ihre physikalischen Eigenschaften bestimmen können. (Abb. 1) Aerosole entstehen durch natürliche oder anthropogene Prozesse, welche weiter in primäre oder sekundäre Prozesse aufgeteilt werden können. Ein primäres Aerosol ist so definiert, dass es bereits als Partikel aus der Quelle direkt emittiert wird. Im Gegensatz dazu kommt das sekundäre Aerosol durch die Gas-zu-Partikel Umwandlung in der Atmosphäre zustande. (Seinfeld und Pandis, 1997) Dazu kommt, dass atmosphärische Partikel je nach relativer Feuchte und Wasserlöslichkeit erhebliche Menge Wasser enthalten können.

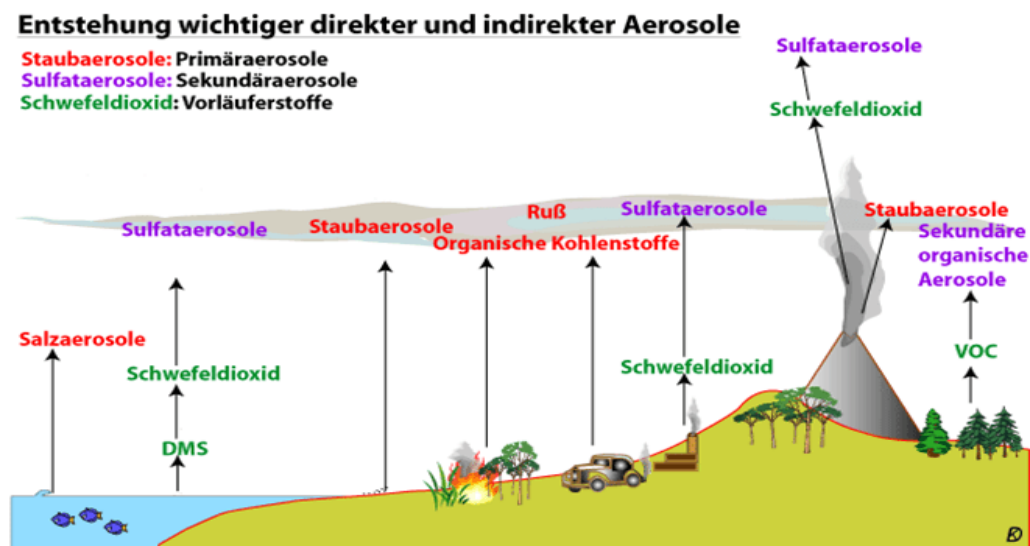


Abbildung 1: Natürliche und anthropogene Quellen von Aerosolen (Kasang, o.D.)

Da Aerosolpartikel Einflüsse auf den Strahlungshaushalt der Erde und das Klima sowie den menschlichen Körper haben, ist das Untersuchen der Quellen, der Reaktionsprozesse und der chemisch physikalischen Eigenschaften von großer Bedeutung. (Benbrahim-Tallaa et al., 2012) Aus diesen Gründen besitzt die Forschung der Entwicklungsprozesse des Aerosols eine Schlüsselfunktion für das Verstehen von klimatischen Änderungen und deren Auswirkungen. Die Eigenschaften des Aerosols kann mithilfe verschiedener Parameter wie Größenverteilung, chemischer Zusammenhang oder Wasserlöslichkeit beschrieben werden. (IPCC, 2001) Aufgrund unterschiedlicher Entstehungswegen und Orten weisen Aerosole in der Atmosphäre breit ver-

teilte Größe auf. Die Aerosole können nach *Whitby* in drei Größenklassen aufgeteilt werden, welche reflektieren, dass die Aerosole auf verschiedenen Wegen entstehen. Aus diesem Grund können sie unterschiedliche Zusammensetzung haben.

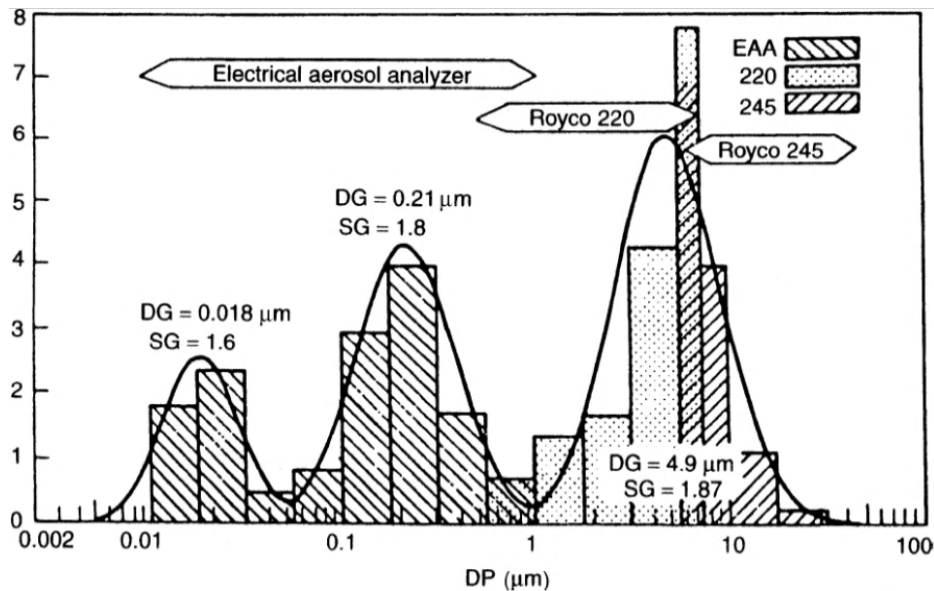


Abbildung 2: Trimodale Größenverteilung gemessen mit unterschiedlichen Geräten (Whitby, 1999)

Die erste Größenklasse beinhaltet alle Partikel mit einem Durchmesser kleiner als $0.1 \mu\text{m}$, welche die Nukleationsmode oder Aitkenmode heißt. (Abb. 2) Diese Mode entsteht durch homogene oder heterogene Keimbildung. Die mittlere Größenklasse wird als Akkumulationsmode bezeichnet und umfasst den Partikelgrößenbereich zwischen 0.1 und $1 \mu\text{m}$. Sie kommt durch die Koagulation von kleinen Partikeln oder Kondensation von Dampf auf bereits vorhandenen Partikeln zustande. Diese Prozesse finden bevorzugt mit Partikeln dieser Größenklasse statt, weil hier die für die Kollision zur Verfügung gestellte Oberfläche in der Atmosphäre ein Maximum hat. Die Partikel in der Akkumulationsmode wachsen bis zu Durchmessern von $1 \mu\text{m}$. Die dritte Mode wird als Coarsemode bezeichnet, welche im Wesentlichen durch mechanische Prozesse zustande kommt, also im Gegensatz zu Aitken und Akkumulationsmode eher primären Charakter hat. In den Experimenten dieser Masterarbeit befindet sich das frisch erzeugte, wasserhaltige Aerosol in dem Coarsemodebereich, weil es durch die Zweistoffdruckdüsen künstlich durch Scherkräfte erzeugt wird. Nach Trocknung befinden sich die Aerosole jedoch im Größenbereich der Akkumulationsmode, da der Wasseranteil verdampft wird.

Des Weiteren beeinflussen die unterschiedlichen Entstehungswege und Orte verschiedene chemische Komponenten. (Seinfeld und Pandis, 1997) In einer Studie von *Zhang et al.* wurden die chemischen Komponenten an verschiedenen Orten in Form von anorganischen Komponenten und einer Klasse für die organischen Verbindungen in Abbildung 3 dargestellt. Da diese Übersicht mit Hilfe des Messgerätes Aerosol Massenspektrometer (AMS) erstellt wurde, wurden hier nur thermisch desorbierbare Komponenten (bei 600°C) mit Durchmessern kleiner als $1 \mu\text{m}$ erfasst.

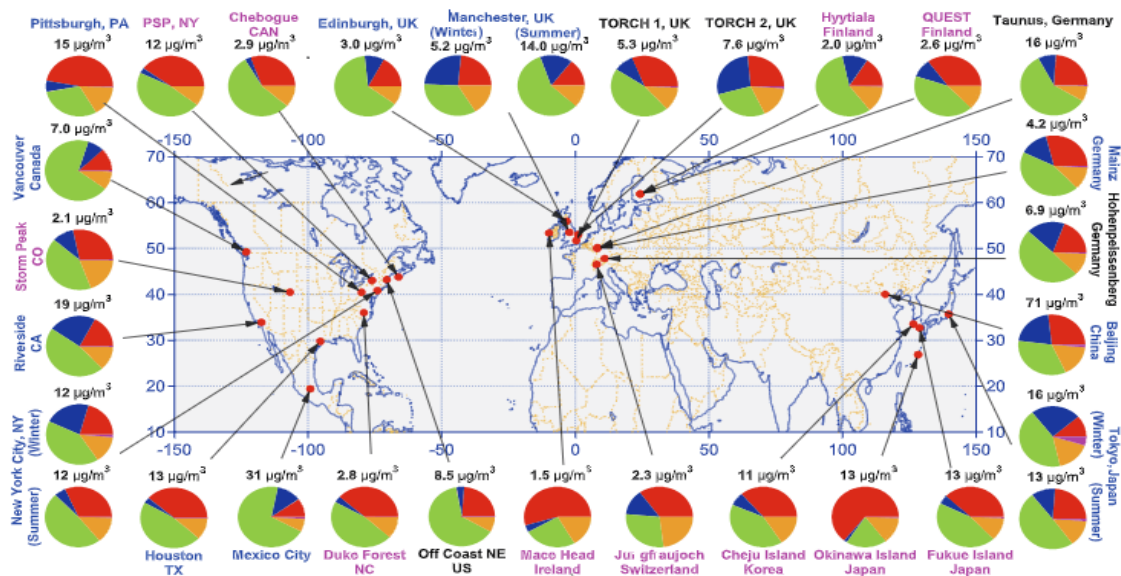


Abbildung 3: Komponente des atmosphärischen Partikels in verschiedenen Ländern (Messorte: Städtischer Bereich-Blau, abgelegen >100 Meilen von Städten-Schwarz, ländliche Gebiete-Pink, Komponenten: Organik- Grün, Sulfat- Rot, Nitrat- Blau, Ammonium-Orange und Chloride-Lila) (Zhang et al., 2007)

Zhang et al. haben in ihrer Studie darauf hingewiesen, dass der dominante Beitrag für organischen Substanzen sekundärer Natur ist, d.h. durch die Kondensation von oxidierten organischen Substanzen auf bereits existierenden Aerosolen entsteht. Des Weiteren haben sie die Rolle von atmosphärischen Vorläufergasen und Oxidationsmittel für die Bildung sekundärer organischer Aerosole untersucht. Um ein vertieftes Modell für die organischen Aerosolkomponenten darstellen zu können, sollten daher zunächst die Entwicklungsprozesse der organischen Substanzen in der Atmosphäre genauer verstanden werden. Dazu können z.B. Untersuchungen in der Jülicher SAPHIR-Kammer durchgeführt werden. Dabei werden Ammoniumsulfat-Aerosole zur Bereitstellung von Oberflächen zur Kondensation von oxidierten organischen Verbindungen eingesetzt.

Zusammen mit Ammoniumnitrat bildet Ammoniumsulfat die wasserlösliche Hauptkomponente kontinentaler Aerosole. (Weritz, 2001) Die Sulfat-Aerosole sind in der Atmosphäre in verschiedenen Formen vorhanden und werden durch die Oxidation von Schwefeldioxid (SO_2), Dimethylsulfid (DMS), Schwefelwasserstoff (H_2S) und Methansulfonsäure (MSA) gebildet. Das meiste Sulfat wird aus Schwefeldioxid gebildet, welches durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe und Biomasseverbrennung in die Atmosphäre gelangt. (Buxbaum et al., 2014) Nach Emission wird das Schwefeldioxid zu Sulfat durch OH-Radikale oder in Wolkentröpfchen durch Hydrogenperoxide oder Ozon oxidiert. Die so entstandenen Schwefelsäure bindet Ammoniak (NH_3) und bildet partikuläres Ammoniumsulfate. (Koch et al., 1999)

Ziel dieser Arbeit ist es einen Aerosolgenerator zu planen und zu bauen mit dem Aerosole in einem geeigneten Größenbereich in kurzer Zeit in die Jülicher Simulationskammer SAPHIR gebracht werden können. Das Aerosol soll durch Versprühen wässriger Salzlösungen erzeugt werden. Im Anschluss wird untersucht, wie die Größe und die Anzahl eines künstlich gene-

rierten Aerosols durch unterschiedliche Parameter beeinflusst werden, mit Fokus auf die Salzkonzentration in der Erzeugungslösung. Bei der Charakterisierung werden verschiedene aerosoldynamische Prozesse in Betracht gezogen, um den Erzeugungsprozess im Aerosolgenerator besser zu verstehen. Nach Festlegung geeigneter Erzeugungsbedingungen wurden Aerosole für die SAPHIR-Kammer eingebracht und dort prozessiert. Der Zusammenhang der Größenverteilung von Aerosolen im Aerosolgenerator und in der trocken sowie feuchten SAPHIR-Kammer wurde untersucht.

2 Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden einige die für das weitgehende Verständnis der Arbeit relevanten Grundlagen beschrieben.

Hierbei werden die Teilbereiche der Aerosolgenerierung genauer betrachtet werden, welche auf die physikalischen Eigenschaften des Aerosols von besonderer Bedeutung sind, sowie Wasseraufnahme und Aerosoldynamik, soweit sie für das Verständnis der Aerosolgenerierung von Bedeutung sind. Dabei werden die Grundlagen der Zerstäubung und deren Analyse beschrieben. Im Anschluss wird eine detaillierte Betrachtung von Größenverteilung untersucht.

2.1 Flüssigkeitsstrahlen & Aerosolerzeugung durch Zerstäubung

Unter dem Begriff Flüssigkeitsstrahl versteht man einen gerichteten Materialstrahl, welcher aus einer Flüssigkeit entsteht. (Schneider und Lindbald, 1965) Je nach Bedingungen ist der Flüssigkeitsstrahl in unterschiedlichen Formen vorhanden. Nachdem ein Flüssigkeitsstrahl eine Düse verlassen hat, behält der Strahl zuerst bis zu einem bestimmten Abstand die zylindrische Säulenform, welcher als kontinuierlicher Flüssigkeitsstrahl bezeichnet wird. (Lin und Reitz, 1998)

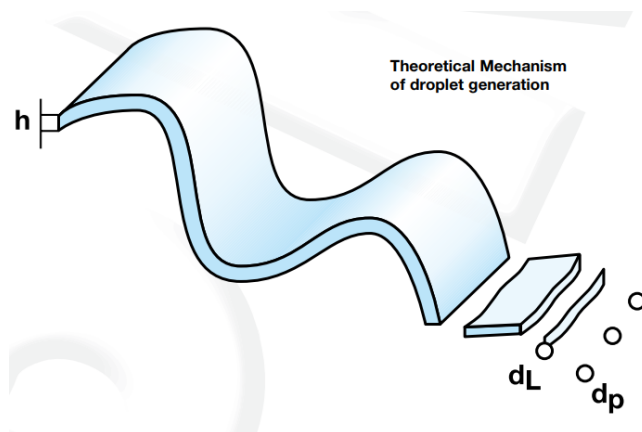


Abbildung 4: Allgemeiner Flüssigkeitszerfall (PNR, 2017)

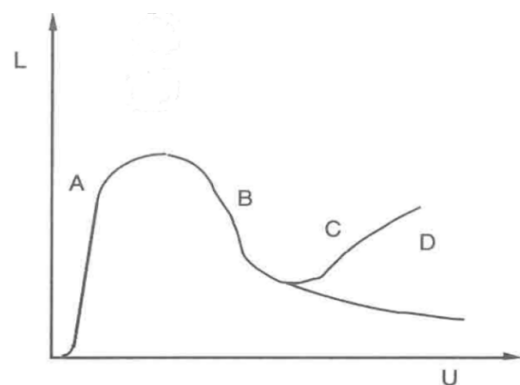


Abbildung 5: Zerfallsregime (Lin und Reitz, 1998)

Wird dieser Flüssigkeitsstrahl aufgrund natürlicher und künstlicher Störungen instabil, zerfällt er wie in Abbildung 4 dargestellt nach einer bestimmten Zeit, die Zerfallszeit genannt wird. Mit dieser Zerfallszeit und der dabei herrschenden Strahlgeschwindigkeit lässt sich die Zerfallslänge (L) bestimmen, die den Abstand angibt, wie weit von der Düse der Zerfall stattgefunden hat. Dieser Zerfall des kontinuierlichen Flüssigkeitsstrahls wird nach *Dumouchel* primärer Zerfall bezeichnet. Zerfallen die dabei entstehenden Tröpfchen weiter, handelt es sich dann um einen sekundären Zerfall. Der sekundäre Zerfall läuft solange weiter bis die Tröpfchen einen stabilen Zustand mit der Umgebungsbedingung erreicht haben. Weil sowohl die Größe der Tröpfchen als auch die Größenverteilung von den jeweils herrschenden Kräften abhängt, werden die Zerfallsprozesse in verschiedenen Bereichen klassifiziert. (Tab.1, Ohnesorge, 1936)

Abtropfen	Langsames Abtropfen von der Düse ohne Strahlbildung
Zertropfen (A),(B)	Auflösung bzw. Zerfall eines zylindrischen Strahls durch Vermittlung achsensymmetrischer Oberflächenschwindungen
Zerwellen (C)	Auflösung durch Vermittlung schraubensymmetrischer Schwingungen der Strahlmasse
Zerstäuben (D)	Zerstäubung des Strahls

Tabelle 1: Zerfallprozesse nach Verhalten der Tröpfchen (Ohnesorge, 1936)

Nach *Lin und Reitz* sind die verschiedenen Regime mit der Strahlgeschwindigkeit (U) und der Zerfallslänge (L) in Abbildung 5 dargestellt. Je nach Regime spielen unterschiedliche Kombinationen von der Trägheitskraft der Flüssigkeit, Oberflächenspannung und aerodynamischen Kräften nach der Düse eine Rolle. (Haenlein, 1931) Das Verhalten beim Zerfallen wird komplexer bei hoher Strahlgeschwindigkeit (Abb. 5 C, D). Dabei zeigen unterschiedliche Düsenarten unterschiedliches Verhalten. Die beim Experiment angewendete Zweistoffdruckdüse folgt dem Verlauf von *Haenlein*, d.h. dass die Tröpfchen an der Düse zerstäubt werden und somit die Zerfallslänge mit steigender Strahlgeschwindigkeit kürzer wird (Abb. 5 D). Mit dem Prinzip der Zerstäubung werden Aerosole in industriellen Bereichen für einen bestimmten Zweck mit gewünschten Größen erzeugt. Diese künstliche Generierung von Aerosol hat den Vorteil, dass die Größe und die damit verbundenen Eigenschaften kontrolliert werden können. (Richter, 2011)



Abbildung 6: Zweistoffdruckdüse (Schlick, o.D.)

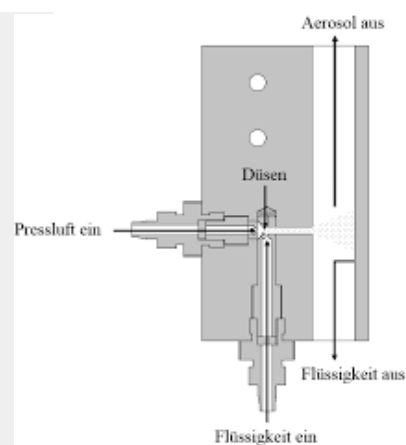


Abbildung 7: TSI Zweistoffdüse (Schlick, o.D.)

Mithilfe von Zweistoffdüsen generierte Tropfen können einen gleichen oder unterschiedlichen Tropfendurchmesser aufweisen, also monodisperse oder polydisperse Tropfengrößenverteilung. Die meisten Düsenarten liefern die polydisperse Größenverteilung. (Hinds, 1999) In diesem Fall müssen zusätzliche Informationen für die Größenverteilung vorliegen, um ihre Eigenschaften genau zu untersuchen. Nach dem Zweck und der Bauart hat *Richter* die Zerstäuberarten in vier Typen Einstoffdruckdüsen, Zweistoffdruckdüsen, Mechanische Zerstäuber und Sonderzerstäu-

ber unterschieden, da ein zweckmäßig erzeugtes Tropfengrößenspektrum unter verschiedenen Randbedingungen für bestimmte Aufgaben eingesetzt werden kann. (Abb. 8,9,10,11)

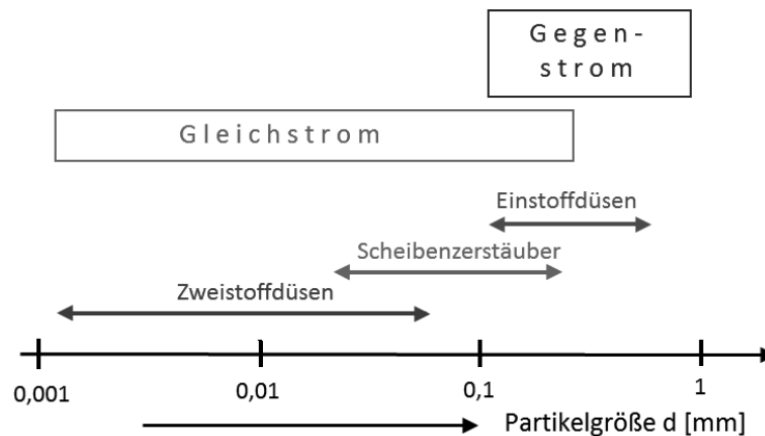


Abbildung 8: Tropfengrößen in Abhängig vom Zerstäuber und der Gasführung (Rähse et al. 2009)

Bei einer Einstoffdruckdüse gewährleistet der anliegende Flüssigkeitsdruck eine Zerstäubung, ohne weitere Hilfsmittel. Hierbei spielen die Viskosität und die Druckdifferenz eine große Rolle, weil sie die maximale Austrittsgeschwindigkeit und ferner die Reynoldszahl (Re) beeinflussen, welche sich das Strömungsverhalten untersuchen lässt. Je nach der Reynoldszahl wird die Strömung zwischen einer laminaren und turbulenten Strömung unterschieden. (Schade und Kunz, 1989) Da der Volumenstrom einer Einstoffdruckdüse eine Druckabhängigkeit aufweist, steigt die Austrittsgeschwindigkeit mit der Zunahme des Druckes und damit ergeben sich kleinere Tropfen. Diese Art von Düse kann nur begrenzt angewendet werden, weil sie keine hochviskosen Fluide zerstäuben kann. (Richter, 2011)

Um eine Zerstäubung einer viskosen Flüssigkeit zu ermöglichen, wird die Zweistoffdruckdüse eingesetzt. Im Vergleich zu der Einstoffdruckdüse wird ein zweites gasförmiges Medium bei einer Zweistoffdruckdüse benötigt, um als Energielieferant eine hohe Strömungsgeschwindigkeit zu realisieren. Dieses zweite Medium bringt einen weiteren Vorteil gegenüber der Einstoffdruckdüse, weil die Zerstäubung bei sehr kleinen Volumenströmen der Flüssigkeit möglich ist und somit weniger empfindlich auf sich veränderliche Volumenströme ist. (Wozniak, 2002) Mithilfe des zweiten Mediums entstehen die Druckwellen aufgrund der großen Unterschiede der Geschwindigkeit, die die Flüssigkeit an der Düsenmündung in feinen Tropfen zerrissen, womit ein feines Tropfengrößenspektrum erzeugt wird (Schwister und Leven, 2007). Jedoch existiert eine Begrenzung der Flüssigkeitsmenge pro Düse, die aufgrund des Unterdruckes angesaugt wird. Trotz dieser Begrenzung ist die Zweistoffdruckdüse für den Aerosolgenerator in dieser Arbeit aufgrund der Unempfindlichkeit und des breiten Größenspektrums prinzipiell geeignet. Um die Mengenlimitation zu überwinden, werden 10 Düsen gleichzeitig eingesetzt.

