

**“Experimentelle Untersuchung und numerische Simulation
der Rußbildung in laminaren Methan/Luft
Diffusionsflammen”**

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr. - Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von
(Dipl. - Ing.) Marcus Charwath
aus Buchen

Referent: Prof. Dr. - Ing. Henning Bockhorn

Korreferent: Prof. Dr. - Ing. habil. Hermann Nirschl

Tag der mündlichen Prüfung: 11.02.2011

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter der Leitung von Prof. Dr. – Ing. H. Bockhorn angefertigt. Die Finanzierung der Arbeit erfolgte im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 606 „Instationäre Verbrennung“. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung ausdrücklich gedankt.

Für die Themenstellung, die Diskussionsbereitschaft und die Möglichkeit selbständigen Arbeitens danke ich Herrn Prof. Dr. – Ing. H. Bockhorn. Herrn Prof. Dr. – Ing. habil. Hermann Nirschl danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Mein ausdrücklicher Dank geht an die Mitglieder der Arbeitsgruppe „Laser“ unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. habil. Rainer Suntz. Die stets vorhandene Hilfsbereitschaft bei messtechnischen Problemen und die anregenden Diskussionen haben dazu beigetragen diese Arbeit erfolgreich abzuschließen. Namentlich zu erwähnen sind u. a. Dr. Janbernd Hentschel, Dr. – Ing. Thilo Lehre, Dr. Holger Dörr und Dipl. – Chem. Martin Rossbach.

Meinen ehemaligen Kollegen der Numerikgruppe Dr. – Ing. Matthias Hettel und Dipl. – Ing. Mathias Kern danke ich besonders für ihre Unterstützung. Für die hervorragende Zusammenarbeit sowie die guten persönlichen Kontakte danke ich meinen Kollegen Hans Weickenmeier, Dipl. – Chem. Stephan Seidelt und Dipl. – Chem. Michael Haussmann.

Meiner Familie danke ich für ihre Unterstützung und Aufmunterung.

Zusammenfassung

Der weltweite Energiebedarf hat in den vergangenen Jahrzehnten ständig zugenommen, wobei sich diese Tendenz auch für zukünftige Generationen weiterhin fortsetzen wird. Dabei wird mehr als 80 % der Energieversorgung durch die Verbrennung fossiler Energieträger bereitgestellt. Die Optimierung der Verfahren der Verbrennung ist damit ein lohnendes Ziel im Sinne der Kostenreduzierung und des Umweltschutzes. Hinsichtlich des Umweltschutzes ist die Emission von Ruß, der bei unvollständiger Verbrennung fossiler Energieträger entsteht, von besonderem Interesse. Ruß ist dabei nicht nur ein unerwünschter Schadstoff. So sorgt er bei Verbrennungsprozessen z. B. für einen besseren Wärmeübergang im Verbrennungsraum. Der sogenannte Industrie – Ruß (carbon black) wird als Füllstoff in Autoreifen, als Pigmentfarbstoff und bei der Batterie- und Elektrodenherstellung verwendet. In der Atemluft vorhanden ist Ruß jedoch ein besonders für den Menschen gesundheitsgefährdender Schadstoff. Kleinste Rußpartikel skalieren dabei in einem Größenbereich von nur wenigen Nanometern und sind damit lungengängig. Sie gelangen bis in die Lungenbläschen und werden von dort nur sehr langsam oder gar nicht entfernt. Ausgehend von den Lungenbläschen können die Rußpartikel in die Blutbahn übertreten und damit im Körper verteilt werden. In den Körperzellen abgelagert kann Ruß Vorgänge katalysieren, die zu schwerwiegenden Erkrankungen führen. Aus diesem Grund ist es von besonderem Interesse, die Emission von Ruß zu reduzieren bzw. ganz zu vermeiden. Als sinnvollste Maßnahme erscheint hierbei, die Bildung von Ruß schon während seiner Entstehung zu unterbinden. Dies erfordert jedoch ein detailliertes Verständnis aller an der Rußbildung beteiligten physikalischen und chemischen Prozesse. Diese Vorgänge, bei denen aus gasförmigen Rußvorläuferspezies feste Rußpartikel gebildet werden, sind oft sehr komplex, so dass detaillierte Untersuchungen, die zu einem besseren Verständnis der beteiligten Prozesse beitragen, zunächst an vereinfachten Modellsystemen durchgeführt werden müssen. Laminare Diffusionsflammen stellen ein solches Modellsystem dar.

Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb die Rußbildung in laminaren Methan/Luft Diffusionsflammen experimentell untersucht. Zusätzlich wird in den untersuchten Flammen die Rußbildung numerisch simuliert. Zur experimentellen Partikeldiagnostik wird eine laserbasierte, optische Messtechnik (2 – Farben TIRE – LII [Leh03, Leh03.2]) eingesetzt, welche die Rußpartikel durch einen einige Nanosekunden andauernden Laserpuls zum Glühen bringt und die induzierte thermische Strahlung, die Laser – Induzierte Inkandeszenz (LII), zeitlich aufgelöst bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen simultan detektiert. In Verbindung mit dem Planckschen Strahlungsgesetz [Pla01] kann aus dem Verhältnis gemessener Strahlungsintensitäten eine Strahlungstemperatur eindeutig bestimmt werden. Der zeitliche

Verlauf dieser Strahlungstemperatur wird dabei durch Prozesse beeinflusst, die entweder vom Partikelvolumen oder der Partikeloberfläche abhängen. Als Folge dessen hängt der zeitliche Verlauf der Strahlungstemperatur von der Partikelgröße ab, wobei sich kleinere Partikel schneller abkühlen als größere Partikel. Dieser Zusammenhang ermöglicht die Bestimmung der Partikelgröße auf der Basis zeitlich aufgelöster LII – Signale. Aufgrund der Proportionalität von LII – Signalintensität und gebildeter Rußmasse, kann letztgenannte simultan zur Partikelgrößenverteilung über das gemessene LII – Signal bestimmt werden. Die Anzahl gebildeter Rußpartikel kann über die bestimmte Rußmasse und Partikelgrößenverteilung ermittelt werden. Des Weiteren wird die 2 – Farben TIRE – LII Messtechnik zur Bestimmung von Flammentemperaturen eingesetzt. Hierfür wird das Flammeneigenleuchten bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen detektiert, um in Verbindung mit dem Planckschen Strahlungsgesetz die Strahlungsintensitäten in eine Strahlungstemperatur zu überführen.

Die numerische Simulation von rußender Verbrennung in laminaren Diffusionsflammen basiert auf stationären Diffusionsflamelets. Voraussetzung für die Anwendung stationärer Diffusionsflamelets ist, dass die Zeitskalen der chemischen Reaktionen viel kleiner sind als die Zeitskalen von Konvektion und Diffusion. Hieraus folgt, dass sich die chemischen Reaktionen in einem quasi – stationären Zustand befinden und sich innerhalb sehr kurzer Relaxationszeiten an lokale Änderungen im Strömungsfeld anpassen. Hierdurch kann die chemische Kinetik entkoppelt vom Strömungsfeld betrachtet werden und es lassen sich alle veränderlichen skalaren Größen mit einem passiven Skalar, dem sogenannten Mischungsbruch Z , und einer aus dem Mischungsbruch abgeleiteten Größe, der skalaren Dissipationsrate χ_{St} , korrelieren. Entsprechend sogenannter Flameletgleichungen können diese Korrelationen in einem der Strömungssimulation (CFD – Simulation) vorgeschalteten Schritt berechnet und in einer sogenannten Flamelettable abgespeichert werden. Unter der Voraussetzung, dass auch die Zeitskalen der Rußbildung viel kleiner sind als diejenigen von Konvektion und Diffusion, sind Rußpartikeleigenschaften ebenfalls als Funktion von Z und χ_{St} darstellbar und können in die Flamelettabellen integriert werden. Bei der eigentlichen CFD – Simulation der rußenden Flamme wird dann neben dem Strömungsfeld auch eine Bilanzgleichung für den mit der Strömung transportierten Mischungsbruch numerisch berechnet. In Verbindung mit den Flamelettabellen ist der Zustand lokaler Chemie und lokaler Rußpartikeleigenschaften über lokale Werte von Z und χ_{St} eindeutig gegeben. Diese Vorgehensweise der Simulation von rußender Verbrennung wird im Rahmen dieser Arbeit als klassischer Flameletansatz bezeichnet.

Ist die Voraussetzung einer gegenüber Konvektion und Diffusion schnellen Rußbildung nicht erfüllt, muss die Interaktion von Strömung und Rußbildung durch eine zusätzliche Bilanzgleichung für Ruß berücksichtigt werden. Bei der CFD – Simulation der rußenden

Flamme wird dann wiederum das Strömungsfeld und das Feld des mit der Strömung transportierten Mischungsbruchs Z berechnet, um den Zustand lokaler Chemie über lokale Werte des Mischungsbruchs von Z und χ_{St} zu beschreiben. Wird davon ausgegangen, dass eine Rückwirkung der durch die zusätzliche Bilanzgleichung beschriebenen Rußbildung auf den Zustand lokaler Chemie und damit auf das Strömungsfeld vernachlässigbar ist, können die lokalen Quellterme der Bilanzgleichung für Ruß ebenfalls als Funktion der lokalen Z und χ_{St} Werte der Flamelettable entnommen werden. Diese Vorgehensweise der Simulation von rußender Verbrennung wird im Rahmen dieser Arbeit als erweiterter Flameletansatz bezeichnet.

In einer ersten Messkampagne wird die Rußbildung in stationären Diffusionsflammen mittels der 2 – Farben TIRE – LII Messtechnik untersucht. Anhand der experimentell bestimmten Rußpartikeleigenschaften und in Verbindung mit einer Diskussion über die Auswirkungen der an der Rußbildung beteiligten Prozesse auf die Rußpartikeleigenschaften, wird die Dynamik der Partikelbildung entlang von Stromlinien analysiert. Auf der Basis dieser Daten erfolgt die Validierung der durchgeführten Simulationen von rußender Verbrennung in stationären Diffusionsflammen. In einer zweiten Messkampagne wird durch eine periodische Pulsation des Brennstoffstroms, eine zur Oszillation angeregte Diffusionsflamme und damit der Einfluss eines zeitlich varianten Strömungsfeldes auf die Rußbildung eingehend untersucht. Mittels phasenaufgelöster Messungen wird der zeitliche Verlauf der Rußpartikeleigenschaften in Bezug auf stationäre Vergleichswerte diskutiert. Die Unterschiede der Rußbildung im stationären und instationären Strömungsfeld werden klar dargestellt.

Wird die Simulation von rußender Verbrennung im stationären Strömungsfeld über den klassischen Flameletansatz durchgeführt, stehen die simulierten Flammen- und Rußpartikeleigenschaften in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Dies zeigt, dass dieser Ansatz zur Simulation von rußender Verbrennung in stationären Methan/Luft Diffusionsflammen angewendet werden kann. Bei der Berücksichtigung einer zusätzlichen Bilanzgleichung für Ruß (erweiterter Flameletansatz) wird in den stationären Flammen keine gute Übereinstimmung von Experiment und Simulation erreicht. Die Simulation von rußender Verbrennung in der oszillierenden Diffusionsflamme gibt nach beiden Flameletansätzen nur teilweise die experimentellen Ergebnisse wieder. Es ist deshalb davon auszugehen, dass die Simulation von Rußbildung in der oszillierenden Flamme nicht auf der Basis stationärer Diffusionsflamelets durchgeführt werden kann. Dennoch lassen sich über die Simulationen experimentelle Beobachtungen erklären, die aus dem Experiment allein nicht abgeleitet werden können.

Abstract

The global energy demand has been continuously increased during the past decades and it is predictable that this evolution will continue in future. The combustion of fossil fuels still accounts for more than 80 % of the energy supply. Thus, the optimization of combustion techniques is a profitable objective with respect to both cost reduction and pollution control. In the context of pollution control, soot particles are of particular interest. The latter are formed due to an incomplete combustion and the intermediate formation represents not always an undesirable pollutant, because soot ensures e.g. an improved heat transfer which is frequently of interest in several technical processes. Moreover, the so – called carbon black is used as filler in automotive tires, as a pigment and for the fabrication of batteries and electrodes. However, soot as an air pollutant is considered to exhibit a significant adverse health effect. The size of the smallest soot particles scales in the nanometer range and thus, they are able to penetrate deeply into the lungs. The particles advance until the alveoli where a deposition may occur if the particles are not removed by the natural defence mechanisms. Once deposited in the alveoli, the particles may trespass into the blood flow and, as a consequence, they are distributed all over the body. Deposited in the somatic cells the particles might catalyse processes yielding to severe deceases. Thus, it is of particular interest to reduce or rather avoiding the emission of soot into the air we breathe. The most efficient strategy would be to avoid the formation of soot during the combustion process. However, this demands a detailed understanding of all physical and chemical processes occurring during soot formation. These processes, in which gaseous molecules of several amu's are converted into a solid body of ten thousands of amu's, are rather complex. Therefore, preliminary investigations should be carried out on simplified model – systems. Laminar diffusion flames represent such a simplified system.

Thus, in the present study soot formation is experimentally investigated in laminar methane/air diffusion flames. Additionally, soot formation is numerically simulated in the flames under investigation. The experimental particle diagnostic is based on an optical measuring technique (2 – colour TIRE – LII [Leh03, Leh03.2]) in which the soot particles are heated up to elevated temperatures near the sublimation point by means of an intense laser pulse. The temporal evolution of the enhanced thermal radiation, the so – called laser – induced incandescence (LII), is simultaneously detected at two certain wavelengths. By applying Planck's law [Pla01] the radiation temperature can be calculated from the measured ratio of the LII – signal intensities at both wavelengths. Different processes, which depend on either the particle volume or the particle surface, respectively, cool the particles down to the ambient flame temperature, whereas smaller particles cool down faster than bigger particles.

Based on this correlation, the particle size can be determined by means of time resolved LII – signals. It is well known, that the LII – signal intensity is proportional to the soot mass, which can be determined from the measured signals as well. In a next step the particle number can be derived from the known soot mass and the particle size distribution. Furthermore, the flame temperatures have been measured by the flame luminosity at two different wavelengths using the same setup as the one used for 2 – colour TIRE – LII.

The numerical simulation of soot formation in laminar methane/air diffusion flames is based on stationary diffusion flamelets. This approach implies that time scales of chemical kinetics are much shorter than those of convection and diffusion. Under the assumption of widely separated time scales, the combustion chemistry attains a quasi – steady state and adjusts with short relaxation times to local flow conditions. By this, the chemical kinetics can be decoupled from the mixing process and all variable scalars are functions of the conserved scalar Z (mixture fraction) and the scalar dissipation rate χ_{St} , respectively. According to so – called flamelet equations the variable scalars are calculated and tabulated (flamelet tables) in dependence on the variables mixture fraction and scalar dissipation rate in a pre – processing step. Supposing that time scales of soot formation are also much faster than those of convection and diffusion, also the soot particle properties are functions of Z and χ_{St} . Therefore, the generated flamelet libraries include soot particle properties as well. In CFD – simulations of sooting flames the velocity field is simultaneously solved with a transport equation for the mixture fraction. According to local values of Z and χ_{St} the local gas phase composition and soot particle properties are extracted from the flamelet libraries. This approach we call the original flamelet approach.

If the time scales of soot formation are not much faster than those of convection and diffusion, the interaction of velocity field and soot formation has to be considered by means of an additional soot transport equation. The source terms of this transport equation can be correlated to Z and χ_{St} as well, and thus, these source terms are stored in the flamelet libraries, too. Again, in the CFD – simulation of the sooting flame the velocity field is simultaneously solved with a transport equation for the mixture fraction at first, in order to determine the local gas phase composition by means of local Z and χ_{St} values. At the same time, local source terms are extracted from the flamelet tables in order to solve the additional transport equation of soot. This approach we call the modified flamelet approach.

During the first measurement campaign soot formation in stationary diffusion flames is investigated. The dynamic of particle formation is analyzed in correlation with a theoretical consideration of the effects of certain soot forming processes on particle properties. Based on this data the validation of simulating sooting combustion in stationary diffusion flames is done. During the second measurement campaign soot formation in oscillating flames is

investigated. These flames are oscillated by a periodical modulation of the fuel flow. In order to determine the temporal evolution of soot particle properties phase resolved measurements are carried out in the oscillating flames. The differences of soot formation in stationary and unsteady velocity fields, respectively, are discussed in detail.

Simulating soot formation in stationary diffusion flames according to the classical flamelet approach yields to results, which are in good agreement with the experimental data. Thus, this approach is proven to be applicable to simulate soot formation in the investigated stationary diffusion flames. However, considering an additional soot transport equation (modified flamelet approach) the agreement of predicted and experimental determined results is rather unsatisfying. With respect to the temporal evolution of simulated soot particle properties in oscillating flames, both approaches predict only some of the experimental findings. Thus it can be concluded that simulating soot formation in oscillating flames via stationary diffusion flamelets can hardly be achieved. However, due to the simulations some of the experimental findings can be explained.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Theoretische Grundlagen.....	6
2.1	Simulation von rußender Verbrennung.....	6
2.1.1	Modellierung der Rußbildung.....	6
2.1.2	Formulierung des Rußbildungsmodells mit der Momentenmethode.....	9
2.1.3	Modellierung der Verbrennung.....	14
2.1.4	Simulation der Rußbildung in komplexen Strömungsgeometrien.....	19
2.2	Optische Teilcheneigenschaften.....	24
2.2.1	Thermische Strahlung.....	24
2.2.2	Streulicht und Extinktion.....	26
2.3	Grundlagen der verwendeten Messtechniken.....	32
2.3.1	Pyrometrie.....	32
2.3.2	Laser – Induzierte Inkandeszenz (LII).....	35
2.3.3	Modellierung der LII.....	35
2.3.4	2 – Farben TIRE – LII.....	44
2.3.5	Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen.....	46
3	Experimenteller Aufbau.....	50
3.1	Brennkammer.....	50
3.1.1	Brenner.....	51
3.1.2	Gasdosierung und Pulsationsanregung.....	53
3.2	Messanordnungen.....	55
3.2.1	Laseraufbau.....	55
3.2.2	2 – Farben TIRE – LII Optik.....	56
3.2.3	Streak – Kamera.....	57
3.3	Quantifizierung der Pyrometrie.....	59

3.3.1	Flatfield Korrekturen	59
3.3.2	Messungen des spektralen Rußeigenleuchtens.....	61
3.3.3	Kalibrierung der Pyrometrie.....	62
3.4	Versuchsparameter	63
4	Ergebnisse stationärer Diffusionsflammen	64
4.1	Experimentelle Untersuchung der Rußbildung.....	64
4.1.1	Partikeldynamik.....	64
4.1.2	Partikeltemperaturen aus dem Rußeigenleuchten	70
4.1.3	Rußvolumenbruch, Partikelgrößenverteilungen und Anzahldichten	73
4.1.4	Druckeinfluss.....	81
4.2	Simulation der Rußbildung.....	90
4.2.1	Flammentemperaturen.....	90
4.2.2	Rußvolumenbruch und Anzahldichten.....	91
4.2.3	Analyse simulierter Partikeldynamik	94
4.3	Bestimmung von Größenverteilungen bei detaillierter Chemie.....	98
5	Ergebnisse oszillierende Flamme.....	101
5.1	Experimentelle Untersuchung der Rußbildung.....	101
5.1.1	Partikeltemperaturen aus dem Rußeigenleuchten	101
5.1.2	Rußvolumenbruch	106
5.1.3	Partikelgrößenverteilungen.....	108
5.2	Simulation der Rußbildung.....	110
5.2.1	Flammentemperaturen.....	110
5.2.2	Rußvolumenbruch	112
5.2.3	Simulation von rußender Verbrennung im instationären Strömungsfeld.....	115
6	Zusammenfassung	120
7	Literaturverzeichnis.....	126
8	Symbolverzeichnis.....	132

Kapitel 1

1 Einleitung

Die Weltbevölkerung nimmt jedes Jahr um ca. 80 Millionen Menschen zu. Seit 1960 bis heute hat sich die Zahl der Menschen verdoppelt. Gleichzeitig hat auch der weltweite Energiebedarf in den vergangenen Jahrzehnten ständig zugenommen, wobei sich diese Tendenz auch für zukünftige Generationen weiterhin fortsetzen wird. Abbildung 1 zeigt den geschätzten Verlauf des zukünftigen, weltweiten Energiebedarfs in MTOE – Einheiten (Million Tonnes of Oil Equivalent). Nach dieser Prognose wird sich der weltweite Energiebedarf von ca. 8700 MTOE – Einheiten aus dem Jahr 1990 auf ca. 17000 MTOE – Einheiten im Jahr 2030 nahezu verdoppelt haben. Die Problematik in dieser Entwicklung besteht darin, die Energie schnell und jederzeit zur Verfügung zu stellen, wobei dies, vor dem Hintergrund der aktuellen Diskussion über den Klimawandel, über den verstärkten Einsatz umweltschonender Energiesysteme realisiert werden soll. Es ist jedoch aus der in Abbildung 1 dargestellten Prognose zu erkennen, dass diese Energiesysteme (Atom, Wasser, Andere) nicht ausreichen werden, um den wachsenden Energiebedarf zukünftiger Generationen zu decken. Damit bleibt auch in Zukunft die Verbrennung der bedeutendste Prozess der Energieversorgung.

Allerdings ist mit der Verbrennung auch die Emission anthropogener Schadstoffe verbunden. Zu der Gruppe anthropogener Schadstoffe gehört z. B. das bei der Verbrennung fossiler Energieträger entstehende Treibhausgas Kohlenstoffdioxid (CO_2). Zwar hat Kohlenstoffdioxid im Vergleich zu anderen Treibhausgasen (z. B. Methan, Fluorchlorkohlenwasserstoffe, Distickstoffoxid, etc.) einen geringeren Treibhauseffekt, ist jedoch das im größten Umfang emittierte Treibhausgas und deshalb hauptverantwortlich für die Erwärmung der Atmosphäre. Um diese Erwärmung auf einen Temperaturbereich zu begrenzen, innerhalb dessen irreversible Umweltschäden von globaler Auswirkung nicht zu erwarten sind, ist eine Reduzierung des CO_2 Ausstoßes unabdingbar. Die auf die Menge bezogenen meisten Treibhausgase werden durch die führenden Industrienationen emittiert.

Deshalb haben sich, um zumindest den Klimawandel zu verlangsamen, diese Staaten auf der Grundlage eines völkerrechtlich bindenden Abkommens (Kyoto – Protokoll vom 11. Dezember 1997) dazu verpflichtet, den Ausstoß anthropogener Treibhausgase zu reduzieren. Ein bindendes Nachkomme – Abkommen für das 2012 auslaufende Kyoto – Protokoll existiert aktuell allerdings nicht.

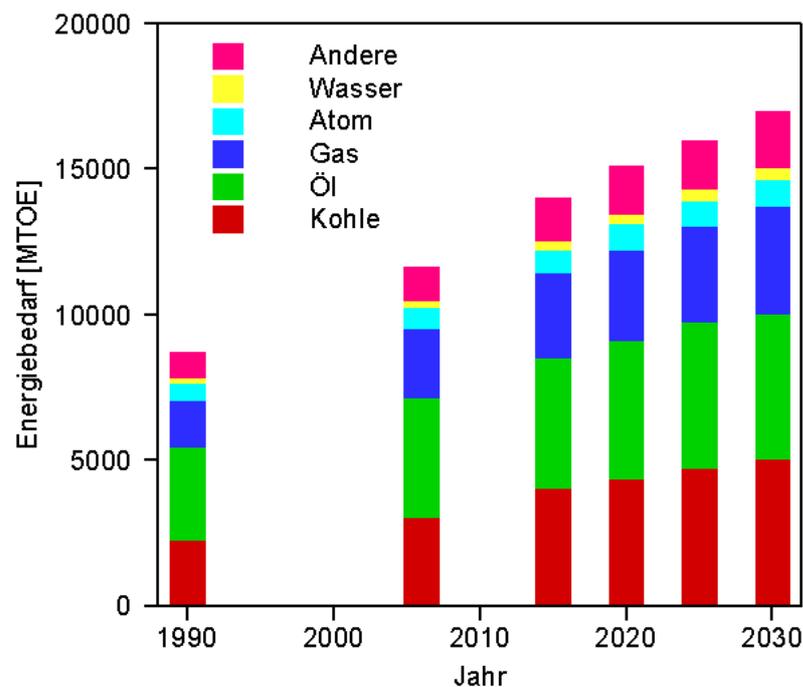


Abbildung 1: Prognose des weltweiten Energiebedarfs bis zum Jahr 2030. Die Vorhersage beruht dabei auf aktuellen politischen Rahmenbedingungen. Energieeinheit: 1 MTOE = 41,868 PJ [Quelle: International Energy Agency, Key World Energy Statistics (2009)].

Die umweltschädigenden Auswirkungen der Verbrennung äußern sich dabei nicht nur in der Emission von Treibhausgasen. So sind z. B. auch Lärmerzeugung, Abwasserverschmutzung, Abwärmelastung und Luftverschmutzung für die Umwelt und den Menschen belastend. Insbesondere die Luftverschmutzung ist als das Umweltproblem mit dem größten Schaden für die Gesundheit der Menschen („Public Health Impact“) anzusehen. Zwar konnte in den vergangenen Jahren in den meisten Ländern Europas die Belastung der Atemluft durch technische Maßnahmen deutlich reduziert werden (besonders ausgeprägt war der Rückgang bei den schwefelhaltigen, sauren Komponenten), großangelegte epidemiologische Studien haben jedoch gezeigt, dass schon alltägliche Schadstoffkonzentrationen Auswirkungen auf die Gesundheit haben können [Doc93, Ack97].