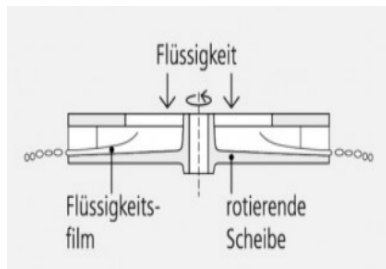


Abbildung 9: Rotationszerstäuber (Schiffter, 2012)

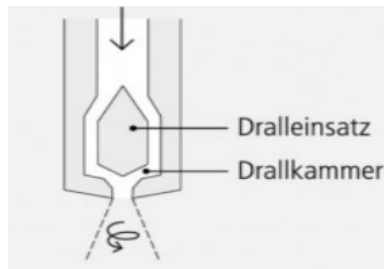


Abbildung 10: Einstoffdruckdüse (Schiffter, 2012)

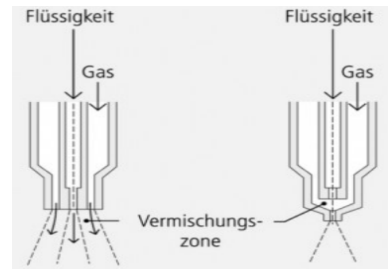


Abbildung 11: Zweistoffdruckdüse (Schiffter, 2012)

Zweistoffdruckdüsen können nach dem Funktionsprinzip in zwei Typen aufgeteilt werden, je nach dem wo die Mischung der Flüssigkeit und des zweiten Mediums stattfindet. (Truck, 1953)

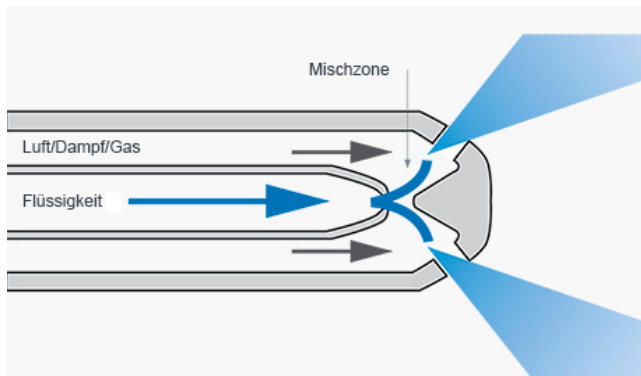


Abbildung 12: Interne Mischung (Schlick, o.D.)

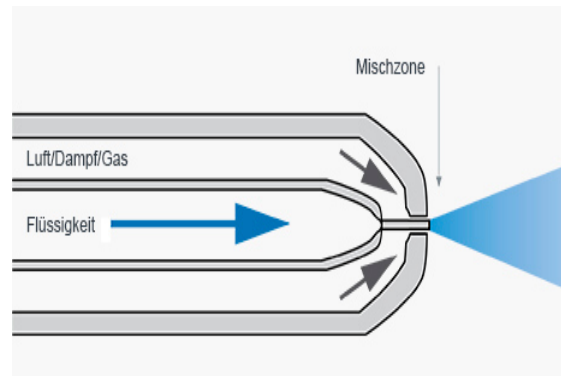


Abbildung 13: Äußere Mischung (Schlick, o.D.)

Der größte Unterschied zwischen den beiden Düsen liegt darin, dass die Flüssigkeit mit dem Trägermedium in Inneren oder Äußeren der Düse zusammentrifft. Da der Mischungsvorgang bei dem Innenzerstäuber eine Nebelbildung an der Düsenmündung verursacht, entstehen einzelne grobe Tropfen an der Randzone der Düse, die die erwartete Gleichmäßigkeit der Aerosolgröße hindern. (Abb. 12, Richter, 2002) Um dies zu verhindern, werden die Flüssigkeit und das Gas bei einem Außenzerstäuber außerhalb der Düse gemischt wie in Abbildung 13. Hierdurch wird die Verstopfung der Düse weitestgehend vermieden. (Schwister und Leven, 2007) In den Experimenten wurden daher Außenzerstäuberdüsen der Firma Schlick eingesetzt. (Type 970, Abb. 6)

Um die Prozesse in dem Aerosolgenerator zu verstehen, ist es hilfreich die anfängliche Tröpfchenverteilung direkt nach der Düse abzuschätzen. Von dem Hersteller Firma Schlick wurde eine Information zur Größe der erzeugten Tröpfchen zu Verfügung gestellt, der zum Vergleich der mit Aerosolgröße im Aerosolgenerator herangezogen werden kann. In den zur Verfügung gestellten Informationen wird die Tropfengröße als Funktion der Strahlbreite dargestellt. Wie in Abbildung 14 dargestellt, beträgt der mittlere Tropfendurchmesser ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ beträgt. Die

relevante Tropfengröße wird in Kapitel Imkaptor nach der Düse diskutiert.

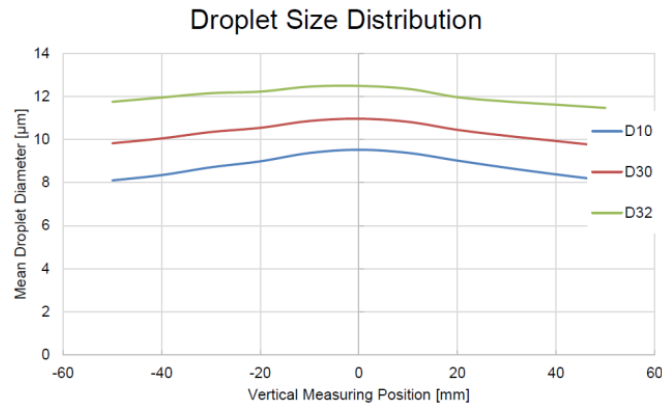


Abbildung 14: Repräsentative Tropfengröße beim Versuch von Firma *Schlick* (Sobottka, 2017)

Da die Messung der Firma *Schlick* mit einem Abstand von ca. 10 mm unter nicht bekannten Bedingungen durchgeführt wurde, wird der Wert (10 µm) in der Arbeit nur als grobe Referenz zum Vergleich mit der Tropfengröße genommen, welche nach der Analyse aerosoldynamischer Prozesse im Aerosolgenerator berechnet wird. Für die Rechnungen mit aerosoldynamischen Parametern werden die dimensionslosen Kennzahlen in Tabelle 2 benötigt.

Dimensionslose Zahlen	Kraftverhältnis	Anwendung
$Re = \frac{\rho v d_p}{\eta}$	Trägheitskräfte/ Zähigkeitskraft	Untersuchen Strömungsverhalten
$Kn = \frac{2\lambda}{d_p}$	Mittlere freie Weglänge/ charakteristische Länge	Abschätzung des Strömungsverhaltens einer Gasströmung

Tabelle 2: Dimensionslose Kennzahlen

2.2 Wechselwirkung zwischen Partikeln und Wasserdampf

Nachdem das Aerosol im Aerosolgenerator versprüht wurde, finden verschiedene aerosoldynamische Prozesse statt, die die Größenverteilung bestimmen, die letztendlich aus dem Generator in die SAPHIR-Kammer transferiert wird. Zwei Prozesse sind besonders wichtig, um Messung und erreichte Verteilung im Aerosolgenerator und SAPHIR-Kammer zu verstehen: das Gleichgewicht zwischen Wasserdampf und versprühter Salzlösung, das die aktuelle Größe der Partikel

bestimmt, sowie die Koagulation der Aerosoltröpfchen. Darüber hinaus spielen noch die Verluste durch die Gravitation und Diffusion im Aerosolgenerator eine Rolle.

2.2.1 Kelvineffekt & Raoult'sches Gesetz

Wasserdampf steht bei Raumtemperatur mit seiner Flüssigkeit im Gleichgewicht. Der Dampfdruck (P_i) eines Stoffes in einem geschlossenen System ist definiert als der sich einstellende Druck, wenn sich ein Dampf mit der zugehörigen flüssigen Phase in dem thermodynamischen Gleichgewicht befindet. (Baehr und Kabelac, 2016) Erreicht das System das thermodynamische Gleichgewicht zwischen der Dampfphase und Flüssigphase, stellt sich der Sättigungsdampfdruck ($P_{s,i}$) ein. Der Dampfdruck ist von der Temperatur abhängig. Der Sättigungsgrad bezogen auf die Komponente i wird bei idealem Gasverhalten definiert als

$$S = \frac{P_i}{P_{i_s}(T)} [-] \quad (1)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht liegt der Sättigungsgrad gerade bei 1. (Hinds, 1999) Ein System, dessen Sättigungsgrad größer als 1 liegt, wird als übersättigtes und für den Sättigungsgrad kleiner als 1 ungesättigtes System bezeichnet. Da in unserem Aerosolgenerator das Aerosol durch das Versprühen von verdünnten, wässrigen Lösungen erzeugt wird und sich Lösungstropfen an der Wand abscheiden, herrschen dort Dampfdrücke nahe an der Sättigung 1. Der einfache Zusammenhang zwischen Temperatur und Sättigungsdampfdruck gilt nur dann, wenn die betrachtete Oberfläche nicht gekrümmt ist. Bei gekrümmten Oberflächen muss noch der Kelvineffekt berücksichtigt werden. Dann ist der Sättigungsdampfdruck nicht nur von der Temperatur (T), sondern auch von der Größe des Tröpfchens (D), der Oberflächenspannung (σ), Molekulargewicht (MW_w) und Dichte der Flüssigkeit (ρ_w) abhängig. (Hinds, 2011)

$$S_{Kelvin} = \exp(4MW_w\sigma_{sol}/RT\rho_w D) [-] \quad (2)$$

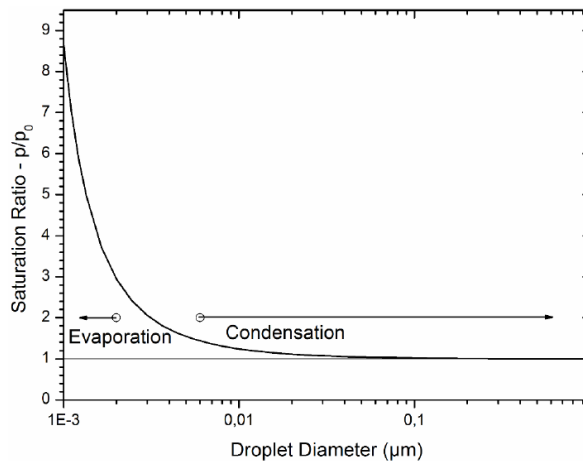


Abbildung 15: Sättigungsrate nach Tropfendurchmessern (Martinsson, 2015)

Wie in Abbildung 15 zu erkennen ist, spielt der Kelvineffekt nur bei sehr kleinen Durchmessern eine große Rolle. Er kann aber in unserem Falle nicht ganz vernachlässigt werden. Neben der Größe der Partikel spielt die Menge der gelösten Substanz im Tropfen auf den Dampfdruck eine signifikante Rolle, welche durch das Raoult'sche Gesetz beschrieben werden kann. Das Raoult'sche Gesetz beschreibt, dass der partielle Dampfdruck einer Komponente eines Gemisches durch den Dampfdruck reiner Substanz und den Molbruch der zugehörigen Komponente dargestellt werden kann, wenn das System sich im Gleichgewicht befindet. In unserem Falle betrachten wir das Wasser-Ammoniumsulfat System. Der Dampfdruck des Wassers ist durch

$$p_i = x_i p_i^0 \text{ [Pa]} \quad (3)$$

gegeben. In der Gleichung gibt p_i den Partialdruck einer Komponente von Wasser an, x_i den Stoffmengenanteil und p_i^0 der Dampfdruck über reinem Wasser. Mit diesem Zusammenhang kann der Verlauf des Dampfdrucks im System, welche aus zwei unterschiedlichen Stoffen besteht, mit dem Molbruch einer Komponente dargestellt werden. (Baehr und Kabelac, 2016)

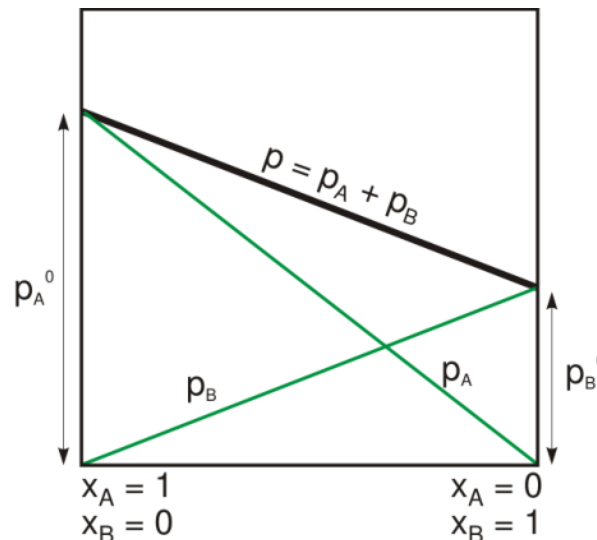


Abbildung 16: Dampfdruckverlauf nach dem Raoult'schen Gesetz (o.V., 2006)

Danach ändert sich der Dampfdruck an der Oberfläche des Tropfens je nach der gelösten Stoffmenge. Umgekehrt bestimmt der in der Umgebung herrschende Dampfdruck, d.h. die relative Feuchte auch den Molbruch des Wassers in der Lösung, damit den Wassergehalt der Partikel und ihre Größe. Diesen Zusammenhang hat Köhler mit einer Gleichung dargestellt, die den Zusammenhang von dem Kelvineffekt und Raoulteffekt mathematisch beschreibt.(Gl.4)

2.2.2 Hygroskopischer Wachstrumsfaktor & Köhlerkurve

Unter dem Begriff Hygroskopizität versteht man die Eigenschaft eines Partikels, die beschreibt, wie ein löslicher Partikel mit dem im System vorliegendem Wasserdampf interagiert. (Chang

et al., 2010) Der Wasserdampf kann an einem Partikel entweder angelagert und aufgenommen werden, hydrophiles Partikel. Ist die Tendenz zu Anlagerung und Aufnahme klein, spricht man von einem hydrophoben Partikel. In der Regel wird diese Eigenschaft als Wachstumsfaktor angegeben, welcher beschreibt, um wie viel sich die Größe eines Partikels bei einer gegebenen Feuchtigkeit verändert. D.h. wie groß dieser Faktor ist, hängt von der relativen Feuchtigkeit (RH) des Systems und der hygroskopischen Eigenschaft des Partikels ab. Mit diesem Wachstumsfaktor und der Menge der löslichen Substanz kann die Größe der feuchten Partikel vorhergesagt werden, wenn das vorliegende System im Gleichgewicht steht. (Swietlicki et al., 1991) Wie bereits erklärt, beschreiben der Kelvineffekt und der Raoulteffekt den Zusammenhang von Dampfdruck, Tröpfchendurchmesser und Tröpfchenzusammensetzung. Um eine allgemeine Aussage über das Verhalten des Dampfdruckes bei Berücksichtigung beider Effekte zu treffen, sind in der Köhlergleichung beide Effekte kombiniert. (Köhler, 1936) Dies ist zusammen mit dem hygroskopischen Wachstumsfaktor in Abbildung 17 dargestellt. Für nicht ideale Lösungen wird beim Raoultischen Gesetz noch der Wasseraktivitätskoeffizient (γ_w) eingeführt, welcher den Unterschied von Aktivität (a_w) und Molbruch (x_w) des Wassers berücksichtigt. Die Aktivität ist eine thermodynamische Größe, welche eine effektive Konzentration eines Stoffes in einem realen Gemisch beschreibt. In einer idealen Lösung ist die Aktivität gleich der Konzentration. (Baehr und Kabelac, 2016) In der Köhler-Gleichung wird der Zusammenhang von der relativen Feuchte und dem Tropfendurchmesser dargestellt

$$RH = \lambda_w x_w S_{Kelvin} = \lambda_w x_w \exp(4MW_w \sigma_{sol} / RT \rho_w D) [-] \quad (4)$$

Nach *Seinfeld* und *Pandis* kann diese Gleichung wie folgt vereinfacht werden.

$$\ln(RH) = (4MW_w \sigma_w / RT \rho_w D) - (6MW_w \Sigma n_i / \rho_w \pi D^3) [-] \quad (5)$$

Die letzte Gleichung gilt, wenn die Lösung verdünnt ist und die relative Feuchtigkeit sehr hoch liegt. Beispielsweise ist in Abbildung 17 die Köhlerkurve von Ammoniumsulfat für einen initialen Durchmesser (Trockendurchmesser, D_0) von 100 μm dargestellt, wie in dieser Arbeit verwendet. Der Tropfen ist stabil solange er auf der Köhlerkurve liegt. Die kritische relative Feuchtigkeit (RH_{crit}) und der kritische Durchmesser (D_{crit}) hängen von der chemischen Komponenten und dem initialen Trockendurchmesser der Partikel ab. Bei Werten $D > D_{crit}$ und $RH > RH_{crit}$ befindet man sich im dynamischen Regime und die Tropfen wachsen über alle Grenzen d.h. Aktivierung. (Gysel, 2003) Dieser Prozess spielt bei Bedingungen in dieser Arbeit keine Rolle. Im Allgemeinen ist ein Partikel im Gleichgewicht dann stabil, wenn der Gradient der Köhlerkurve positiv ist. Das gilt bei Werten von $D < D_{crit}$ und $RH < RH_{crit}$. Dann befindet man sich im thermodynamischen Regime, d.h. auf Abweichungen von der Köhlerkurve reagiert das System durch Wasseraufnahme oder Verdampfen so, dass es auf die Köhlerkurve zustrebt. (Gysel, 2003) Wie durch den Pfeil anzeigt, darf bei gegebener relativer Feuchte von » 99 % der Kelvinterm bei der Berechnung des Wachstumsfaktors nicht vernachlässigt werden.

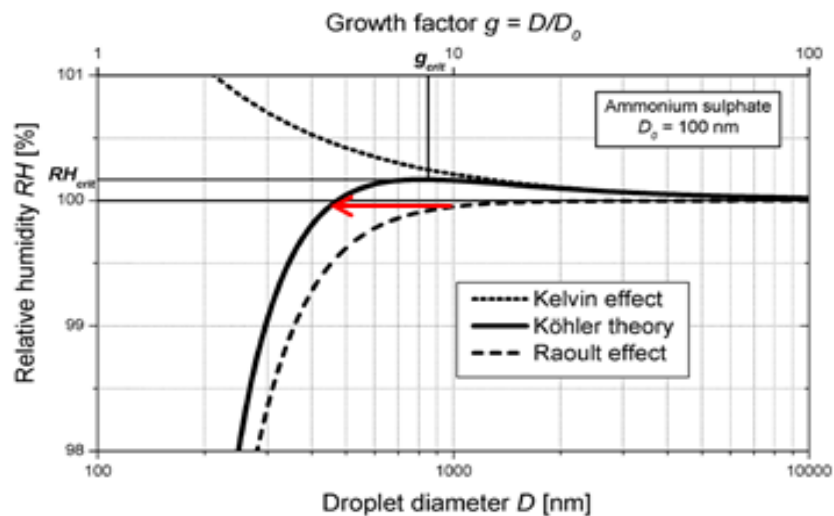


Abbildung 17: Köhlerkurve von Ammonium Sulfat (Gysel, 2003)

Bei Aerosolen, die aus Salzlösungen bestehen, müssen gegebenenfalls neben thermodynamisch stabilen Zuständen noch metastabile Zustände berücksichtigt werden. Abbildung 18 ist dies am Beispiel der Hysterese von Ammoniumsulfat dargestellt.

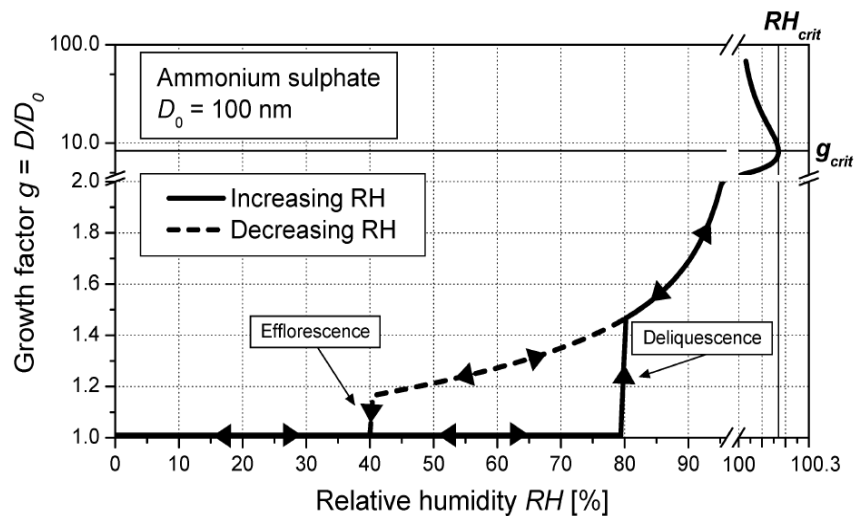


Abbildung 18: Hysterese von Ammoniumsulfat (Gysel, 2003)

Die relative Feuchtigkeit, bei der ein trockenes Salzpartikel anfängt sich zu lösen, wird als Deliquescenz relative Feuchte (DRH) bezeichnet. Die Feuchte bei der ein Aerosoltröpfchen kristallisiert, heißt Effloreszenz relative Feuchtigkeit (ERH). Wie in Abbildung 18 zu sehen, existiert ein Feuchtebereich in dem Aerosolpartikel je nach Vorgeschichte fest oder flüssig sein können.

(Smith et al., 2012) In dem Aerosolgenerator hier wird die relative Feuchte weit über ca. 99 % aufrechterhalten, also oberhalb der DRH, deshalb spielt die Hysterese keine Rolle, ebenso bei der Messung nach Trocknung. Hier beträgt die relative Feuchtigkeit des Aerosols <10 %. Aber in der SAPHIR-Kammer kann die Feuchte nicht immer über DRH gehalten werden und gegebenenfalls, muss die Hysterese beim Einsprühen von flüssigen Partikeln dem Aerosolgenerator berücksichtigt werden.

2.2.3 Aerosoldynamik

Während des Aufenthalts im Aerosolgenerator wird die Anzahlverteilung durch aerosoldynamische Prozesse beeinflusst, so dass sie nicht mehr notwendigerweise die primär erzeugte Partikelverteilung widerspiegelt. Dabei müssen folgende Prozesse in Betracht gezogen werden.

- Koagulation

Eine Koagulation ist ein Aerosolwachstumsprozess, bei dem Aerosoltröpfchen mit anderen Tröpfchen aufgrund der unterschiedlichen relativen Bewegung kollidieren und größere Partikel bilden. Die Koagulation, die durch die Brownsche Bewegung stattfindet, wird als thermische Koagulation bezeichnet. (Hinds, 1999) Da kleine Partikel mit hoher Beweglichkeit bevorzugt von großen Partikeln mit großem Querschnitt abgefangen werden, sieht dieser Prozess bei einer Größenverteilung so aus, dass die Anzahl der kleinen koagulierten Tropfen stark abnimmt während sie wegen ihrer Entstehung bei großen Tropfen zunimmt. (Willeke und Baron, 1993) Um den Koagulationsvorgang rechnerisch darstellen zu können, setzt man voraus, dass jeder Stoß zwischen zwei Tröpfchen zur Vereinigung zu einem größeren Tropfen führt. Unter dieser Voraussetzung hängt die Koagulation von der Anzahl der Tröpfchen und ihrer Größe ab und die Koagulation läuft umso schneller, je höher die Anzahlkonzentration innerhalb eines betrachteten Volumens ist. Als grober Maßstab liegt Koagulation im typischen Zeitbereich von Minuten, wenn die initiale Anzahlkonzentration von 10^6 pro cm^3 beträgt. (Seinfeld und Pandis, 1997) Im Falle einer polydispersen Koagulation müssen die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten und Oberflächen des Partikels mitberücksichtigt werden, weil sich für jede Kombination andere Tröpfchengrößen und die Koagulationskoeffizienten ergeben. Der Koagulationskoeffizient für zwei Partikel aus den Größenklassen i und j wird von *Seinfeld und Pandis* wie folgt beschrieben.

$$K_{ij} = \frac{2kT}{3\eta} \frac{(D_{p_i} + D_{p_j})^2}{D_{p_i} D_{p_j}} [cm^3/s] \quad (6)$$

Mit diesem Koagulationskoeffizient wird die Häufigkeit der Kollision von zwei Tröpfchen beschrieben. Dabei beschreiben der Boltzmann Koeffizient (k) und die absolute Temperatur (T) die kinetische Energie der Aerosoltröpfchen, die durch das umgebende Gas durch Stöße auf sie übertragen werden kann. (Beihe et al., 2008)

- Diffusion & Gravitation

Die Diffusion ist ein natürlich ablaufender Prozess, welcher aufgrund der Brownschen Bewegung ohne äußere Kräfte einen Konzentrationsunterschied ausgleicht. Dieser Prozess läuft in einem Gasmedium von höheren Konzentrationen zu niedrigeren Konzentrationen und wird

nach *Kulkarni et al.* für Partikel mit dem Diffusionskoeffizient (D_d) aus der Stokes-Einstein-Gleichung charakterisiert. (Hinds, 1999)

$$D_d = \frac{kTC_c}{3\pi\eta D_p} [cm^2/s] \quad (7)$$

In diese Gleichung gehen sowohl die Größe der Partikel und ihre kinetische Energie als auch der Cunningham-Korrekturfaktor (C_c). Der Cunningham-Korrekturfaktor korrigiert die Abnahme der Häufigkeit zentraler Stöße zwischen Luftmolekülen und Partikeln mit abnehmender Partikelgröße, d.h. Moleküle streifen und rutschen (Slip) auf der Partikeloberfläche und übertragen ihre kinetische Energie nur teilweise. (Cunningham, 1910) Aus Sicht der Partikel verändert sich der Prozess mit abnehmender Partikelgröße von einer Diffusion in einem viskosen, kontinuierlichen Medium zu einer molekularen Diffusion, wobei der Cunningham-Korrekturfaktor im molekularkinetischen Bereich ($Kn \gg 10$) immer wichtiger wird und den Diffusionskoeffizient für kleine Partikelgrößen dem molekularen Regime anpasst. In der Literatur wird der Cunningham-Korrekturfaktor durch unterschiedliche Funktionen beschrieben, die jedoch letztendlich ähnliche Ergebnisse liefern. (Bülkholz, 1991, Baron und Willeke, 1993, Seinfeld und Pandis 1997) In dieser Arbeit wurden die Werte von *Seinfeld und Pandis* übernommen. Dieser Diffusionskoeffizient ist umgekehrt von der Partikelgröße abhängig, was erklärt, dass kleine Partikel einen größeren Diffusionsvorgang somit schnellere Diffusionsgeschwindigkeit als große Partikel aufweisen. Der Diffusionskoeffizient stellt ein Maß für die Beweglichkeit eines Partikels, d.h. er bestimmt den pro Zeit mittleren, zurückgelegten Weg des Partikels. (Durst, 2006) Dieser Diffusionskoeffizient kann somit die Proportionalität eines Teilchenflusses (J) beschreiben, welcher eine Nettobewegung der Teilchen pro Zeit und Länge darstellt. Dieser Zusammenhang wird als eine Gleichung nach *Adolf Fick* wie folgt beschrieben.

$$J = -D_d \frac{dn}{dx} [cm^2/s] \quad (8)$$

Der Diffusionskoeffizient wird in dieser Arbeit benötigt, um Verluste von Partikeln an der Wand des Aerosolgenerators abzuschätzen. Dabei wird eine laminare Grenzschicht der Wand in Betracht gezogen, welche eine Schicht aufweist, wo Fluide an einer Körperoberfläche anhaften und somit die Fließgeschwindigkeit stark abnimmt. (Böswirth, 2004) Alle Partikel in dem turbulent gemischten Aerosolgenerator durch den Produktionsstrom, die sich in ausreichender Nähe der Wand befinden und eine geeignete Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Wand aufweisen, können durch die laminare Schicht der Wand diffundieren. In Kapitel *Verlustterme* werden der Diffusionskoeffizient und die laminare Grenzschicht berücksichtigt, um den Diffusionsverlust im Aerosolgenerator genau zu beschreiben.

Außer der Diffusion beeinflusst noch die Gravitationskraft die Anzahlverteilung. Diese Kraft wirkt sich im Experiment auf alle Aerosoltropfen im Aerosolgenerator aus. Dabei spielen drei Kräfte auf die Aerosoltropfen eine entscheidende Rolle, die aufgrund des Erreichens einer stationären Fallgeschwindigkeit bilanziert werden können. (Seinfeld und Pandis, 1997) Dies sind Gravitationskraft (F_g), Auftriebskraft (F_a) sowie Widerstandskraft (F_d). (Abb. 19) Die Auftriebskraft berücksichtigt die verdrängte Luft mit der Dichte (ρ_a), die durch das Partikel verdrängt wird. (Durst, 2006) Diese Kräfte auf einem Aerosoltropfen sind nach Stokes als Funktion der Größe, Dichte, relativer Geschwindigkeit und der Erdbeschleunigung in Tabelle 3 dargestellt.

Gravitationskraft	$F_g = \rho_g \cdot \frac{\pi}{6} \cdot D_p^3 \cdot g \text{ [N]}$
Auftriebskraft	$F_a = \rho_a \cdot \frac{\pi}{6} \cdot D_p^3 \cdot g \text{ [N]}$
Widerstandskraft	$F_d = C_D \cdot \frac{\pi}{8} \cdot \rho_g \cdot D_p^2 \cdot V^2 \text{ [N]}$

Tabelle 3: Kräfte im Aerosolgenerator auf Partikel

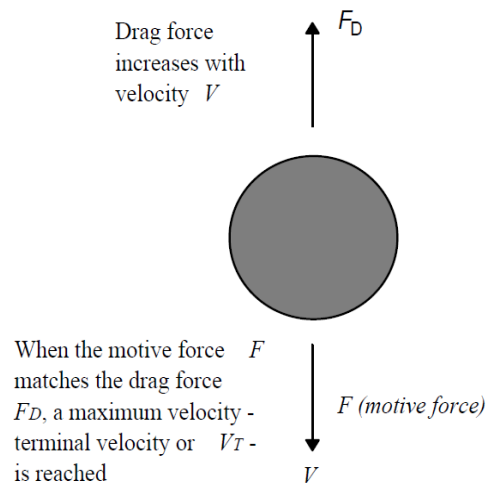


Abbildung 19: Kräftebilanz im Stokesbereich (Campbell, 2015)

Bei der Gravitationskraft spielt die Größe und die Dichte von Partikel eine entscheidende Rolle. Bei der Auftriebskraft wird die Dichte des den Partikel umfließenden Mediums, hier Luft, in Betracht genommen. Die Widerstandskraft berücksichtigt, dass bei der Partikelbewegung Luftmassen verdrängt werden müssen und viskose Kräfte wirken. Sie hängt von der relativen Geschwindigkeit (v) zwischen dem Aerosoltropfen und Medium ab. (Dunst, 2006)

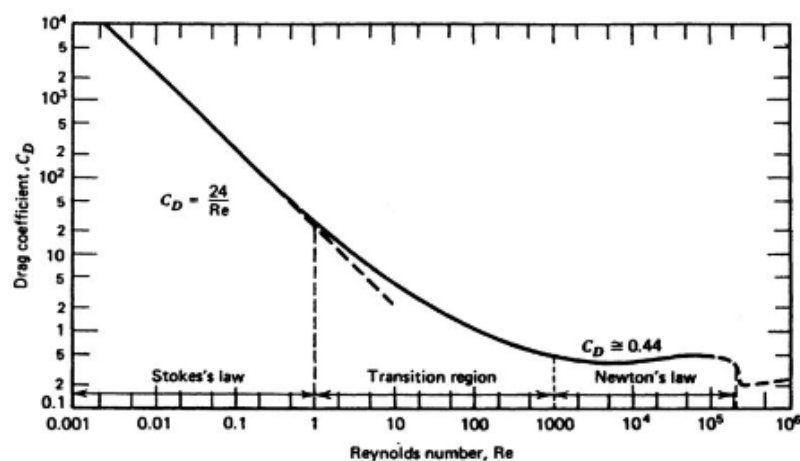


Abbildung 20: Widerstandskoeffizient nach Reynoldszahl (Hinds, 1999)

Der Widerstandskoeffizient (C_D) beschreibt das Verhalten eines Partikels je nach Größe und dynamischen Regime, das durch die Reynoldszahl (Re) charakterisiert wird. (Abb.20, Dunst, 2006) Die Reynoldszahl berücksichtigt das Verhältnis von Trägheits- und Zähigkeitskraft. Die

Experimente in dieser Arbeit befinden sich im Stokes Bereich, wo die Trägheitskraft vernachlässigbar gegen die Viskositätskräfte ist. (Batchelor, 2010) Der Verlust im Aerosolgenerator durch Gravitationsbeschleunigung wird im Kapitel *Dynamik im Generator* genauer untersucht.

2.3 Größenverteilungen

Eine Möglichkeit für die Analyse von Aerosolen stellt die Untersuchung der Größenverteilung dar, weil die physikalischen Eigenschaften von Aerosolen stark von ihrer Größe abhängig sind. (Hinds, 1999) Für die Analyse wird angenommen, dass in erster Näherung alle Aerosoltröpfchen sphärisch sind. Wie bereits in Kapitel *Einführung Aerosole in der Atmosphäre* beschrieben, werden sowohl physikalische sowie chemische Eigenschaften als auch Form und Lage der Größenverteilung stark von der Quelle der Aerosole beeinflusst. Als hilfreich erweist es sich, dass die einzelnen Größenmoden sowohl für natürliches als auch für anthropogenes Aerosol, häufig näherungsweise als lognormale Verteilungen dargestellt werden können. Eine gegebenen Größenverteilung kann daher statistisch betrachtet werden. (Hinds, 1999) Dies vereinfacht die Analyse der Größenverteilung, da nur zwei Parameter pro Mode, Lage und Breite, für die Analyse in Betracht genommen werden müssen. Aerosolgrößenverteilungen, die durch Koagulation zustande kommen, werden in guter Näherung durch lognormale Verteilungen abgebildet.

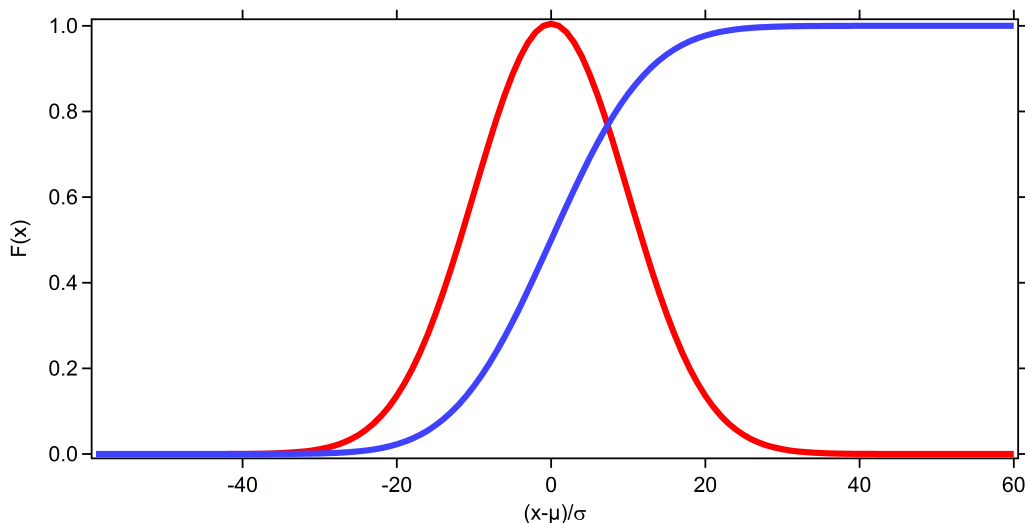


Abbildung 21: Lognormale Verteilung & Kumulierte Verteilung

Die lognormalen Verteilungen, welche in den Experimenten dieser Arbeit erhalten werden, werden durch den Durchmesser des Medians (Count Median Diameter, CMD) und die geometrische Standardabweichung (Geometric Standard Deviation, GSD) charakterisiert, wobei der GSD angibt, wie breit die Verteilung um den CMD verteilt. (Hinds, 1997) Bei genauer Betrachtung sind die hier enthaltenen Verteilungen nicht ganz lognormal, sondern stärker asymmetrisch. Dies kann durch einen zusätzlichen Asymmetriparameter berücksichtigt werden. Alternativ kann die kumulierte Verteilung dargestellt und untersucht werden. (Abb. 22, Seinfeld und Pandis, 1997)

$$LGSD = \exp \frac{\ln \text{CMD} - \ln P_{2.5}}{2} [-] \quad (9)$$

$$RGSD = \exp \frac{\ln P_{97.5} - \ln \text{CMD}}{2} [-] \quad (10)$$

Mithilfe der kumulierten Verteilung können statistische Größen wie mittlerer Durchmesser (Mean diameter), geometrische Standardabweichung (GSD) und Anzahl Median Durchmesser (CMD) leicht ermittelt werden, unabhängig von der Annahme perfekter Lognormalverteilungen. Es kann ein linkseitiger GSD und in ein rechtseitiger GSD ermittelt werden, die nicht gleich sein müssen, unter der Annahme, dass $\text{CMD} - \text{RGSD}$ und $\text{CMD} + \text{LGSD}$ 95 % der Partikelanzahl erfassen. Im Experiment weisen die Anzahl- und Volumenverteilungen mitunter eine Asymmetrie auf, die durch RGSD und LGSD berücksichtigt werden kann.

3 Experimenteller Teil

Das Ziel der Arbeit ist letztendlich, dass die Gase in der Simulationskammer SAPHIR zusätzliche Oberfläche durch die generierten Aerosole zur Verfügung gestellt bekommen. Um die Entwicklung der Aerosole in der SAPHIR-Kammer genau untersuchen zu können, müssen die Eigenschaften des Quellaerosols zunächst verstanden sein. Aus diesem Grund wird im Folgenden die Charakterisierung des im Aerosolgenerator produzierten Aerosols so durchgeführt, dass die die Eigenschaften des erzeugten Aerosols beeinflussenden Parameter ermittelt werden. Da der für das Experiment benötigte Aerosolgenerator im Rahmen dieser Arbeit gebaut wurde, wird zunächst dargestellt, wie der Bau erfolgt ist, sowie welche Messgeräte für die Charakterisierung verwendet werden.

3.1 Der Aerosolgenerator

Für die Einleitung von Aerosolen in die SAPHIR-Kammer wird ein Aerosolgenerator benötigt, der innerhalb von 10 bis 30 min die Kammer füllen kann. Das Ziel der Einleitung von Aerosolen ist die Bereitstellung von Oberfläche für die Kondensation von Oxidationsprodukten aus Atmosphären-Reaktionen oder für Reaktionen an der Oberfläche oder in Aerosoltröpfchen. Wie in Abbildung 3 gezeigt, bestehen atmosphärische Aerosole aus Organik und aus wasserlöslichen anorganischen Ammoniumsalzen. (Zhang et al. 2007) Von daher liegt die Zerstäubung von wässrigen Lösungen zur Aerosolerzeugung nahe. Aus der Überlegung in Kapitel *Grundlagen* werden Zweistoffdruckdüsen verwendet, die zunächst eine Lösung in einem Behälter versprühen. Die Kombination Zweistoffdruckdüsen und Behälter werden im Folgenden als Aerosolgenerator bezeichnet. Durch Anschluss an die SAPHIR-Kammer werden die erzeugten Aerosole durch den Produktionsgasstrom aus dem Aerosolgenerator in die SAPHIR-Kammer gespült. Da ein großer Teil der wasserlöslichen Stoffe in der Atmosphäre, die hydrophile Eigenschaft aufweist, vor allem Salze, wird in der Arbeit ein Aerosol aus einer wässrigen Salzlösung (Ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) erzeugt.

Der Aerosolgenerator sollte während Messkampagnen direkt unter der SAPHIR-Kammer so platziert werden, dass das generierte Aerosol nach einer kurzen Aufenthaltszeit im Aerosolgenerator weiter in die Kammer eingeleitet werden kann. Um den Einsatz unter der Kammer leicht zu ermöglichen und um eine Charakterisierung des Aerosols mit den Messgeräten vor der Kampagne durchzuführen, sollte der Aerosolgenerator beweglich sein. Als Behälter wird ein Bohresist Glasrohr mit DN 600 und 1500 mm Länge verwendet. Das Rohr hat Planflansche an beiden Enden. Wie in Kapitel *Aerosolgenerierung durch Zerstäubung* beschrieben, wurden die Zweistoffdruckdüsen der Firma Schlick in unserem Experiment verwendet, da in Vorversuchen festgestellt wurde, dass ihre Größenverteilungen einen geeigneten Bereich für die SAPHIR-Kammer aufweist. Die Zweistoffdruckdüsen wurden vor dem Einsatz sorgfältig mehrmals gereinigt. Durch den Einsatz zu hoher Salzkonzentrationen in der Erzeugungslösung besteht Verstopfungsgefahr während des Experiments, deshalb muss der Durchsatz pro Düse limitiert werden. Um dieses Problem zu überwinden, werden 10 gleichartige Zweistoffdruckdüsen auf der Düsenplatte aufgestellt und parallel betrieben (Düsenplatte Abb. 22).

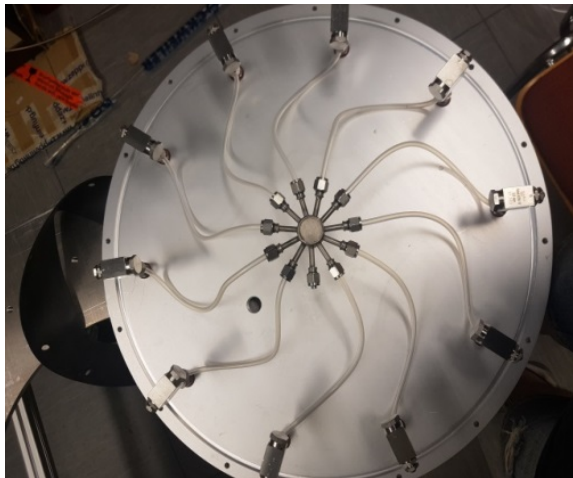


Abbildung 22: Platte mit 10 Zweistoffdruckdüsen

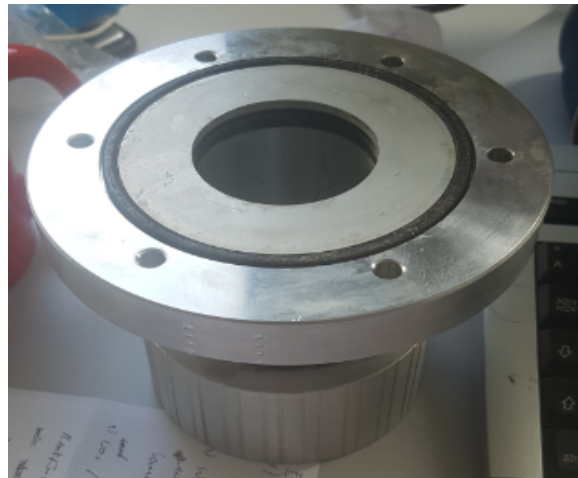


Abbildung 23: Quenschraubung

Das Glasrohr steht auf einer Vitonflachdichtung auf einer Edelstahlplatte von 880×880 mm als Boden. Die Flanschverbindung wird mit zwei Halbringen gesichert. In die Bodenplatte ist eine kreisförmige Öffnung eingefräst, in die die Düsenplatte eingeschraubt werden kann. Den Deckel des Aerosolgenerators stellt eine runde Edelstahlplatte dar, die ebenfalls mit Halbringen und Vitonflanschdichtungen an das Glasrohr angeflanscht wird. In der Mitte des Deckels ist eine Quenschraubung mit einer Viton O-Ring eingesetzt, durch die das Entnahmerohr ($D = 50$ mm) variabel in den Aerosolgenerator eingebaut und gedichtet werden kann. (Abb. 23) Als Zuleitung von Gas und Lösung sowie als Flüssigkeitsablauf werden Teflonschläuche eingesetzt und die Verbindungen werden durch Verschraubungen hergestellt (Gyrol-/Swagelok). Der gesamte Aerosolgenerator ist in ein fahrbares Gestell aus ITEM-Profilen eingesetzt, das so konstruiert wurde, dass das Glasrohr stabil und geschützt ist. (Abb. 25) Der Aerosolgenerator hat einen ausreichenden Abstand zum Boden, der das Herausnehmen der Platte für die Düsen (Düsenplatte, Abb. 22) erleichtert und somit die Wartung sowie Reinigung der Düsen begünstigt. Das mit diesem Aufbau erzeugte Aerosol hat eine bestimmte Aufenthaltszeit innerhalb des Aerosolgenerators, während der es zum Ladungsausgleich sowie zu einer lognormalen Größenverteilung kommen kann. Der Produktionsgasstrom beträgt bis zu 20 lpm pro Zweistoffdruckdüse. Typische Einlassflüsse in dieser Arbeit sind 18 lpm pro Düse, also 180 lpm insgesamt. Mit dem Einlassfluss und dem Glasrohrvolumen von 0.44 m^3 ergibt sich eine mittlere Aufenthaltszeit von ca. 2 min. Wie in Abbildung 22 gezeigt, sind die Düsen so aufgestellt, dass sie nach Außen sprühen. Der Abstand zwischen Düsen und Glaswand beträgt ca. 40 mm. Mit diesem Aufbau dient die Glasrohrwand zusätzlich als Impaktor direkt nach den Düsen. Dadurch wird die primäre Größe der generierten Aerosole geändert, da große Tropfen impaktieren und möglicherweise zerstäubt werden. (s.u.) Die Form der Größenverteilung wird in Kapitel *Impaktor nach der Düse* diskutiert.