Als ein besonders gesundheitsgefährdender Schadstoff, der durch die Verbrennung fossiler Energieträger in die Atemluft gelangt, gilt Ruß. Kleinste Rußpartikel skalieren dabei in einem Größenbereich von nur wenigen Nanometern und sind damit lungengängig (Kriterium: $d_p < 2,5 \mu\text{m}$; s. Abbildung 2). Die Partikel gelangen bis in die Alveolen (Lungenbläschen) und werden von dort nur sehr langsam oder gar nicht entfernt. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass die Rußpartikel von den Alveolen in die Blutbahn übertreten und damit im Körper verteilt werden. In den Körperzellen abgelagert kann Ruß Vorgänge katalysieren, die zu schwerwiegenden Erkrankungen führen.

Feinstaubkategorien in Abhängigkeit der Partikelgröße

Inhalierbarer Feinstaub (2,5 – 10 μm):	
Über die Atmung gelangen die Partikel bis zum Kehlkopf bzw. bis zur Luftröhre.	
Nase/Rachenraum	5 – 10 μm
Luftröhre	3 – 5 μm
Lungengängiger Feinstaub (1 – 2,5 μm):	
Die Partikel dringen über die Luftröhre und Bronchien tief in die Lunge ein.	
Bronchien	2 – 3 μm
Bronchiolen	1 – 2 μm
Ultrafeine Partikel (< 1 μm):	
In den Alveolen abgelagerte Partikel können in die Blutbahn übertreten.	
Alveolen (Lungenbläschen)	0,1 – 1 μm

Abbildung 2: Klassifizierung von Feinpartikeln (Feinstaub) in Abhängigkeit der Partikelgröße [Quelle: Stadt Zürich, Gesundheits- und Umweltschutzdepartement (UGZ)].

Aus den oben genannten Gründen ist es deshalb von besonderem Interesse, die Emission von Ruß zu reduzieren bzw. ganz zu vermeiden. Als sinnvollste Maßnahme erscheint hierbei, die Bildung von Ruß schon während seiner Entstehung zu unterbinden. Dies erfordert jedoch ein detailliertes Verständnis aller an der Verbrennung beteiligten physikalischen und chemischen Prozesse. Diese Vorgänge, bei denen aus gasförmigen Rußvorläuferspezies feste Rußpartikel gebildet werden, sind oft sehr komplex, so dass detaillierte Untersuchungen, die zu einem besseren Verständnis der beteiligten Prozesse beitragen, zunächst an einem vereinfachten Modellsystem durchgeführt werden müssen. Laminare Diffusionsflammen stellen ein solches Modellsystem dar.

An die Messtechniken, die zur Untersuchung der Rußbildung eingesetzt werden, müssen dabei besondere Anforderungen gestellt werden, da die Dynamik der Bildung und des

Wachstums von Ruß auf sehr kleinen Zeitskalen (s. Abbildung 3) und mit hohen örtlichen Gradienten erfolgen kann. Deshalb sollten die Messtechniken in der Lage sein, auch die kleinstmöglichen Zeit- und Ortsskalen noch mit ausreichender Genauigkeit aufzulösen. Des Weiteren sollte bei der Auswahl geeigneter Messtechniken auf ein berührungsloses Messprinzip zurückgegriffen werden, um nicht durch den Messvorgang die Rußbildung zu beeinflussen. Diese Anforderungen werden von optischen Messtechniken sehr gut erfüllt. Deshalb wird im Rahmen dieser Arbeit eine optische, berührungslose Messtechnik verwendet, die Rußpartikel über einen einige Nanosekunden andauernden Laserpuls weit über die Temperatur der umgebenden Gasphase aufheizt und die damit verbundene erhöhte thermische Strahlung, die sogenannte Laser – Induzierte Inkandeszenz (LII), simultan für zwei unterschiedliche Wellenlängen mit hoher zeitlicher und örtlicher Auflösung detektiert.

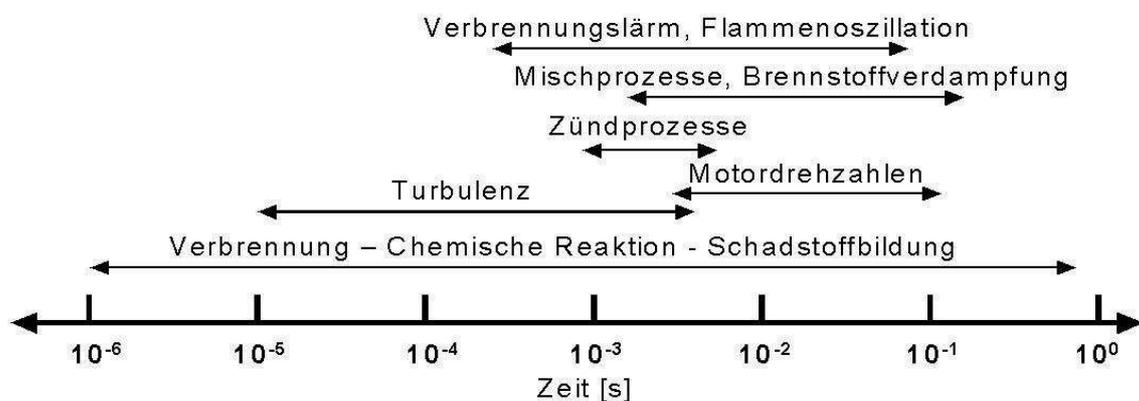


Abbildung 3: Zeitskalen chemischer und physikalischer Prozesse in technischen Verbrennungssystemen. Die Rußbildung kann dem Bereich der Schadstoffbildung zugeordnet werden [CRC09].

Im Hinblick auf die Simulation von Rußbildung in einer Flamme sollte die Forderung erfüllt sein, dass das verwendete Rußbildungsmodell für eine Vielzahl unterschiedlicher Randbedingungen angewendet werden kann. Detaillierte chemische Modelle auf der Basis von komplexen Reaktionsmechanismen erfüllen diese Anforderung besser als empirische und semi – empirische Modelle, die meist nur für einen spezifischen Anwendungsfall validiert sind. Detaillierte chemische Modelle erfordern jedoch einen hohen Rechenaufwand, der bedingt, vereinfachende Annahmen zu treffen, die zu einer Reduzierung der Anzahl der zu lösenden Gleichungen führen. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Klasse von Reduktionsstrategien verwendet, die unter dem Namen „Flamelet Modell“ [Pet84] bekannt ist.

In technisch relevanten Verbrennungssystemen wird die Verbrennung meist instationär geführt und ist zusätzlich von turbulenter Strömung und turbulenten Transportprozessen

überlagert. Aufgrund der Komplexität dieser Phänomene ist es sinnvoll, dass ausgehend von einfachen Modellsystemen (z. B. laminare Diffusionsflammen) die Randbedingungen so verändert werden, dass der Einfluss einzelner Phänomene auf die Flammen- und Rußpartikeleigenschaften untersucht werden kann. Oszillierende Flammen bieten die Möglichkeit, die Auswirkungen instationärer Strömungsfelder auf Flammen- und Rußpartikeleigenschaften zu untersuchen. Durch eine periodische Pulsation des Brennstoffstromes werden diese Flammen zur Oszillation angeregt. Der Vorteil liegt dabei in der guten Reproduzierbarkeit der Instationarität.

In der vorliegenden Arbeit sollen deshalb sowohl stationäre als auch oszillierende Diffusionsflammen hinsichtlich der Rußbildung untersucht werden. Rußpartikeleigenschaften sollen dabei zunächst in stationären Flammen experimentell bestimmt werden. Hieraus soll eine Datenbasis generiert werden, die zur Validierung simulierter Flammen verwendet werden kann. Im Hinblick auf die oszillierenden Flammen soll der zeitliche Verlauf der Bildung und Oxidation von Ruß durch phasenaufgelöste Messungen nachvollzogen werden können. Der Unterschied zur Rußbildung in stationären Strömungsfeldern ist zu diskutieren. Auf der Basis eines für den stationären Strömungszustand validierten Ansatzes der Simulation von Rußbildung, ist die Simulation von rußender Verbrennung in oszillierenden Flammen durchzuführen.

Kapitel 2

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Simulation von rußender Verbrennung

In den folgenden Abschnitten werden die theoretischen Hintergründe der Simulation von rußender Verbrennung kurz dargestellt. Dabei wird zunächst auf die Modellvorstellung der Rußbildung als Gas – zu – Partikel Prozess näher eingegangen. Im Anschluss wird die Modellierung der Verbrennung erläutert. Abschließend wird die Vorgehensweise der Simulation von rußender Verbrennung in laminaren Diffusionsflammen beschrieben.

2.1.1 Modellierung der Rußbildung

In Abbildung 4 ist das Modell der Rußbildung schematisch dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass der eigentlichen Partikelbildung immer Reaktionsprozesse der Gasphase vorgeschaltet sind. Die reaktive Umsetzung der einzelnen Spezies wird dabei über einen detaillierten Reaktionsmechanismus formuliert (538 Elementarreaktionen zwischen 101 chemischen Spezies [App99]). Die Geschwindigkeitsgesetze dieser Elementarreaktionen werden formalkinetisch, wie am Beispiel der Elementarreaktion $A + B \rightarrow C + D$ gezeigt werden soll, wie folgt beschrieben:

$$\bar{r} = k(T)[A]^a[B]^b, \quad (1)$$

wobei $k(T)$ der temperaturabhängige Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion ist und die Koeffizienten a bzw. b als Reaktionsordnung in Bezug auf A bzw. B bezeichnet werden. In der erweiterten Form des Arrhenius Ansatzes gilt für $k(T)$:

$$k(T) = GT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (2)$$

Der Reaktionsmechanismus beinhaltet dabei auch die Reaktionen, welche die Bildung der ersten aromatischen Kohlenwasserstoffe, dem Benzol, beschreiben. Die Bildung des Benzols ist in der Literatur weit diskutiert. Miller und Melius [Mil92] schlagen die Reaktion $C_3H_3 + C_3H_3 \rightleftharpoons c - C_6H_6$ als einer der wichtigsten Reaktionswege zum Benzol vor. Wang und Frenklach [Wan97] zeigen, dass auch die Addition von Acetylen an C_4 – Spezies von Bedeutung ist.

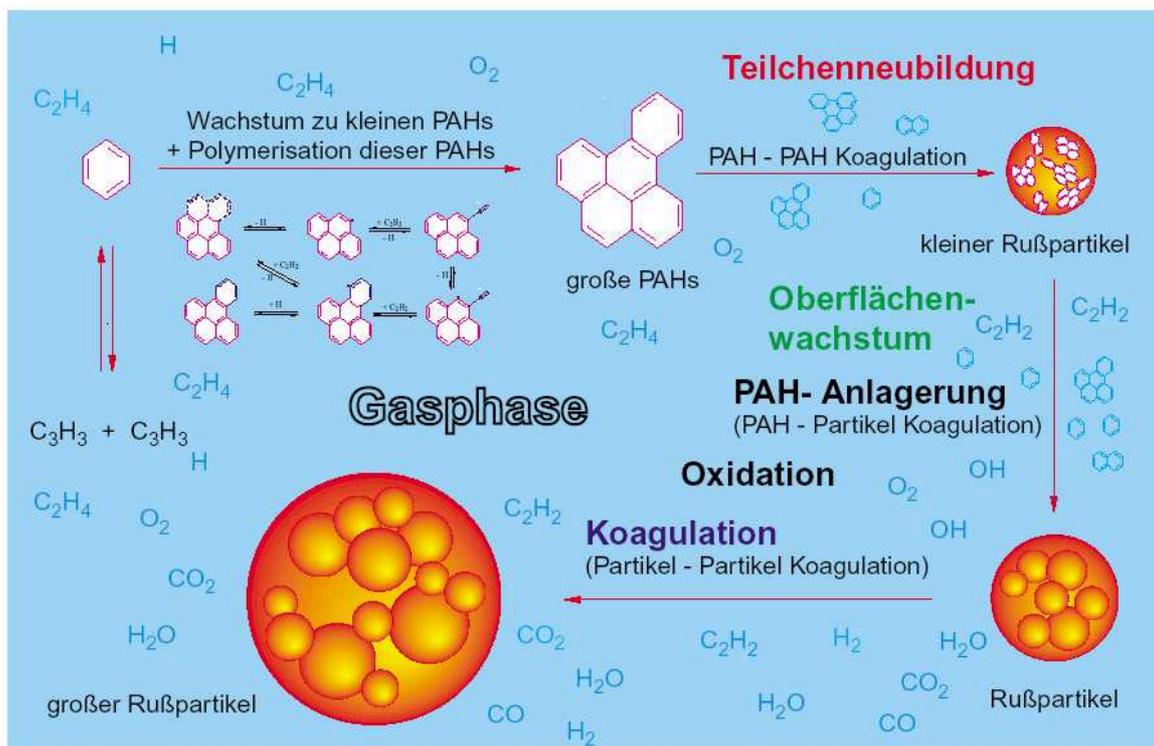


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Modells der Rußbildung, das auf einem detaillierten chemischen Mechanismus basiert. Da die Gasphasenreaktionen für jeden Teilschritt von Bedeutung sind, sind sie in der Abbildung durch eine blaue Unterlegung gekennzeichnet. Der Polymerisationsschritt, der Benzol – als erste aromatische Struktur – in große PAHs überführt, ist in Abbildung 5 nochmals in größerem Maßstab wiedergegeben [Sun00].

Das Wachstum vom Benzol bis zu kleinen (maximal sechsringigen) PAHs wird durch einen von Frenklach und Warnatz vorgeschlagenen Mechanismus beschrieben [Fre87]. Das weitere Wachstum der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH) wird, wie in Abbildung 5 dargestellt, durch eine Abfolge von Wasserstoffabstraktions- und

Kohlenstoffadditionsreaktionen modelliert. Dieses Wachstum beruht dabei auf einem immer wiederkehrenden Zyklus, der zur Anlagerung zweier aromatischer Ringe (gestrichelt gezeichnete Ringe in Abbildung 5) an ein bereits existierendes PAH führt. Dieser Wachstumszyklus lässt sich als schnelle Polymerisation auffassen, bei der sich die reaktiven Spezies in einem quasi – stationären Zustand befinden. Mittels dieser Voraussetzung können die Konzentrationen der einzelnen PAHs durch ein System algebraischer Gleichungen berechnet werden.

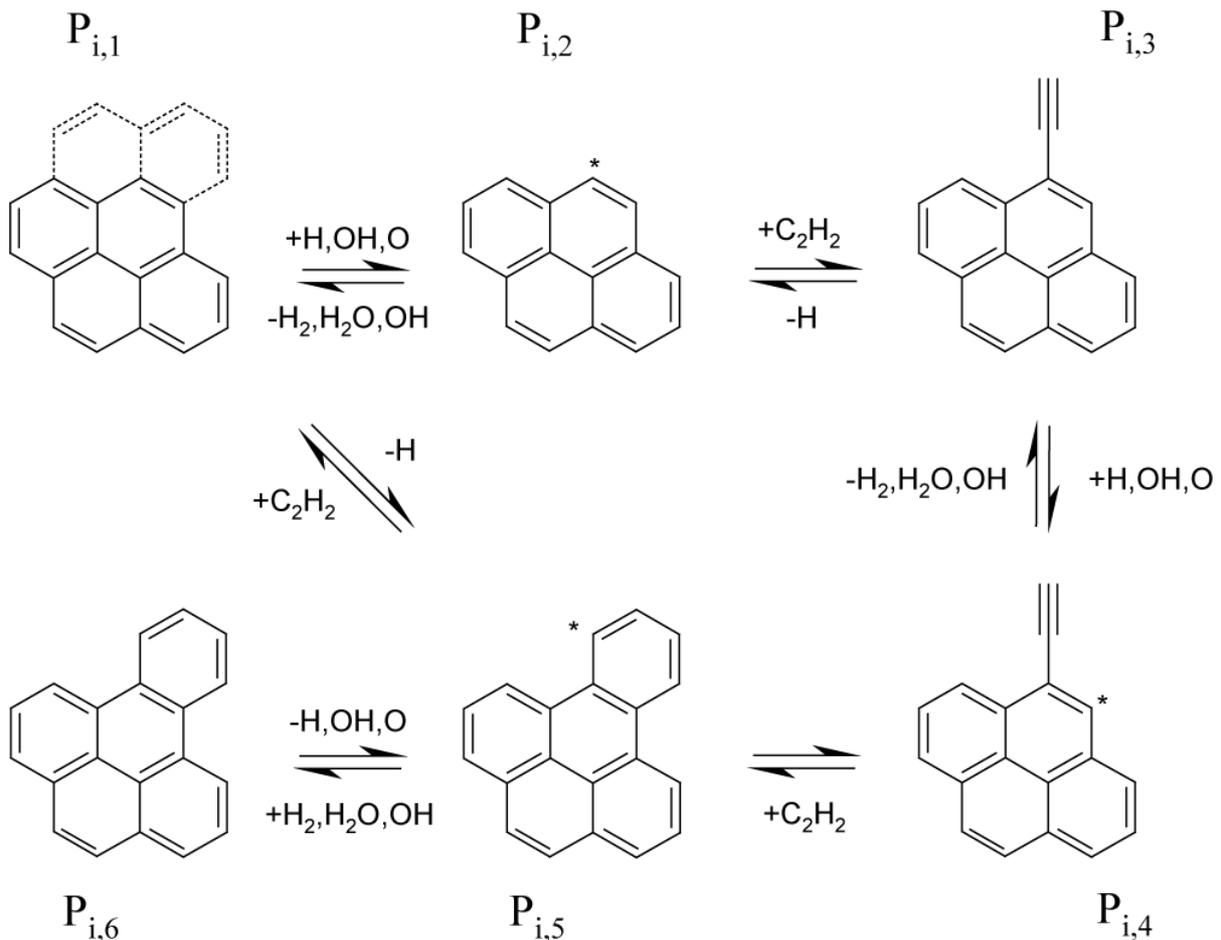


Abbildung 5: Wachstum von PAHs durch eine immer wiederkehrende Abfolge von Wasserstoffabstraktions- und Kohlenstoffadditionsreaktionen [Fre85].

Die eigentlichen Prozesse, die aus den gewachsenen PAHs nun zur Rußpartikelbildung und deren Wachstum führen, sind wiederum in Abbildung 4 dargestellt. Die innerhalb des in Abbildung 5 beschriebenen Wachstumszyklus gebildeten PAH – Moleküle koagulieren zunächst untereinander. Unter Koagulation versteht man dabei die Bildung eines Teilchens aus zwei Einzelteilchen, wobei die Masse des gebildeten Teilchens der Summe der zusammengestoßenen Massen entspricht. Dadurch entstehen aus zwei planaren PAHs die

ersten dreidimensionalen Strukturen (s. kleiner Rußpartikel in Abbildung 4). Dieser Prozess wird als Teilchenneubildung bezeichnet. Im weiteren Verlauf der Rußbildung lagern sich PAHs auch an der Oberfläche bereits bestehender Rußpartikel an. Parallel dazu können auch einzelne Rußteilchen miteinander koagulieren. All diese Vorgänge beruhen auf der gleichen Dynamik und können mathematisch durch die Smoluchowskischen Koagulationsgleichungen [Smo17] beschrieben werden. Neben den Koagulationsprozessen führen auch heterogene Gas – Partikel Reaktionen an der Rußpartikeloberfläche zum Wachstum oder zum Ausbrand der Teilchen. Diese Reaktionen sind auch dafür verantwortlich, dass die bei der Koagulation entstandenen Lücken zwischen zwei Rußteilchen sich durch heterogene Anlagerung von Ethen und Aromaten füllen und weitgehend sphärische Teilchen gebildet werden [Fre90, Boc94]. In einer späten Phase der Rußbildung bilden sich meist locker strukturierte Aggregate, die 100 – 1000 Primärteilchen enthalten. Der Vorgang der Aggregation wird dabei schon seit längerem diskutiert [Pur93, Köy93, Köy94, Köy94.2, Sam87, Mea88, Cai95, Zha88]. Für Aerosole deren Partikeldynamik nicht durch Oberflächenreaktionen stark beeinflusst ist, konnten schon Modelle entwickelt werden, welche die Aggregation parallel zur Koagulation von sphärischen Teilchen berücksichtigen [Koc90, Xio93, Mit99]. Im Rahmen dieser Arbeit wird Aggregation nicht bei der Simulationen von Rußbildung berücksichtigt.

2.1.2 Formulierung des Rußbildungsmodells mit der Momentenmethode

Die Entstehung von Ruß bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen kann, wie im vorherigen Kapitel 2.1.1 gezeigt, als Polymerisationsprozess verstanden werden, bei dem durch Anlagerung von Kohlenstoff an der PAH – Oberfläche immer wieder die gleiche Reaktionsabfolge abläuft. Die Größe eines so aus der Gasphase gebildeten Rußteilchens korreliert daher mit der Anzahl an monomeren Einheiten (C_2 – Gruppe). Die Dynamik der Anzahldichten N_i der Partikel, die aus i monomeren Einheiten bestehen, lässt sich im physikalisch eindimensionalen Raum für den laminaren, stationären Strömungszustand durch die folgenden Bilanzgleichungen beschreiben [Mau94, Mau95]:

$$\rho u \frac{\partial(N_i / \rho)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_i \frac{\partial(N_i / \rho)}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(0,55 \nu \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} N_i \right) + S(N_i), \quad i = 1, \dots, \infty. \quad (3)$$

Der Term auf der linken Seite von Gleichung (3) beschreibt den konvektiven Transport. Der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung (3) beschreibt die Partikeldiffusion. Der

Diffusionskoeffizient D_i variiert mit der reziproken Projektionsfläche eines Teilchens und ist damit proportional zu d^{-2} , wobei d der Partikeldurchmesser ist. Die Größe eines Partikels ist gegeben durch $V_i = i \cdot V_1$, wobei V_1 das Volumen der monomeren Einheit darstellt. Demnach kann der Diffusionskoeffizient D_i wie folgt formuliert werden:

$$D_i = i^{-\frac{2}{3}} D_1, \quad i = 1, \dots, \infty. \quad (4)$$

Aus Gleichung (4) ergibt sich, dass mit zunehmender Größe der Partikel der Diffusionskoeffizient immer geringer wird und somit die Partikeldiffusion gegenüber dem konvektiven Transport immer mehr an Bedeutung verliert.

Der zweite Term auf der rechten Seite von Gleichung (3) beschreibt die Thermophorese. Bei der Thermophorese werden die Teilchen aufgrund eines Temperaturgradienten in die kälteren Zonen der Flamme transportiert. Die treibende Kraft für diese Teilchenbewegung ist auf die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Gasteilchen bei unterschiedlichen Temperaturen zurückzuführen. Demnach ist die Thermophorese nur im Bereich hoher Temperaturgradienten von Bedeutung. Der letzte Term auf der rechten Seite von Gleichung (3) fasst die physikalischen und chemischen Quellterme zusammen.

Zur vollständigen Beschreibung der Dynamik einer Partikelgrößenverteilung, muss Gleichung (3) für eine unendliche Anzahl an Größenklassen i gelöst werden, was auch bei geeigneter Diskretisierung der Größenklassen mit heutigen Rechnersystemen kaum zu bewerkstelligen ist. Deshalb werden statt der Größenverteilung selbst deren statistische Momente M_r^{RuB} berechnet. Das r -te Moment einer Größenverteilung ist wie folgt definiert:

$$M_r^{\text{RuB}} = \sum_{i=1}^{\infty} i^r \cdot N_i, \quad r = 0, \dots, \infty. \quad (5)$$

Dabei haben die Momente M_0 und M_1 eine anschauliche Bedeutung:

Nulltes Moment

$$M_0^{\text{RuB}} = \sum_{i=1}^{\infty} N_i = N_T = \text{Anzahldichte}$$

Erstes Moment

$$M_1^{\text{RuB}} = \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot N_i = \frac{(N_1 m_1 + N_2 m_2 + \dots)}{m_1} \sim f_v = \text{RuBvolumenbruch.}$$

Mit Gleichung (5) lassen sich in Verbindung mit Gleichung (3) die Bilanzgleichungen der Momente $M_r^{Ru\beta}$ herleiten:

$$\rho u \frac{\partial (M_r^{Ru\beta} / \rho)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_1 \frac{\partial (M_{(r-2/3)}^{Ru\beta} / \rho)}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(0,55 \nu \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} M_r^{Ru\beta} \right) + S(M_r^{Ru\beta}). \quad (6)$$

Für die Quellterme $S(M_r^{Ru\beta})$ in (6) gilt:

$$S(M_r^{Ru\beta}) = S_r^{PB} + S_r^{PAH} + S_r^{KOAG} + S_r^{OW} + S_r^{OX}. \quad (7)$$

Hierbei stehen die Indizes PB für Partikelbildung, PAH für das Wachstum von Partikeln aufgrund von PAH – Anlagerung, KOAG für Partikelkoagulation, OW für Oberflächenwachstum und OX für die Oxidation. Auf die einzelnen Quellterme wird im Folgenden näher eingegangen.