Eine weitere Größe, die auf die Größenverteilung der entnommenen Aerosole beeinflussen kann, ist die Entnahmehöhe, weil je nach Dynamik im Aerosolgenerator eine imperfekte Durchmischung zu verschiedenen Größenverteilungen in verschiedenen Höhen führen könnte. In dem Aerosolgenerator, der die Höhe von 1500 mm hat, können die Aerosole bei verschiedenen Hö-

hen entnommen werden. Um die Entnahmehöhe zu variieren, wird ein 1700 mm langes Rohr durch die Quenschraubung von oben in den Aerosolgenerator eingeführt. (Abb. 25)

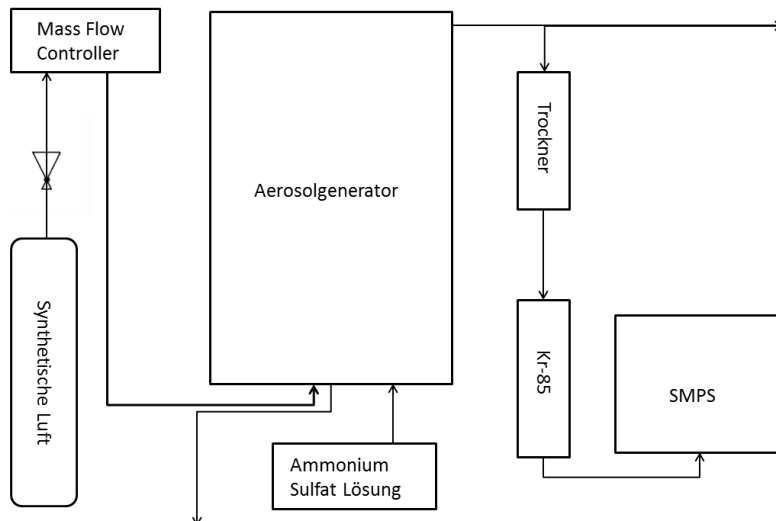


Abbildung 24: Schema des Aufbaus für die Charakterisierung von Aerosol



Abbildung 25: Aerosolgenerator unter der SAPHIR-Kammer

Vor der Verwendung in Messkampagnen müssen die erzeugbaren Aerosole charakterisiert werden. Um diese Charakterisierung durchzuführen, wird am Aerosolgenerator die Erzeugungslösung und die Luftversorgung angeschlossen sowie der Verwurf des Rücklaufes der Erzeugungslösung sichergestellt. Die Luftversorgung in den Aerosolgenerator wird durch Anschluss einer Druckflasche oder eines Bündels mit synthetischer Luft realisiert. Ein Druckminderer sowie ein Massenflussregler stellen den stabilen Lufteinlass sicher. Zusätzlich wird der Aerosolgenerator mit einem SMPS (s. Kap. 3.2) versehen. Der Aufbau ist in Abbildung 24 schematisch gezeigt. Da die Aerosole relativ hohe Feuchtigkeit aufweisen, müssen sie vor der Messung mit dem SMPS getrocknet werden. Dazu wird ein Silikagel-Trockner eingesetzt, der bei jedem Versuch neu ausgetauscht und frisch eingesetzt wird. Das nicht zur Messung benötigte Aerosol wird in Aussenluft abgeleitet.

3.2 Messgerät SMPS und Auswertungsprogramm AIM

Die Größenverteilung wird mithilfe eines SMPS gemessen. SMPS steht für Scanning Mobility Particle Sizer und misst die Anzahlgrößenverteilung von den Aerosolen mithilfe eines Klassifizierers und eines Kondensationskernzählers (CPC), die zusammen als SMPS bezeichnet werden. Im Allgemeinen liegt der messbare Partikelgrößenbereich für ein SMPS zwischen 3 – 1000 nm mit einer Auflösung von bis zu 64 Kanälen pro Dekade des Durchmessers. (TSI, 2010) Zusammenfassung in Kanälen für die Größenmessung ist nötig, da alle Partikel kontinuierlich

unterschiedlich groß sind, aber nicht jede einzelne Größe erfasst werden kann. Um mit diesem Problem umzugehen, werden die Partikel nach ihrer Größe klassifiziert, d.h. alle Partikel innerhalb eines Größenintervalls werden einer Größenklasse zugewiesen und gezählt. (Park, 2006) Je nach Messgerät kann die Breite des Größenbins variieren, dem die klassifizierten Partikel zugewiesen werden. Bei einem SMPS wird die Klassifizierung so durchgeführt, dass die Breite des Bins auf einer logarithmischen Größenskala konstant bleibt. (Cheng, 1993)

Die Messung von Partikeln mit dem SMPS wird wie folgt durchgeführt. Die durch die Düsen generierten Aerosoltröpfchen werden durch das Silikagel getrocknet und durch eine radioaktive Quelle transportiert. Diese radioaktive Quelle, in unserem Fall Kr-85, bringt die Aerosolpartikel in ein definiertes bipolares Ladungsgleichgewicht. Hierbei wird das Trägergas (Luft) ionisiert, welches als positiver oder negativer Ladungsträger durch die Diffusion an die Partikeln gelangt und die Ladung austauscht. (Willeke and Baron, 1993) Damit wird eine feste und bekannte Fraktion der Aerosolpartikel jeder Größe einfach geladen, die dann im DMA eine Selektion aufgrund ihrer Elektromobilität ermöglicht.

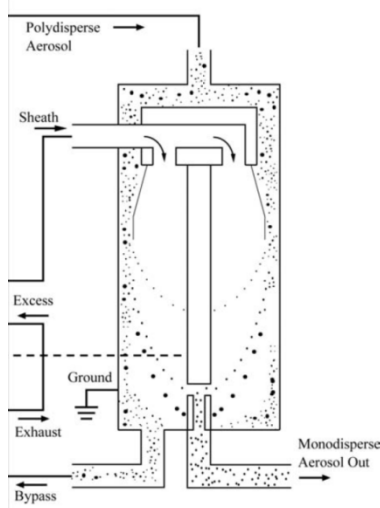


Abbildung 26: DMA des SMPS (TSI, 2010)

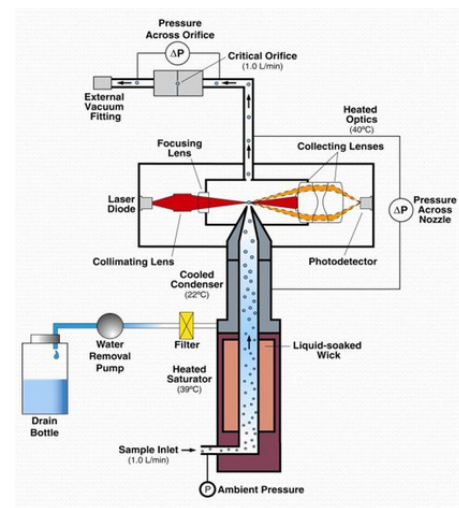


Abbildung 27: CPC des SMPS (TSI, 2010)

Der DMA, Differential Mobility Analyser, ist ein elektrostatischer Klassifizierer, der die polydispersen Aerosole mithilfe der elektrischen Beweglichkeit der Partikel unterschiedlichen Größenklassen zuordnet. Diese Zuordnung wird so gewährleistet, dass an einem sich im Inneren des DMA befindlichen Zylinder eine variable Hochspannung zwischen 0 und 10.000 V angelegt wird. Da der Mantel des DMA elektrisch geerdet ist, werden die aufgeladenen Aerosolpartikel abhängig von ihrer Größe beschleunigt und an den inneren Zylinder herangezogen. (TSI, 2010) Die Beweglichkeit der Partikel je nach Größe in einem elektrischen Feld ist als elektrische Mobilität definiert. Die Klassifizierung wird durch das Zusammenspiel eines laminaren Trägerflusses (Sheathflow), welcher den Zylinder umfließt und die Partikel mitreißt, und dem Drift aufgrund ihrer Elektromobilität erreicht. Am Ende des Zylinders wird die entsprechende Größenklasse durch kleine Öffnungen als monodisperser Partikelstrom entnommen, d.h. zu kleine Partikel, deren Elektromobilität bei gegebener Hochspannung zu groß ist, um die Entnahmeöffnung zu erreichen, werden am Zylinder abgeschieden, zu große Partikel, deren Elektromobilität zu klein ist, werden mit dem Trägerfluss ausgespült. (Willeke und Baron, 1993)

Der monodisperse Partikelstrom wird nach dem DMA in den CPC, Condensation Particle Counter, geleitet, wo die Anzahl der Partikel für jede Größenklasse bestimmt wird. Bei dem CPC spielt die Lichtstreuung der Partikel in einem roten Laserstrahl eine entscheidende Rolle. Dazu müssen die Partikel einen Durchmesser haben, der der Wellenlänge des Laserlichts entspricht oder größer ist. Dazu werden die Partikel entweder durch Wasser oder Butanol zu Tropfen aktiviert und dann detektiert. (Kulkarni et al., 2010). Die durch die Messgeräte aufgenommenen Rohdaten werden mithilfe des Auswertungsprogramms Aerosol Instrument Manager (AIM von der Firma TSI) ausgewertet. Um diese Daten analysieren zu können, werden die Rohdaten durch institutseigene Auswertungsprogramme in IDL, Interactive Data Language, aufgearbeitet. Dabei werden die statistischen Parameter der Größenverteilung und der kumulierten Verteilungen ermittelt sowie entsprechenden Oberflächen- und Volumengrößenverteilungen berechnet. Die Analyse der asymmetrischen Verteilungen kann durch die Parameter CMD (Count Median Diameter), GSD (Geometric Standard Deviation), totale Konzentration von Anzahl, Oberfläche und Volumen sowie zusätzlich LGSD und RGSD durchgeführt werden. (Vgl. Kap. 2.5) Die ausgewerteten Daten werden in NCDF (Network common data format) und als Text-Files für die Verarbeitung mit anderen Programmen zur Verfügung gestellt.

3.3 Übersicht über durchgeführte Experimente

Bei der Erzeugung von Aerosolen können unterschiedliche Parameter eine Rolle spielen. Diese müssen vorher definiert und untersucht werden, um später den Erzeugungsprozess kontrollieren zu können. Für die Anzahlverteilung werden drei Parameter beim Experiment untersucht, um zu sehen, wie stark sie die Anzahlverteilung beeinflussen. (Tab. 4)

Parameter	Experimente				
Transportschlauch [-]	Vor dem Transportschlauch		Nach dem Transportschlauch		
Höhe der Entnahmestelle [mm]	250	400	700	1000	1150
Konzentration der Generierungslösung [g/L]	0.25	0.5	0.75	1	2

Tabelle 4: Parameter bei der Aerosolgenerierung

Als erster Parameter wird der Transportverlust innerhalb eines Metallschlauches untersucht, der den Aerosolgenerator mit der SAPHIR-Kammer verbindet, da der Generator aufgrund der Höhe der SAPHIR-Kammer nicht direkt angeschlossen werden kann. Um die Verbindung zu ermöglichen, muss ein Metallschlauch von 3 m zwischen der SAPHIR-Kammer und dem Aerosolgenerator eingesetzt werden, was möglicherweise einen Verlust von Partikeln verursachen kann. Ein weiterer Parameter für die Änderung der Anzahlverteilung ist die Entnahmehöhe, wo Aerosol entnommen und weiter in die SAPHIR-Kammer eingeleitet wird. Außerdem wird die Konzentration der Erzeugungslösung die Eigenschaften der Aerosole beeinflussen. Die drei Parameter werden in den folgenden Experimenten untersucht, um die Generationsprozesse genau

zu verstehen und somit das Ziel der Arbeit erreichen zu können. Neben den Charakterisierungsexperimenten wurde das erzeugte Aerosol in die SAPHIR-Kammer in zwei Fälle untersucht, einem in trockener und einem in befeuchteter SAPHIR-Kammer.

4 Ergebnisse für den Aerosolgenerator

4.1 Erreichen eines stationären Zustandes

Nach Start der Aerosolgenerierung wurde eine Reihe von Partikelgrößenverteilung im Aerosol gemessen, die jeweils mit 180 Sekunden pro Größenverteilung durchgeführt wurde. Eine solche Reihe ist für Anzahl und Volumen in Abbildungen 28 und 29 zu sehen. Die so gemessenen Größenverteilungen sind ab der dritten Versuchsmessung stabil, d.h. nach 6 Minuten. Dementsprechend werden die statistischen Daten wie Modendurchmesser (CMD), Breite (GSD) und die gesamte Anzahl (N_{tot}) auch stabil. (Abb. 28 und 29) In Übereinstimmung mit der mittleren Aufenthaltszeit von ca. 2 min, wie in Kapitel *der Aerosolgenerator* beschrieben, sollten nach drei Aufenthaltszeiten ca. 95 % des Endzustandes erreicht sein. Daraus folgt, dass der Aerosolgenerator nach 6 Minuten Vorlaufzeit an der SAPHIR-Kammer angeschlossen werden kann, somit stabile Größenverteilungen von Aerosolen eingespült werden.

4.2 Transportverlust

Für den Transfer vom Aerosolgenerator zur SAPHIR-Kammer wurden 3 m Edelstahlwellschläuche DN 50 eingesetzt, um eine gewisse Flexibilität zu gewährleisten. Die Änderung der Anzahlverteilung durch den Metallschlauch stellt sich als eine Reduzierung der Anzahl dar, wobei sich auch die Form der Anzahl- und Volumenverteilungen etwas ändert. Der genaue Unterschied wird mithilfe des Modendurchmessers (CMD) und der Breite (GSD) im Folgenden dargestellt.

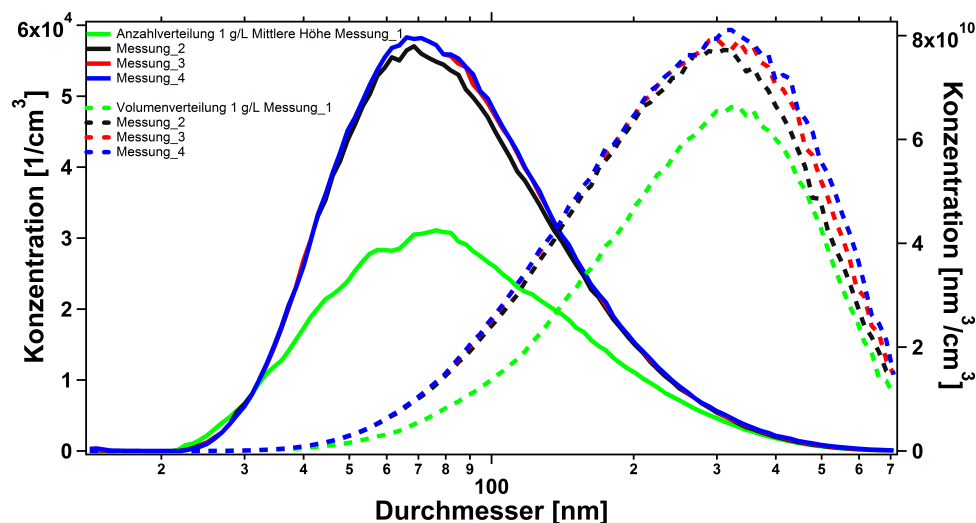


Abbildung 28: Größenverteilung vor dem Edelstahlwellschlauch

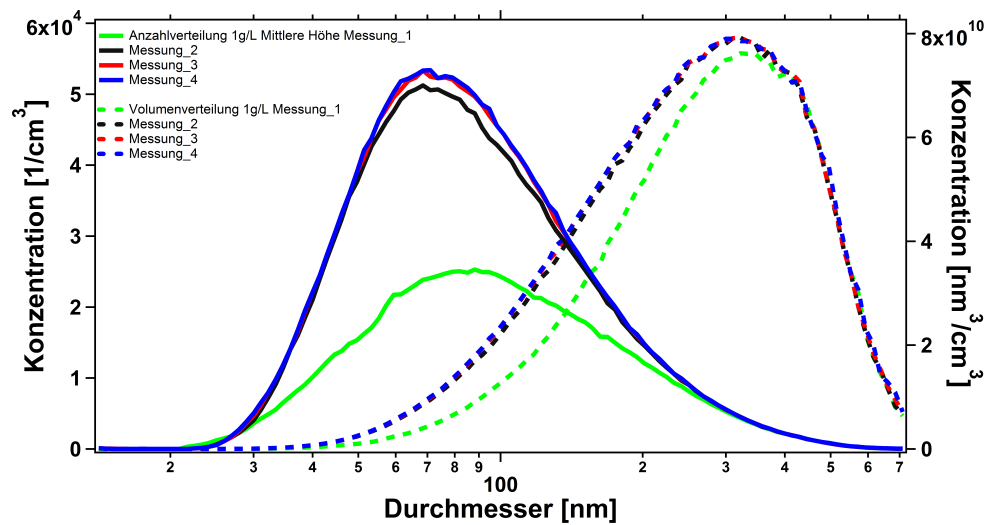


Abbildung 29: Größenverteilung nach dem Edelstahlwellschlauch

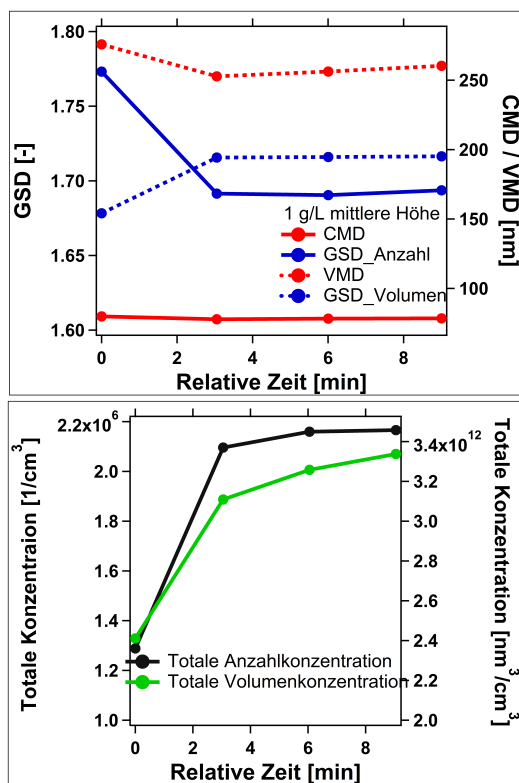


Abbildung 30: Parameter der Größenverteilung vor dem Metallschlauch

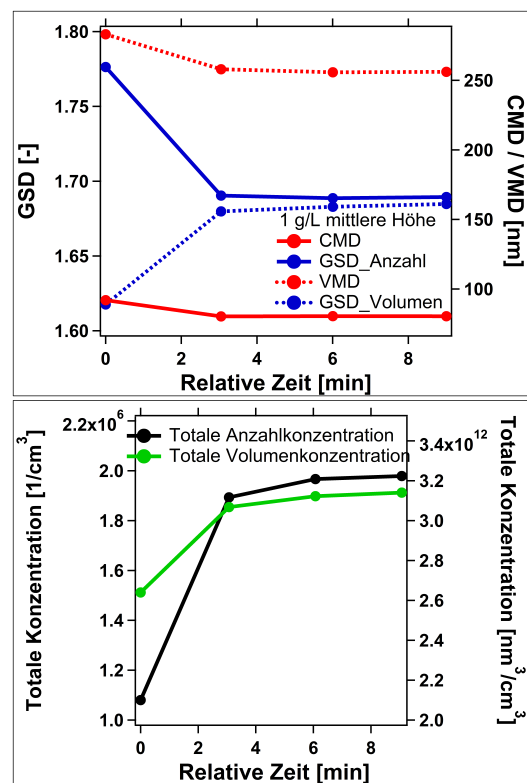


Abbildung 31: Parameter der Größenverteilung nach dem Metallschlauch

In Abbildung 30 und 31 sind der CMD sowie Breiten der Größenverteilung GSD und totalen Konzentrationen (N_{tot} , V_{tot}) gezeigt, um den genauen Unterschied der Größenverteilung vor und nach dem Metallschlauch zu zeigen. Die Modendurchmesser (CMD) bleiben fast konstant, während die Breite (GSD) abnehmen. D.h. die Verteilungen nach dem Metallschlauch sind schmäler aber wurden nicht verschoben. Aus der totalen Konzentration kann ermittelt werden, dass ca. 10 % Partikelanzahl im Metallschlauch verloren gegangen sind. Allerdings ist die Abnahme des Volumens mit < 3 % im Vergleich zu der Änderung der Anzahl geringer. Die Beobachtung ist erklärbar, wenn der Verlust aufgrund der Turbulenz in Wandnähe des Metallschlauches überwiegend durch die Diffusion von kleinen Partikeln an die gewellte Schlauchwand stattgefunden hat.

4.3 Höhenabhängigkeit der Entnahme

Im Aerosolgenerator, der eine Höhe von 1500 mm hat, können die Aerosole bei verschiedenen Höhen entnommen werden. Die verschiedenen Entnahmestellen könnten einen Einfluss auf die Anzahlverteilung haben, wenn der Aerosolgenerator nicht ausreichend schnell gemischt wird. Um den Höheneinfluss zu überprüfen, wurden Messungen mit der gleichen Konzentration für unterschiedliche Höhen wie in Abbildung 33 durchgeführt.

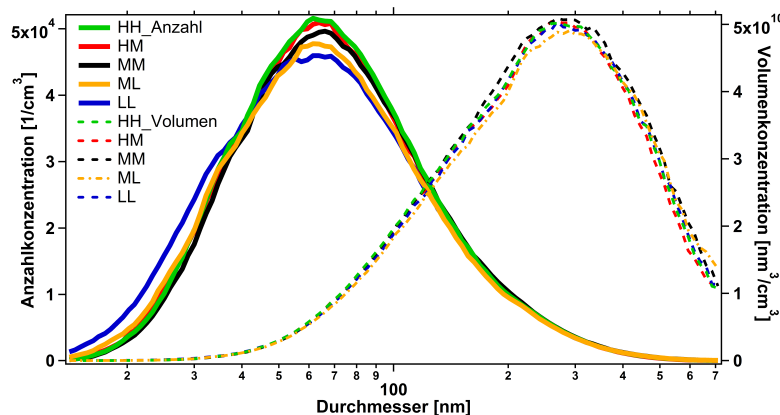


Abbildung 32: Größenverteilungen bei verschiedenen Entnahmehöhen (1150, 1000, 700, 400, 250 mm)



Abbildung 33: Höhenpositionen

Die Ergebnisse sind in Abbildung 32 für fünf verschiedene Höhen über der Düsenplatte für Anzahl und Volumen dargestellt. Die Volumenverteilungen bei den unterschiedlichen Höhen weisen ähnlichen Verlauf auf. Die Anzahlverteilungen unterscheiden sich nicht stark bis auf der niedrigsten Höhe (LL), wobei die niedrigste Höhe eine erhöhte Anzahl von kleinen Tropfen hat. Da die Düsen gegen die Wand sprühen, wirkt sie wie ein Impaktor, der große Tropfen abscheidet und eventuell in kleinere Tröpfchen zerstäubt. Dieses Phänomen kann daher erklärt werden, dass die kleinen Partikel direkt nach dem Impaktionsprozess gemessen worden sind, ohne genügend Dynamik erfahren zu haben. Da die Variation der Höhe außer der niedrigsten Höhe keinen signifikanten Unterschied aufweist, wird die Entnahmehöhe für all folgenden Messungen und Anwendungen auf die mittlere Höhe (MM) festgesetzt.

4.4 Abhängigkeit der Größenverteilung von der Salzkonzentration der Erzeugungslösung

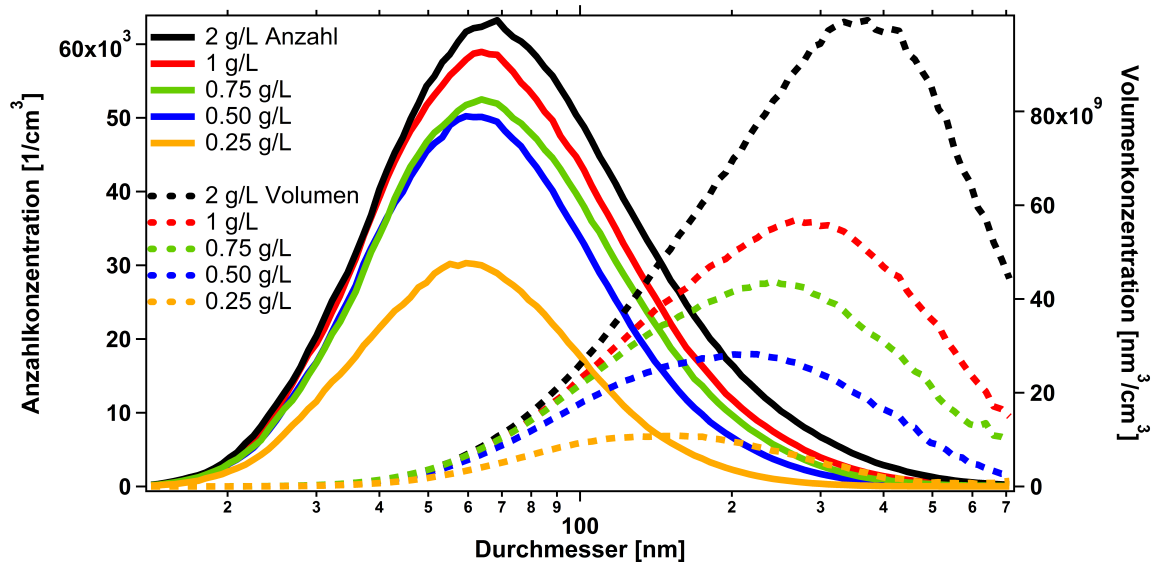


Abbildung 34: Größenverteilungen nach Konzentration der Lösung bei der mittleren Höhe

Die Größenverteilung kann durch die Konzentration der Salzlösung beeinflusst werden. (Abb. 34) A priori sollte man größere Aerosole mit zunehmendem Salzgehalt erwarten. Um den Konzentrationseinfluss genau zu untersuchen, wurde die Konzentration der Erzeugungslösung von 0,25 bis 2 g/L variiert. Die Volumenverteilung hängt sehr stark von der Konzentration ab, während die Anzahlverteilung, außer bei der niedrigsten Konzentration, nur eine geringere Abhängigkeit aufweist. Es liegt nahe, dass die starke Zunahme der Volumenverteilung so erklärt werden, dass mehr große Tropfen mit steigender Salzkonzentration produziert werden. Um diese Größenverteilungen genau zu untersuchen, sind CMD und GSD für Anzahl- und Volumenverteilung als Funktion der Salzkonzentration der Generierungslösung in Abbildung 35 gezeigt. Man erkennt, dass der CMD der Anzahlverteilung nur wenig zunimmt. Dagegen nimmt der GSD deutlich zu, und zeigt an, dass sich die Anzahlverteilung bei gleicher Modenposition mit steigender Salzkonzentration verbreitert hat. Dagegen nimmt der CMD der Volumenverteilung deutlich zu, während sich der GSD ähnlich wie für die Anzahlverteilung zu verhalten scheint. Allerdings zeigt die Analyse des links- und rechtsseitigen GSD der Volumenverteilung den Unterschied dieser Werte bei einer gleichen Verteilung (Abb. 36). Daran kann man erkennen, dass der LGSD bei kleinen Durchmessern deutlich zunimmt, stärker als der LGSD bei der Anzahlverteilung. Im Vergleich dazu nimmt der RGSD bei der der Volumenverteilung sehr stark ab, da offensichtlich die Teilchengröße mit zunehmender Salzkonzentration größer als der Messbereich wird. Letzteres führt zu einer nur scheinbar kleine Zunahme der gesamten GSD der Volumenverteilung. Das Phänomen unterschiedlicher Volumenverteilung bei ähnlicher Anzahlverteilung mit steigendem Salzgehalt wird in folgendem Kapitel genauer behandelt.

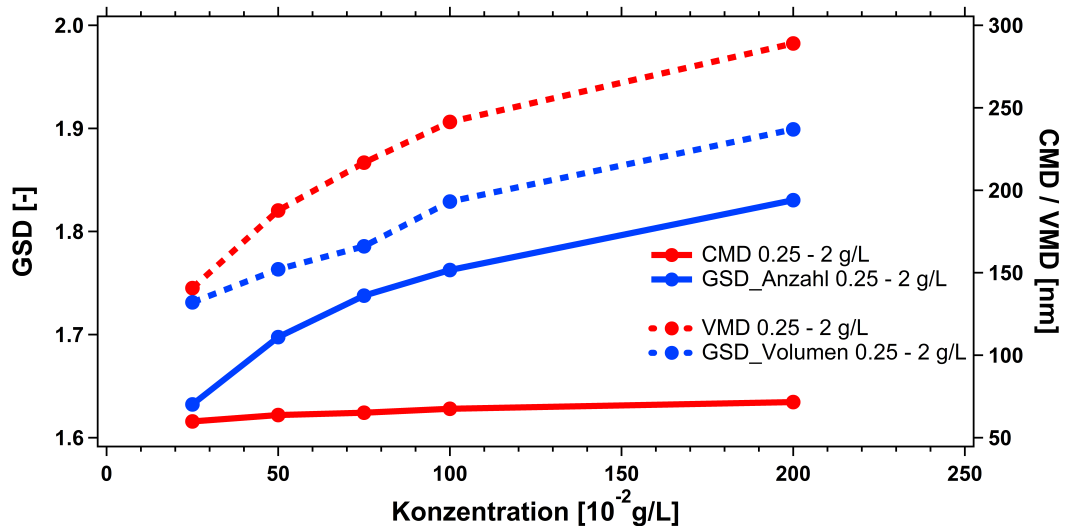


Abbildung 35: CMD (Count Median Diameter) und GSD (Geometric Standard Deviation) der Verteilungen

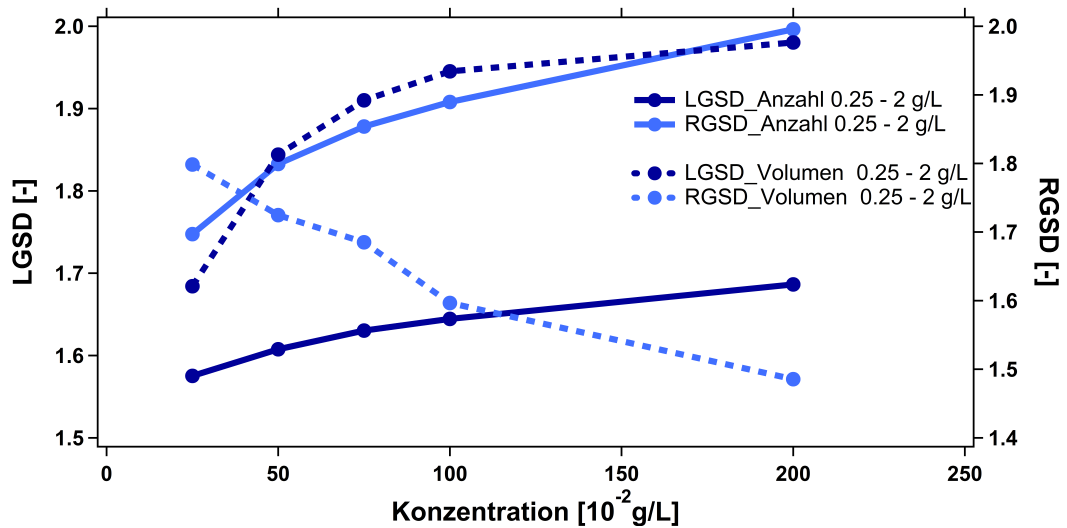


Abbildung 36: LGSD & RGSD der Verteilungen

5 Diskussion: Charakterisierung des Erzeugungsprozesses

Wie in Kapitel *Messgerät SMPS und Auswertungsprogramm AIM* dargestellt ist, kann das SMPS nur die Anzahlverteilung der getrockneten Aerosole messen. Man erhält also lediglich eine Trockenverteilung. Dies hat zwei Implikationen für die folgende Analyse. Zum einen werden aus der so gemessenen Trockenverteilung die Oberflächen- und Volumenverteilung rechnerisch ermittelt.

Dabei wird für die Volumenverteilung die Anzahl der gemessenen Partikel in einem Größenbin (D) mit dem entsprechenden Partikelvolumen ($\frac{\pi}{6} \cdot D^3$) multipliziert, analog wird für die Oberflächenverteilung die jeweilige Anzahl mit der entsprechenden Partikeloberfläche ($\pi \cdot D^2$) multipliziert. Zum zweiten ist der Wassergehalt der Partikel zunächst erst einmal nicht bekannt. Er kann aber für Ammoniumsulfat berechnet werden, wenn der Sättigungsgrad bzw. relative Feuchte des Systems bekannt ist.

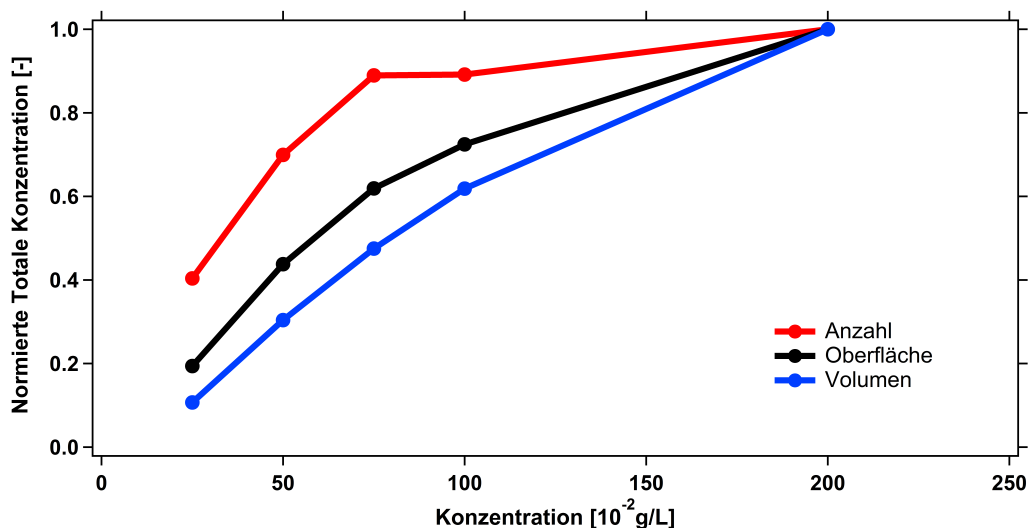


Abbildung 37: Normierte gesamte Konzentration von Anzahl, Oberflächen und Volumen als Funktion der Konzentration in der Erzeugungslösung

Durch Vergleich totalen Konzentration von Anzahl, Oberflächen und Volumen bei zunehmender Ammoniumsulfatkonzentration in der Erzeugungslösung kann festgestellt werden, dass die relative Zunahme der Volumenkonzentration größer ist, als die Zunahme der Anzahl- sowie Oberflächenkonzentration. (Abb. 37) Die im Vergleich zu der Volumenkonzentration geringe Änderung von der Anzahlkonzentration ab 0.75 g/L legt nahe, dass die verwendeten Düsen immer dieselbe Anzahl von Tropfen generieren, nahezu unabhängig von der Konzentration der Erzeugungslösung. Die fast lineare Abhängigkeit der Volumenkonzentration legt nahe, dass sich die zunehmende Konzentration der Erzeugungslösung, wie zu erwarten, in einem entsprechenden zunehmenden Salzgehalt der Tröpfchen widerspiegeln. Die Abweichung von der Konstanz in der Anzahlverteilung bei kleinen Salzkonzentrationen und von der Linearität der Volumenverteilung mit zunehmender Salzkonzentration legen nahe, dass entweder der primäre Zerstäubungsvorgang selbst oder aerosoldynamische Prozesse im Aerosolgenerator nach der primären Partikelerzeugung eine Änderung der Anzahlverteilung hervorrufen. Weil nur kleine Differen-

zen in der Anzahlverteilung bei zunehmender Salzkonzentration der Erzeugungslösung letztendlich eine große Änderung der Volumen- und Oberflächenverteilung des erzeugten Aerosols bestimmen, soll dieses Phänomen im Folgenden untersucht werden.

Allerdings muss hierbei zuvor berücksichtigt werden, dass für diese Analyse jedoch die „wahre“ Größe der Teilchen im Kontakt mit dem Wasserdampf benötigt wird, also nasse Verteilungen. Erst mit der nassen Größenverteilung können dann die aerosoldynamischen Prozesse untersucht werden. Der Übergang von der Trockenverteilung zu der nassen Größenverteilung wird durch Anwendung des sogenannten Wachstumsfaktors ermöglicht, welcher sich aus der Köhlertheorie und der relativen Feuchtigkeit im Aerosolgenerator ergibt. Nach Diskussion und Anwendung des Wachstumsfaktors der Tröpfchen mit Wasser können dann weiter Überlegungen zur Aerosoldynamik im Aerosolgenerator angestellt werden.

5.1 Relative Feuchte und Wassergehalt des Aerosols im Aerosolgenerator

Da die erreichbare Größe eines Ammoniumsulfat Partikels von der Luftfeuchtigkeit abhängt, wie in Kapitel *Köhler effekt* beschrieben ist, spielt die relative Feuchtigkeit im Aerosolgenerator eine entscheidende Rolle. Aus der Köhlertheorie kann man den Wachstumsfaktor ableiten, der angibt, wie viel Wasser von einem Salz im stationären Zustand aufgenommen werden kann. Dabei ist D der Durchmesser des Tröpfchens mit Wasser und D_p der Durchmesser des Partikels ohne Wasser.

Da in den Experimenten in dieser Arbeit nur Wasser mit einer anorganischen Komponente, Ammoniumsulfat, vorliegt, kann der Wachstumsfaktor aus der Köhlertheorie berechnet werden. Um eventuelle Abweichungen von der Idealität der Lösungen zu berücksichtigen, wurde die Wachstumsfaktoren mit Hilfe Ionenwechselwirkungsprogramm (AIM) nach *Clegg et al.* durchgeführt. Dieses liefert unter anderem den κ -Parameter, der nach *Petters und Kreidenweis* dann in einen Wachstumsfaktor (WF) umgerechnet werden kann. Für κ muss noch ρ_w und MW_w also Dichte sowie das molekulare Gewicht des Wassers berücksichtigt werden.

$$WF = \left(\frac{S - 1}{1 - \kappa} \right)^3 [-] \quad (11)$$

$$\kappa = \frac{MW_w}{\rho_w} [-] \quad (12)$$

Mit diesen Ansätzen wurden Berechnungen für reale Lösungen im Bereich 98.5 – 99.99 % Feuchte durchgeführt, da so hohe Feuchten wie bei der Generation im Aerosolgenerator nicht gemessen werden konnten. Mithilfe der ausgerechneten Wachstumsfaktoren kann die nasse Verteilung vor Trocknung mit der Annahme ermittelt werden, dass die Menge des Salzes im Tropfen vor und nach dem Trockner gleich bleiben sollte. Das bedeutet, im Trockner verdampft lediglich das Wasser. Als nächster Schritt muss die relative Feuchtigkeit im Aerosolgenerator abgeschätzt werden, da Feuchten über 99 % nicht mit ausreichender Genauigkeit experimentell bestimmt werden konnten. Dazu wurde zunächst der Sättigungsdampfdruck über den eingesetzten Lösungen nach dem Raoultschen Gesetz mit der Konzentration der Erzeugungslösung zwischen 0.25 und 2 g/L abgeschätzt.

$$\frac{P}{P_0} = \frac{\left(\frac{1000-c}{MW_w}\right) - \left(\frac{c}{MW_{(NH_4)_2SO_4}}\right)}{\frac{1000-c}{MW_w}} [-] \quad (13)$$

Die abgeschätzten idealen Sättigungsdampfdrücke lagen alle etwas unter 0.9999. Die entsprechenden Wachstumsfaktoren wären etwas größer als 17. Die realen Sättigungsdampfdrücke lagen zwischen 0.9999 (0.25 g/L) und 0.9993 (2 g/L) nach AIM Modell. Bei diesen Sättigungsdampfdrücken wären die Wachstumsfaktoren über ebenen Lösungen zwischen 10-19.

Prinzipiell muss man berücksichtigen, dass ein Teil des Wassers der Salzlösung aufgewandt werden, um den Gasstrom von ca. 200 L pro Minute mit Wasserdampf zu sättigen. Die Sättigungsmenge an Wasser, die dafür benötigt wird, liegt bei ca. 20 g/m³ bzw. 4 g/200 L pro Minute. Bei einem typischen Lösungsdurchsatz von 300 g/min würde die jeweilige Lösung um ca. 1.5 % aufkonzentriert. D.h. die effektive Konzentration der Salzlösung ist nur Prozentbereich höher als die nominelle Konzentration und dieser kleiner Effekt wird im Folgenden vernachlässigt. Betrachtet man die Abbildung 17 nach Gysel, dann führt die Berücksichtigung des Kelvinterms gerade bei sehr hohen Feuchten zu erheblich kleinere Wachstumsfaktoren über Tröpfchen mit gekrümmten Oberflächen als durch den Raoultterm beschrieben. Daher wurde hier das Verhalten für Wachstumsfaktoren zwischen 4 und 20 untersucht. Mit den daraus berechneten nassen Verteilungen kann dann abgeschätzt werden, wie stark dieser Unterschied die Dynamik der Partikel im Aerosolgenerator beeinflusst. In Abbildung 38 sind am Beispiel der Erzeugungslösung mit einer Konzentration von 1 g/L die Trockenverteilung sowie die erwarteten Verteilungen bei dem Wachstumsfaktor 3.8, 8.64 und 20 dargestellt.

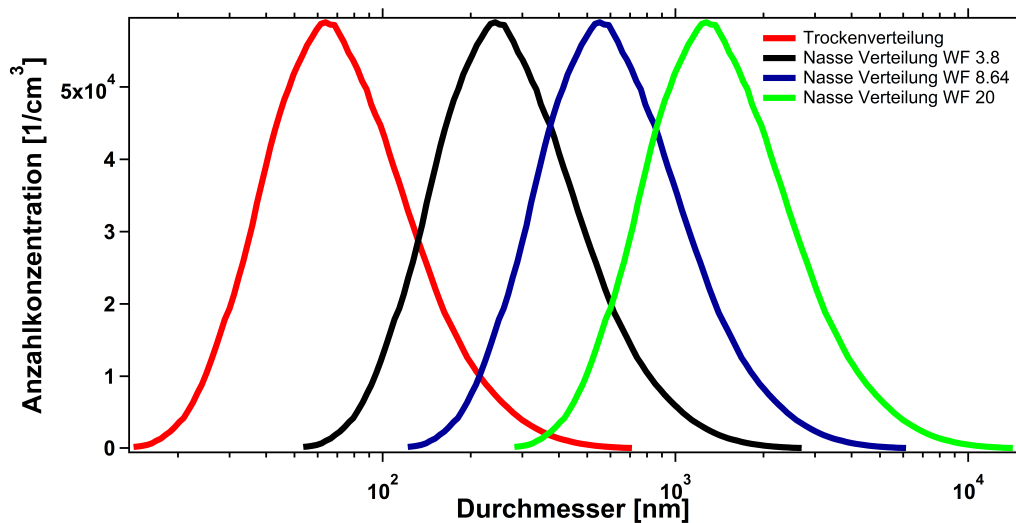


Abbildung 38: Nasse Verteilungen mit unterschiedlichem Wachstumsfaktoren von 3.8, 8.64 und 20

Dabei kann direkt abgelesen werden, dass die Mode der nassen Verteilung mit den Wachstumsfaktoren von 3.8, 8.64 und 20 bei ca. 0.25, 0.55 und 1.25 μm liegen. Dies ist eine Größenverteilung kleiner als die von Firma *Schlick* angegebene Tröpfchengröße von 10 μm (Kap. *Aerosolherzeugung durch Zerstäubung*). D.h. entweder sind die Angaben der Firma *Schlick* nicht

auf unsere Anwendung übertragbar oder ein weiterer Prozess führt von $10\ \mu\text{m}$ Tröpfchen zu sehr viel kleineren Tröpfchen. Da wir gegen die Behälterwand sprühen, könnte die Impaktion die großen Tröpfchen entfernen und/oder der Aufprall kleinere Tröpfchen erzeugen. Dieses Verhalten wird im Folgenden untersucht.