Partikelbildung, Partikelkoagulation und PAH – Anlagerung

Die Prozesse der Partikelbildung, Partikelkoagulation sowie PAH – Anlagerung beruhen auf der gleichen Dynamik und können mathematisch durch die Smoluchowskischen Koagulationsgleichungen [Smo17] beschrieben werden. Es gilt:

$$S^{ST} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-j} \beta_{j,i-j} N_j^{*1} N_{i-j}^{*2} - \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{i,j} N_i^{*1} N_j^{*2}. \quad (8)$$

ST = Partikelbildung: *1 = PAH *2 = PAH

ST = Partikelkoagulation: *1 = Partikel *2 = Partikel

ST = PAH – Anlagerung *1 = PAH *2 = Partikel

Hierbei stellen $N_{i(j)}^{*1}$ bzw. $N_{i(j)}^{*2}$ die Anzahldichte eines PAHs oder eines Rußpartikels der Größenklasse i bzw. j und $\beta_{i,j}$ einen größenabhängigen Stoßfaktor dar. In Gleichung (8) beschreibt der linke Term die Teilchenbildung, der rechte Term hingegen den Verbrauch der Teilchen. Für den Fall der freien Brownschen Molekularbewegung kann $\beta_{i,j}$ folgendermaßen formuliert werden:

$$\beta_{i,j} = 2,2 \cdot \left(\frac{3m_1}{4\pi\rho_{Ru\beta}} \right)^{1/6} \left(\frac{6k_B T}{\rho_{Ru\beta}} \right)^{1/2} \sqrt{\frac{1}{i} + \frac{1}{j}} (i^{1/3} + j^{1/3})^2. \quad (9)$$

Die Umrechnung der einzelnen Quellterme S^{ST} in die Momentenformulierung erfolgt über Multiplikation von Gleichung (8) mit i^r und anschließender Summation über alle i . Für das Beispiel der Partikelkoagulation können die Quellterme $S_{KOAG}(M_r^{Ru\beta})$ wie folgt angegeben werden:

$$S_{KOAG}(M_0^{Ru\beta}) = -\frac{1}{2}\beta(M_0^{Ru\beta})^2 \quad (10)$$

$$S_{KOAG}(M_1^{Ru\beta}) = 0. \quad (11)$$

Aus Gleichung (10) wird ersichtlich, dass die Geschwindigkeit der Abnahme der Anzahldichte durch Koagulation proportional zum Quadrat der Anzahldichte ist, was bedeutet, dass hohe Anzahldichten zu schnellen Koagulationsgeschwindigkeiten führen. Zur Änderung des Rußvolumenbruchs trägt die Koagulation hingegen nichts bei (s. Gleichung (11)). Demnach bleibt die gesamte Rußmasse in einem rein durch Koagulation dominierten System konstant.

Oberflächenwachstum und Oxidation

Die heterogenen Oberflächenreaktionen des Partikelwachstums und der Partikeloxidation können durch folgenden Mechanismus beschrieben werden.

Tabelle 1: Mechanismus des heterogenen Oberflächenwachstums bzw. der Oxidation von Ruß [Mau 94].





Dieser Mechanismus beschreibt das Oberflächenwachstum bzw. die Oxidation an der Partikeloberfläche ganz analog zum planaren Wachstum der PAHs (s. Abbildung 5) durch eine Abfolge von Wasserstoffabstraktions- bzw. Kohlenstoffadditionsreaktionen. $C_i^{Ru\beta}H$ stellt hierbei eine reaktive Stelle an der Oberfläche der Rußpartikel dar; $C_i^{Ru\beta} \bullet$ ist das entsprechende Radikal. Dieses Radikal wird nach Tabelle 1 in den Reaktionen (R1) und (R2) gebildet. Die entsprechenden Rückreaktionen sowie die Reaktion (R3) bedeuten eine Desaktivierung. In Reaktion (R4) wird schließlich der Kohlenstoff addiert. Die Reaktionen (R5) und (R6) stellen Oxidationsreaktionen dar. Mit Hilfe von Quasi – Stationaritätsannahmen für die radikalische Oberflächenspezies, erhält man folgenden Ausdruck für die Geschwindigkeit des Oberflächenwachstums W_{OW} pro reaktiver Stelle an der Oberfläche:

$$W_{OW} = \alpha \frac{k_1[H] + (k_2 + k_6)[OH]}{k_{-1}[H_2] + k_{-2}[H_2O] + k_3[H] + k_4[C_2H_2]} k_4[C_2H_2]. \quad (12)$$

Hierbei ist α der Anteil der Partikeloberfläche, der für chemische Reaktion zugänglich ist. Die Oxidationsgeschwindigkeiten werden analog bestimmt. Daraus ergeben sich folgende Quellterme für die Momentenbilanz:

$$S_r^{OW} = c \cdot W_{OW} \sum_{l=0}^{r-1} \binom{r}{l} M_{l+2/3}^{Ru\beta} \cdot 1^{r-l} \quad (13)$$

$$S_r^{OX} = c \cdot W_{OX} \sum_{l=0}^{r-1} \binom{r}{l} M_{l+2/3}^{Ru\beta} \cdot -1^{r-l} \quad (14)$$

mit

$$c = 4\pi \left(\frac{3m_1}{4\pi\rho_{Ru\beta}} \right)^{\frac{2}{3}}.$$

Bei der numerischen Integration des Gleichungssystems (6) tritt nun die Schwierigkeit auf, dass zur vollständigen Bestimmung der Größenverteilung prinzipiell unendlich viele Momente zu bestimmen sind. Somit ist das Gleichungssystem (6) zunächst unendlich dimensional. Es kann jedoch gezeigt werden, dass bei Berücksichtigung nur der ersten beiden Momente, M_0 und M_1 , Ergebnisse berechnet werden, die mit einem Fehler von maximal 20 % im Vergleich zur Berücksichtigung aller oder zumindest einer Vielzahl von Momenten behaftet sind. Aus diesem Grund beschränkt man sich bei der Modellierung der Rußbildung i. Allg. auf die Berechnung der ersten beiden Momente. Die bei der numerischen Integration des Gleichungssystems (6) erforderliche Berechnung gebrochenrationaler Momente erfolgt über Inter- bzw. Extrapolationsverfahren. Da die ersten beiden Momente große Unterschiede in der Größe sowie im Gradienten aufweisen, hängt das numerische Ergebnis von (6) signifikant von der Wahl des Inter- bzw. Extrapolationsverfahrens ab [App95, App99].

2.1.3 Modellierung der Verbrennung

Die Verbrennung als chemische Reaktion in einem strömenden Medium resultiert aus einer Vielfalt verschiedener physikalischer und chemischer Prozesse [War93]. Der Verbrennung sind dabei immer konvektive und diffusive Transportprozesse der Strömung überlagert. Deshalb müssen bei der Modellierung von reaktiven Strömungen alle Interaktionen zwischen Strömung und chemischer Reaktion berücksichtigt werden. Für die Masse, Energie und Speziesmassenbrüche lauten im physikalisch eindimensionalen Raum die laminaren, stationären Bilanzgleichungen wie folgt:

Masse

$$\rho u = (\rho u)_{unverbrannt} = konst. \quad (15)$$

Energie

$$\rho u c_p \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \frac{\partial T}{\partial x} \sum_{i=1}^{n_s} c_{p,i} \rho Y_i V_i - \sum_{i=1}^{n_s} h_i w_i - q_r \quad (16)$$

Speziesmassenbrüche

$$\rho u \frac{\partial Y_i}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} (\rho Y_i V_i) + w_i M_i, \quad i = 1, \dots, n_s, \quad (17)$$

wobei q_r den Energieverlust aufgrund von Wärmestrahlung beschreibt.

Zur numerischen Berechnung der Bilanzgleichungen wird die kontinuierliche Lösungsfunktion durch diskrete Werte an einer Zahl von Punkten (Stützstellen) angenähert. Demnach ist der Rechenaufwand an die Zahl der Stützstellen gekoppelt. Des Weiteren ist zu beachten, dass bei detaillierten Reaktionsmechanismen die Dimension des Systems der gekoppelten Bilanzgleichungen vorwiegend durch die Anzahl der Spezies n_s bestimmt wird. Damit ergibt sich ein Rechenaufwand, der auch mit heutigen Rechnersystemen erhebliche Zeit in Anspruch nimmt. Es müssen deshalb Ansätze entwickelt werden, die zu einer Reduzierung der Rechenzeit führen. Das sogenannte Flamelet Modell [Pet84] stellt einen solchen Ansatz dar.

Das Flamelet Modell basiert auf der Annahme, dass i. Allg. die Zeitskalen für Konvektion und Diffusion von derselben Größenordnung sind, wohingegen die Zeitskalen chemischer Reaktion viel kleiner sind. Dadurch kann die chemische Kinetik entkoppelt vom Strömungsfeld betrachtet werden. Unter diesen Voraussetzungen lassen sich alle veränderlichen skalaren Größen mit einem passiven Skalar, dem sogenannten Mischungsbruch Z , korrelieren. Dieser Mischungsbruch beschreibt dabei den Grad der Vermischung von Brennstoff und Oxidator und kann nach Masri et al. [Mas96] in einem System aus den Elementen C, H und O wie folgt dargestellt werden:

$$Z = \frac{\frac{2(Z_C - Z_{C,Ox})}{M_C} + \frac{(Z_H - Z_{H,Ox})}{2M_H} - \frac{(Z_O - Z_{O,Ox})}{M_O}}{\frac{2(Z_{C,B} - Z_{C,Ox})}{M_C} + \frac{(Z_{H,B} - Z_{H,Ox})}{2M_H} - \frac{(Z_{O,B} - Z_{O,Ox})}{M_O}}. \quad (18)$$

In Gleichung (18) sind mit Z_j die Elementmassenbrüche eines Gemisches aus Kohlenstoffatomen C, Wasserstoffatomen H und Sauerstoffatomen O benannt. Die Indizes B bzw. Ox beziehen sich auf die Ausgangsmischungen von Brennstoff bzw. Oxidator. Im Allgemeinen wird der Mischungsbruch von 0 bis 1 skaliert ($Z = 0$ entspricht reinem Oxidator, $Z = 1$ entspricht reinem Brennstoff).

Die Elementmassenbrüche Z_j in einem Gemisch aus n_s chemischen Spezies definieren sich wie folgt:

$$Z_j = \sum_i^{n_s} \frac{a_{ij} M_j}{M_i} Y_i, \quad j = H, O, C, N, \dots \quad (19)$$

In Gleichung (19) ist die Zahl der Atome des Elementes j in der chemischen Spezies i mit a_{ij} benannt. Den Elementmassenbrüchen kommt dabei eine besondere Bedeutung zu, da sie sich bei einer reaktiven Strömung nicht durch chemische Prozesse ändern. Hieraus folgt unmittelbar, dass der Mischungsbruch Z im Strömungsfeld nur durch Diffusion und Konvektion transportiert wird. Chemische Reaktionen stellen keine Quellen bzw. Senken des Mischungsbruchs dar. Demnach ergibt sich für Z im laminaren Strömungsfeld folgende Bilanzgleichung im physikalisch räumlichen Raum:

$$\rho \frac{\partial Z}{\partial t} + \rho v \nabla Z - \nabla(\rho D \nabla Z) = 0. \quad (20)$$

In Gleichung (20) entspricht ∇ dem Nablaoperator, welcher die Ableitungen im physikalisch räumlichen Raum in alle drei Raumrichtungen beschreibt. Aufgrund der Definition von Z sind dessen diffusive Transporteigenschaften nicht bekannt. Deshalb wird in den meisten Anwendungen der Diffusionskoeffizient für Z der Temperaturleitfähigkeit gleichgesetzt [Beh87, Hey97, Hey98, Hey99]. Diese Annahme entspricht einer Lewiszahl

$$Le = \frac{\lambda}{(\rho c_p D)} = 1. \quad (21)$$

Die Korrelation von Mischungsbruch und den veränderlichen skalaren Größen ist über die sogenannten Flameletgleichungen gegeben. Ausgangspunkt zur Herleitung der Flameletgleichungen ist die Idee, die mehrdimensionalen Bilanzgleichungen für Masse, chemische Spezies und Enthalpie auf die Fläche stöchiometrischer Mischung zu projizieren. Zur Projektion der Bilanzgleichungen auf die Fläche stöchiometrischer Mischung, wird eine Koordinatentransformation vom physikalisch räumlichen Raum in einen Raum, in welchem der Mischungsbruch die neue unabhängige Variable ist, durchgeführt. Dabei liegt eine Achse des Koordinatensystems senkrecht zur Fläche stöchiometrischer Mischung, während die beiden anderen Koordinatenachsen in der Fläche selbst liegen. Da die Änderungen in der Fläche stöchiometrischer Mischung vernachlässigbar sind und deshalb nur Änderungen entlang der senkrechten Koordinate betrachtet werden, können die mehrdimensionalen Bilanzgleichungen auf eindimensionale Bilanzgleichungen reduziert werden. In Abbildung 6

ist diese Koordinatentransformation für eine beliebige Erhaltungsgröße F schematisch dargestellt.

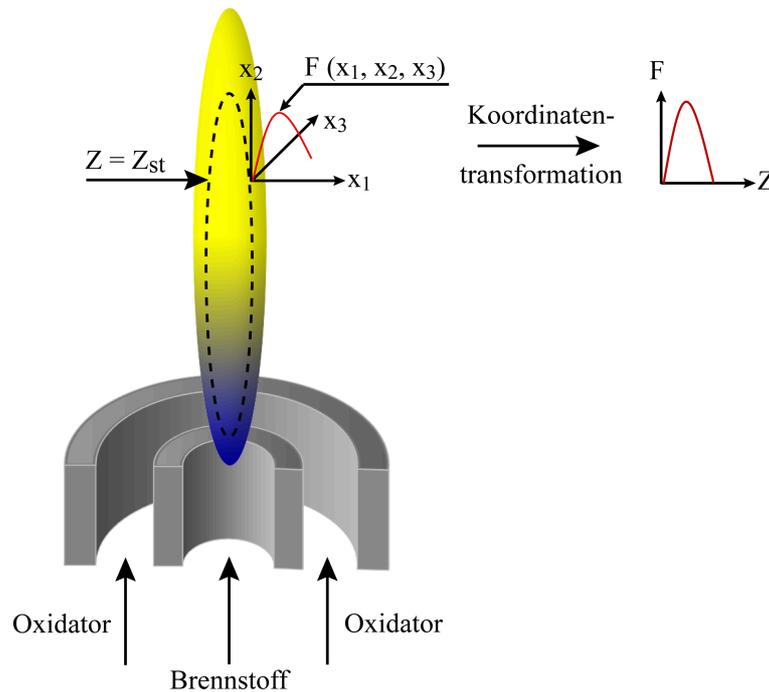


Abbildung 6: Durch eine Koordinatentransformation wird die Erhaltungsgröße F vom physikalisch räumlichen Raum in den eindimensionalen Raum des Mischungsbruchs überführt.

Die mathematische Durchführung der Koordinatentransformation soll am Beispiel der Energiebilanzgleichung gezeigt werden [App99]. Im physikalisch räumlichen Raum gilt:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p v \nabla T = \nabla(\rho c_p a \nabla T) - \sum_{i=1}^{n_s} h_i w_i - q_r. \quad (22)$$

Die Fläche stöchiometrischer Mischung ergibt sich aus:

$$Z_{St} = \left(1 + \frac{v Y_B}{Y_{O_2}} \right)^{-1}. \quad (23)$$

In Gleichung (23) ist $v = v_{O_2} M_{O_2} / v_B M_B$ das Massenverhältnis von Oxidator O_2 zu Brennstoff B , wobei v_i die stöchiometrischen Koeffizienten der Globalreaktion des Brennstoffes mit Sauerstoff sind.

Die Transformationsregeln zur Ableitung der Flameletkoordinate sind:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial Z}{\partial t} \frac{\partial}{\partial Z} \\
\frac{\partial}{\partial x_k} &= \frac{\partial}{\partial Z_k} + \frac{\partial Z}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial Z} \quad k = 2, 3. \\
\frac{\partial}{\partial x_1} &= \frac{\partial Z}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial Z}
\end{aligned} \tag{24}$$

Nach Umstellung der transformierten Bilanzgleichung für die Energie ergibt sich:

$$\begin{aligned}
&\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_2 \frac{\partial T}{\partial Z_2} + v_3 \frac{\partial T}{\partial Z_3} \right) - \sum_{k=2}^3 \frac{\partial(\rho c_p D_T)}{\partial x_k} \frac{\partial T}{\partial Z_k} \\
&\rho c_p D_T \left((\nabla Z)^2 \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} + 2 \sum_{k=2}^3 \frac{\partial Z}{\partial x_k} \frac{\partial^2 T}{\partial Z \partial Z_k} + \sum_{k=2}^3 \frac{\partial^2 T}{\partial Z_k^2} \right) + \\
&\left\{ \rho \frac{\partial Z}{\partial t} + \rho v \nabla Z - \nabla(\rho D_T \nabla Z) \right\} c_p \frac{\partial T}{\partial Z} = - \sum_{i=1}^{n_s} h_i w_i - q_r.
\end{aligned} \tag{25}$$

In Gleichung (25) entspricht der Term in geschweiften Klammern der Bilanzgleichung des Mischungsbruchs und ist somit null. Ein Vergleich der Größenordnung der Terme in Gleichung (25) zeigt, dass die zweiten Ableitungen nach Z die dominierenden sind (s. [Pet84]). Werden ebenfalls, wie bereits weiter oben in diesem Kapitel 2.1.3 erwähnt, auch die Terme, die Gradienten nach Z_2 und Z_3 enthalten, vernachlässigt, erhält man:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \rho c_p \frac{\chi_{St}}{2} \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} = - \sum_{i=1}^{n_s} h_i w_i - q_r. \tag{26}$$

Die in Gleichung (26) eingeführte Größe χ_{St} wird als skalare Dissipationsrate bezeichnet.

$$\chi_{St} = 2a \left(\left(\frac{\partial Z}{\partial x_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial Z}{\partial x_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial Z}{\partial x_3} \right)^2 \right) \tag{27}$$

Die transformierten Bilanzgleichungen der Speziesmassenbrüche lauten in allgemeiner Form wie folgt:

$$\rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} - \rho \frac{\chi_{St}}{2} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial Z^2} = w_i M_i. \quad (28)$$

Somit ergeben sich für die entsprechenden Randbedingungen aus den integrierten Flameletgleichungen eindeutige Beziehungen zu den Speziesmassenbrüchen Y_i bzw. der Temperatur T :

$$\begin{aligned} Y_i &= Y_i(Z, \chi_{St}) \\ T &= T(Z, \chi_{St}). \end{aligned} \quad (29)$$

Die Flameletgleichungen werden für mehrere diskrete χ_{St} in einem der Strömungssimulation (CFD – Simulation) vorgeschalteten Rechenschritt bestimmt, so dass die Speziesmassenbrüche und die Temperatur in Abhängigkeit von Z und χ_{St} in einer Matrix abgespeichert werden können. Diese Matrizen bezeichnet man als die sogenannten Flamelettabellen.

2.1.4 Simulation der Rußbildung in komplexen Strömungsgeometrien

Klassischer Flameletansatz

Wie bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben, wird im Rahmen dieser Arbeit die Rußbildung als Gas – zu – Partikel Prozess verstanden. Dies bedeutet, dass die Rußbildung an den Zustand lokaler Chemie, d. h. der lokalen Zusammensetzung der Gasphase, gekoppelt ist. Diese Kopplung erfordert es, dass die Rußbildung und die Flammenstruktur eigentlich simultan berechnet werden müssen. Dies ist jedoch mit einem großen Rechenaufwand verbunden und kann deshalb nicht in einem vertretbaren Zeitraum durchgeführt werden. Wie in Kapitel 2.1.3 diskutiert, kann dieser Rechenaufwand erheblich reduziert werden, wenn von einer gegenüber Konvektion und Diffusion schnellen Kinetik der Verbrennung ausgegangen wird. Ist diese Voraussetzung auch im Hinblick auf die Rußbildung erfüllt, kann letztgenannte simultan mit der Verbrennung über den Flameletansatz beschrieben werden. Hierfür müssen nicht nur die Bilanzgleichungen für Energie und Spezies unter Verwendung der in Kapitel 2.1.3 erläuterten Koordinatentransformation in den Raum des Mischungsbruchs projiziert werden, sondern auch die Momente der Rußpartikelgrößenverteilung. Die in den Mischungsbruchraum transformierten Gleichungen lassen sich in stationärer Form wie folgt schreiben:

Energie

$$-\rho c_p \frac{\chi_{St}}{2} \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} = -\sum_{i=1}^{n_s} h_i w_i - q_r \quad (30)$$

Speziesmassenbrüche

$$-\rho \frac{\chi_{St}}{2} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial Z^2} = w_i M_i \quad (31)$$

Momente der Rußpartikelgrößenverteilung

$$-\rho \frac{\chi_{St}}{2} \frac{\partial^2 M_r^{Ru\beta}}{\partial Z^2} = S(M_r^{Ru\beta}). \quad (32)$$

Die skalare Dissipationsrate χ_{St} wird nach Gleichung (27) berechnet. Die Quellterme der Momente $S(M_r^{Ru\beta})$ in Gleichung (32) sind ausführlich in Kapitel 2.1.2 beschrieben. Es soll an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass auch bei der Herleitung von Gleichung (32) eine Lewiszahl $Le = 1$ vorausgesetzt wird.

Die Koordinatentransformation der Gleichungen (30) – (32) wird im Rahmen dieser Arbeit mit dem FORTRAN Programmcode SOFOKLES [App99] durchgeführt und die Speziesmassenbrüche, die Temperatur und die Momente der Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von Z und χ_{St} in den Flamelettabellen abgespeichert. Bei der eigentlichen Strömungssimulation (CFD – Simulation) der rußenden Flamme wird neben dem Strömungsfeld auch die Bilanzgleichung für den mit der Strömung transportierten Mischungsbruch Z (s. Gleichung (20)) numerisch gelöst. Somit ist in Verbindung mit den Flamelettabellen der Zustand lokaler Chemie bzw. lokaler Rußpartikeleigenschaften über lokale Werte von Z und χ_{St} eindeutig gegeben. Diese Vorgehensweise der Simulation von Rußbildung in einer laminaren Diffusionsflamme wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als der klassische Flameletansatz (OFA) bezeichnet.

Erweiterter Flameletansatz

Ist die Bedingung einer gegenüber den konvektiven und diffusiven Transportprozessen schnellen Rußbildung nicht erfüllt, kann die Rußbildung nicht mehr entkoppelt vom

Strömungsfeld betrachtet werden. In diesem Fall sind die Momente der Partikelgrößenverteilung nicht mehr alleinig durch die Verteilung des Mischungsbruchs und der skalaren Dissipationsrate darstellbar. Deshalb muss zur Simulation der rußenden Flamme die Interaktion von Strömung und Rußbildung durch eine zusätzliche Bilanzgleichung ausgedrückt werden. Für den Rußmassenbruch $Y_{\text{Ruß}}$ lautet diese im physikalisch eindimensionalen Raum wie folgt:

$$\rho \frac{\partial(Y_{\text{Ruß}})}{\partial t} + \rho u \frac{\partial(Y_{\text{Ruß}})}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D \frac{\partial(Y_{\text{Ruß}})}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(0,55 \mu \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} Y_{\text{Ruß}} \right) + S(Y_{\text{Ruß}}). \quad (33)$$

Die Schwierigkeit bei der numerischen Lösung von Gleichung (33) besteht darin, dass die Quellterme $S(Y_{\text{Ruß}})$ über die Zusammensetzung der Gasphase bestimmt werden und die Rußbildung rückwirkend Einfluss auf die Speziesmassenbrüche hat. Damit ist zunächst eine Kopplung von Rußbildung und Flammenstruktur gegeben, die zu dem bereits erwähnten Problem eines zeitintensiven Rechenaufwands führt. Aus diesem Grund erfolgt im Rahmen dieser Arbeit die numerische Berechnung der Bilanzgleichung (33) als post – processing. Das bedeutet: Aufgrund der Proportionalität von Rußmassenbruch und Rußvolumenbruch bzw. von Rußvolumenbruch und dem ersten Moment der Partikelgrößenverteilung, können die Quellterme $S(Y_{\text{Ruß}})$ durch Z und χ_{St} Werte ausgedrückt und in die Flamelettabellen integriert werden. Zur numerischen Berechnung der Bilanzgleichung (33) werden dann entsprechend lokaler Z und χ_{St} Werte die lokalen Quellterme der Flamelettable extrahiert, allerdings wird nicht von einer Rückwirkung der durch die Bilanzgleichung beschriebenen Rußbildung auf den Zustand lokaler Chemie und damit auf das Strömungsfeld ausgegangen. Bei der Tabellierung der Quellterme tritt jedoch die Schwierigkeit auf, dass experimentell eine Proportionalität zwischen der Rußbildungsgeschwindigkeit und dem Rußvolumenbruch beobachtet wird [Hay82, Bau83, Boc84]. Die Quellterme für das Oberflächenwachstum und der Partikeloxidation müssen dadurch mit dem Rußvolumenbruch normiert werden [Bal96]. Dieser Ansatz der Simulation von Rußbildung in einer laminaren Diffusionsflamme wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als erweiterter Flameletansatz (MFA) bezeichnet.

Die nach dem erweiterten Flameletansatz durchgeführten Simulationen zeigen, dass in stationären Strömungsfeldern die Thermophorese nur einen geringen Einfluss auf den Verlauf des Rußvolumenbruchs hat und deshalb bei der numerischen Berechnung der Bilanzgleichung (33) vernachlässigt werden kann. In den von Appel [App99] durchgeführten Simulationen einer laminaren Acetylen/Luft Vormischflamme zeigt sich, dass die Partikeldiffusion auf den Verlauf des Rußvolumenbruchs ebenfalls nur einen geringen Einfluss hat. Auch für Gegenstromdiffusionsflammen konnte Appel zeigen, dass, in Flammenbereichen, die

überwiegend durch diffusiven Transport kontrolliert werden, die Diffusion der Rußpartikel auf die gesamte Rußmasse nur einen sehr geringen Einfluss hat. Auf der Basis dieser Ergebnisse wird im Rahmen dieser Arbeit davon ausgegangen, dass auch der diffusive Term in Bilanzgleichung (33) vernachlässigt werden kann.

Im Folgenden sind noch einmal die wichtigsten Merkmale der in diesem Kapitel beschriebenen Vorgehensweisen der Simulation von Rußbildung zusammengefasst.

*Klassischer
Flameletansatz:*

- Tabellierung (Flamelettable) der Speziesmassenbrüche, Temperatur und der ersten beiden Momente der Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von Z und χ_{St} durch die numerische Berechnung der stationären Flameletgleichungen.
- CFD – Berechnung des Strömungs- und Mischungsbruchfeldes.
- Der Zustand lokaler Chemie und die lokalen Rußpartikeleigenschaften können über die lokalen Werte von Z und χ_{St} aus der Flamelettable entnommen werden.

*Erweiterter
Flameletansatz:*

- Tabellierung (Flamelettable) der Speziesmassenbrüche, Temperatur, der ersten beiden Momente der Partikelgrößenverteilung und der Quellterme der Rußbildung in Abhängigkeit von Z und χ_{St} durch die numerische Berechnung der stationären Flameletgleichungen.
- CFD – Berechnung des Strömungs- und Mischungsbruchfeldes.
- Der Zustand lokaler Chemie und die lokalen Rußbildungsraten können über die lokalen Werte von Z und χ_{St} aus der Flamelettable entnommen werden.
- CFD – Berechnung der Bilanzgleichung für Ruß als post – processing.

Abschließend soll darauf hingewiesen werden, dass aufgrund der numerischen Berechnung der Bilanzgleichung (33) als post – processing, d. h. die Vernachlässigung der Rückwirkung der durch die Bilanzgleichung beschriebenen Rußbildung auf den Zustand lokaler Chemie,

das Mischungsbruchfeld des klassischen und des erweiterten Flameletansatzes identisch ist. Damit sind auch die Felder simulierter Speziesmassenbrüche und das Temperaturfeld beider Ansätze identisch.

2.2 Optische Teilcheneigenschaften

In den folgenden Abschnitten sind die physikalischen Hintergründe der optischen Eigenschaften von Körpern und insbesondere Nanoteilchen kurz dargestellt.

2.2.1 Thermische Strahlung

Bereits im Jahre 1900 konnte Planck [Pla01] zeigen, dass eine Beschreibung der spektralen Intensitätsverteilung elektromagnetischer Strahlung im Sinne der klassischen Physik nicht möglich ist. Vielmehr war es notwendig ein neues Postulat einzuführen, demzufolge elektromagnetische Oszillatoren nicht jeden beliebigen, kontinuierlichen Energiezustand, sondern nur diskrete, quantisierte Werte annehmen können. Basierend auf dieser Voraussetzung formulierte Planck ein Strahlungsgesetz, welches einem schwarzen Strahler mit einer Temperatur oberhalb des absoluten Nullpunkts, Strahlungsintensitäten I_s in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ und der Temperatur T zuordnet. Es gilt:

$$I_s(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc / \lambda k_B T) - 1} \quad (34)$$

In Abbildung 7 sind die nach Gleichung (34) berechneten Isothermen der Strahlungsintensität über der Wellenlänge aufgetragen. Es zeigt sich, dass mit steigender Temperatur die Strahlungsintensität für alle Wellenlängen zunimmt. Dabei verschiebt sich das Intensitätsmaximum hin zu kürzeren Wellenlängen. Dieser Effekt folgt dem Wienschen Verschiebungsgesetz ($\lambda_{\max} T = 2898 \mu\text{m K}$).

Das Verhältnis der spektralen Strahlungsintensität I eines realen Körpers zu der eines schwarzen Körpers I_s wird durch die spektrale Emissionseffizienz $\varepsilon(\lambda, T)$ ausgedrückt.

$$I(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) I_s(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc / \lambda k_B T) - 1} \quad (35)$$

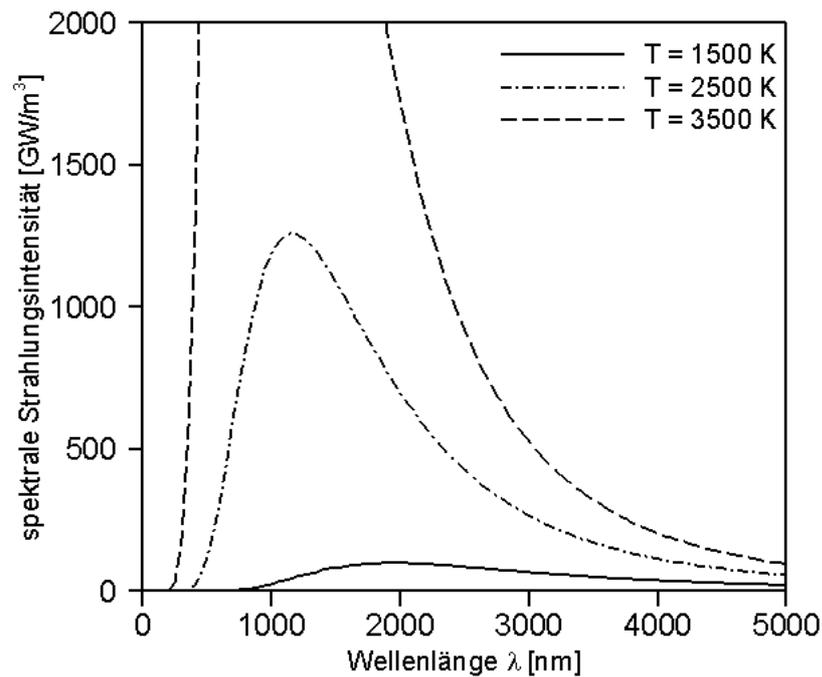


Abbildung 7: Nach dem Planckschen Strahlungsgesetz berechnete Strahlungsintensitäten als Funktion der Wellenlänge.

Der Zusammenhang zwischen Emissions- und Absorptionsfähigkeit eines Strahlers wurde 1859 von Kirchhoff hergeleitet. Es gilt:

$$\varepsilon(\lambda, T) = Q_{abs}(\lambda, T) \quad (36)$$

mit

$$Q_{abs}(\lambda, T) = \frac{P_{abs}}{A_{quer} I_{ein}}, \quad (37)$$

wobei P_{abs} die absorbierte Leistung, I_{ein} die einstrahlende Intensität und A_{quer} die Querschnittsfläche des Strahlers ist. Dieses auf der Basis des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik abgeleitete Gesetz gilt in spektraler Form unabhängig von der Art und Beschaffenheit des emittierenden bzw. absorbierenden Körpers (fest, flüssig, gasförmig) auch für thermisches Nicht – Gleichgewicht. Des Weiteren wird elektromagnetische Strahlung, die auf einen realen Strahler auftrifft, transmittiert und gestreut. Die Bestimmung der Emissions- bzw. Absorptions-, Streu- und Transmissionseffizienz gelingt auf der Basis der klassischen

Elektrodynamik und wird im folgenden Kapitel 2.2.2 für sphärische Teilchen näher beschrieben.

2.2.2 Streulicht und Extinktion

Elektromagnetische Strahlung wird in Wechselwirkung mit einem Teilchen transmittiert, absorbiert (emittiert) und gestreut. Die Absorption und Streuung wird durch die Mie – Theorie [Mie08] beschrieben, die auf der Lösung der Maxwellschen Gleichungen beruht. Die Summe aus Absorption und Streuung wird als Extinktion bezeichnet.

Die Korrelation zwischen einfallender Intensität I_{ein} und gestreuter Leistung P_{str} ist gegeben durch:

$$C_{str} = \frac{P_{str}}{I_{ein}}. \quad (38)$$

Dieser als Streuquerschnitt C_{str} bezeichnete Proportionalitätsfaktor besitzt die Einheit einer Fläche, ist in der Regel aber nicht identisch mit dem geometrischen Partikelquerschnitt. Der Quotient aus dem Streuquerschnitt C_{str} und dem Partikelquerschnitt A_{quer} wird als Streueffizienz Q_{str} eines Teilchens bezeichnet:

$$Q_{str} = \frac{C_{str}}{A_{quer}}. \quad (39)$$

Die im Partikel absorbierte Leistung pro Wellenlängeneinheit, kann analog durch einen Absorptionsquerschnitt C_{abs} und eine Absorptionseffizienz Q_{abs} beschrieben werden:

$$C_{abs} = \frac{P_{abs}}{I_{ein}} \quad (40)$$

$$Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{A_{quer}}. \quad (41)$$

Die Extinktionseffizienz ist die Summe aus Absorptionseffizienz und Streueffizienz. Nach der Mie – Theorie gilt [Boh83]:

$$Q_{ext} = C_{ext} / A_{quer} = (C_{abs} + C_{str}) / A_{quer} \quad (42)$$

mit

$$C_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \Re(a_n + b_n) \quad (43)$$

$$C_{str} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2). \quad (44)$$

In Gleichung (43) und (44) sind a_n und b_n Streukoeffizienten, die vom Partikelradius, dem komplexen Brechungsindex und der Anregungswellenlänge abhängen. In Abbildung 8 sind die Lösungen der Gleichungen (42) – (44) für sphärische Kohlenstoffpartikel mit einem komplexen Brechungsindex $m = 2 - i 0,66$ in Abhängigkeit des Größenparameters $x = \pi d/\lambda$, wobei d der Partikeldurchmesser ist, dargestellt. Für kleine Größenparameter $x < 0,75$ wird die Extinktion von der Absorption dominiert und der Streuterm ist vernachlässigbar klein. Für $x > 0,75$ tragen Absorption und Streuung zunehmend gleichermaßen zur Extinktion bei [Leh04].

Für Partikel welche die Bedingungen $\pi d/\lambda < 0,3$ und $(\pi d/\lambda) |m| < 0,6$ erfüllen und demnach wesentlich kleiner sind als die Anregungswellenlänge, können die Reihenentwicklungen in den Gleichungen (43) und (44) nach dem ersten Glied abgebrochen werden. Es gilt:

$$Q_{ext} = C_{ext} / A_{quer} = -\frac{8\pi}{\lambda} r \Im \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad (45)$$

$$Q_{str} = C_{str} / A_{quer} = \frac{128\pi^4}{3\lambda^4} r^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2. \quad (46)$$

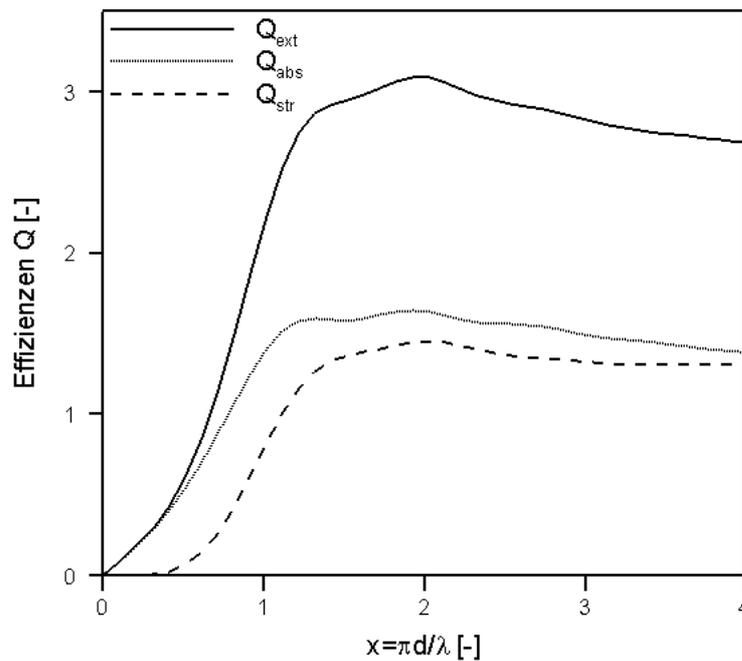


Abbildung 8: Extinktions-, Absorptions- und Streueffizienzen von Kohlenstoffpartikeln für einen komplexen Brechungsindex $m = 2 - i 0,66$ nach [McD62].

Aus Gleichung (42) ergibt sich mit den Gleichungen (45) und (46):

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{str} = \frac{8\pi}{\lambda} r E(m) \left[1 - \frac{16\pi^3}{3\lambda^3} \frac{r^3}{E(m)} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \right] \quad (47)$$

mit

$$E(m) = -\Im \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) = \frac{6nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2}. \quad (48)$$

Die Gleichungen (45) – (47) werden als Rayleigh – Näherungen bezeichnet; die Bedingungen $\pi d/\lambda < 0,3$ bzw. $(\pi d/\lambda)|m| < 0,6$ als erstes bzw. zweites Rayleigh – Kriterium. Diese beiden Kriterien begrenzen die Anwendbarkeit der Rayleigh – Näherungen in Bezug auf den Brechungsindex und den Partikelradius. In Abbildung 9 sind die nach der Mie – Theorie bzw. der Rayleigh – Näherung berechneten Extinktionseffizienzen für den nach Lee und Tien [Lee81] verwendeten komplexen Brechungsindex $m = 1,9 - i 0,55$ für Ruß bei $\lambda = 650$ nm,

sowie der relative Fehler $\Phi = (Q_{\text{ext,Mie}} - Q_{\text{ext,Rayleigh}})/Q_{\text{ext,Mie}}$ über dem Partikelradius aufgetragen.

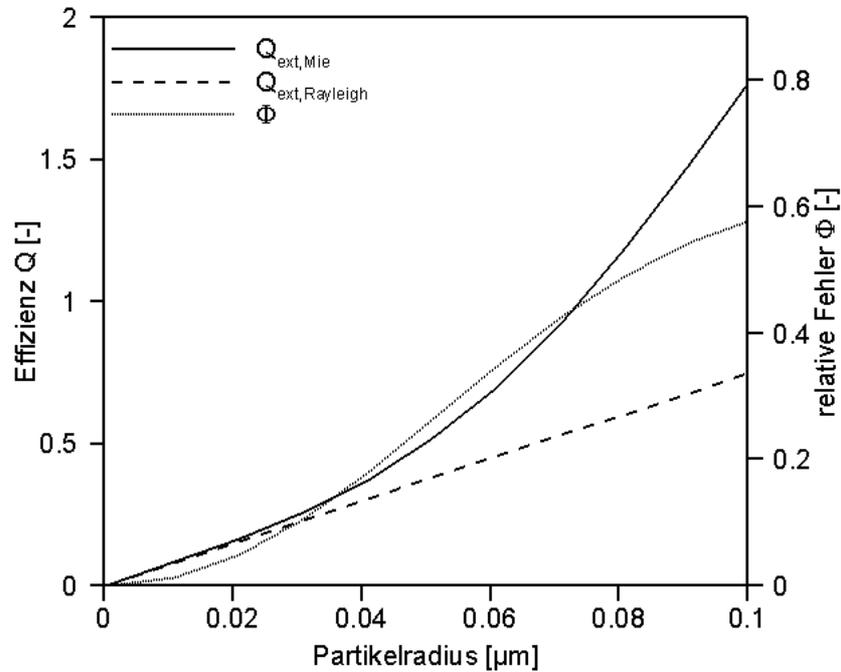


Abbildung 9: Nach der Mie – Theorie bzw. Rayleigh – Näherung berechnete Extinktionseffizienzen als Funktion des Partikelradius für einen komplexen Brechungsindex $m = 1,9 - i 0,55$ [Lee81] und bei einer Wellenlänge $\lambda = 650$ nm.

Anhand von Abbildung 9 zeigt sich, dass mit zunehmendem Partikelradius die Extinktionseffizienzen der Rayleigh – Näherung zu gering berechnet werden und der relative Fehler dadurch zunimmt. Für die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Partikelradien von $r < 30$ nm sind die relativen Abweichungen jedoch gering und die Anwendbarkeit der Rayleigh – Näherung ist gerechtfertigt. Eine ausführlichere Diskussion der Anwendbarkeit der Rayleigh – Näherungen gibt Kerker [Ker69].

Da im Rayleigh – Bereich $(\pi r/\lambda)^3 \ll 1$ ist, kann der zweite Term in den eckigen Klammern von Gleichung (47) vernachlässigt werden. Dies bedeutet anschaulich, dass im Rayleigh – Bereich i. Allg. der Streuquerschnitt eines Teilchens vernachlässigbar klein gegenüber dem Absorptionsquerschnitt ist. Damit gilt:

$$Q_{\text{abs}} \approx Q_{\text{ext}} = \frac{8\pi r E(m)}{\lambda}. \quad (49)$$

Bislang wurden bei der Betrachtung der Lichtstreuung und -absorption nur einzelne, sphärische Teilchen betrachtet. Um die bisherigen Erkenntnisse über die optischen Eigenschaften dieser Partikel auf ein Teilchenensemble übertragen zu können, muss vorausgesetzt werden, dass die Teilchen unabhängig voneinander die eintreffende Strahlung streuen bzw. absorbieren. Diese Voraussetzung ist gültig, solange die Teilchen genügend große Abstände untereinander besitzen und statistisch verteilt in nicht zueinander fixierten Positionen vorliegen. Diese Bedingung ist bei den im Rahmen dieser Arbeit nur mäßig rußenden Flammen sicherlich sehr gut erfüllt. Deshalb kann die Intensität eines Lichtstrahls nach Durchlaufen eines Teilchenkollektivs, das über die Länge L verteilt ist, mit Hilfe des Lambert – Beerschen Gesetzes beschrieben werden. Es gilt:

$$\frac{I_{aus}}{I_{ein}} = \exp\left(-\int_0^L k_{ext}(x)dx\right) \quad (50)$$

mit dem ortsabhängigen Extinktionskoeffizienten

$$k_{ext}(x) = N_T \int_0^{\infty} C_{ext} p(r) dr . \quad (51)$$

Hierbei ist N_T die Anzahldichte und $p(r)$ die Partikelgrößenverteilung. In sehr dichten Aerosolen kann es zur Mehrfachstreuung von Photonen und Interferenz kommen, wodurch Gleichung (51) ihre Gültigkeit verliert.

In Verbindung mit Gleichung (49) ergibt sich aus Gleichung (51) für den Extinktionskoeffizienten innerhalb einer infinitesimalen Länge dx :

$$k_{ext} = \frac{8\pi^2 E(m)}{\lambda} N_T \int_0^{\infty} r^3 p(r) dr . \quad (52)$$

Die Volumenkonzentration f_v der Teilchen ist gegeben durch:

$$f_v = N_T \frac{4}{3} \pi \int_0^{\infty} r^3 p(r) dr . \quad (53)$$

Aus den Gleichungen (52) und (53) ergibt sich folgende Korrelation von Extinktionskoeffizient und Teilchenvolumenkonzentration:

$$k_{ext} = \frac{6\pi}{\lambda} E(m) f_v. \quad (54)$$

Nach Einsetzen von Gleichung (54) in das Lambert – Beersche Gesetz (s. Gleichung (50)), kann die Extinktion eines Lichtstrahls durch ein Aerosol, das über die Länge L verteilt ist, wie folgt berechnet werden:

$$\frac{I_{aus}}{I_{ein}} = \exp\left(-\frac{\bar{f}_v L}{\lambda} 6\pi E(m)\right) \quad (55)$$

mit

$$\bar{f}_v = \frac{1}{L} \int_0^L f_v dx. \quad (56)$$

Unter Vernachlässigung des Einflusses der Streuung bei der Extinktion gilt:

$$\frac{I_{ext}}{I_{ein}} = \frac{I_{ein} - I_{aus}}{I_{ein}} = 1 - \exp\left(-\frac{\bar{f}_v L}{\lambda} 6\pi E(m)\right) \approx \frac{I_{abs}}{I_{ein}} = Q_{abs} \stackrel{Kirchhoff}{=} \varepsilon, \quad (57)$$

wobei ε die Emissivität der Aerosolschicht ist.

2.3 Grundlagen der verwendeten Messtechniken

Im Folgenden sind die theoretischen Grundlagen der Messtechniken, die zur Untersuchung der Rußbildung eingesetzt wurden, kurz dargestellt.

2.3.1 Pyrometrie

Bei bekannter Temperatur kann die spektrale Intensitätsverteilung eines realen Körpers über das Plancksche Strahlungsgesetz berechnet werden. Vice versa ergibt sich die Temperatur des realen Strahlers aus der spektralen Intensitätsverteilung wenn diese bekannt ist. Optoelektronische Messgeräte inklusive der abbildenden Optik und eingesetzter Interferenzfilter sind jedoch nicht in der Lage, spektrale Intensitäten verlustfrei zu messen. Deshalb wird häufig zur experimentellen Temperaturbestimmung die Zwei – Farben Pyrometrie als Relativverfahren eingesetzt. Dieses Verfahren basiert auf der Detektion der spektralen Strahlungsintensität bei zwei verschiedenen Wellenlängen λ_1 und λ_2 . Aus dem Verhältnis der gemessenen Intensitäten kann die Temperatur eindeutig mit Hilfe des Planckschen Strahlungsgesetzes für reale Strahler bestimmt werden. Es gilt:

$$T = \frac{hc}{k_B} \frac{\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}}{\ln\left(\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^5 \frac{I_{\lambda_1} \varepsilon_2}{I_{\lambda_2} \varepsilon_1}\right)} \quad (58)$$

falls $\exp(hc/\lambda k_B T) \gg 1$ [Jen01]. Diese Vereinfachung ist für Wellenlängen $\lambda < 650$ nm und für Temperaturen bis zu 4700 K in sehr guter Näherung möglich.

Im Falle eines Aerosols bestehend aus sphärischen Partikeln werden die Emissivitäten ε_2 bzw. ε_1 durch Gleichung (57) beschrieben. Dabei kann die Exponentialfunktion für kleine Argumente durch die ersten beiden Glieder ihrer Taylorreihenentwicklung ausgedrückt werden. Mit dieser Vereinfachung ergibt sich:

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \frac{E(m(\lambda_2))}{E(m(\lambda_1))}. \quad (59)$$

Nach Gleichung (59) muss zur Bestimmung der Temperatur die dimensionslose Brechungsindexfunktion $E(m(\lambda))$ bekannt sein. Letztgenannte wurde in Bezug auf Ruß in zahlreichen Studien [Dal69, Lee81, Sta93, Smy96, Kri00] untersucht. Alle Studien kommen zu dem Ergebnis, dass $E(m(\lambda))$ für Rußteilchen im sichtbaren Spektrum weitgehend unabhängig von der Wellenlänge ist. Das Verhältnis von $E(m(\lambda))$ bei zwei verschiedenen Wellenlängen kann deshalb in sehr guter Näherung als konstant eins angesehen werden. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 10, nach den Daten von [Dal69, Lee81, Sta93] aus dem Wellenlängenbereich $\lambda = 400 - 800$ nm, die relative Häufigkeit $w = (\text{Anzahl } E(m(\lambda_1))/E(m(\lambda_2)))/(\text{Gesamtzahl aller möglichen } E(m(\lambda_1))/E(m(\lambda_2)))$ über $EV = E(m(\lambda_1))/E(m(\lambda_2))$ aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Verhältnisse sehr eng um den Medianwert $EV = 1$ verteilt sind.

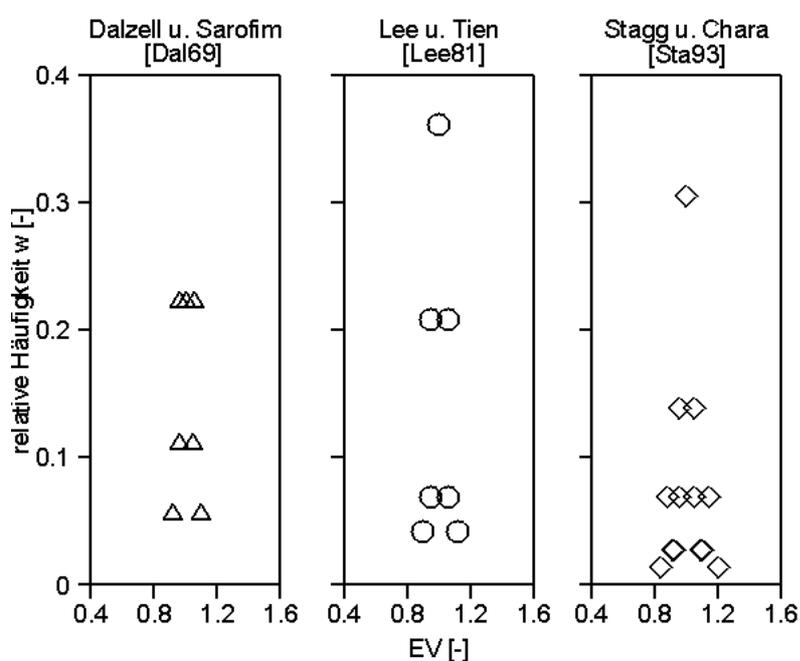


Abbildung 10: Relative Häufigkeit w des Verhältnisses $EV = E(m(\lambda_1))/E(m(\lambda_2))$.

Damit ergibt sich für Ruß das Verhältnis der Emissivitäten aus Gleichung (59) zu:

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}. \quad (60)$$

Die Strahlungstemperatur eines Rußpartikelensembles kann demnach wie folgt bestimmt werden:

$$T = \frac{hc}{k_B} \frac{\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}}{\ln\left(\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^6 \frac{I_{\lambda_1}}{I_{\lambda_2}}\right)}. \quad (61)$$

Bei der Wahl der Wellenlängen λ_1 und λ_2 muss jedoch darauf geachtet werden, dass das Emissionsspektrum der nicht – rußenden Flamme zu vernachlässigende Strahlungsintensitäten zeigt. Ansonsten kommt es zu einer Überlagerung von Hintergrundstrahlung der Flamme und thermischer Strahlung der Rußpartikel. Abbildung 11 zeigt das von Jungfleisch [Jun02] bestimmte Emissionsspektrum einer nicht – rußenden, laminaren Methan/Luft Vormischflamme.

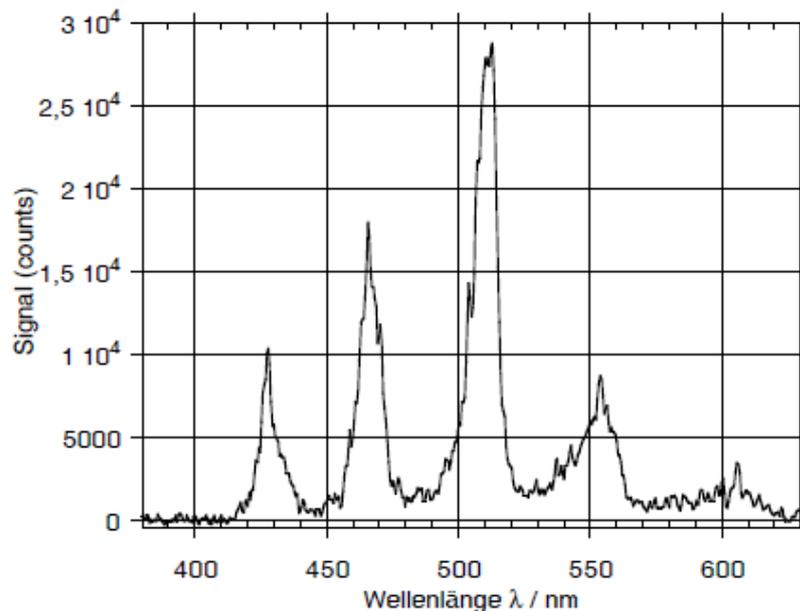


Abbildung 11: Emissionsspektrum einer nicht – rußenden, laminaren Methan/Luft Vormischflamme (C/O – Verhältnis 0,55) ohne Laseranregung [Jun02].