5.2 Impaktion nach der Düse

Mit den so ermittelten Wachstumsfaktoren können jetzt mögliche nasse Verteilungen aus der Trockenverteilung berechnet werden, d.h. aerosoldynamische Prozesse nach der Produktion können untersucht werden. Der einfachste Fall für die Analyse wäre, dass immer dieselbe Primärtröpfchenverteilung erzeugt wird und keine signifikanten aerosoldynamischen Prozesse stattfinden würden. Im Bereich der eingesetzten Lösungen ändern sich die Viskosität und die Oberflächenspannung der Lösungen nicht signifikant, nur im Prozentbereich, so dass die Annahme gleicher Primärproduktion unabhängig von der Salzkonzentration berechtigt ist. Das Verhalten eines solchen einfachen Falles ist einfach vorhersagbar. (Abb.39)

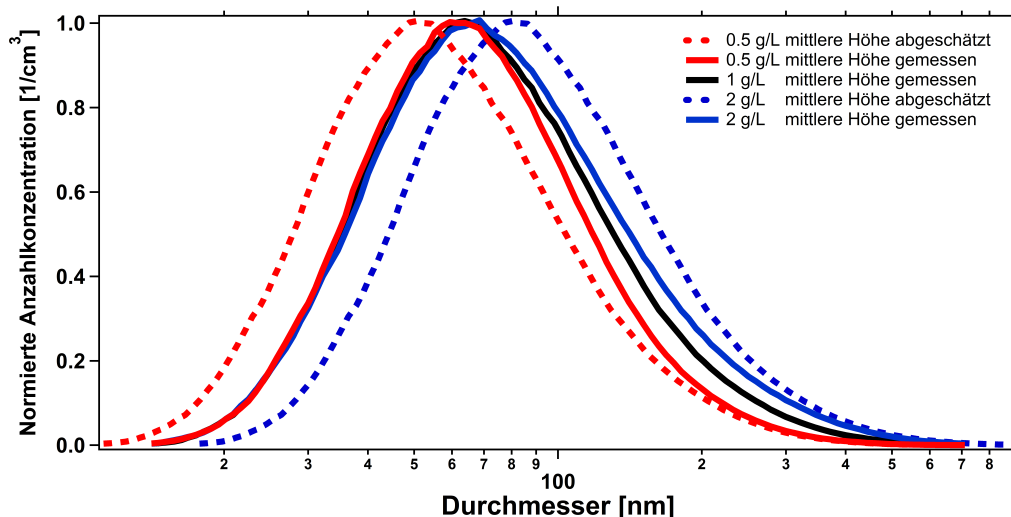


Abbildung 39: Normierte Anzahlverteilung von Konzentrationen 0.5, 1 und 2 g/L

Die gestrichelten Verteilungen sind die rechnerisch abgeschätzten Vorhersagen, die aus dem Zusammenhang zwischen der Konzentration der Lösung (blau verdoppelt, rot halbiert) und der Annahme immer gleich großer Primärtröpfchen berechnet wurde. Bei gleicher Primärtröpfchengröße sollte die Trockenverteilung bei verdoppelter und halbiert Salzkonzentration um die dritte Wurzel aus zwei verschoben liegen. Aber die gemessenen Anzahlverteilungen mit den durchgezogenen Linien zeigen, dass diese Annahme so nicht gilt. Das weist darauf hin, dass noch weitere Dynamik nach der Düse stattgefunden haben muss und sie für die Größenverteilung eine große Rolle spielt. In Abbildung 39 werden die Verteilungen auf den maximalen Wert normiert dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass mit steigender Salzkonzentration besonders die Anzahl großer Partikel relativ zunimmt.

Vor aerosoldynamischen Betrachtungen wird zunächst noch einmal der Einfluss der Impaktion

betrachtet. Die Impaktion, in unserem Experiment an der Glaswand, scheidet größere Tröpfchen aus dem Aerosolgenerator ab. Impaktierte Tröpfchen könnten zerstäuben und die zerkleinerten Tröpfchen mit dem Gasmedium zurücktransportiert werden. Ein Teil befeuchtet die Wand und der Rest läuft entlang der Wand zum Verwurf wie in Abbildung 40.



Abbildung 40: Versprühen gegen die Glaswand

Um eine Vorstellung des Einflusses der Impaktion auf die erhaltene Verteilung zu geben, wird in Abbildung 41 das Ergebnis mit einer Einzeldüse gezeigt. Hier sind die Anzahl- und Volumenverteilung einer Zweistoffdruckdüse mit unterschiedlichen Abständen des Impaktors darstellt. (Praktikumsbericht, 2018) Es ist klar zu erkennen, dass mit zunehmender Impaktion 10 vs. 14 mm, bevorzugt größerer Tröpfchen abgeschieden werden.

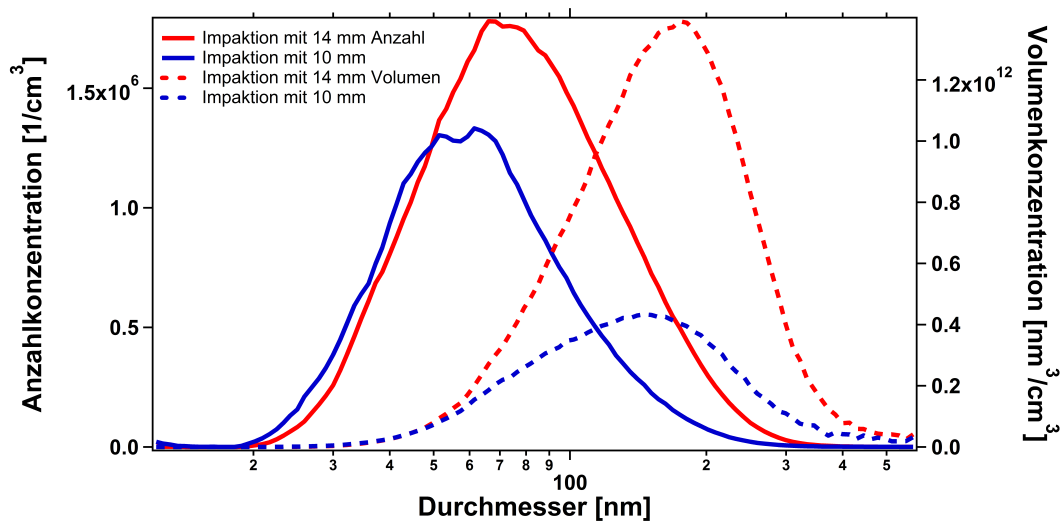


Abbildung 41: Impaktoreinfluss auf Größenverteilungen

5.3 Aerosoldynamik im Aerosolgenerator

Oben wurde gezeigt, dass der Aerosolgenerator nach drei Aufenthaltszeiten von ca. 6 Minuten gut gemischt ist und einen stationären Zustand erreicht. D.h. die Produktions- und Destruktionsterme der Partikel stehen im Gleichgewicht, so dass das System stationäres System betrachtet werden kann. Dabei berücksichtigt man die Quellen und Senken der Anzahl n_i von Tröpfchen in jeder Größenklasse i nach *Seinfeld und Pandis*.

$$\frac{dn_i}{dt} = P_{ip} - \frac{V}{H_{sc}} n_i - \Sigma(K_{i,j}, n_j) n_i - \frac{\dot{V}}{V} n_i - \frac{D_d}{l^2} n_i \quad [1/cm^3 s] \quad (14)$$

Es gibt einen Produktionsterm (P_{ip}) und vier verschiedene Verlustterme, die die produzierte Anzahl von Aerosolen reduzieren. In jeden Verlustterm geht die Anzahlkonzentration für einen Größenkanal i linear ein. Im Folgenden wird auf alle einzelne Termen eingegangen und sie werden an die Bedingungen des Aerosolgenerators angepasst. Im stationären Zustand ist die zeitliche Änderung der Anzahl (n_i) in jeder Größenklasse Null.

5.3.1 Produktionsterme

Der Produktionsterm beinhaltet nicht nur die Produktion der Tröpfchen durch die Düsen, sondern auch die Erzeugung aufgrund der Koagulation, in der ein neues größeres Tröpfchen aus zwei Tröpfchen gebildet wird. Diese Produktion durch Koagulation ist interessant für unsere Fragestellung, weil sie wegen der neuen Entstehung von großen Tröpfchen die Form von der Anzahlverteilung in der beobachteten Richtung ändern kann. Aus diesem Grund wird der Produktionsterm weiter in Produktionsterm der Düse (P_{iN}) und Produktionsterm der Koagulation (P_{iKoa}) aufgeteilt und in die Gleichung eingesetzt, wie in Kapitel *Koagulation* beschrieben ist.

$$0 = P_{iN} + P_{iKoa} - \frac{V}{H_{sc}} n_i - \Sigma(K_{i,j}, n_j) n_i - \frac{\dot{V}}{V} n_i - \frac{D_d}{l^2} n_i \quad [1/cm^3 s] \quad (15)$$

Der Term P_{iKoa} ist das Gegenstück zu dem entsprechenden Verlustterm durch die Koagulation und fasst alle Stöße zwischen Tröpfchen zusammen, die zu einem neuen Tröpfchen in der Größenklasse i führen.

$$P_{iKoa} = \frac{1}{2} \Sigma(K_{j,i-j} n_{i-j}) n_i \quad [1/cm^3 s], i > 1 \quad (16)$$

Der Produktionsterm P_{iKoa} kann aus der Messung und bekannten physikalischen Größen direkt ermittelt werden. Anders als die Produktion der Koagulation, kann die Produktion der Düse erst dann berechnet werden, wenn alle zusätzlichen Verlustterme bekannt sind. Aus diesem Grund werden im Folgenden die einzelnen Verlustterme zunächst betrachtet.

5.3.2 Verlustterme

Der Hauptverlust ist der Ausspülprozess, d.h. Aerosolerzeugung aus dem Aerosolgenerator selber.

- Verlust durch das Ausspülen $\frac{\dot{V}}{V}n_i$

Der Verlustkoeffizient ist nur von dem Erzeugungsstrom ($\dot{V}$) und dem Volumen (V) abhängig, d.h. dieser Term wird durch die Größe des Aerosolgenerators und den Erzeugungsfluss bestimmt. Da die synthetische Luft ständig mit dem konstanten Fluss von ca. 180 lpm in den Aerosolgenerator eingeleitet wird, wird ein großer Teil der generierten Aerosole kontinuierlich ausgespült. Die mittlere Aufenthaltszeit im Aerosolgenerator wird aus dem Produktionsfluss (180 lpm) und dem Volumen des Generators von ca. 0.44 m^3 ermittelt. Es gibt sicherlich weniger gut gemischte Bereiche im Aerosolgenerator, wo die Tropfen nicht die mittlere Aufenthaltszeit haben, z.B. im Kantenbereich des Zylinders, in den die turbulente Diffusion nicht hinreicht. Da die einzelnen Fluidströme nicht genau bekannt sind, wird in dieser Arbeit die mittlere Aufenthaltszeit für das Ausspülen von ca. 2.5 Minuten angenommen, d.h. $\frac{\dot{V}}{V} = 150 \text{ s}^{-1}$. Da der Volumenfluss und das Volumen größenunabhängig sind, ist dieser Verlust nur von der gemessenen Anzahl (n_i) der Partikel abhängig.

Die anderen Verlustterme weisen eine Abhängigkeit von dem Tröpfchendurchmesser auf, so dass sich je nach Tröpfchengröße relativ unterschiedliche Verluste ergeben. Da nur die Trockenmasse gemessen werden kann, muss der Wachstumsfaktor herangezogen werden, um die Tröpfchengröße im Aerosolgenerator zu berechnen. Im Folgenden wird gezeigt, wie die gesamten Verluste von der Tropfengröße abhängen.

- Verlust durch Koagulation $\Sigma(K_{ij}n_j)n_i$

Durch das Zusammenstoßen von zwei Tropfen (aus den Größenklassen i und j) wird die gesamte Anzahl reduziert, da aus zwei Tröpfchen ein Größeres gebildet wird. Da beide Koagulationsvorgänge, Verlust und Bildung, gekoppelt sind, werden sie den gleichen Koeffizienten beschreiben. Diese Koeffizienten können für alle Kombinationen von Größenklassen i, j nach Gl.6 in Kapitel 2.2.3. ausgerechnet werden und dann für je eine Klasse i aufsummiert werden. Der Koagulationskoeffizient ist keine lineare Funktion der Größe. Die Größe der Koagulationskoeffizienten zeigen, dass kleine Partikel dem großen Koagulationskoeffizienten bevorzugt von großen Tropfen aufgenommen werden und somit relativ schnell verschwinden.

- Depositionsverlust bzw. Abscheidung durch Schwerkraft $\frac{V_T}{H_{SC}}n_i$

Nachdem der Aerosolgenerator den stationären Zustand erreicht hat, kann eine stationäre Sinkgeschwindigkeit, nach *Seinfeld und Pandis* so beschrieben werden, dass die Gravitationskraft durch die Widerstandskraft und der Auftriebskraft kompensiert wird, wie in Kapitel Aerosoldynamik dargestellt ist. Die sich aus dieser Kräftebilanz ergebende Geschwindigkeit des Partikels wird als stationäre Sinkgeschwindigkeit bzw. Terminal settling velocity (V_T) bezeichnet. (Abb. 19 Hinds, 1999) Der Auftriebsterm wird aufgrund des großen Unterschiedes zwischen der Dichte der Luft zur Dichte der Tröpfchen vernachlässigt. Somit ergibt sich die stationäre Sinkgeschwindigkeit für jede Größenklasse mit dem Partikeldurchmesser D_i zu

$$V_T = \frac{g\rho D_i^2 C_c}{18\eta} [m/s] \quad (17)$$

Für den Verlustterm muss neben der stationären Sinkgeschwindigkeit noch beachtet werden, wie die Anzahlkonzentration im Aerosolgenerator von der Höhe abhängt. Dieses kann durch eine Skalenhöhe (H_{sc}) berücksichtigt werden, welche als die Höhe definiert ist, in der die Funktion, in unserem Fall die Anzahlkonzentration, um den Wert der Eulerschen Zahl (e) reduziert wird. (Jacob, 1999) Nach *Hinds* kann die gesamte Höhe des Rohrs angenommen werden kann, wenn die Reynoldszahl für die relative Partikelbewegung unterhalb einer kritischen Reynoldszahl (Re_{krit}) von 1 liegt (Stokes regime). Um diese Reynoldszahl für die Aerosoltropfen zu bestimmen, muss die Gasgeschwindigkeit im Aerosolgenerator bekannt sein. Die mittlere Gasgeschwindigkeit kann mithilfe des Erzeugungsflusses und dem Querschnitt des Aerosolgenerators ausgerechnet werden und beträgt ca. 0.011 m/s. Hierbei muss man noch beachten, dass die so ermittelte Gasgeschwindigkeit eigentlich der mittleren Frontgeschwindigkeit im Aerosolgenerator entspricht, welche aufgrund der starken Konvektion innerhalb des Aerosolgenerators langsamer als die reale Geschwindigkeit sein sollte. Aus diesem Grund wird die Frontgeschwindigkeit vierfacht zu ca. 0.04 m/s abgeschätzt und zur Berechnung der Reynoldszahl eingesetzt. Mit der Gasgeschwindigkeit von 0.04 m/s ergibt sich die Reynoldszahl von ca. 0.003, die deutlich kleiner als die kritische Reynoldszahl von 1 ist. Somit kann die Höhe des Aerosolgenerators von 1.5 m anstelle einer Skalenhöhe eingesetzt werden.

- Diffusion an die Wände $\frac{D}{l} n_i$

Der nach *Seinfeld und Pandis* dargestellte Verlustterm für die Diffusion berücksichtigt die Dicke (l) der laminaren Grenzschicht, welche bereits in Kapitel Aerosoldynamik beschrieben ist. Bei Atmosphärendruck beträgt die Dicke der laminaren Grenzschicht erfahrungsgemäß in der Größenordnung von wenigen mm. Da im Aerosolgenerator die laminare Grenzschicht nur größer als 1 mm sein kann, geben wir mit dieser Dicke der laminaren Grenzschicht eine obere Grenze für den Diffusionsverlust an.

Alle Verlustterme sind von der Partikelgröße abhängig außer dem Ausspülen. D.h. die angenommene Feuchte und somit der angenommene Wachstumsfaktor spielen eine Rolle bei der Berechnung der Partikelverluste im Aerosolgenerator. Wie die Verlustkoeffizienten relativ zueinander aussehen ist für einen Wachstumsfaktor von ca. 10 in Abbildung 42 als Funktion der Partikelgröße dargestellt.

Für den Wachstumsfaktor von 8.64 stellen sich die Verlustkoeffizienten so dar, dass über den gesamten Größenbereich das Ausspülen den wichtigsten Teil ausmacht. Der Koagulationskoeffizient beträgt ca. 25 % bei kleinen Partikeln. Bei großen Durchmessern nehmen die relative Bedeutung des Ausspülens (ca. um 50 %) und der Koagulation (ca. um 20 %) aufgrund der starken Deposition ab. Da die Deposition direkt von der Gravitationskraft abhängt, steigt der Einfluss mit steigender Tropfengröße. Der Diffusionsverlust an die Wände spielt nur für sehr kleine Partikel eine Rolle und verkleinert sich schnell mit steigender Tröpfchengröße. Zur Bestimmung der Verlustraten müssen die Verlustkoeffizienten noch mit der aktuellen Anzahlkonzentration n_i im stationären Zustand multipliziert werden. Die erhaltenen Produktions- und Verlustterme werden im Folgenden dargestellt, wobei die Produktion aus der Düse aus allen anderen Termen berechnet wurde. In den Abbildungen 43 und 44 sind sowohl die Abhängigkeit vom angenommenen Wachstumsfaktor zu sehen, als auch die Abhängigkeit von der Konzentration der Erzeugungslösung.

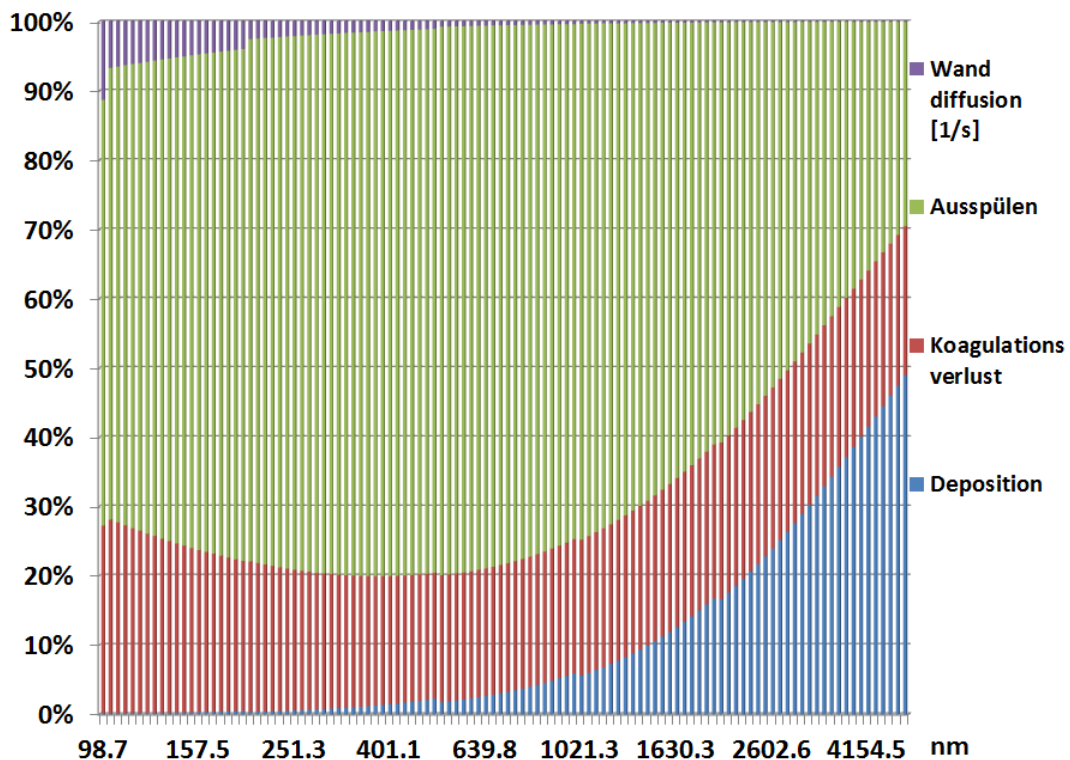


Abbildung 42: Verlustkoeffizienten nach der Tropfengröße mit dem Wachstumsfaktor von 8.64

In allen Diagrammen weisen das Ausspülen und der Koagulationsverlust den maßgebenden Verlust auf. Der Einfluss von Deposition und Wanddiffusion ist hingegen gering. Die Koagulationsproduktion findet bei größeren Durchmessern statt, welche die asymmetrische Verteilungsform verstärkt. Mit unterschiedlichen Wachstumsfaktoren werden die Verteilungen und somit auch der Quellterm nur verschoben, ohne dass sich ihre Form verändert. Im Vergleich dazu verschiebt die Änderung der Konzentration der Erzeugungslösung die einzelnen Verlustterme. Aus dieser Beobachtung wird deutlich, dass aerosoldynamische Prozesse im Aerosolgenerator zwar die ursprüngliche Quellverteilung beeinflussen (vgl. schwarze und rote Kurven). Jedoch kann die Aerosoldynamik nicht die Diskrepanz zwischen mittlerem Durchmesser der nassen Verteilung und der Herstellerangabe erklären. Dies ist wahrscheinlich auf die Impaktion mit der Glaswand nach der Düse zurückzuführen.

In jedem Fall wurde der Zusammenhang zwischen der Anzahlverteilung und den Produktionsparametern empirisch ermittelt, so dass eine gewünschte Oberflächenverteilung für die Einleitung in die SAPHIR-Kammer gezielt beeinflusst und erreicht werden kann.