Deutlich sind die C_2 – Fluoreszenzübergänge bei 472 nm, 516 nm und 563 nm zu sehen. Diese sogenannten Swan – Banden Übergänge sind für die charakteristische grün – blaue Färbung der Reaktionszone in der Flamme verantwortlich. Der Peak bei 431 nm ist auf eine CH – Fluoreszenzbande zurückzuführen. Diese Wellenlängen eignen sich damit nicht zur pyrometrischen Temperaturbestimmung.

2.3.2 Laser – Induzierte Inkandeszenz (LII)

Die Laser – Induzierte Inkandeszenz (LII) umfasst die Detektion thermischer Strahlung von Teilchen, die durch einen einige Nanosekunden andauernden Laserpuls zum Glühen gebracht werden. Die Detektion dieser erhöhten thermischen Strahlung erfolgt je nach Messaufbau zeitlich integriert oder zeitlich aufgelöst.

Zeitlich integrierte LII – Signale können mittels entsprechender Kalibration (z. B. durch Extinktionsmessungen) Informationen über Rußvolumenbrüche liefern. Als Beispiel für die reale Anwendung dieser Messtechnik kann an dieser Stelle die RAYLIX Technik [Gei00, Sun00] genannt werden. Zeitlich aufgelöste LII – Signale beschreiben die Evolution der thermischen Strahlung während und nach dem Laserpuls und werden durch Prozesse beeinflusst, die entweder dem Partikelvolumen oder der Partikeloberfläche proportional sind. Als Folge dessen hängt der zeitliche Verlauf des LII – Signals von der Partikelgröße ab, wobei sich kleinere Partikel schneller abkühlen als größere Partikel. Dieser Zusammenhang ermöglicht die Bestimmung der Partikelgröße auf der Basis zeitlich aufgelöster LII – Signale.

Bereits im Jahre 1974 hat Weeks et al. [Wee74] basierend auf seinen Untersuchungen die Möglichkeit der Partikelgrößenbestimmung monodisperser Größenverteilungen über das zeitliche Abklingverhalten des LII – Signals vorgeschlagen. Die Bestimmung log – normal geformter Größenverteilungen, mittels der bei zwei verschiedenen Wellenlängen simultan detektierten und zeitlich aufgelösten LII – Signale, wird in [Leh03, Leh03.2, Leh04] gezeigt. Unabhängig davon ob mono- oder polydisperse Größenverteilungen bestimmt werden sollen, muss eine genaue Modellvorstellung über die während der LII auftretenden physikalischen Prozesse und deren mathematische Formulierung vorliegen. Ein relativ allgemeiner Modellierungsansatz des LII – Signals wird 1984 von Melton [Mel84] vorgestellt, auf dem die meisten aktuellen Modelle [Das84, Hof93, Tai93, Qua94, Wal94, Ben95, Rot96, Wil96, Mew97, Sne97, Fil99, Sne00, Sma01, Sch01, Leh03, Mic03, Mic07] gründen. Im folgenden Kapitel 2.3.3 soll das in dieser Arbeit verwendete LII – Modell näher beschrieben werden.

2.3.3 Modellierung der LII

Die Grundlage der numerischen LII – Signalgenerierung ist ein System gekoppelter Differentialgleichungen, bestehend aus Massen- und Energiebilanz eines einzelnen, sphärischen Teilchens. Dabei werden sowohl die Partikelheizung durch den Laserpuls, als auch die sich anschließende Partikelabkühlung durch Wärmeübertragung an die umgebende Gasphase, Verdampfung von Kohlenstoffcluster von der Partikeloberfläche und Emission von

thermischer Strahlung berücksichtigt. Die Bilanzgleichungen für Energie und Masse lauten wie folgt:

Energie

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q}_{\text{Absorption}} + \dot{Q}_{\text{Evaporation}} + \dot{Q}_{\text{Wärmeübertragung}} + \dot{Q}_{\text{Strahlung}} \quad (62)$$

Masse

$$\frac{dM}{dt} = -A_{\text{Partikel}} \rho_v U_v. \quad (63)$$

Gleichung (62) beschreibt dabei die zeitliche Änderung der inneren Energie U aufgrund von Laserabsorption $\dot{Q}_{\text{Absorption}}$, Evaporation $\dot{Q}_{\text{Evaporation}}$, Wärmeübertragung $\dot{Q}_{\text{Wärmeübertragung}}$ und thermischer Strahlung $\dot{Q}_{\text{Strahlung}}$. Der Masseverlust eines sphärischen Partikels korreliert nach Gleichung (63) mit der Dichte ρ_v der evaporierten Kohlenstoffspezies und der Geschwindigkeit U_v mit der diese Spezies von der Partikeloberfläche A_{Partikel} evaporieren. Im Folgenden werden die einzelnen Terme der Energie- und Massenbilanz näher betrachtet.

Wärmeübertragung

Für Partikeltemperaturen weit unterhalb der Verdampfungstemperatur von Ruß ($T_{\text{ref}} = 3915 \text{ K}$ [Lei73]) dominiert die Wärmeübertragung an die umgebende Gasphase den Abkühlprozess. Die Abkühlrate der Wärmeübertragung ist gegeben durch:

$$\dot{Q}_{\text{Wärmeübertragung}} = -4\pi r^2 k (T - T_g). \quad (64)$$

Für Partikelradien r die sehr viel kleiner sind als die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle ($\text{Kn} > 10$) kann der Wärmeübergangskoeffizient k sehr gut durch die folgende Gleichung (65) wiedergegeben werden [Ken38]:

$$k = \alpha_T \frac{p}{8} \left(\frac{8R}{\pi M_g T_g} \right)^{1/2} \left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right). \quad (65)$$

Der thermische Akkomodationskoeffizient α_T berücksichtigt, dass nicht jeder Gas – Partikel Stoß zum vollständigen Wärmeaustausch zwischen Gasmolekül und Partikel führt. Es finden sich in der Literatur erhebliche Diskrepanzen zwischen den Werten für α_T , die in verschiedenen LII – Modellen verwendet werden. Die Werte umfassen den Bereich 0,23 – 0,9 [Mic07]. Im Rahmen dieser Arbeit wird der von Lehre [Leh04] bestimmte Wert $\alpha_T = 0,28$ verwendet. Die mittlere Molmasse der Gasphase ergibt sich aus $\bar{M}_g = \sum_{n_s} y_i M_i$, wobei n_s die Anzahl der chemischen Spezies darstellt und y_i der Molanteil bzw. M_i die Molmasse der Spezies i ist. Die mittlere spezifische Wärme $\bar{c}_p = \sum_{n_s} y_i c_{p,i}$ wird analog formuliert. Problematisch bei der Berechnung von \bar{M}_g bzw. \bar{c}_p in einer rußenden Flamme ist, dass die zu berücksichtigenden Spezies und deren Molanteile i . Allg. unbekannt sind. Genaue Berechnungen der mittleren Größen können auf der Basis detaillierter numerischer Simulationen der Gasphase durchgeführt werden. Dies würde jedoch zu einem erheblichen Zeitaufwand der LII – Datenauswertung führen. Deshalb ist es weitaus praktikabler Abschätzungen für die mittlere Molmasse und die mittleren spezifischen Wärmekapazitäten vorzunehmen. In LII – Experimenten gängige Praxis ist dabei, die das Rußteilchen umgebende Gasphase als Luft bei einer Temperatur von $T_g = 1800$ K anzusehen [Mic03, Koc06, Liu06]. In Kapitel 4.3 wird diskutiert, wie diese Vereinfachungen die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung beeinflussen.

Evaporation

Für Partikeltemperaturen im Bereich der Verdampfungstemperatur dominiert die Evaporation den Abkühlprozess. Dabei verdampft festes Partikelmaterial von der Oberfläche und geht in die Gasphase über. Die Abkühlrate der Evaporation ist durch Gleichung (66) gegeben:

$$\dot{Q}_{Evaporation} = -4\pi r^2 \frac{\Delta H_v(T)}{M_v} \rho_v U_v \quad (66)$$

mit

$$U_v = \alpha_m \left[\frac{RT}{2\pi M_v} \right]^n \quad (67)$$

$$\rho_v = \frac{M_v}{R} \frac{1}{T} p_{ref} \cdot \exp \left[-\frac{\Delta H_v(T)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (68)$$

Die Geschwindigkeit U_v der Gasmoleküle, die von der Teilchenoberfläche evaporieren, kann über die Hertz – Knudsen Gleichung bestimmt werden [Lan68]. Diese Gleichung enthält einen Massen – Akkomodationskoeffizienten α_m , der für Nicht – Gleichgewichtszustände Werte kleiner eins annimmt. Für Ruß sind zwar Literaturwerte für α_m vorhanden, variieren aber von 0,77 – 1 [Bre55, Hof91, Leh03, Sma01, Mic07]. Im Rahmen dieser Arbeit ist $\alpha_m = 0,9$ [Leh04].

Zur Bestimmung der molaren Masse der von der Rußpartikeloberfläche evaporierten Moleküle wird vorausgesetzt, dass, vergleichbar der Evaporation von Graphit, C_1 – C_7 Moleküle entstehen. Dabei ist die relative Zusammensetzung des Dampfes temperaturabhängig [Tho57, Lan60, Lei73]. Im Gleichgewichtsdampf sind jedoch hauptsächlich C_3 – Moleküle vorhanden. Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit bei der Modellierung der Evaporation davon ausgegangen, dass nur C_3 – Moleküle von der Oberfläche evaporieren. Unsicherheiten in der molaren Masse, die sich durch die Vernachlässigung der restlichen C_x – Moleküle ergeben, können numerisch durch den zu bestimmenden Massen – Akkomodationskoeffizient α_m ausgeglichen werden.

Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich für ideale Gase und thermodynamisches Gleichgewicht für den in Gleichung (67) verwendeten Exponenten ein Wert von $n = 0,5$. Realgaseffekte und die Berücksichtigung des Nicht – Gleichgewichts bei LII – Experimenten erfordern aber eine Anpassung des Exponenten anhand experimenteller Daten. Nach Lehre [Leh04] ergibt sich dadurch ein Exponent von $n = 0,4$. Dieser Wert wird auch im Rahmen dieser Arbeit zur Modellierung der Abkühlrate durch Evaporation verwendet. Abschließend muss nach Gleichung (68) die Dichte der evaporierenden Gasmoleküle berechnet werden. Hierfür wird die temperaturabhängige Verdampfungsenthalpie nach den Daten von Leider et al. [Lei73] durch ein Polynom fünften Grades wiedergegeben (s. Tabelle 2 auf Seite 43).

Strahlung

Um den Energieverlust durch Wärmestrahlung quantifizieren zu können, muss das Plancksche Strahlungsgesetz über die Wellenlänge integriert werden. Aus Gleichung (35) ergibt sich:

$$\dot{Q}_{Strahlung} = -4\pi r^2 \int_{\lambda=0}^{\infty} \epsilon \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc / \lambda k_B T) - 1} d\lambda . \quad (69)$$

Für Teilchen im Rayleigh – Bereich kann die Emissivität in Gleichung (69) mittels Gleichung (49) berechnet werden. Nach Integration von Gleichung (69) ergibt sich:

$$\dot{Q}_{Strahlung} = -\frac{1592\pi^3 r^3 (k_B T)^5 E(m)}{h(hc)^3} \quad (70)$$

falls die dimensionslose komplexe Brechungsindexfunktion $E(m)$ als unabhängig von der Wellenlänge angesehen werden kann. Dies ist für Ruß in einem weiten Teil des betrachteten Spektrums zutreffend (s. Abbildung 10). Der Strahlungsaustausch zwischen einem Laser aufgeheizten und einem auf Flammentemperatur befindlichen Partikel wird in der Energiebilanz durch $\dot{Q}_{Strahlung}(T) - \dot{Q}_{Strahlung}(T_g)$ berücksichtigt, wobei T_g die Temperatur der Gasphase ist. Obwohl die spektrale thermische Strahlungsintensität die eigentliche Messgröße bei LII – Experimenten darstellt, spielt dieser Term in der Energiebilanz bei atmosphärischem Druck und den höchsten auftretenden Temperaturen nur eine untergeordnete Rolle. Nur unter deutlich reduziertem Druck trägt die Strahlung nennenswert zur Abkühlung größerer Teilchen bei.

Innere Energie

Die Änderungsrate der Inneren Energie U in Gleichung (62) aufgrund der LII – Anregung ist gegeben durch:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{Ru\beta} c_{p,Ru\beta} \frac{dT}{dt} \quad (71)$$

Sowohl die Dichte $\rho_{Ru\beta}$ als auch die spezifische Wärmekapazität $c_{p,Ru\beta}$ werden temperaturabhängig formuliert und sind in Tabelle 2 (s. S. 43) gegeben.

Laserabsorption

Als größte Herausforderung bei der Generierung des LII – Signals stellt sich die korrekte Modellierung der Laserabsorption dar. Für ein Teilchen im Rayleigh – Bereich kann diese in Verbindung mit Gleichung (49) wie folgt berechnet werden:

$$\dot{Q}_{Absorption} = \frac{8\pi r E(m(\lambda_{abs}))}{\lambda_{abs}} \pi r^2 J_{Laser} \quad (72)$$

Die Wellenlänge der Absorption λ_{abs} ist gleichbedeutend mit der Emissionswellenlänge des Lasers λ_{anr} . Der zeitliche Verlauf der Laserintensität kann, für den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Nd:YAG Laser (Quanta Ray, Spectra Physics), sehr gut durch eine

Normalverteilung angenähert werden. Zur Validierung dieser Aussage ist in Abbildung 12 der zeitliche Verlauf der Streulichtintensität von Luft bei $\lambda_{\text{anr}} = 532 \text{ nm}$ dargestellt. Dabei ist der Zeitpunkt $t = 0 \text{ ns}$ in das Maximum der gemessenen Streulichtintensität verschoben. Der Kurvenfit (Gauß – Fit) gibt bei einer Halbwertszeit von $\tau = 8,4 \text{ ns}$ den experimentell gemessenen Verlauf sehr gut wieder. Räumlich wird die Intensitätsverteilung als konstant angesehen (s. hierzu auch Kapitel 3.2.1).

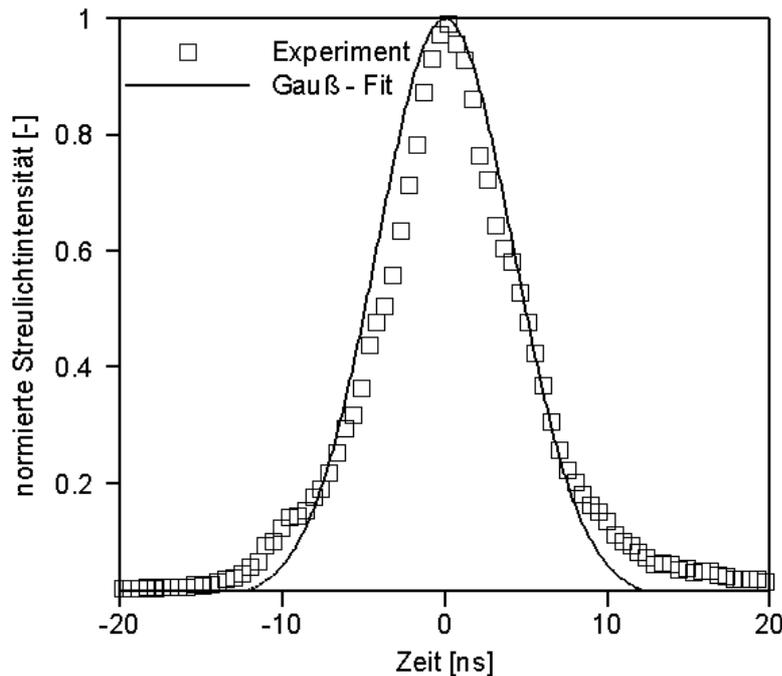


Abbildung 12: Zeitlicher Verlauf der auf den Maximalwert normierten Streulichtintensität von Luft bei der Wellenlänge $\lambda_{\text{anr}} = 532 \text{ nm}$.

Aus Gleichung (72) ist ersichtlich, dass die Effizienz der Laserabsorption vom komplexen Brechungsindex bzw. dessen dimensionsloser Formulierung $E(m(\lambda))$ abhängt. Dabei wird mit zunehmender Effizienz auch mehr Laserenergie absorbiert, was nach Gleichung (62) den Verlauf der Partikeltemperatur nicht – linear beeinflusst. In der Literatur angegebene Werte für $E(m(\lambda))$ variieren in einem Bereich von 0,18 – 0,4 [Mic07].

In Abbildung 13 sind für unterschiedliche $E(m(\lambda))$ simulierte Verläufe der Partikeltemperatur in einem Zeitraum von $t = 0 - 400 \text{ ns}$ für einen Partikeldurchmesser von 20 nm dargestellt. Die Energiedichte des Lasers beträgt $0,1 \text{ J/cm}^2$. Die Temperatur der Gasphase ist $T_g = 1800 \text{ K}$.

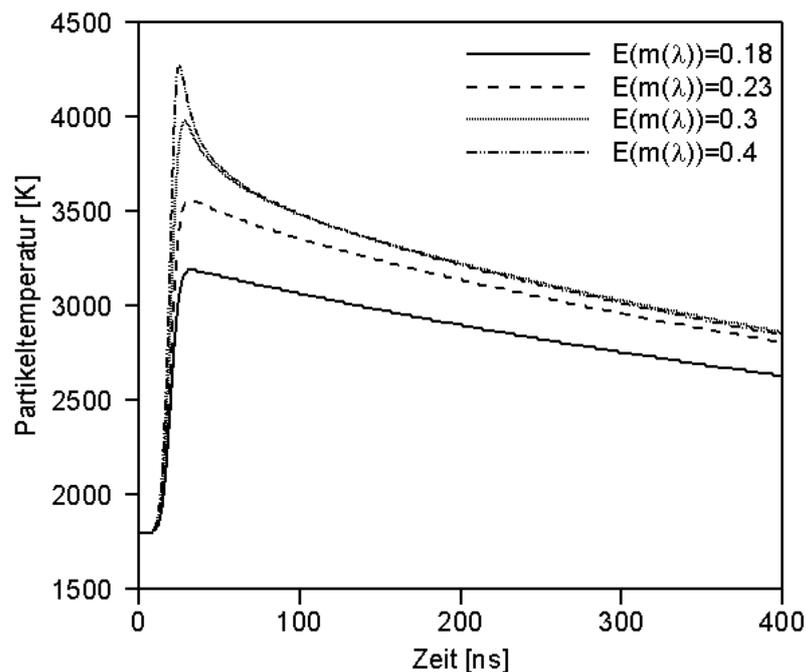


Abbildung 13: Für unterschiedliche Brechungsindexfunktionen $E(m(\lambda))$ simulierte Temperaturverläufe für ein sphärisches Teilchen. Partikeldurchmesser $d = 20$ nm; Energiedichte des Lasers $0,1 \text{ J/cm}^2$; Gastemperatur $T_g = 1800$ K.

Es zeigt sich, dass mit zunehmender Effizienz zunehmende Maximaltemperaturen beobachtet werden können, was seinerseits Einfluss auf den Abkühlverlauf des Partikels nimmt. Deshalb können in Abhängigkeit der optischen Eigenschaften Abweichungen zwischen gemessenen und simulierten LII – Signalen auftreten und die Bestimmung der Partikelgröße ist von der Wahl von $E(m(\lambda))$ abhängig. Zusätzlich werden, auch bei geeigneter Wahl von $E(m(\lambda))$, bei hohen Energiedichten des Lasers zunehmende Abweichungen zwischen gemessenen und simulierten LII – Signalen beobachtet. Hierfür sind in Abbildung 14 gemessene und simulierte LII – Signale, die über die Zeitbereiche $0 - 50$ ns bzw. $100 - 200$ ns integriert wurden, als Funktion der Energiedichte des Lasers dargestellt. Die Maxima beider Kurven sind auf eins normiert. Die Messungen wurden in einer rußenden, vorgemischten Acetylen/Luft Flachflamme unter atmosphärischen Druckbedingungen durchgeführt. Ausführlichere Informationen über Brenner, Messtechnik und experimentelle Randbedingungen sind in [Jun02] und [Leh04] zu finden. Die Simulation der Laserabsorption erfolgt nach Gleichung (72). Die Brechungsindexfunktion $E(m(\lambda))$ ist den Arbeiten von Lee und Tien [Lee81] entnommen.

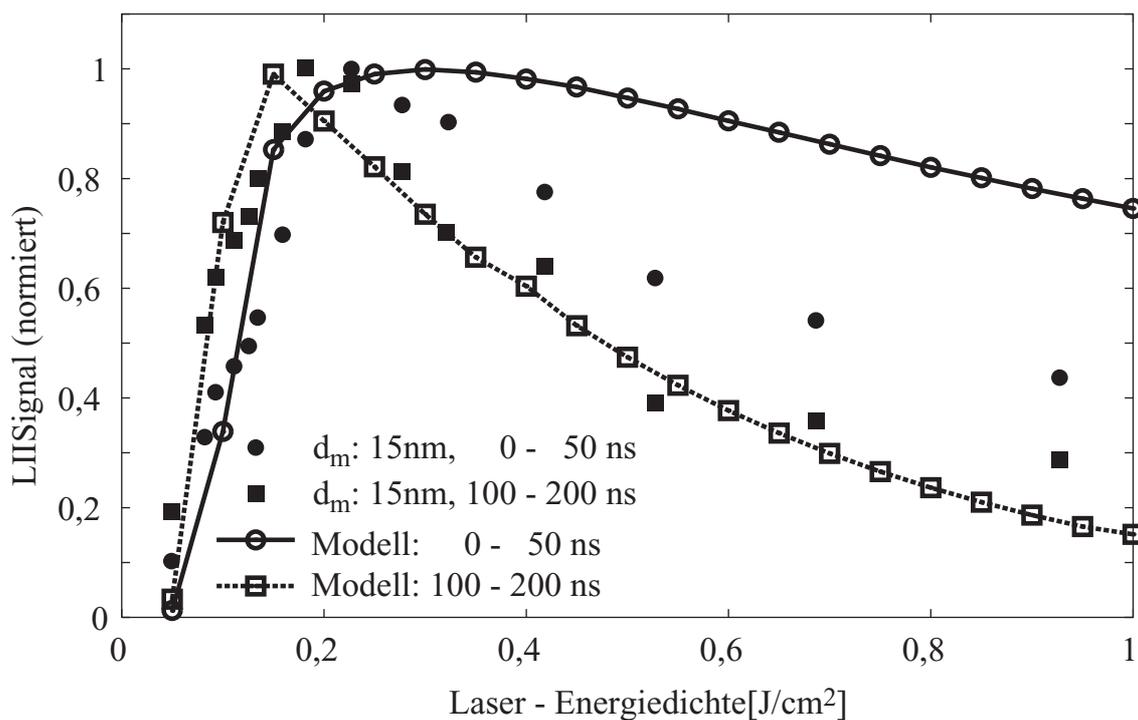


Abbildung 14: Abhängigkeit des auf den Maximalwert normierten LII – Signals ($\lambda = 450 \text{ nm}$) von der Laserenergie-dichte: LII – Modell (offene Symbole) und Messung (gefüllte Symbole) [Leh04].

Der Vergleich der Messwerte mit den Modellaussagen zeigt, dass für das Prompt LII – Signal (0 – 50 ns) die Abweichungen zwischen Modell und Messung mit zunehmender Laserenergie-dichte größer werden. Da die Intensität des Prompt LII – Signals hauptsächlich durch die Kinetik der Absorption bestimmt wird, sind die beobachteten Abweichungen auf eine unzureichende Modellierung der Laserabsorption bei hohen Energiedichten zurückzuführen.

Aufgrund der geschilderten Problematik bei der Modellierung der Aufheizung der Partikel, wird im Folgenden eine Methode beschrieben (2 – Farben TIRE – LII [Leh03, Leh03.2]), die eine wesentlich genauere Bestimmung von Partikelgrößen erlaubt und auf der Kombination von LII und Pyrometrie beruht. Diese Methode ermöglicht die Bestimmung der thermischen Strahlungstemperatur eines Teilchenensembles während und nach Aufheizung durch einen Laserpuls. Unter Umgehung der Modellierung der Teilchenaufheizung können gemessene Abkühlraten quantitativ bezüglich der Teilchengröße bzw. der Größenverteilung des Teilchenensembles im Messvolumen ausgewertet werden.

Abschließend sind in nachfolgender Tabelle alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Parameter der numerischen LII – Signalgenerierung zusammengefasst.

Tabelle 2: Im Rahmen dieser Arbeit verwendete Parameter der LII – Modellierung.

<u>Parameter</u>	<u>Beschreibung</u>	<u>Literatur</u>
$E(m(\lambda))$	0,18	[Lee81]
\bar{M}_g	$\bar{M}_g = \sum_{n_s} y_i M_i \text{ g/mol}^*$	
M_v	C_3 – Moleküle: 36,6 g/mol	
$\rho_{\text{Ruß}}$	$2,3032 - 7,3106^{-5} \cdot T \text{ g/cm}^3$	[Mic03]
$c_{p,\text{Ruß}}$	$1,878 + 1,082 \cdot 10^{-4} \cdot T - \frac{1,5149 \cdot 10^5}{T^2} \text{ J/gK}$	[Koc06]
ΔH_v	$2,05398 \cdot 10^5 + 7,3660 \cdot 10^2 \cdot T - 0,40713 \cdot T^2$ $+ 1,1992 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 - 1,7946 \cdot 10^{-8} \cdot T^4$ $+ 1,0717 \cdot 10^{-12} \cdot T^5 \text{ J/mol}$	[Lei73]
α_T	0,28	[Leh04]
α_m	0,9	[Leh04]
n	0,4	[Leh04]
γ	$\gamma = \bar{c}_p / \bar{c}_v$	
\bar{c}_p	$\bar{c}_p = \sum_{n_s} y_i c_{p,i} \text{ J/molK}^*$	
T_{ref}	3915 K	[Lei73]
p_{ref}	1,013 bar	[Lei73]
Energiedichte Laser	0,1 J/cm ²	

*: Die mittleren Größen werden auf der Basis der detaillierten Gasphasenzusammensetzung berechnet. Liegt diese Information nicht vor müssen die Molenbrüche abgeschätzt werden.

2.3.4 2 – Farben TIRE – LII

Die 2 – Farben TIRE – LII Methode basiert auf der simultanen Detektion des zeitlich aufgelösten LII – Signals bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen. Mit dem pyrometrischen Ansatz nach Gleichung (58) kann aus den LII – Signalintensitäten I_{λ_1} und I_{λ_2} der zeitliche Verlauf einer Strahlungstemperatur bestimmt werden, die als einheitliche Temperatur des Partikelensembles zu verstehen ist. Die Bestimmung der Größenverteilung des Partikelensembles bedingt demnach die Modellierung einer solchen einheitlichen Ensembletemperatur, die im Rahmen dieser Arbeit als teilchenensemble – gemittelte Strahlungstemperatur T_{sim} bezeichnet wird. Wie sich diese auf der Grundlage der Energie- und Massenbilanz eines einzelnen, sphärischen Teilchens (s. Kapitel 2.3.3) herleiten lässt, wird im Folgenden näher beschrieben.

Der Anteil eines Teilchens an der integralen thermischen Strahlungsleistung des Partikelensembles kann mit Hilfe des Planckschen Strahlungsgesetzes ermittelt werden.

$$R(\lambda, t, r, T_g) = 4\pi r^2 \frac{8\pi r E(m)}{\lambda} \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc / \lambda k_B T(t, r, T_g)) - 1}; T \gg T_g \quad (73)$$

Hierbei entspricht $T(t, r, T_g)$ dem Temperaturverlauf des Partikels, der sich aus der Lösung der Energie- und Massenbilanz (s. Gleichungen (62) und (63)) ergibt. Da im Rahmen dieser Arbeit nur mäßig rußende Flammen untersucht werden, besitzen die Teilchen genügend große Abstände zueinander und können als separate Strahler angesehen werden. Damit ergibt sich für die integrale thermische Strahlungsleistung aller Teilchen die entsprechend ihrer Größe nach der Funktion $p(r)$ verteilt sind:

$$P(\lambda, t, p(r), T_g) = \int_0^{\infty} N_T p(r) R(\lambda, t, r, T_g) dr. \quad (74)$$

Aus Gleichung (74) ergibt sich in Verbindung mit den Gleichungen (73) und (53), dass für Teilchen im Rayleigh – Bereich das LII – Signal dem Rußvolumenbruch proportional ist.

Während die spektrale Strahlungsleistung des Teilchenensembles nach den Gleichungen (73) und (74) vom komplexen Brechungsindex abhängt, ist, sofern $E(m) \neq f(\lambda)$, das Verhältnis der Strahlungsleistungen einer optisch dünnen Aerosolschicht bei zwei verschiedenen Wellenlängen unabhängig von den optischen Teilcheneigenschaften. Es gilt:

$$\frac{P(\lambda_1, t, p(r))}{P(\lambda_2, t, p(r))} = \frac{\lambda_2^6 \int_0^\infty p(r) r^3 \{ \exp[hc / (k_B \lambda_1 T(r, t, T_g))] - 1 \} dr}{\lambda_1^6 \int_0^\infty p(r) r^3 \{ \exp[hc / (k_B \lambda_2 T(r, t, T_g))] - 1 \} dr} = \frac{I(\lambda_1, t, p(r))}{I(\lambda_2, t, p(r))}. \quad (75)$$

Für einen Körper einheitlicher Oberflächentemperatur ist das Verhältnis der Strahlungsleistungen mit dem Verhältnis der Strahlungsintensitäten bei zwei verschiedenen Wellenlängen identisch. Nach Substitution von Gleichung (75) in Gleichung (58) ergibt sich mit Gleichung (60) für die teilchenensemble – gemittelte Strahlungstemperatur:

$$T_{sim}(t, p(r)) = \frac{hc}{k_B} \frac{1/\lambda_2 - 1/\lambda_1}{\ln \left[(\lambda_1/\lambda_2)^6 I(\lambda_1, t, p(r)) / I(\lambda_2, t, p(r)) \right]}. \quad (76)$$

Die Lösung von Gleichung (76) beschreibt den zeitlichen Verlauf der teilchenensemble – gemittelten Strahlungstemperatur in Abhängigkeit der Größenverteilung $p(r)$. Die Bestimmung der Größenverteilung erfolgt dabei durch die Anpassung des simulierten Temperaturverlaufs an den experimentell bestimmten Temperaturverlauf, indem die relative Partikelanzahl der einzelnen Größenklassen variiert wird. Lehre [Leh04] stellte fest, dass wenn die Form der Verteilung nicht festgelegt ist, verschiedene Verteilungen denkbar sind, für die der gleiche Verlauf der Strahlungstemperatur beobachtet wird. Demnach können ohne zusätzliche Annahmen oder Messinformation Größenverteilungen einer beliebigen Form nicht aus LII – Messungen ermittelt werden.

Deshalb muss a priori eine Annahme über die Form der zu bestimmenden Größenverteilung getroffen werden. Untersuchungen an rußenden Kohlenwasserstoffflammen haben gezeigt, dass die Größenverteilung der Rußpartikel in Analogie zu koagulierenden Aerosolen [Hid65, Ulr71, Fri00] selbsterhaltend ist und durch eine logarithmische Normalverteilung der Form

$$p(r) = \frac{1}{\sigma r \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{(\ln r - \ln r_m)^2}{\sigma^2} \right) \quad (77)$$

angenähert werden kann [Ker69, Boc87]. Hierbei ist r_m der mittlere Partikelradius und σ die Breite der Verteilung. Der mittlere Partikelradius r_m ist gegeben durch:

$$\int_0^{r_m} p(r)dr = \frac{1}{2} = \int_{r_m}^{\infty} p(r)dr. \quad (78)$$

Wird die Größenverteilung eines Aerosols durch die in Gleichung (77) beschriebene log – normale Verteilung angenähert, reichen der mittlere Partikelradius r_m und die Breite σ aus, um die Verteilung vollständig zu bestimmen. Demnach erfolgt die Anpassung des simulierten Temperaturverlaufs an den experimentell ermittelten Temperaturverlauf durch Variation des mittleren Radius r_m und der Verteilungsbreite σ . Jedoch ist nach Gleichung (76) der Zusammenhang zwischen Strahlungstemperatur und Größenverteilung derart komplex, dass weder r_m noch σ analytisch hergeleitet werden können. Es muss deshalb eine geeignete mathematische Methode gefunden werden, die es erlaubt, aus experimentell bestimmten, teilchenensemble – gemittelten Strahlungstemperaturen numerisch Größenverteilungen zu bestimmen. Im nachfolgenden Kapitel 2.3.5 wird die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Methode näher beschrieben.

2.3.5 Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen wird im Rahmen dieser Arbeit ein multi – dimensionales nicht – lineares Optimierungsverfahren verwendet. Anhand von Abbildung 15 soll dieses Verfahren näher beschrieben werden.

Erster Schritt

Um die Energiebilanz (s. Gleichung (62)) integrieren zu können, muss die Flammentemperatur im untersuchten Messvolumen bekannt sein. Diese Temperaturen werden experimentell über das Flammeneigenleuchten bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen in Verbindung mit Gleichung (58) als eindimensional orts aufgelöste Profile ermittelt (s. Abbildung 15, 1. Schritt, 1. Randbedingung). Dabei wird das Flammeneigenleuchten bei geeigneter Wahl der Wellenlängen (s. Abbildung 11) überwiegend von der thermischen Strahlung der Rußpartikel verursacht, so dass mit dieser Methode zunächst die Temperatur der Rußpartikel bestimmt wird. Es kann jedoch in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass sich die Rußpartikel im thermischen Gleichgewicht mit dem umgebenden Flammengas befinden [Hom83]. Demnach sind die Partikeltemperaturen und die Flammentemperaturen identisch. Eine weitere notwendige Randbedingung zur Integration von Energie- und Massenbilanz ist die Temperatur des experimentell bestimmten, zeitlichen Temperaturverlaufs, die als Startwert zur Simulation der Abkühlphase verwendet wird. Diese

Temperatur ist in der frühen Phase der Abkühlung ca. 20 ns nach der erreichten Maximaltemperatur festzulegen (s. Partikeltemperatur in Abbildung 15, 1. Schritt, 2. Randbedingung zum Zeitpunkt $t = 0$ ns). Damit wird sichergestellt, dass ausschließlich die Kinetik der Partikelabkühlung zu simulieren ist, und nicht noch Einflüsse der schwierig zu berechnenden Laserabsorption (s. Kapitel 2.3.3) zu berücksichtigen sind.

Zweiter Schritt

Mittels der im 1. Schritt bestimmten Randbedingungen, werden die gekoppelten Differentialgleichungen (62) und (63) mittels eines Runge – Kutta Verfahrens vierter Ordnung für eine endliche Anzahl diskreter Größenklassen numerisch gelöst. Im Rahmen dieser Arbeit werden 175 Größenklassen mit einer konstanten Breite von 0,5 nm berücksichtigt. Damit ergibt sich eine minimal bestimmbare Verteilungsbreite von $\sigma_{\min} = 0,02$. Schmäleren Verteilungen können durch den gewählten Größenklassenbereich nicht mehr ausreichend dargestellt werden. In Abbildung 15 (2. Schritt) sind die Temperaturverläufe unterschiedlich großer Partikel (5 von insgesamt 175 Größenklassen) dargestellt. Es zeigt sich, dass sich kleinere Partikel aufgrund des größeren Oberflächen/Volumen Verhältnisses schneller abkühlen als größere Partikel.

Dritter Schritt

Die eigentliche Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgt im 3. Schritt durch Variation des mittleren Radius r_m und der Verteilungsbreite σ . Die Qualität der Anpassung wird dabei über eine sogenannte Gütefunktion quantifiziert. Bei der Einführung dieser Gütefunktion wird von der Überlegung ausgegangen, dass jeder Datenpunkt unabhängig von allen anderen Punkten einen zufälligen Messfehler besitzt. Die Wahrscheinlichkeit einer beobachteten Abweichung eines Datenpunktes vom wahren Wert, ist dann durch eine Normalverteilung mit der Standardabweichung des Messfehlers σ_{Mess} berechenbar. Die Wahrscheinlichkeit des kompletten Datensatzes ist das Produkt der Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Datenpunkte. Die beste Anpassung ist dann gegeben, wenn diese Wahrscheinlichkeit maximal ist. Dies wiederum korrespondiert mit der Minimierung der Gütefunktion

$$\chi^2 \equiv \sum_{i=1}^N \left(\frac{T_{\text{exp}}(t_i) - T_{\text{sim}}(t_i, r_m, \sigma)}{\sigma_{\text{Mess}}} \right)^2, \quad (79)$$

d. h. im Minimum ist der bestimmte Fitparametersatz bestehend aus r_m und σ der Wahrscheinlichste und die Größenverteilung ist bestimmt.

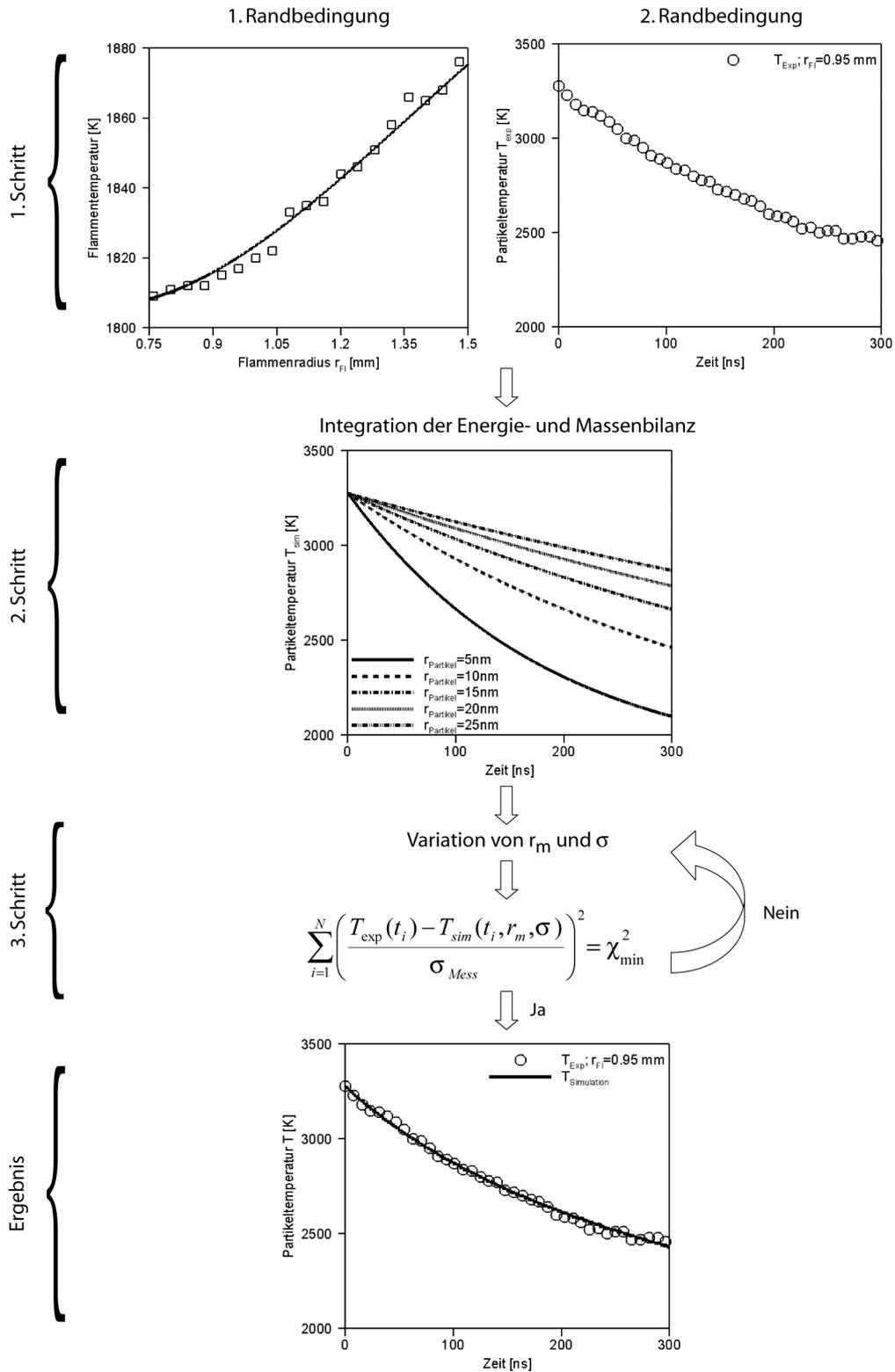


Abbildung 15: Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen mittels der multi – dimensionalen nicht – linearen Optimierung.

Die Gütefunktion ist so definiert, dass je kleiner ihre Funktionswerte sind desto besser ist die Übereinstimmung von Messung und Simulation. Da aber davon ausgegangen wird, dass jeder

Messwert vom wahren Wert normalverteilt mit einer Standardabweichung σ_{Mess} abweicht, ist χ^2 auch im Minimum > 0 . Es muss nun die Frage beantwortet werden bis zu welchem Funktionswert von χ^2 die Abweichung von Messung und Rechnung auf dem statistischen Messfehler beruht, oder aber auf eine unzureichende Modellierung der zu berechnenden Größe zurückzuführen ist. Ohne Herleitung sei hier als Regel angegeben, dass bei einem guten Fit $\chi^2 \approx \nu$ ist [Pre86], wobei ν die Anzahl der Freiheitsgrade bezeichnet, die sich aus der Anzahl der Datenpunkte N und der Anzahl der Fit Parameter M nach $\nu = N - M$ ergeben. Bei der Bestimmung log – normal geformter Partikelgrößenverteilungen ist $M = 2$ (mittlere Radius r_m und Verteilungsbreite σ).

Abschließend muss die Eindeutigkeit der bestimmten Fitparameter geklärt werden. Lehre [Leh04] konnte zeigen, dass für die eingeführte log – normale Größenverteilung die Bestimmung von r_m und σ eindeutig ist, wenn das globale Minimum der Gütefunktion gefunden wird. Deshalb muss die Variationsbreite der Fitparameter sehr weit gewählt werden, damit die Existenz von Nebenminima ausgeschlossen werden kann und die Eindeutigkeit des Ergebnisses für das jeweilige Experiment gegeben ist.

Kapitel 3

3 Experimenteller Aufbau

In den folgenden Abschnitten sind die experimentellen Aufbauten, die bei den Untersuchungen der Rußbildung eingesetzt wurden, kurz dargestellt.

3.1 Brennkammer

Die Untersuchung von Methan/Luft Diffusionsflammen unter erhöhtem Druck erfordert eine Flammenstabilisierung innerhalb einer Druckbrennkammer. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Druckbrennkammer [Hen06] ist für einen Maximaldruck von 100 bar bei einer Wandtemperatur von maximal 200 °C zugelassen. Die Druckbrennkammer hat einen Innendurchmesser von 100 mm und eine Gesamthöhe von 740 mm. Der obere und mittlere Teil der Druckbrennkammer werden mittels einer Wasserkühlung auf 80 °C temperiert, um Kondensation des durch die Verbrennung entstehenden gasförmigen Wassers und dessen Niederschlag auf den Sichtfenstern der Druckbrennkammer zu vermeiden. Die vier Sichtfenster sind im mittleren Teil der Druckbrennkammer in einer Ebene rechtwinklig zueinander angeordnet. Die einschraubbaren Fenster der Firma SITEC haben einen Durchmesser von 18 mm. Die Fenster bestehen aus Saphir und sind beidseitig breitbandig entspiegelt. Die Entspiegelung vermeidet Verluste der Laserintensität bei der Einkopplung in die Druckbrennkammer und damit eine Abschwächung des Messsignals.

Auf der Höhe des mittleren Abschnittes umgibt ein Messingrohr mit einem Innendurchmesser von 66 mm den in Abbildung 18 gezeigten Diffusionsbrenner. Dieses Rohr ist zum einen zur Kühlung der Abgase mit einer Kühlwasser durchströmten Wendel versehen, zum anderen mit einer eng anliegenden, schwarz lackierten Hülse aus Edelstahl ausgekleidet, um Laserreflektionen innerhalb der Hülse zu vermeiden. Im Bereich der optischen Zugänge der Brennkammer sind sowohl Messingrohr als auch Edelhülse mit Öffnungen versehen. Da

die axiale Ausdehnung der untersuchten Flammen größer ist als die Öffnungsweiten der optischen Zugänge, wird der Brenner gegenüber den Fenstern verschiebbar angebracht. Der schematische Aufbau dieser Konstruktion ist in Abbildung 16 dargestellt.

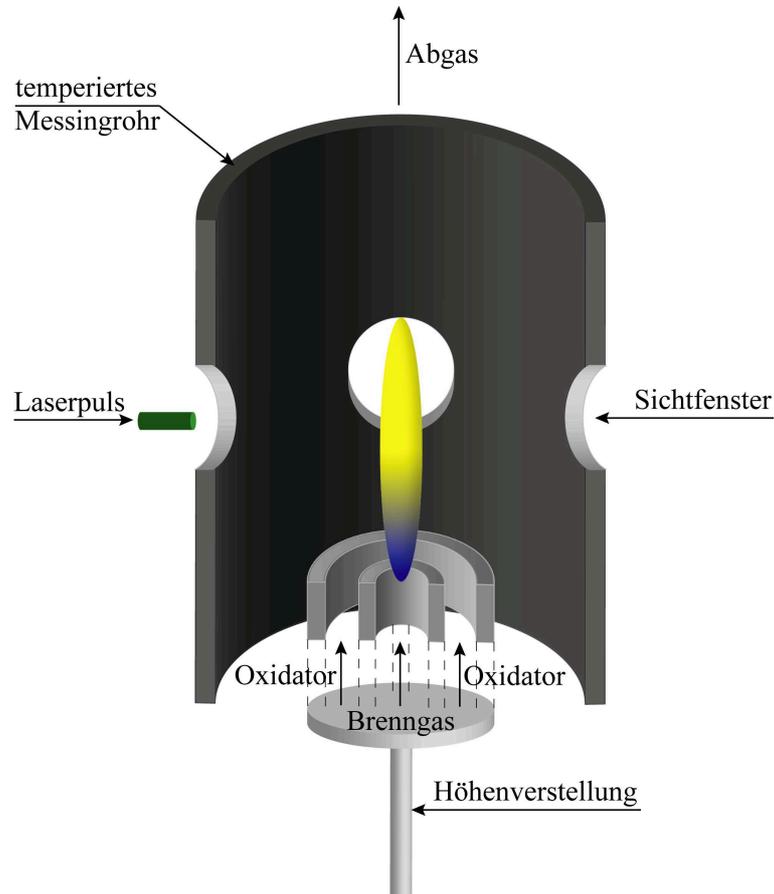


Abbildung 16: Schematische Darstellung des temperierten Messingrohrs und des Diffusionsbrenners.

Die Höhenverstellung erfolgt über eine Spindelstange, die durch den Druckkammerboden druckfest geführt wird. Die Zuführung der Gase erfolgt durch die Wand des unteren Abschnitts der Druckbrennkammer. Um die Höhenverstellung des Brenners zu ermöglichen, sind die Gasleitungen und die Zu- und Ableitung des Kühlmediums für den Brennerkopf aus weichgeglühtem Kupferrohr als Wendel um die Hubstange der Höhenverstellung ausgeführt.

3.1.1 Brenner

Abbildung 17 zeigt eine photographische Aufnahme einer auf dem freien Brenner (ohne umgebende Druckkammer) stabilisierten Methan/Luft Diffusionsflamme. Zusätzlich ist ein

rechtwinkliges Koordinatensystem abgebildet, welches die axiale Ausdehnung der Flamme als Höhe über dem Brenner Hüb und die radiale Ausdehnung als Flammenradius r_{F1} definiert.

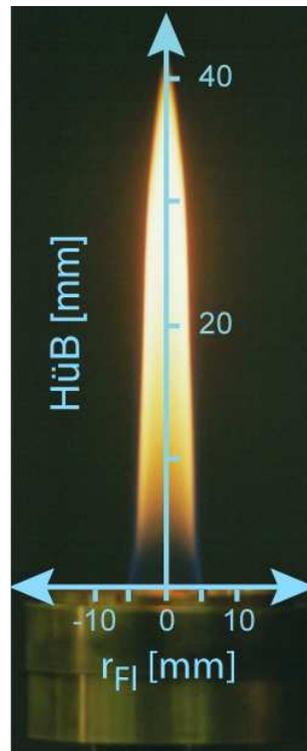


Abbildung 17: Photographische Aufnahme einer auf dem Diffusionsbrenner stabilisierten Flamme [Hen06]. Definition der Längenkoordinaten „Höhe über dem Brenner (Hüb)“ und „Flammenradius (r_{F1})“.

Eine detailliertere Darstellung des von Hentschel [Hen06] konstruierten Diffusionsbrenners ist in Abbildung 18 gezeigt. Es handelt sich dabei um einen coaxialen Diffusionsbrenner, d. h. die Kernströmung des Brenngases ist von einer Ringströmung des Oxidators umgeben. Die Gase werden über die jeweiligen Anschlüsse (Anschluss (2) $\hat{=}$ Brenngaszufuhr und Anschluss (6) $\hat{=}$ Oxidatorzufuhr) dem Brenner zugeführt. Die Kernströmung passiert die innere Sinterplatte (1) deren Durchmesser 10 mm beträgt. Sie wird mittels einer Rohrhülse (4) und Hohlschraube (3) gegen den konischen Sitz des Brennkopfs gedrückt. Die Ringströmung passiert die äußere Sinterplatte (5), die einen Innendurchmesser von 22 mm und einen Außendurchmesser von 50 mm hat. Sie wird mittels eines aufschraubbaren Konus (7) innen und durch einen Ring am Außengewinde (8) fixiert. Die Kühlwasserringleitung (11), die von der Kühlwasserzufuhr (12) gespeist wird, dient der Temperierung des Messingkörpers. Für die in Kapitel 3.4 angegebenen Versuchsparmeter zeigen alle auf diesem Brenner stabilisierten stationären Flammen laminare Strömungszustände und axialsymmetrische Strömungsprofile.

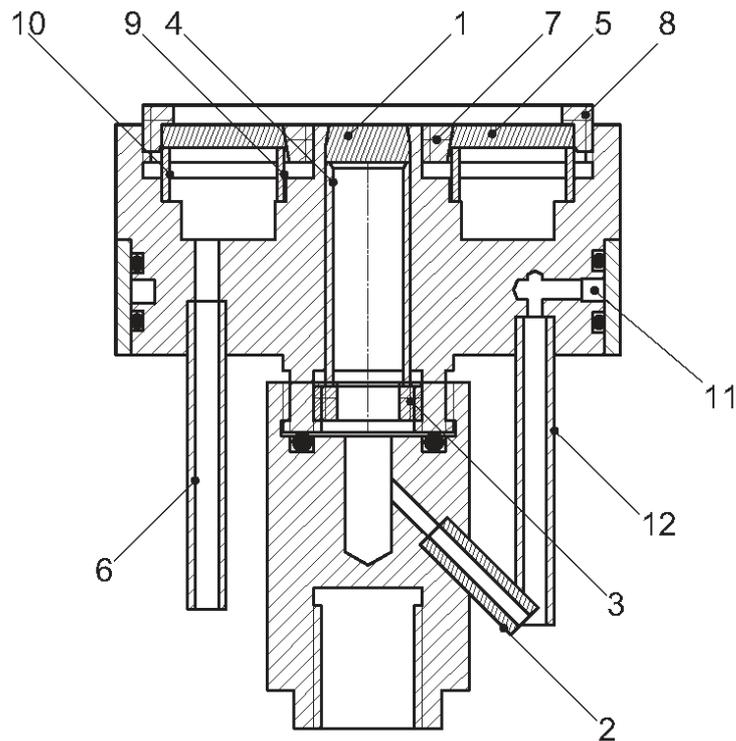


Abbildung 18: Detaillierte Darstellung des verwendeten Diffusionsbrenners. 1: Sinterplatte Brenngas; 2: Brenngaszufuhr; 3: Hohlschraube; 4: Rohrhülse; 5: Sinterplatte Oxidator; 6: Oxidatorzufuhr; 7: Befestigungskonus; 8: Befestigungsring; 9, 10: Distanzringe; 11: Kühlwasserringleitung; 12: Kühlwasseranschluss (2x) [Hen06].