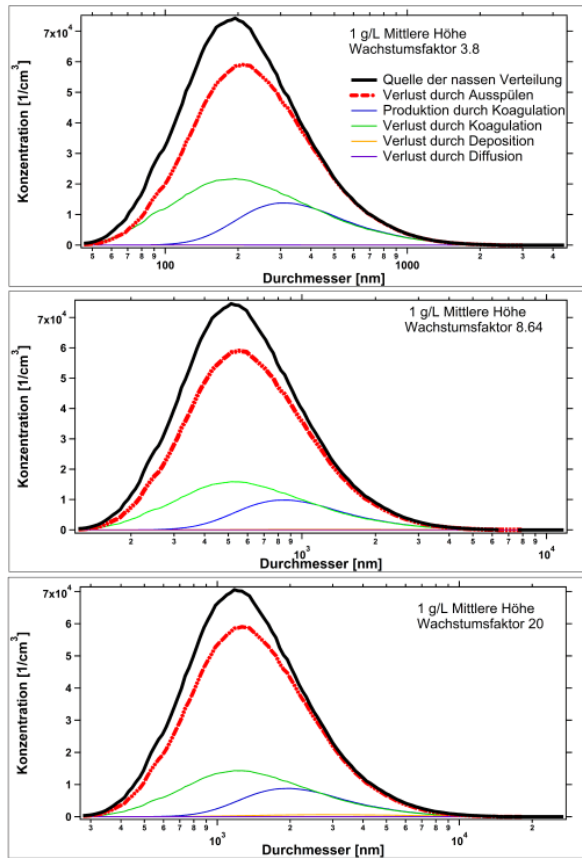


Abbildung 43: Dynamikterme mit zunehmendem Wachstumsfaktor von 3.8 - 20

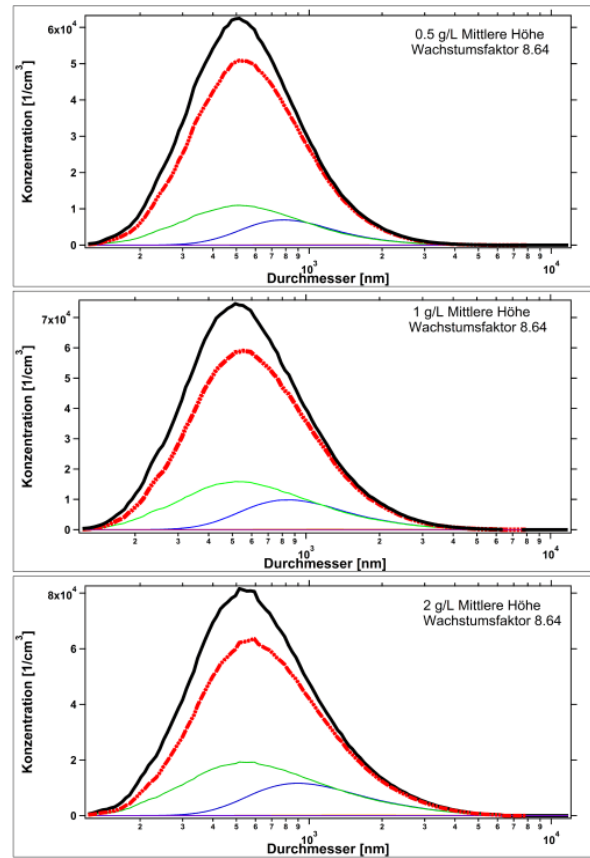


Abbildung 44: Dynamikterme mit zunehmender Lösungskonzentration von 0.5 – 2 g/L

5.4 Zusammenfassung der Dynamik im Aerosolgenerator

Der Vergleich der Quellverteilungen in Abbildung 45 zeigt, dass die Anzahl der frisch erzeugten Tröpfchen mit der Konzentration zunimmt. Dabei wird die Mode nicht entsprechend der Konzentrationsänderung verschoben, wie in Abbildung 39 für Trockenverteilung bereits gezeigt. Dies ist auch in Abbildung 44 auch zu finden. Obwohl sich die Viskosität und Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Konzentration nicht stark ändern, sind die Quellverteilung zwar ähnlich aber dennoch nicht gleich. Vergleicht man die Flanken der Verteilung, so sieht man, dass mit steigender Konzentration die Erzeugung kleiner Tröpfchen fast identisch ist während die Zahl und Größe großer Tröpfchen deutlich zunimmt. Dadurch wird letztendlich die Zunahme des Volumens erreicht.

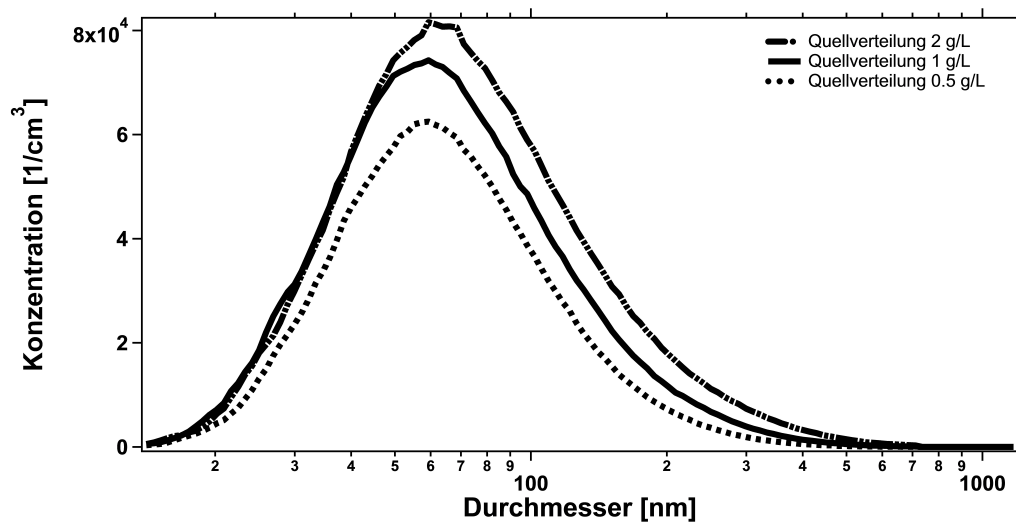


Abbildung 45: Quellenverteilungen als Funktion der Konzentration der Erzeugungslösung von 0.5 bis 2 g/L

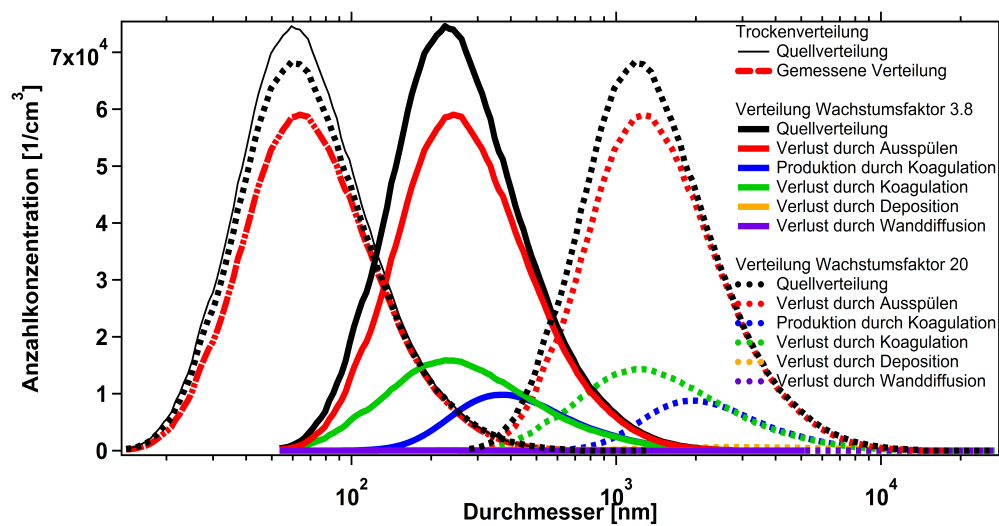


Abbildung 46: Größenverteilungen nach Trocknung, der nassen Tropfen und der Produktions- und Verlustterme

Das Ergebnis der Untersuchungen zur Aerosoldynamik ist in Abbildung 46 für den Bereich von möglichen Wachstumsfaktoren ca. 4 - 20 zusammengefasst, die die angenommenen relativen Feuchte 98.5 – 99.99 % und den Kelvineffekt gemäß Abbildung 17 berücksichtigen. Auf der linken Seite der Abbildung 46 ist der Verlauf der gemessenen, getrockneten Anzahlverteilung im Vergleich zu den berechneten Quellverteilungen gegeben. Man erkennt, dass beide Quellverteilungen ähnlich sind, d.h. die Unsicherheit der Feuchte im Aerosolgenerator spielt für die hier angestellten Überlegungen keine große Rolle. In allen Fällen wird die Anzahl der kleinen Partikel durch die Koagulation deutlich kleiner und ab einer bestimmten Größe durch die Koagulationsproduktion leicht größer. Die Koagulation verändert die Verteilungsform letztendlich so, dass die linke Seite der Verteilung zu größeren Durchmessern verschoben wird und auf der rechten Seite zusätzliche Partikel bei großen Durchmessern entstehen. Die Beiträge von Produktion und Verlust werden auf der rechten Seite der Abbildung 46 für zwei nasse Verteilungen dargestellt. Sie wurden aus der Annahme eines stationären Zustands ermittelt. Für die Aerosoldynamik müssen diese nassen Verteilungen berücksichtigt werden. Da nur ein erwarteter Bereich der relativen Feuchte im Aerosolgenerator ermittelt werden konnte, werden hier die Beispiele für die Breite von Wachstumsfaktoren von 3.8 (Annahme von 98.5 % Feuchte) und 20 (Annahme von 99.99 % Feuchte) gezeigt.

Per Definition ist der Ausspülterm (rot durchgezogen und gestrichelt) die nasse Verteilung, die nach der Trocknung vor der Messung in die rote gemessene Trockenverteilung übergeht. Unterschiedliche Feuchten führen zu unterschiedlichen verschobenen nassen Größenverteilungen. Da die Koagulationsterme selber größenabhängig sind, wie auch Diffusionsterm und Gravitationsterm, berechnet man für jede Feuchte eine unterschiedliche Quellgrößenverteilung. Jedoch ist der Unterschied nicht sehr groß, wenn man diese auf eine Trockenquellverteilung zurückrechnet. Dieser kleine Unterschied kann mit der Trockenverteilung verglichen werden, die man von der Größenverteilung von dem Wachstumsfaktor von 3.8 und 20 messen würde. Durch den Vergleich der Trockenquellverteilungen wird festgestellt, dass der Unterschied des Wachstumsfaktors zwischen 3.8 und 20 keine entscheidende Rolle spielt. Im Umkehrschluss kann man sagen, dass im abgeschätzten Feuchtenbereich der Faktor von ca. 5 im Wachstumsfaktor, keinen großen Einfluss auf die Aerosoldynamik hat. Die um ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ liegende nasse Anzahlverteilung, die von den Herstellerdaten ($10\text{ }\mu\text{m}$) abweicht, kann erklärt werden, weil einerseits die generierten Aerosole nach der Düse mit der Aerosolgeneratorwand impaktiert werden und somit der große Teil von großen Tropfen entlang der Wand verloren geht und eventuell in kleine Tröpfchen zerstäubt werden. Ein Hinweis ist die erhöhte Anzahl von kleinen Partikeln in der Nähe der Düsen in Abbildung 32 (LL blaue Kurve). Was noch zusätzlich eine Rolle spielen kann, sind die Zerstäubungsprozesse, die direkt an der Düse stattfinden. Aber da für diese Schritte keine Daten vorhanden sind, können diese Prozesse in dieser Arbeit nicht untersucht werden. Die Bedingungen für die Einleitung in die SAPHIR-Kammer werden im Wesentlichen nur durch die Konzentration der Erzeugungslösung bestimmt. Eine weitere Randbedingung ist, dass die SAPHIR-Kammer in möglichst kurzer Zeit mit Aerosol gefüllt werden soll. Wie in Abbildung 37 dargestellt ist, beeinflusst die Konzentration der Erzeugungslösung die Anzahlkonzentration nicht so stark wie Volumenkonzentration, wobei mit steigender Konzentration mehr größere Partikel entstehen. Aus diesem Grund sollte für den Einlass in die Kammer ein Kompromiss gemacht werden. Da die erzeugten Aerosole zur Untersuchung der Bildung von sekundären organischen Aerosolen, d.h. zur Abscheidung von organischen Verbindungen eingesetzt werden sollen, ist die Oberfläche des Aerosols der entscheidende Parameter. Es soll eine möglichst maximale Oberfläche in möglichst kurzer Zeit zur Verfügung gestellt werden, aber die Oberflächenverteilung soll gleichzeitig innerhalb des Messbereiches liegen.

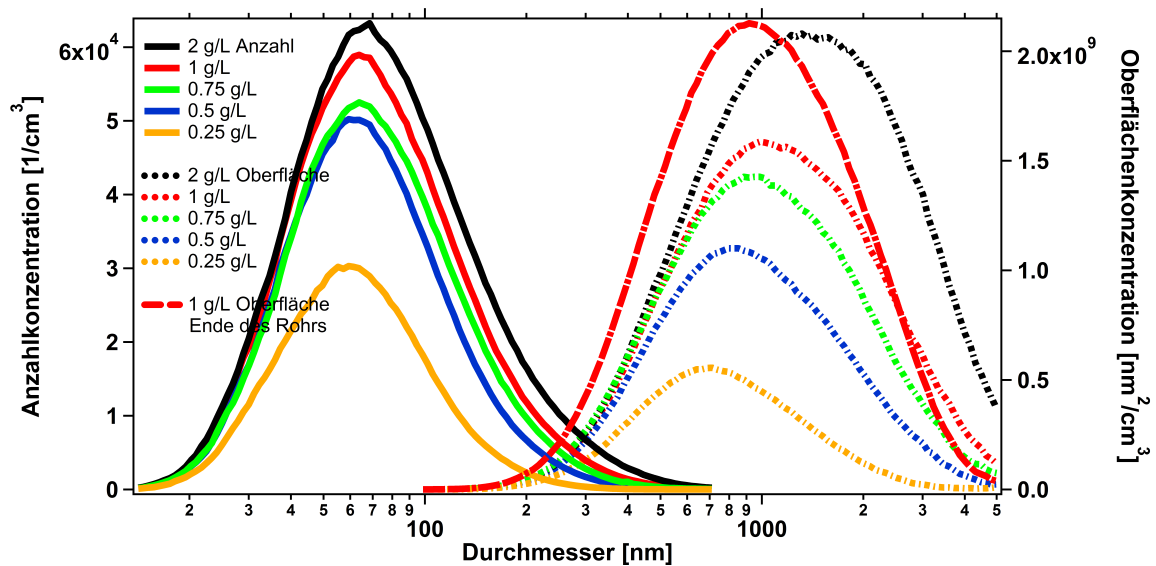


Abbildung 47: Anzahl- und Oberflächenverteilungen nach Konzentration der Erzeugungslösung

Der Einfluss der Konzentration auf die Größenverteilungen ist in Abbildung 47 für alle Konzentration direkt am Aerosolgenerator dargestellt. Sie zeigt dass die Konzentration von 1 g/L optimal ist. Deren Oberflächenverteilung direkt vor dem Einlass in die SAPHIR-Kammer, am Ende des Transferschlauches, ist in der roten durchgezogenen Linie dargestellt. Im Folgenden werden zwei Experimente mit dem Aerosol in der SAPHIR-Kammer diskutiert, um zu zeigen, wie sich das Aerosol nach dem Einlass unter trockenen und feuchten Bedingungen entwickelt.

6 Aerosolerzeugung in der SAPHIR-Kammer

Die Simulationskammer SAPHIR steht für **S**imulation of **A**tmospheric **P**hotochemistry in a large **R**eaction Chamber und sie besteht aus einer Doppelwand aus FEP Teflon Folien mit der Dicke von 125 und 250 μm . Damit es nicht zu Kontaminationen von außen kommt, kann der Raum zwischen den beiden Folien mit Luft gespült werden. Die Kammer befindet sich über ca. 5 m über Boden mit einer zylindrischen Form. Das Volumen von der Kammer beträgt ca. 270 m^3 und die Feuchtigkeit in der Kammer ist mit *Milli-Q* Wasser und befeuchteter synthetischer Luft kontrollierbar. (Kleffmann et al., 2005) Des Weiteren ist die Konstruktion der SAPHIR-Kammer aufgrund des beweglichen Daches verteilhaft, weil damit sowohl die Kammer geschützt als auch je nach gewünschten Reaktionsbedingungen die Sonneneinstrahlung kontrolliert werden kann. Die Kammer wird zwar in Batch-Betriebsweise betrieben, aber sie hat einen Nachfüllstrom aus synthetischer Luft, um für Messentnahmen und Leckagen zu kompensieren. Dieser kann 5-15 m^3/min betragen.

Die relative Feuchte in der SAPHIR-Kammer ist zu berücksichtigen, da die Feuchtigkeit in der Kammer nicht nur die chemischen Reaktionen mit Aerosol, sondern auch das Wachstum bzw. Schrumpfen des Aerosols stark beeinflussen kann. Die Abbildung 48 zeigt die resultierenden maximalen Größenverteilungen bei der Einleitung in die trockene und die befeuchtete Kammer bei ca. 80 % Feuchte. Für die Darstellung wurden jeweils drei Größenverteilungen im Zeitbereich des Maximums der Anzahl gemittelt. Der beobachtete Wachstumsfaktor beträgt 1.34 und ist somit ca. 10 % kleiner als der thermodynamische Wachstumsfaktor von 1.47. Er entspricht in etwa dem Wachstumsfaktor bei 70 % relativer Feuchtigkeit.

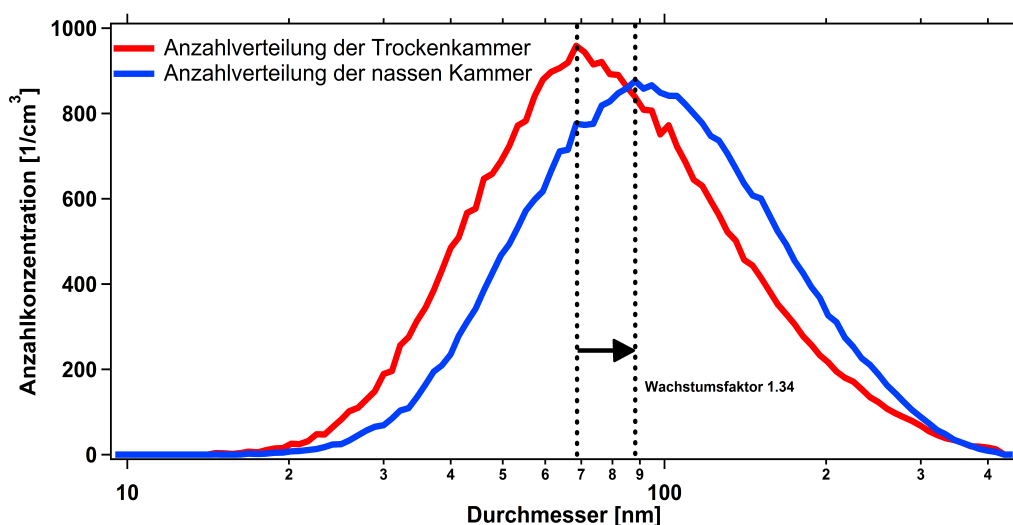


Abbildung 48: Anzahlverteilung mit dem Unterschied im Wachstumsfaktor von 1.34

Im Folgenden wird ein Beispiel für die trockene SAPHIR-Kammer gezeigt, mit zweimaligen Aerosoleinlass und nachfolgender chemischer Umsetzung von Isopren mit NO_3 . Das Isopren ist der wichtigste und reaktivste biogene Kohlenwasserstoff, NO_3 wird in der Atmosphäre über Nacht aus NO_2 und O_3 gebildet. (Brocks und Summons, 2003) Der eingeleitete Fluss aus dem

Aerosolgenerator beträgt ca. 200 l/min bzw. ca. $12 \text{ m}^3/\text{h}$. In 20 Minuten werden daher ca. 4 m^3 aerosolhaltige Luft in die SAPHIR-Kammer gespült.

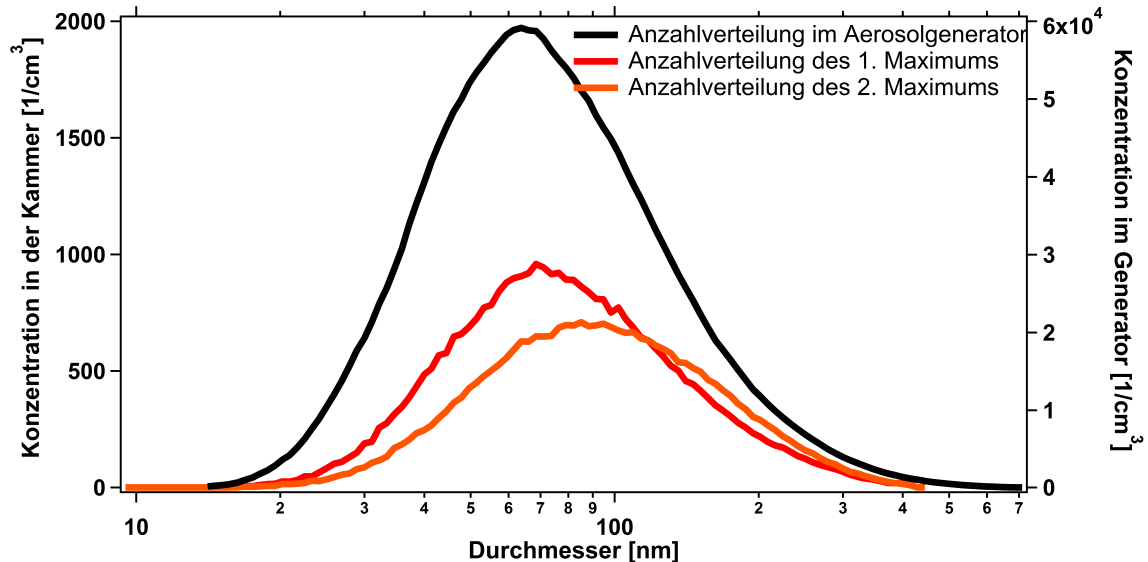


Abbildung 49: Anzahlkonzentration im Einlass und in der Kammer

Die Abbildung 49 vergleicht die Größenverteilungen am Ausgang des Aerosolgenerators aus den Laborexperimenten mit der am Maximum der beobachteten Aerosolkonzentration gemessenen Größenverteilung in der SAPHIR-Kammer. Aus dem eingespülten Aerosolvolumen von 4 m^3 und des Volumens der SAPHIR-Kammer von ca. 270 m^3 kann ein Verdünnungsfaktor von ca. $4/270 = \text{ca. } 0.0148$ abgeschätzt werden. Die in der Kammer beobachtete Verteilung am Anzahlmaximum sieht der eingespülten Verteilung sehr ähnlich, wobei das Verhältnis der maximalen Anzahlkonzentration zwischen der SAPHIR-Kammer und dem Aerosolgenerator $1000/60000$ bzw. 0.0167 beträgt. Die in der SAPHIR-Kammer um ca. 12 % erhöhte Anzahlkonzentration als im Aerosolgenerator kann auf die etwas anderen Produktionsbedingungen im Außenbereich von der SAPHIR-Kammer im Vergleich zu den Charakterisierungsexperimenten im klimatisierten Labor erklärt werden.

In folgenden Abbildungen 50 und 51 wird dargestellt, dass die zweimalige Zugabe des Aerosols an den roten Maxima in der Anzahlverteilung sowie den zeitlichen Maxima, in Anzahl und Volumen erkannt wird. Wird das Aerosol eingelassen, steigt die totale Anzahlkonzentration an, bis sie ein Maximum erreicht hat. Hier haben die Aerosole in der Kammer eine maximale Anzahlkonzentration bei einem CMD von ca. 70 nm erreicht. Beim zweiten Einlass beobachtet man ein ähnliches Verhalten. Bis zum Erreichen des Maximums dauert es ca. 20 min, was drei SMPS Messungen an SAPHIR entspricht. Ein Ventilator sorgt dafür, dass eingelassene Aerosole und Gase sich schnell sich verteilen und gut gemischt werden. Wie in Abbildung 51 zu erkennen, nimmt die Anzahl deutlich schneller ab als das Volumen. Gleichzeitig nehmen CMD und VMD zu. Die gleichen aerosoldynamischen Prozesse, die für den Generator beschrieben wurden, finden auch in der Kammer statt, aber mit anderen Raten. Schnelle Abnahme von der Anzahl mit der Zunahme von CMD erwartet man bei der Koagulation und bei Diffusionsverlust von kleinen Partikeln an der SAPHIR-Wand. Beim zweiten Aerosoleinlass nehmen die Anzahl

und das Volumen zu, während der CMD abnimmt. Das kommt daher, dass aus dem Aerosolgenerator kleinere Partikel eingespült werden. Danach nimmt wieder die Anzahl schneller ab als Volumen.