3.1.2 Gasdosierung und Pulsationsanregung

Der Zufluss der Gasströme wird durch Massendurchflussregler der Firma Bronkhorst, Serie EL – Flow, geregelt. Diese sind in der Lage, auch bei sich ändernden Bedingungen auf der Niederdruckseite konstanten Durchfluss zu gewähren. Eine Nachregelung des Vordrucks für erhöhte Brennkammerdrücke ist somit überflüssig. Die Messung des Brennkammerdrucks erfolgt über einen Hinterdruckregler der Firma Bronkhorst aus der gleichen Geräteserie wie die Massendurchflussregler. Der Druckaufnehmer ist mit dem oberen Teil der Brennkammer über eine nicht durchströmte Edelstahlleitung verbunden. Der gemessene Druck kann damit dem Druck im Bereich der Flamme gleichgesetzt werden. Der Brennkammerdruck selbst wird mit einem temperaturfesten Ventil, Typ Flowserve 80137 – I/P, im Abgasstrang eingestellt.

Neben stationären Diffusionsflammen werden im Rahmen dieser Arbeit auch zur Oszillation angeregte Diffusionsflammen hinsichtlich der Rußbildung untersucht. Die Anregung der Oszillation mit mäßiger Amplitude wird dabei über die periodische Pulsation des Brenngasstromes erreicht. Als Pulsator kommt ein Magnetventil der Firma Brooks (Serie

5850TR) zum Einsatz. Das Ventil wird über eine Rechteckfunktion zum Öffnen und Schließen angeregt. Aufgrund von Strömungswiderständen zwischen Pulsationsventil und Brenneraustritt, durch die Trägheit des Ventils selber und die endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit der Druckwellen im Brenngas wird das Rechtecksignal der digitalen Ansteuerung nicht in ein Rechtecksignal der Ausströmgeschwindigkeit umgewandelt. Messungen der Ausströmgeschwindigkeit der kalten Strömung 1 mm über dem Brennerausgang mit Hilfe der „Constant Temperature Anemometry“ (CTA) zeigen, dass am Brennerauslass eine annähernd sinusförmige Variation des Brennstoffstromes vorliegt [Hen06]. In nachfolgender Abbildung 19 ist das Ergebnis der CTA Messungen dargestellt.

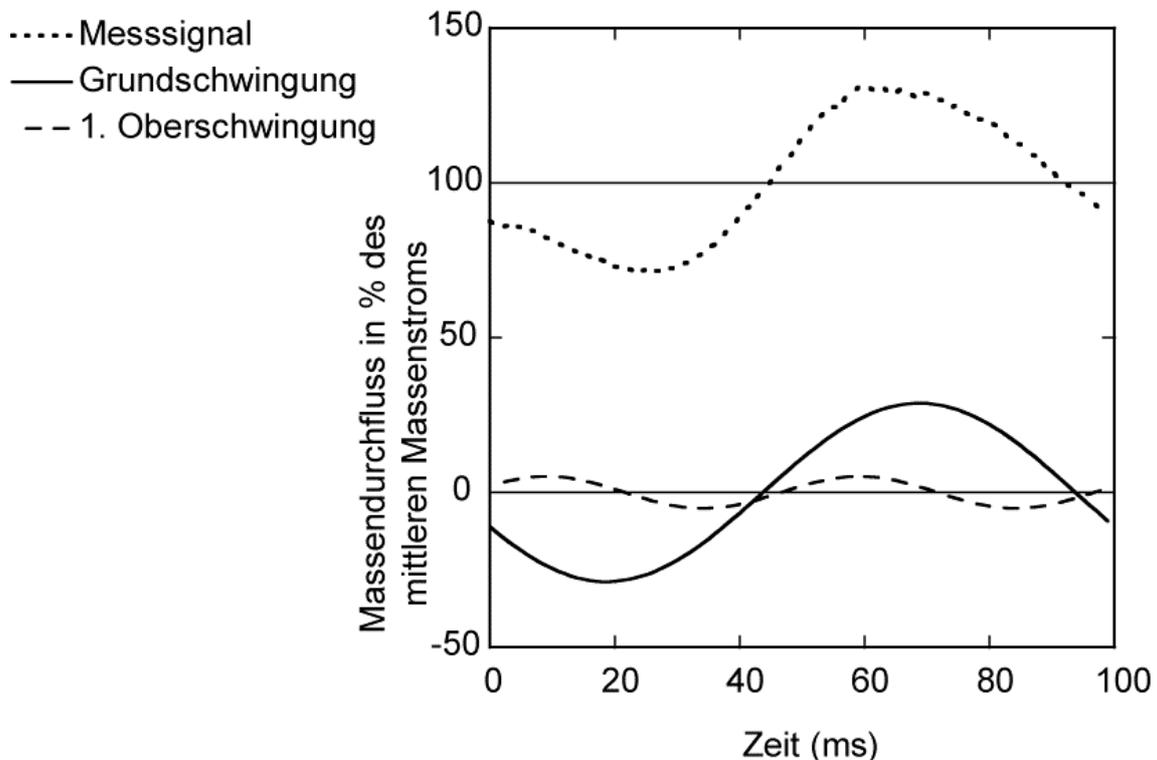


Abbildung 19: Messsignal der Constant Temperature Anemometry und die daraus abgeleitete Grundschwingung und 1. Oberschwingung. Anregungsfrequenz $f = 10$ Hz; Öffnungszeit des Ventils 50 ms; mittlere Volumenstrom Methan $200 \text{ ml}_N/\text{min}$. Referenzzeitpunkt $t = 0$ ms bezieht sich auf die Ansteuerung des Ventils [Hen06].

Es zeigt sich, dass die Geschwindigkeit am Brenneraustritt gut durch die Summe aus Grundschwingung und erster Oberschwingung beschrieben werden kann. Die Amplitude der Grundschwingung beträgt dabei 30 % des Mittelwertes. Mit einem Verhältnis der Amplituden von Grundschwingung zu erster Oberschwingung von nahezu sechs, kann die Grundschwingung als dominierend angesehen werden und bestimmt somit in erster Linie das Schwingungsverhalten.

3.2 Messanordnungen

3.2.1 Laseraufbau

Die 2 – Farben TIRE – LII Technik [Leh03, Leh03.2] ermöglicht die simultane Detektion von zeitlich aufgelösten LII – Signalen bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen. Der Messaufbau dieser Technik ist in Abbildung 20 schematisch dargestellt.

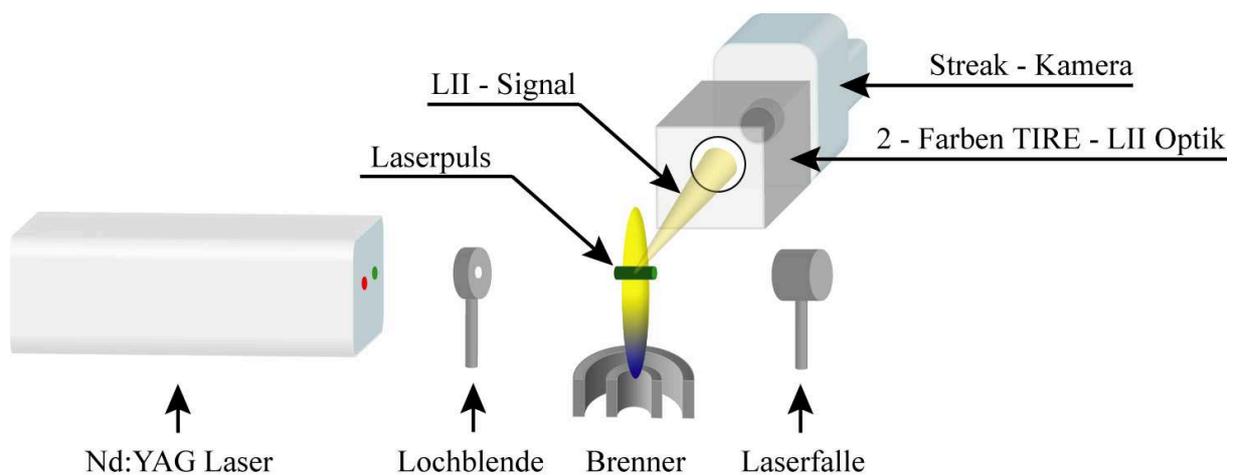


Abbildung 20: Messaufbau der 2 – Farben TIRE – LII Technik.

Die Induzierung des LII – Signals erfolgt über den Lichtpuls eines frequenzverdoppelten Nd:YAG – Lasers bei $\lambda_{\text{anr}} = 532 \text{ nm}$. Der Laser (Quanta Ray, Spectra Physics) erzeugt Pulse bei einer Repetitionsrate von 10 Hz, deren Intensitätsverlauf sehr gut durch eine Normalverteilung mit einer Halbwertsbreite von $\tau = 8,4 \text{ ns}$ beschrieben werden kann (s. Abbildung 12). Aus dem Laserpuls mit einem Durchmesser von 8 mm wird mittels einer Lochblende (1 mm Durchmesser) der zentrale Querschnitt des Laserpulses abgetrennt. Dies gewährleistet eine möglichst homogene Intensitätsverteilung über den gesamten Querschnitt. Nachdem der Laserpuls die Flamme passiert hat, sorgt eine Laserfalle für die komplette Absorption der Laserenergie um Rückreflexionen zu vermeiden. Die Detektion der zeitlich aufgelösten LII – Signale erfolgt senkrecht zum Strahlengang des Lasers. Das Detektionssystem besteht dabei aus der 2 – Farben TIRE – LII Optik [Leh03, Leh03.2] und einer Streak – Kamera (Hamamatsu C7700).

3.2.2 2 – Farben TIRE – LII Optik

Die Anforderungen an die 2 – Farben TIRE – LII Optik sind das Messvolumen abzubilden, und zwei Abbilder nebeneinander auf dem Detektor der Streak – Kamera zu erzeugen. Zusätzlich müssen die beiden Abbilder bei unterschiedlichen Wellenlängen simultan detektiert werden. In Abbildung 21 ist eine schematische Darstellung der 2 – Farben TIRE – LII Optik gezeigt. Die Spezifikationen der einzelnen optischen Elemente sind in Tabelle 3 gegeben.

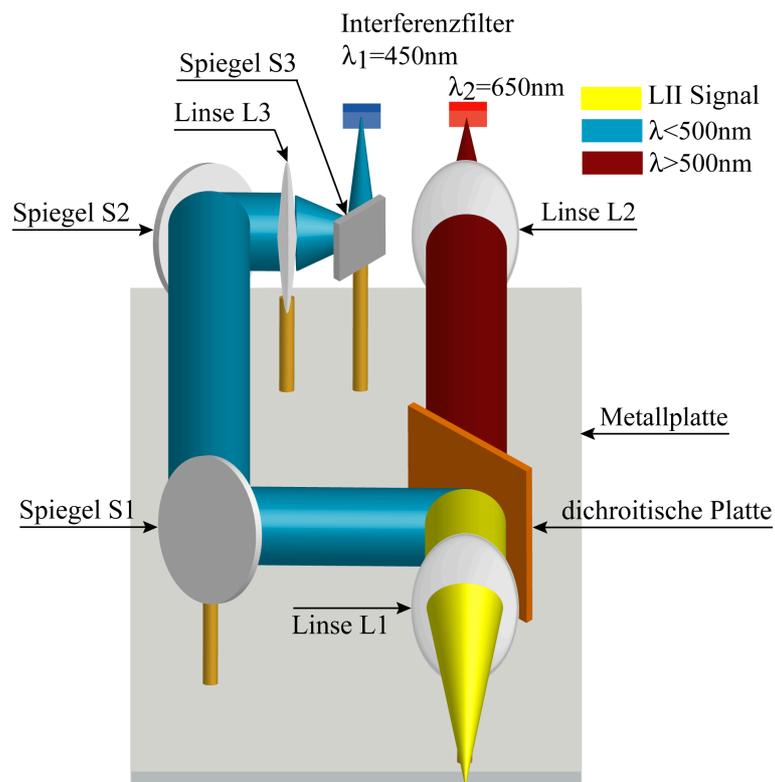


Abbildung 21: Schematische Darstellung der 2 – Farben TIRE – LII Optik [Leh03, Leh03.2].

Mittels einer sphärischen Linse L1 wird das im Messvolumen induzierte LII – Signal gesammelt. Der Abstand vom Messvolumen zur Linse entspricht exakt der Brennweite f_1 der Linse L1. Hinter der ersten Linse verlaufen alle Brennpunktstrahlen achsparallel. Das parallele Strahlenbündel trifft auf eine dichroitische Platte DP, welche Licht mit Wellenlängen kleiner als 500 nm orthogonal zum einfallenden Lichtstrahl reflektiert und Licht mit Wellenlängen größer als 500 nm transmittiert. Das von der dichroitischen Platte reflektierte Licht wird mit Spiegeln (S1, S2, S3) dreimal rechtwinklig umgelenkt, um es parallel zum transmittierten Strahlengang auf den Detektor auftreffen zu lassen. Der verlängerte Strahlengang des kurzwelligen Lichts, der zu dessen zeitlich verzögerten

Detektion führt, muss bei der Datenauswertung berücksichtigt werden. Die Linsen L2 und L3, die im Abstand ihrer Brennweiten f_2 und f_3 zum Detektor in den beiden Strahlengängen angeordnet sind, erzeugen ein scharfes Abbild des Messvolumens. Die Linsen L2 und L3 haben die gleiche Brennweite, damit der Abbildungsmaßstab beider Abbilder gleich groß ist. Durch die Verwendung der Linsen aus Tabelle 3 wird ein Gegenstand um den Faktor 0,68 verkleinert auf den Detektor abgebildet. Die abschließende spektrale Zerlegung der beiden Strahlengänge erfolgt anhand zweier Interferenzfilter mit den zentralen Wellenlängen bei $\lambda_1 = 450 \text{ nm}$ (FWHM: 40 nm) bzw. $\lambda_2 = 650 \text{ nm}$ (FWHM: 40 nm).

Tabelle 3: Abmaße der einzelnen optischen Elemente.

L1	$\varnothing = 100 \text{ mm}$, $f_1 = 220 \text{ mm}$	S1, S2	$\varnothing = 100 \text{ mm}$
L2, L3	$\varnothing = 100 \text{ mm}$, $f_{2,3} = 150 \text{ mm}$	DP	160 x 100 mm
Interferenzfilter	20 x 20 x 3 mm	S3	30 x 20 x 2,5 mm

Vorläufige Testergebnisse der Bestimmung von Partikeltemperaturen mittels des spektralen Rußeigenleuchtens zeigen jedoch, dass bei den in der Flamme herrschenden Temperaturen von $T_g < 2000 \text{ K}$ in Verbindung mit dem Interferenzfilter der zentralen Wellenlänge $\lambda_1 = 450 \text{ nm}$ kein ausreichend hohes Signal/Rauschen Verhältnis gewährleistet werden kann. Letztgenanntes verbessert sich, wenn die von den Rußpartikeln emittierte thermische Strahlung bei größeren Wellenlängen detektiert wird. Deshalb wird zur pyrometrischen Temperaturbestimmung mittels des spektralen Rußeigenleuchtens ein kurzwelliger Interferenzfilter mit einer zentralen Wellenlänge von $\lambda_1 = 532 \text{ nm}$ (FWHM: 10 nm) eingesetzt. Die längerwellige Strahlung wird bei $\lambda_2 = 633 \text{ nm}$ (FWHM: 10 nm) detektiert.

3.2.3 Streak – Kamera

Die Funktionsweise der Streak – Kamera ist in der folgenden Abbildung 22 schematisch dargestellt.

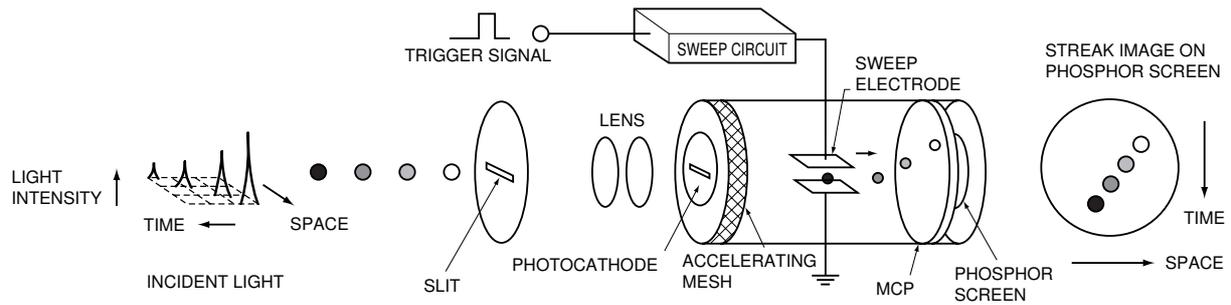


Abbildung 22: Vereinfachte Darstellung der Funktionsweise einer Streak – Kamera [Ham01].

Im hier dargestellten Beispiel werden vier Lichtpulse mit unterschiedlicher Intensität und unterschiedlicher örtlicher Position zu unterschiedlichen Zeiten nach Durchlaufen einer Schlitzblende auf der Photokathode abgebildet. Letztgenannte konvertiert die Photonen in eine der Lichtintensität proportionale Anzahl von Photoelektronen. Diese Photoelektronen werden über ein Spannungsfeld (Accelerating Mesh) in Richtung eines Phosphorschirms beschleunigt. Dabei passieren die beschleunigten Elektronen eine lotrechte Ablenkungseinheit (Sweep Elektrode). Die Sweep Elektroden bauen ab einem mit dem einfallenden Licht synchronisierten Zeitpunkt eine Hochspannung auf, die linear mit der Zeit ansteigt. Die vertikale Ablenkung der Photoelektronen hängt somit linear vom Zeitpunkt des Passierens der Sweep Elektroden ab. Die Elektronen werden durch eine MCP (Micro Channel Plate) vervielfacht und auf dem Phosphorschirm in Licht umgewandelt. Dieses Licht wird durch eine angekoppelte ICCD Kamera detektiert. Dabei wird der zeitlich erste Lichtpuls an oberster Stelle des Phosphorschirms abgebildet. Somit wird die zeitliche Intensitätsverteilung durch eine räumliche Intensitätsverteilung ersetzt [Leh04]. Da die räumliche Intensitätsverteilung in vertikaler Richtung durch die Anzahl der Pixel (512 Pixel) begrenzt ist, wird das zeitliche Auflösungsvermögen dieses Systems von der Belichtungszeit der Pixel bestimmt. Für das vorhandene Streak System (Hamamatsu C7700) können zeitlich Auflösungen von bis zu 4 ps erreicht werden. Die horizontale Achse des Phosphorschirms entspricht der örtlichen Auflösung. Das Detektionssystem ist dabei so angeordnet, dass sich die örtliche Auflösung über den Flammenradius r_{F1} erstreckt (s. Abbildung 17). Das örtliche Auflösungsvermögen der Streak – Kamera wird über die Breite des Detektionschips (12 mm) bzw. der Anzahl der Pixel in horizontaler Richtung (512 Pixel) bestimmt. In Verbindung mit der Vergrößerung der 2 – Farben TIRE – LII Optik ergibt sich damit eine Gegenstandsgröße von $34,5 \mu\text{m}$ pro Pixel.

3.3 Quantifizierung der Pyrometrie

3.3.1 Flatfield Korrekturen

2 – Farben TIRE – LII

Als problematisch bei der Detektion von orts aufgelösten Strahlungsereignissen mittels der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Streak – Kamera erweist sich deren ortsabhängige Lichtempfindlichkeit, d. h., dass in der Mitte des darstellbaren Bildbereichs Lichtintensitäten effizienter detektiert werden als am Rand. Diese unterschiedliche Lichtempfindlichkeit kann mit einer sogenannten Flatfieldaufnahme korrigiert werden. Die Vorgehensweise der Flatfieldkorrektur [Leh04] soll anhand von Abbildung 23 näher beschrieben werden.

Zunächst muss mit dem Detektionssystem das Abbild einer örtlich homogenen und zeitlich konstanten Lichtquelle, die im Fokus der Sammellinse L1 (s. Abbildung 21) positioniert ist, aufgenommen werden. Das Ergebnis einer solchen Messung ist als Falschfarbendarstellung in Abbildung 23 links dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass sowohl der blaue Strahlungsanteil im linken Bildbereich als auch der rote Strahlungsanteil im rechten Bildbereich ortsabhängig ist.

Zur Korrektur von Messungen beliebiger Intensitätsfelder müssen diese Felder durch eine sogenannte Flatfieldaufnahme dividiert werden. Damit jedoch der integrale Mittelwert einer gemessenen Intensitätsverteilung durch die Flatfieldkorrektur nicht verändert wird, muss der integrale Mittelwert der Flatfieldaufnahme auf eins normiert werden. In Abbildung 23 Mitte ist, in Falschfarbendarstellung, das aus Abbildung 23 links abgeleitete Flatfield zu sehen. Beide Bildbereiche werden dabei getrennt auf eins normiert. Der Trennungsbereich in der Bildmitte (weißer Balken) wird aufgrund der von den optischen Elementen (Haltevorrichtung der Interferenzfilter) hervorgerufenen Abschwächung der detektierten Strahlung nicht ausgewertet. Anhand des normierten Flatfields kann die radialsymmetrisch zum Rand hin abnehmende Lichtempfindlichkeit der ICCD – Kamera korrigiert werden. Beispielhaft ist in Abbildung 23 rechts die Flatfield bereinigte Aufnahme aus Abbildung 23 links gezeigt. Die Intensitätsmessungen zeigen nunmehr örtlich konstante Werte für beide Wellenlängenbereiche.

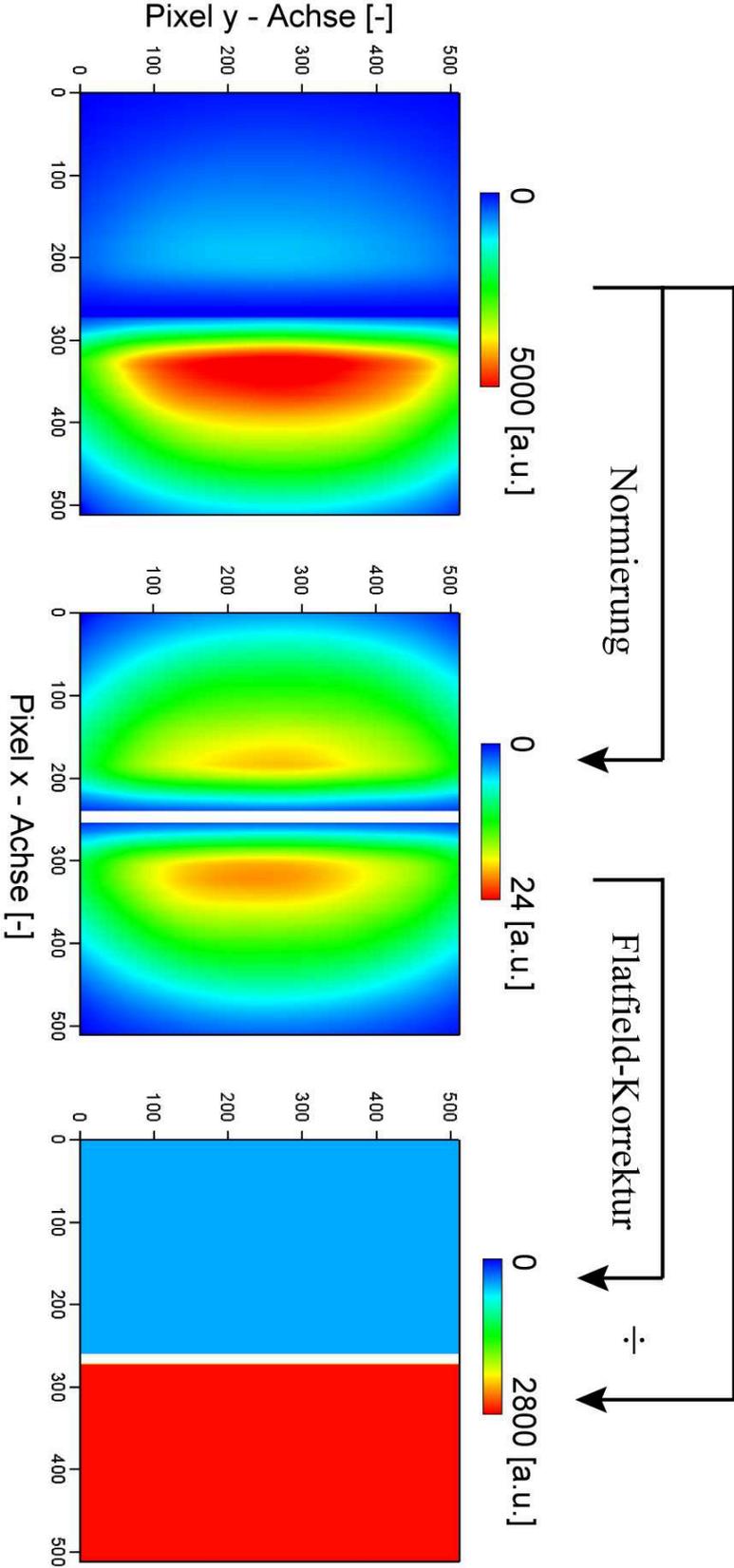


Abbildung 23: Korrektur der ortsabhängigen Lichtempfindlichkeit der Streak – Kamera mittels der Flatfield Korrektur.