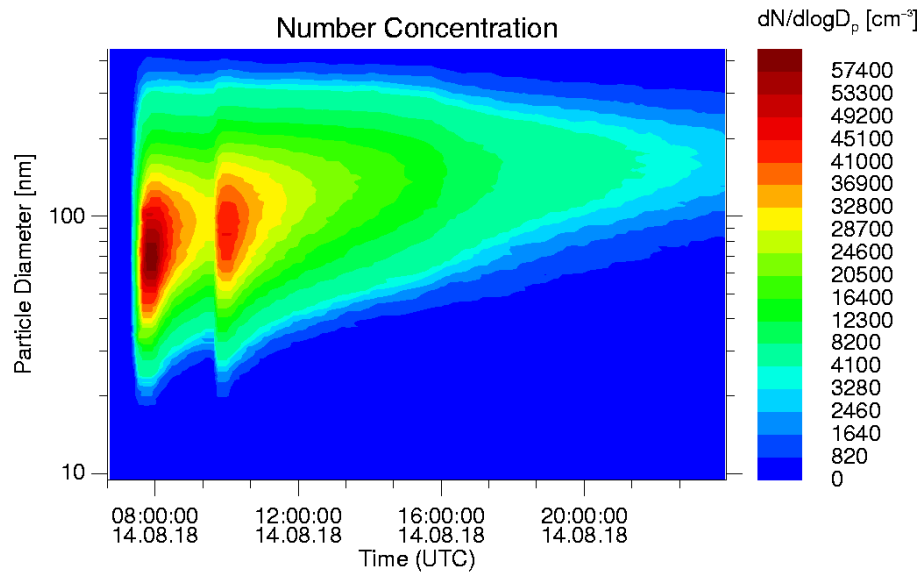


Abbildung 50: Partikelverteilung in der getrockneten Kammer mit Aerosol

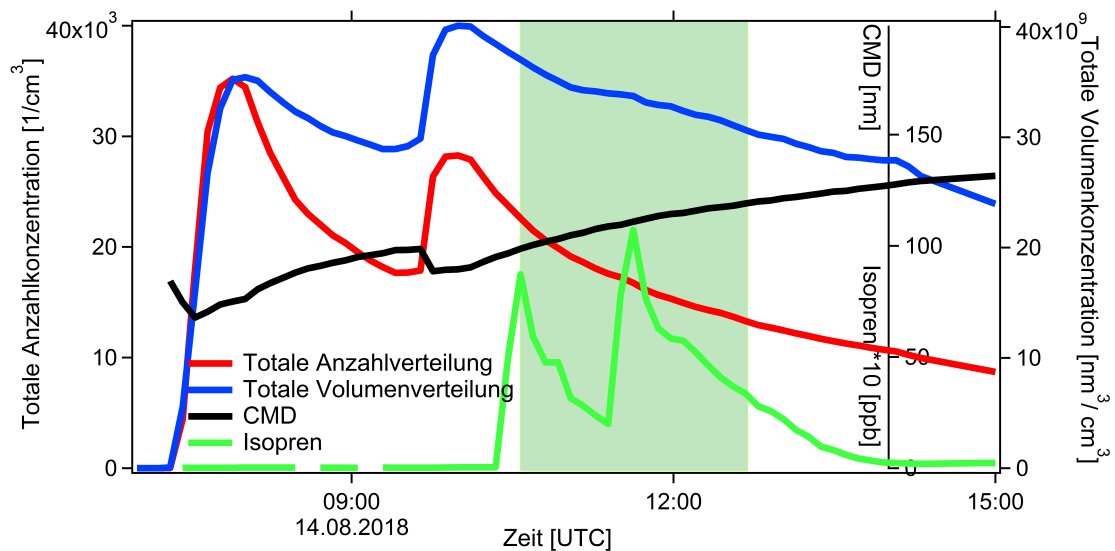


Abbildung 51: Entwicklungen der Aerosole in der SAPHIR-Kammer

Nach dem zweiten Aerosoleinlass werden NO_2 , O_3 und Isopren zwei mal in die SAPHIR-Kammer eingelassen. Die Konzentration des Isoprens ist als grüne Kurve in Abbildung 51 gezeigt. Isopren nimmt ab, da es schnell mit NO_3 reagiert, dass aus O_3 und NO_2 gebildet wird. Nach kurzer Zeit beginnen Reaktionsprodukte der Isopren + NO_3 Reaktion langsam zu kondensieren. Und nach einer Phase von ca. 30 min, wenn das Isopren schon deutlich abgenommen, nimmt das Volumen deutlich langsamer ab, wie in der Abbildung 51 mit grün verdeutlicht ist. Dies ist auf das Wachstum der Partikel durch die Kondensation von Isopren-Oxidationsprodukten zurückzuführen.

7 Zusammenfassung & Schlussfolgerung

In dieser Arbeit wurde ein Aerosolgenerator entwickelt und getestet, der in kurzer Zeit Aerosole in einem bestimmten Größenbereich für Simulationskammer (SAPHIR) generiert. Der Generator ist mobil und somit für den Einsatz an der SAPHIR sowie für die Wartung geeignet. Der Aerosolgenerator besteht im Wesentlichen aus einem Glasrohr mit einer Höhe von 1500 mm und einem Durchmesser von ca. 600 mm, welches auf einer Edelstahlplatte aufgesetzt ist. Eine stabile Generation von Aerosolen wird mithilfe von 10 Düsen von der Firma *Schlick* erreicht. Die Eigenschaften der in dem Aerosolgenerator künstlich erzeugten Aerosole wurden untersucht, um die in der SAPHIR-Kammer benötigten Aerosole kontrolliert zur Verfügung stellen zu können.

Die generierten Aerosole wurden mithilfe des Messgerätes SMPS am Ausgang des Aerosolgenerators charakterisiert. Bei einem Erzeugungsfluss von ca. 200 l/min wird im Aerosolgenerator nach ca. 6 min ein stationärer Zustand für die Anzahlverteilung erreicht. Aufgrund guter Durchmischung im Aerosolgenerator spielt die Entnahmehöhe keine große Rolle für die erhaltenen Aerosole. Um einen gewissen Abstand zu den Düsen zu gewährleisten, wird die Aerosole mittig entnommen. Der Transportverlust in dem ca. 3 m langen Wellschlauch, der den Aerosolgenerator mit der SAPHIR-Kammer verbindet, ist ca. 10 %. Dieser Transportverlust bewirkt zwar eine Reduktion der Anzahl, aber die physikalischen Eigenschaften der Tropfen wurden nicht signifikant verändert. Der wichtigste Kontrollparameter ist die Salzkonzentration der Erzeugungslösung. Mit zunehmender Konzentration nimmt das Aerosolvolumen nahezu linear zu, während die sich Anzahlkonzentration wenig ändert.

Aerosoldynamischen Prozesse wurden im Aerosolgenerator für 5 verschiedene Erzeugungslösungen mit Ammoniumsulfat untersucht, mit dem Ziel die Quellverteilung als Funktion der Salzkonzentration zu ermitteln und mit Herstellerangaben zu vergleichen. Dazu wurden die nassen Verteilungen im Aerosolgenerator aus den nur messbaren Trockenverteilungen mithilfe von Überlegungen zu Feuchte und unter Anwendung der Köhlertheorie berechnet. Die Feuchte liegt wahrscheinlich bei Werten $> 99\%$ und der Wachstumsfaktor beträgt im Aerosolgenerator wahrscheinlich mindestens ca. 4. Unter Annahme stationärer Bedingungen im Aerosolgenerator wurden die erwarteten Quellverteilungen unter der Berücksichtigung der größenabhängigen Terme für die Koagulation, Wanddiffusion und Abscheidung durch die Schwerkraft berechnet. Daraus resultiert, dass lediglich die Koagulation eine Rolle spielt. Die Quellverteilung ist für alle Salzkonzentration ähnlich der beobachteten Verteilung, allerdings durch die Koagulation zu etwas größeren Durchmessern verschoben. Aus den Untersuchungen zur Aerosoldynamik lässt sich ableiten, dass die Mode für die nasse Verteilung um $1\text{ }\mu\text{m}$ liegen sollte. Dies weicht von der vom Hersteller angegebenen typischen Tropfengröße von $10\text{ }\mu\text{m}$ um eine Größenordnung ab. Dies ist wahrscheinlich durch die Impaktion und eventuell stattfindene Zerstäubung von großen Tröpfchen an der Wand zurückzuführen.

Für die Einleitung in die SAPHIR-Kammer wurden folgende optimale Parameter ermittelt. Die Konzentration der Erzeugungslösung sollte 1 g/L betragen, da für diese Konzentration bei dem maximalen Erzeugungsfluss von 200 lpm innerhalb von 20 min Einlasszeit die benötigte Oberfläche erzeugt wurde und die Oberflächenverteilung noch im Bereich des Messgerätes liegt, d.h. genau genug verfolgt werden kann. Die initiale Trockenverteilung in der SAPHIR-Kammer kann im Wesentlichen aus der Trockenverteilung am Ende des Transferschlauches und der Verdünnung durch Einspülen in das SAPHIR-Volumen vorhergesagt werden.

Es steht damit ein wohlcharakterisierbarer Aerosolgenerator zur Verfügung, mit dem die benötigten, wasserlöslichen Aerosole für die Simulationsexperimente generiert werden können. Damit

werden die Untersuchungen in der SAPHIR-Kammer z.B. zur Bildung von sekundären organische Aerosolen aus biogene Kohlenwasserstoffen, wie Isopren, ermöglicht, die eine wichtige Kopplung zwischen Vegetation, Wolkenbildung und Strahlungsbilanz der Erde darstellt.

Literaturverzeichnis

1. Baehr, H. und Kabelac, S.: Thermodynamik, Grundlagen und technische Anwendungen, 16. Auflage, Springer Verlag, (2016)
2. Batchelor, G.: An introduction to fluid dynamics, 1st Cambridge mathematical ed., Cambridge University Press, (2010)
3. Baxbaum, I., Nagl, C., Spangl, W.: sekundäres anorganisches Aerosol, Beiträge zur PM-Belastung in Österreich, Umweltbundesamt, (2014)
4. Beihe, T., Lianze, W., Ziniu, W.: An Approximate Expression for the Coagulation Coefficient of Bipolar-charged Particles in an Alternating Electric Field, Electrostatic Precipitation, (2008) S.247/250
5. Benbrahim-Tallaa, L., Baan, R.A., Grosse, Y., Lauby-Secretan, B., El Ghissassi, F., Bouvard, V.: Carcinogenicity of diesel-engine and gasoline-engine exhausts and some nitroarenes, Lancet oncol Vol. 13, (2012) S.663/664
6. Blasius, H.: Grenzschichten in Flüssigkeiten mit kleiner Reibung, Z.Math.Phys. Vol.56, (1908) S.1/37
7. Bollrich, G.: Technische Hydrodynamik 1: Grundlagen, Beuth Verlag, (2013)
8. Böswirth, L.: Technische Strömungslehre, Lehr- und Übungsbuch, Vieweg-Teubner Verlag Wiesbaden, (2004) S.146/164
9. Brocks, J.J., Summons, R.E.: Sedimentary Hydrocarbons, Biomarkers for Early life, Treatise on Geochemistry Vol. 8, (2003) S.63/115
10. Bülkholz, A.: Droplet separation, VCH, Weinheim, (1991)
11. Campbell, J.M.: Petro Skills, Gas-Liquid Separators Sizing Parameter, (2015) S.1/16
12. Chang, R., Slowik, J.G., Shantz, N.C., Vlasenko, A., Liggio, J., Sjostedt, S.J., Leaitch, W.R., Abbatt, J.P.D.: the hygroscopicity parameter of ambient organic aerosol at a field site subject to biogenic and anthropogenic influences: relationship to degree of aerosol oxidation, Atmospheric chemistry and physics, (2010) S.5047/5064
13. Cheng, Y.S.: Condensation Detection and Diffusion size separation techniques, Aerosol measurements, Principles, Techniques and Applications, (1993) S.427/470
14. Clegg, S., Brimblecombe, P., Wexler, A.: A thermodynamic model of the system $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ at tropospheric temperatures, J. Phys. Chem. A102, (1998) S.2137/2154
15. Cunningham, E.: On the velocity of steady fall of spherical particles through fluid medium. Proceedings of the Royal Society A, V.83, (1910) S.357/365
16. Dumouchel, C.: On the experimental investigation on primary atomization of liquid streams, Experiments in Fluids 45, (2008) S.371/422

-
17. Durst, F.: Grundlagen der Strömungsmechanik: Eine Einführung in die Theorie der Strömung von Fluiden, Springer Berlin, (2006)
 18. Fißan, H., Trampe, A., Asbach, C.: Physikalische Grundlagen gasgetragener partikulärer Kontaminationen, Reinraumtechnik, 4. Auflage, Springer Verlag, (2018) S.37/65
 19. Friedlander S.K.: Smoke, Dust and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics, 2.Edition, Oxford University Press, (2000) S.275/304
 20. Fuchs, N.A. und Sutugin, A.G.: High-Dispersed Aerosols, in Hidy, G.M., and rock, J.R. (Eds), Topics in Current Aerosol Research, Pergamon, New York, (1971)
 21. Gysel, M.: Hygroscopic properties of aerosols, investigations of particles from jet engines and the remote troposphere, ETH-Zürich, (2003)
 22. Haenlein, A.: Über den Zerfall eines Flüssigkeitsstrahles, Forschung im Ingenieurwesen Vol.2, (1931) S.139/149
 23. Heintzenberg, J. : Arctic haze: air pollution in polar regions, Rapportserie Nr. 53, Oslo: Norsk Polarinstitut, (1989)
 24. Hinds, W.: Aerosol Technology-Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles, (1999)
 25. Hinds, W.: Physical and chemical processes in Aerosol systems, Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications, 3.rd Edition, (2011) S.31/40
 26. IPCC: IPCC WGI 3. Assessment report, Aerosol, their Direct and Indirect Effects, (2001) S.291/336
 27. Jakob, D.J.; Introduction to atmospheric chemistry, Princeton University Press, (1999)
 28. Kasang, Dieter: „Entstehung und atmophräisches Verhalten von Aerosolen“, unter: <https://bildungsserver.hamburg.de/aerosole/2533642/aerosole-entstehung-artikel/> (abgerufen am 03.12.2018)
 29. Kleffmann, J., Rohrer, F., Bohn, B., Brauers, T., Brüning, D., Johnen, F., Wahner, A.: Characterisation of the photolytic HONO-source in the atmosphere simulation chamber SAPHIR, Atmos. Chem. Phys. 5., (2005) S.2189/2201
 30. Kleffmann, J., Matschulat, U.G.: Entwicklung eines Messgerätes zur selektiven und sensitiven Messung von Ammoniak und Ammonium in der Atmospäre, Bergische Universität Wuppertal & QUMA Elektronik & Analytik GmbH, (2016)
 31. Kneer, R.: Vorlesungsskript Wärme- und Stoffübertragung 1/2, RWTH Aachen Universität, Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung, (2018)
 32. Koch, D.M., Seinfeld, J.H., Adams, P.J.: Global concentrations of tropospheric sulfate, nitrate, and ammonium aerosol simulated in a general circulation model, Journal of geophysical research, Vol 104, D11, (1999) S.13791/13823

-
33. Köhler, H.: The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets. Trans.Faraday Soc., 32, (1936) S.1152/1161
 34. Kulkarni, P., Baron, P., Willeke, K.: Condensation Particle Counters, Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications, (2010) S.381/392.
 35. Lauer, C.: Untersuchungen zur Erzeugung von organischen Nanopartikeln mittels einer Flüssigkeitsring-Vakuumpumpe, Universitätverlag Kahlruhe, (2008)
 36. Lin, S.P., Reitz, R.D.: Drop and Spray formation from a liquid jet, Fluid machanic Vol. 30, (1998) S. 85/105
 37. Lushnikov, A.A., Zagaynov, V.A. and Lyubovtseva, Yu.S.:Formation of Aerosols in the Atmosphere, The Atmosphere and Ionosphere, Dynamics, Processes and Monitoring, Springer, (2010) S.69/97
 38. Martinsson, B.: Aerosol, Water and Clouds, Extract from a textbook on airborne particles by the Consortium of Aerosol Science and Technology (CAST) at Lund University, (2015)
 39. Meier, G.: Ludwig Prandtl, ein Früher in der Strömungslehre, Vieweg-Teubner Verlag Wiesbaden, (2000)
 40. Modigell, M.: Mechanische Verfahrenstechnik, Partikel- und Separationstechnologie, 3. Auflage, Aachener Verfahrenstechnik, Lehr- und Forschungsgebiet Mechanische Verfahrenstechnik, (2010)
 41. Ohnesorge, W.: Die Bildung von Tropfen an Düsen und die Auflösung flüssiger Strahlen, ZAMM Journal of applied mathematics and mechanics Vol. 16 Issue 6, (1936) S.355/358
 42. Park, J.H.:Impactors and Particle Size Distribution, National Institute of Occupational Safety and Health, Division of Respiratory Disease Studies Field Studies Branch (2006)
 43. Petters, M.D. und Kreidenweis, S.M.: Single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity, Atmos. Chem. Phys., 7, (2007) S.1961/1971
 44. PNR EU: Spray engineering handbook, CTG SH 07 EU, (2017)
 45. Praktikumsbericht : Forschungszentrum Jülich, IEK-8 Troposphäre, Seongho Jeong, (2018)
 46. Rähse, W., Dicoi, O.: Produktdesign disperser Stoffe: Industrielle Sprühtrocknung, chem. Inge. Tech. 81. Num.6, (2009) S.699/716
 47. Richter, T.: Zerstäuben von Flüssigkeiten, Düsen und Zerstäuber in Theorie und Praxis, 3. Auflage, Expertverlag (2011)
 48. Rothenwöhrer, M. : Einfluss thermodynamisch metastabiler Zustände auf den Zerfall und das Mischverhalten von Flüssigkeitsstrahlen, TU Münschen (2004)
 49. Rotta, J.: Experimenteller Beitrag zur Entstehung turbulenter Strömung im Rohr, Ingenieur-Archiv, Band 24, Springer-Verlag, (1956) S.258/281

-
50. Schaber, K.: Aerosolbildung bei der Absorption und Partialkondensation, Chem. -Ing.-Tech. Vol.62, Nr.10, (1990) S.793/804
 51. Schaber, K.: Aerosol formation in absorption processes, Chem. -Ing. -Tech. Vol.50 (1995) Nr.8, S.1347/1360
 52. Schade, H. und Kunz, E.: Strömungslehre, 2. Auflage Berlin De Gruyter, (1989)
 53. Schiffter, H.: Sprühtrocknung-so schnell kann Trocken gehen-von der Wirkstofflösung zum feinen Pulver, deutsche Apothekerzeitung, (2012)
 54. Schneider, J.M. und Lindbald, N.R.: Production of uniform-sized liquid droplets, Journal of Scientific Instruments, B.42/8 (1965) S.635/638
 55. Schwietlicki, E., Zhou, J., Berg, O., Martinsson, B., Frank, G., Cederfelt, S., Dusek, U., Berner, A., Birmili, W., Wiedensohler, A., Yuskiewicz, B., Bower, K.: A closure study of sub-micrometer aerosol particle hygroscopic behaviour, Atmospheric Research 50, (1991) S.205/240
 56. Schwister, K. und Leven, V.: Verfahrenstechnik für Ingenieure- Ein Lehr- und Übungsbuch, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, (2007)
 57. Seinfeld, J. and Pandis, S.N.: From Air pollution to Climate Change, Atmospheric Chemistry and Physics, (1997)
 58. Smith, M.L., Bertram, A.K., Martin, S.T.: Deliquescence, efflorescence, and phase miscibility of mixed particles of ammonium sulfate and isopren derived secondary organic material, Atmospheric Chemistry and Physics, V.12 (2012) S.9613/9628
 59. Sobottka, Timo: Schlick Two-Substance Nozzle Model 970 S4, Düsen-Schlick GmbH, (2017)
 60. Stahl, P.H.: Feuchtigkeit und Trocknen in der pharmazeutischen Technologie, Springer Verlag Berlin-Heidelberg, (1980)
 61. Tropea, C., Rioboo, R., Marengo, M.: Outcomes from a drop impact on solid surfaces, Atomization and sprays, vol. 11, (2001) S.155/165
 62. Tropea, C., Yarin, A., Foss, J.: Handbook of experimental fluid mechanics, Springer Verlag Berlin Heidelberg, (2007) S.289/310
 63. Truck, E.: Die Zweistoffdüse in der Zerstäubungstrocknung, Chem.-Ing.-Tech. 25 Nr.10, (1953) S.620/622
 64. Ühlein, E.: Römpps chemisches Wörterbuch, Franckhsche Verlagsbuchhandlung, (1969)
 65. Ulrich, P.: Kleine Partikel mit großer Wirkung auf Klima und Gesundheit, Tätigkeitsbericht 2006, Max-Planck-Gesellschaft, (2007) S.93/100
 66. Vand, V.: Viscosity of solutions and suspensions 1. Theory, the Journal of Physical and Colloid Chemistry 52, (1948) S.277/299

-
67. Volmer, M.: Die Chemische Reaktion-sKinetik der Phasenbildung, Verlag von Theodor Steinkopff, (1939)
 68. Weritz, F.: Absorptionsspektroskopie an einzeln levitierten Mikropartikeln, Freie Universität Berlin, (2001) S.9/20
 69. Willeke, K. und Baron, P.A.: Aerosol Measurement, Principles Techniques and Applications, Van Nostrand Reinhold Verlag, (1993)
 70. Winkler, P.: Verteilung und Chemie des atmosphärischen Aerosols, Atmosphäre, Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie, Band 1B, Springer-Verlag, (2000), S.1/40
 71. Wozniak, G.: Zerstäubungstechnik, Prinzipien, Verfahren, Geräte, Springer Verlag, (2002)
 72. Zhang, Q., Jimenez, L., Canagaratna, R., Allan, D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M., Takami, A., Middlebrook, A., Sun, Y., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J., Miyoshi, T., Shimojo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, P., Williams, K., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R., Rautiainen, J., Sun, Y., Zhang, Y., Worsnop, D.: Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes, Geophysical research letters, Vol. 34, L13801, (2007)
 73. Zhang, R.: Getting to the critical nucleus of aerosol formation, Science 328, (2010) S.1366/1367