2 – Farben Messungen des Rußeigenleuchtens

Auch bei den 2 – Farben Messungen des Rußeigenleuchtens, muss die ortsabhängige Lichtempfindlichkeit des Detektionschips durch eine Flatfieldaufnahme korrigiert werden. Hierfür wird das Flatfield mit den Interferenzfiltern der zentralen Wellenlängen $\lambda_1 = 532$ nm bzw. $\lambda_2 = 633$ nm erstellt.

3.3.2 Messungen des spektralen Rußeigenleuchtens

Zur Verbesserung des Signal/Rauschen Verhältnisses des gemessenen Rußeigenleuchtens kann die Belichtungszeit der Streak – Kamera pro Pixel erhöht werden. Mit erhöhter Belichtungszeit wird mehr Strahlung pro Pixel detektiert was demnach die Signalqualität erhöht. Die Anwendbarkeit dieser Maßnahme ist jedoch in oszillierenden Flammen begrenzt, da sich die Strahlungsintensität innerhalb des Belichtungszeitraums ändert. Unter der Voraussetzung, dass sich innerhalb des gewählten Belichtungszeitraums die Bedingungen in der Flamme nur geringfügig ändern, kann über die detektierte Strahlungsintensität eine repräsentative Strahlungstemperatur bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird bei einer Frequenz von 10 Hz und einer Amplitude von 30 % eine Belichtungszeit von $\Delta t = 1$ ms gewählt. Für kürzere Belichtungszeiten sind die detektierten Signalintensitäten zu gering, um nicht vom Signalrauschen geprägte Partikeltemperaturen zu bestimmen.

Problematisch bei der Bestimmung der Flammentemperatur durch die Detektion des Rußeigenleuchtens ist, dass die örtliche Information entlang der Strahlausbreitung verloren geht. Aus dem Messsignal kann nur die Größe der Strahlungsmenge festgestellt werden, nicht aber der zugehörige Ort. Sind allerdings weitere Bedingungen über die Form und Symmetrie der zu untersuchenden Flamme bekannt, kann über ein geeignetes Entfaltungsverfahren des Messsignals der ortsabhängige Strahlungsverlauf rekonstruiert werden. Für axialsymmetrische Flammen stellt die Onion – Peeling Methode [Das92, Dau06] ein geeignetes Entfaltungsverfahren dar. Die mathematische Beschreibung des Verfahrens geht auf N. H. Abel zurück [Abe26]. Voraussetzung für die Anwendung dieses Inversionsverfahrens ist, dass am Rand und außerhalb des Messvolumens die detektierte Strahlungsintensität, d. h. der Wert des Messsignals, gleich null ist. Dies ist bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flammen erfüllt.

Die Onion – Peeling Methode zeichnet sich dabei durch ein besonders gutes Rekonstruktionsverhalten im Bereich steiler Gradienten aus. Der Nachteil ist ein gegenüber anderen Verfahren (Abel – Three – Point Entfaltung [Das92], Filtered – Backprojection

[Ram71, She71]) höherer Rauschanteil der rekonstruierten Werte in der Nähe der Symmetrieachse (s. Kapitel 4.1.2) [Hen06].

3.3.3 Kalibrierung der Pyrometrie

Der in Kapitel 3.2.1 vorgestellte Messaufbau der 2 – Farben TIRE – LII zeigt in Bezug auf die Detektion von spektralen Strahlungsintensitäten unterschiedliche Empfindlichkeiten. Dies beruht zum einen auf Reflexions- und Transmissionsverlusten der optischen Elemente, zum anderen auf der wellenlängenabhängigen Quanteneffizienz der Photokathode der Streak – Kamera. Die wellenlängenabhängige Quanteneffizienz beschreibt dabei die Wahrscheinlichkeit mit welcher aus jedem auf die Photokathode auftreffenden Photon ein Elektron erzeugt wird. Diese unterschiedlichen Empfindlichkeiten müssen deshalb bei der Bestimmung einer teilchenensemble – gemittelten Strahlungstemperatur in Form einer Kalibrierkonstanten K_{cal} berücksichtigt werden. Dabei müssen zur Temperaturbestimmung aus den LII – Signalen bzw. aus dem Rußeigenleuchten unterschiedliche Kalibrierkonstanten bestimmt werden, da zur Detektion der jeweiligen Signale unterschiedliche Interferenzfilter benutzt werden. Aus Gleichung (58) ergibt sich mit den gemessenen Strahlungsintensitäten \hat{I}_{λ_1} bzw. \hat{I}_{λ_2} :

$$T_{exp} = \frac{hc}{k_B} \frac{1/\lambda_2 - 1/\lambda_1}{\ln(K_{cal} (\lambda_1 / \lambda_2)^5 (\hat{I}_{\lambda_1} / \hat{I}_{\lambda_2}) (\varepsilon_2 / \varepsilon_1))}. \quad (80)$$

Zur Kalibrierung des Messaufbaus wird eine Strahlungsquelle benötigt, deren Temperatur und Emissionseffizienzen bei den Wellenlängen λ_1 und λ_2 bekannt ist. Die Wolframbandlampe stellt eine solche Strahlungsquelle dar. Die Strahlungstemperatur dieser Lampe kann anhand von Kalibrierblättern exakt über den die Lampe durchfließenden Strom eingestellt werden. Die Emissionseffizienzen ε_1 und ε_2 sind keine Funktion der Wellenlänge, da das Wolframband als Graukörperstrahler angesehen wird. Demnach kann das Verhältnis der spektralen Emissionseffizienzen in Gleichung (80) vernachlässigt, und die Kalibrierkonstante bei gegebener Strahlungstemperatur und dem gemessenen Intensitätsverhältnis $\hat{I}_{\lambda_1} / \hat{I}_{\lambda_2}$ berechnet werden. Um Partikeltemperaturen aus LII – Signalen zu bestimmen, muss davon ausgegangen werden, dass die Kalibrierkonstante temperaturunabhängig ist. Lehre [Leh04] konnte zeigen, dass für unterschiedliche Strahlungstemperaturen der Lampe ($T_{Lampe} = 1950 - 2200$ K) nahezu identische Kalibrierkonstanten bestimmt werden können.

3.4 Versuchsparmeter

In nachfolgender Tabelle 4 sind alle relevanten Versuchsparmeter zusammengefasst.

Tabelle 4: Versuchsparmeter der 2 – Farben Messungen.

<u>Parameter</u>	<u>Beschreibung</u>
<i>Brenner</i>	
Methanvolumenstrom	200 ml _N /min
Luftvolumenstrom	12 l _N /min
Amplitude der Anregung	30 %
Frequenz der Anregung	10 Hz
Öffnungszeit Pulsationsventil	50 ms
Druck der stationären Flammen	1,5 – 2,5 bar
Druck der oszillierenden Flamme	2 bar
Temperatur Brennkammerwand	80 °C
<i>Streak Kamera + Optik</i>	
Belichtungszeit Pixel	3,9 ns
Öffnungsweite Schlitzblende	200 μm
Zentrale Wellenlängen der Interferenzfilter:	
LII – Messungen	$\lambda_1 = 450 \text{ nm}, \lambda_2 = 650 \text{ nm}$ (FWHM: 40 nm)
Rußeigenleuchten	$\lambda_1 = 532 \text{ nm}, \lambda_2 = 633 \text{ nm}$ (FWHM: 10 nm)
Kalibrierkonstante LII – Signal	2,34
Kalibrierkonstante Rußeigenleuchten	1,65

Kapitel 4

4 Ergebnisse stationärer Diffusionsflammen

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der simulierten und experimentell bestimmten Flammen- und Rußpartikeleigenschaften in den laminaren, stationären Methan/Luft Diffusionsflammen vorgestellt. Dabei wird in einem ersten Schritt die Druckabhängigkeit der Flammen- und Rußpartikeleigenschaften experimentell untersucht. Bei einem Brennkammerdruck von $p = 2,5$ bar wird über die experimentell ermittelten Rußpartikeleigenschaften, in Verbindung mit einer Diskussion über die Auswirkungen der an der Rußbildung beteiligten Prozesse auf die Rußpartikeleigenschaften, die Dynamik der Partikelbildung in den Flammen analysiert. Damit steht eine zur Validierung simulierter Flammen- und Rußpartikeleigenschaften breite Datenbasis zur Verfügung. In einem zweiten Schritt werden die Ergebnisse der simulierten Rußpartikeleigenschaften vorgestellt und mit den experimentellen Daten verglichen. Im weiteren Verlauf werden simulierte Flammeneigenschaften dazu verwendet, um deren Auswirkungen auf die Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen zu untersuchen. Damit kann die Diskussion der Ergebnisse laminarer, stationärer Methan/Luft Diffusionsflammen als ergänzend zu dem in der Literatur [San83, Gül92, Pur93, Gül95, Zha98] diskutierten Verhalten dieser Flammen angesehen werden.

4.1 Experimentelle Untersuchung der Rußbildung

4.1.1 Partikeldynamik

Um die Dynamik der Partikelbildung auf der Basis experimentell ermittelter Daten nachvollziehen zu können, werden im Folgenden zunächst die Auswirkungen einzelner Prozesse auf die Rußpartikeleigenschaften diskutiert. Die Diskussion beschränkt sich dabei

auf diejenigen Prozesse, die auch bei der Simulation rußender Verbrennung berücksichtigt werden (s. Kapitel 2.1.2). Zum Teil können diese Auswirkungen über die im theoretischen Teil dieser Arbeit diskutierten mathematischen Zusammenhänge direkt berechnet werden. Als Beispiel kann an dieser Stelle der Einfluss von Koagulationsprozessen, deren Dynamik durch die Smoluchowskischen Gleichungen beschrieben wird, genannt werden. Es werden jedoch auch Annahmen getroffen, die weder auf experimentell bestimmten Daten noch auf Simulationen der Rußbildung beruhen und nur im Rahmen dieser Arbeit zur Klärung einzelner Phänomene gelten sollen.

Oberflächenwachstum und Rußoxidation

Sowohl das Oberflächenwachstum als auch die Rußoxidation werden durch heterogene Gas – Partikel Reaktionen an der Partikeloberfläche beschrieben. Die Zunahme bzw. Abnahme der Rußmasse M_i für ein Partikel der Größenklasse i kann dabei wie folgt formuliert werden:

$$\frac{dM_i}{dt} = A_i(\pm k(Z)) \Rightarrow \frac{dr_i}{dt} \propto \pm k(Z) \quad (81)$$

wobei $\pm k(Z)$ die vom Mischungsbruch Z abhängige chemische Reaktionsrate des Oberflächenwachstums bzw. der Partikeloxidation im Messvolumen ist und A_i die Partikeloberfläche eines Teilchens der Größenklasse i darstellt. Da innerhalb eines Messvolumens $\pm k(Z)$ für alle Größenklassen gleich ist, ist auch die Geschwindigkeit der Zunahme bzw. Abnahme des Partikelradius für Teilchen unterschiedlicher Größenklassen gleich (s. Gleichung (81)). Demnach werden bei Betrachtung des Oberflächenwachstums alle Größenklassen i gleichzeitig in die nächst höhere Größenklasse $i+1$ verschoben und die Verteilung behält ihre ursprüngliche Form. Durch Anpassung einer log – normalen Größenverteilung an die durch Oberflächenwachstum beeinflusste Größenverteilung ergibt sich der in Abbildung 24 dargestellte Verlauf. Es zeigt sich, dass der mittlere Partikelradius zunimmt und die Verteilungsbreite abnimmt ($r_m = 10,4$ nm, $\sigma = 0,26$). Dies ist auf die nicht – lineare Abhängigkeit der log – normal geformten Größenverteilung von r_m und σ zurückzuführen (s. Gleichung (77)). In Analogie zu obigen Überlegungen muss bei der Rußoxidation eine Abnahme des mittleren Radius bei zunehmender Verteilungsbreite beobachtet werden. In Abbildung 24 zeigt die beste Anpassung an die durch Rußoxidation beeinflusste Größenverteilung ($r_m = 5,6$ nm, $\sigma = 0,49$) genau dieses Verhalten.

Im Hinblick auf den Rußvolumenbruch nimmt dieser durch das Oberflächenwachstum zu. In Folge der Rußoxidation nimmt der Rußvolumenbruch ab. Die Anzahldichte wird durch das Oberflächenwachstum nicht beeinflusst. Bei der Rußoxidation muss beachtet werden, dass, sobald die kleinste Größenklasse i der Verteilung die Größe des per Definition kleinsten

Teilchens erreicht hat, diese Größenklasse bei weiter anhaltender Oxidation vollständig oxidiert wird und die Anzahldichte dadurch abnehmen kann.

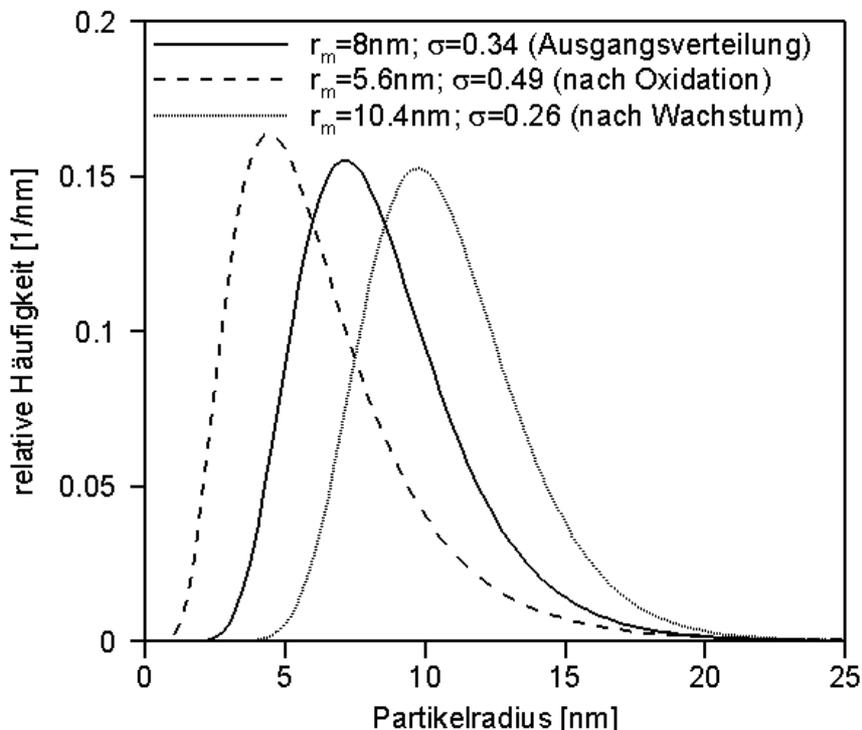


Abbildung 24: Einfluss von Oberflächenwachstum und Rußoxidation auf eine log – normal geformte Partikelgrößenverteilung.

Partikelbildung

Im Folgenden werden die Auswirkungen von Partikelbildung auf eine log – normal geformte Größenverteilung diskutiert. Ausgangspunkt der Diskussion ist die Annahme, dass die Größenverteilung neu gebildeter Partikel durch eine schmale, log – normal geformte, Größenverteilung mit kleinem mittleren Partikelradius beschrieben werden kann. Diese Größenverteilung wird mit der im Messvolumen existierenden Ausgangsverteilung linear überlagert. Bei anhaltender Partikelbildung wird die sich hieraus ergebende Verteilung abermals mit der Größenverteilung neu gebildeter Partikel überlagert. Dieser Prozess wiederholt sich entsprechend der Einflussdauer der Partikelbildung. Basierend auf diesem Ansatz sind in Abbildung 25 oben die Ausgangsverteilung ($r_m = 8 \text{ nm}$, $\sigma = 0,34$) zum Zeitpunkt $t = 0$ a. u. und die mit der Größenverteilung neu gebildeter Partikel ($r_m = 3 \text{ nm}$, $\sigma = 0,2$) überlagerten Größenverteilungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten $n \cdot \Delta t$ dargestellt, wobei n die Anzahl der Überlagerungen ist. Aus der Anzahl der Überlagerungen ergibt sich

für die Anzahldichte $N_{T, \text{res}}$ der überlagerten Größenverteilung $N_{T, \text{res}} = N_{T, t=0} + n \cdot N_{T, \text{PB}}$.

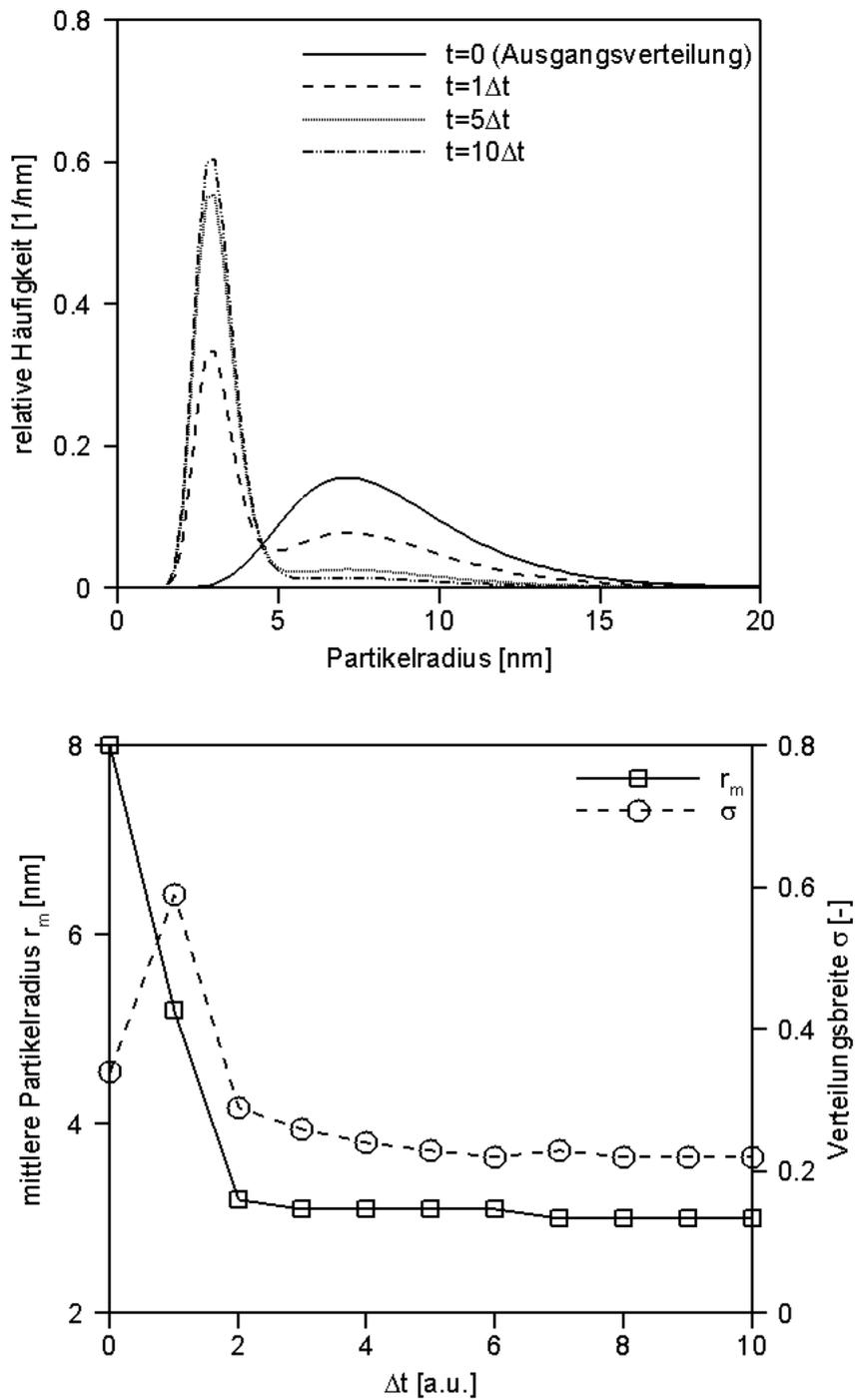


Abbildung 25: Oben: Einfluss der Partikelbildung auf eine log – normal geformte Größenverteilung mit $r_m = 8$ nm und $\sigma = 0,34$. Unten: Verlauf des mittleren Partikelradius r_m und der Verteilungsbreite σ als Funktion der Zeit in einem durch Partikelbildung dominierten Messvolumen.

In Abbildung 25 unten ist der Verlauf des mittleren Partikelradius bzw. der Verteilungsbreite als Funktion der Zeit dargestellt. Es zeigt sich, dass bei anhaltender Einflussdauer der Partikelbildung der mittlere Partikelradius kontinuierlich abnimmt und sich dem mittleren Partikelradius der Größenverteilung neu gebildeter Partikel annähert. Im Hinblick auf die Verteilungsbreite ist zunächst eine Zunahme mit anhaltender Einflussdauer zu beobachten. Erst zu späteren Zeitpunkten werden schmaler verteilte Partikel festgestellt. Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass die in Abbildung 25 dargestellten Verläufe von der Anzahldichte sowie der Größenverteilung der neu gebildeten Partikel abhängen. Allerdings bleiben die Auswirkungen der Partikelbildung auf eine log – normal geformte Größenverteilung davon unberührt. Im Hinblick auf die gebildete Rußmasse führt Rußpartikelbildung zu einer Zunahme des Rußvolumenbruchs. Eine Zunahme ergibt sich auch im Hinblick auf die Anzahldichte der überlagerten Größenverteilung.

Partikelkoagulation und PAH – Anlagerung

In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen von Partikelkoagulation und PAH – Anlagerung auf die Charakteristik einer log – normal geformten Partikelgrößenverteilung durch die Berechnung der Smoluchowskischen Gleichungen diskutiert. Das Ergebnis dieser Diskussion ist in Abbildung 26 dargestellt. Dabei wird für die Ausgangsverteilung wiederum ein mittlerer Partikelradius von $r_m = 8 \text{ nm}$ und eine Verteilungsbreite $\sigma = 0,34$ angenommen. Nach einer Koagulationsphase von $\Delta t_{\text{KOAG}} = 1 \text{ ms}$ bei einer Anzahldichte $N_T = 10^{17} \text{ 1/m}^3$ und einer Flammentemperatur von $T = 1800 \text{ K}$ ergibt sich eine resultierende Größenverteilung, die sich durch mehr größere und weniger kleinere Partikel von der Ausgangsverteilung unterscheidet. Die beste Anpassung an diese Größenverteilung in Form eines log – normalen Fits ergibt einen mittleren Partikelradius von $r_m = 9,2 \text{ nm}$ und eine Verteilungsbreite $\sigma = 0,47$. Partikelkoagulation führt demnach zu größeren mittleren Radien und größeren Verteilungsbreiten. Da die Dynamik der PAH – Anlagerung ebenfalls über die Smoluchowskischen Gleichungen beschrieben wird ist davon auszugehen, dass deren Auswirkungen auf eine Partikelgrößenverteilung mit denen der Partikelkoagulation vergleichbar sind. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass die oben beschriebenen Auswirkungen der Koagulation nur bei ausreichend hohen Anzahldichten relevant sind.

Im Hinblick auf den Rußvolumenbruch, muss zwischen der Partikelkoagulation und der PAH – Anlagerung unterschieden werden. Während durch Partikelkoagulation die gesamte Rußmasse und damit der Rußvolumenbruch nicht beeinflusst wird, nimmt die Anzahldichte im Messvolumen ab. Im hier betrachteten Beispiel beträgt die Anzahldichte der resultierenden Größenverteilung $N_T = 8,3 \cdot 10^{16} \text{ 1/m}^3$. PAH – Anlagerung hingegen ändert nicht die

Anzahldichte der Partikel, ist aber aufgrund der Bildung von Rußmasse mit einem Anstieg des Rußvolumenbruchs verbunden.

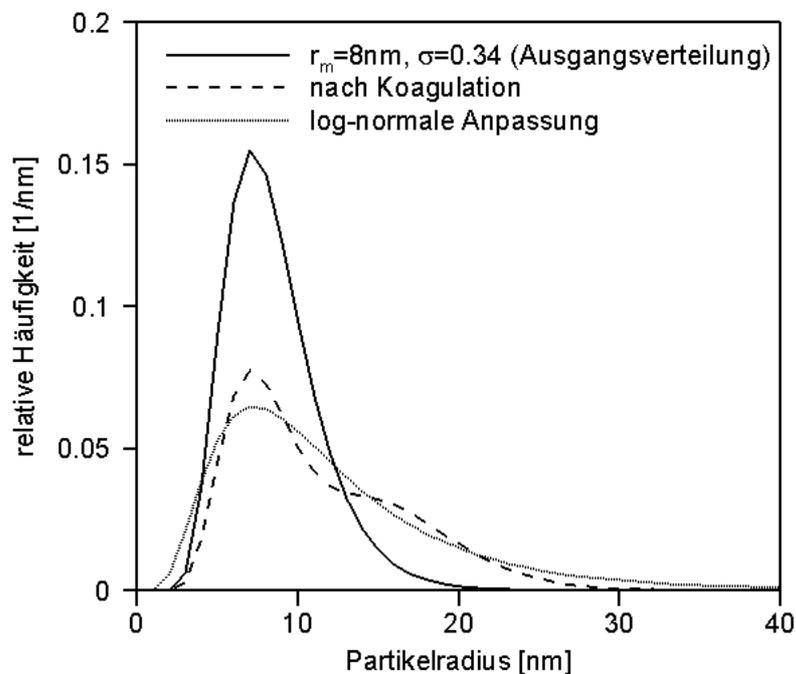


Abbildung 26: Einfluss der Koagulation (Partikelkoagulation, PAH – Anlagerung) auf eine log – normal geformte Partikelgrößenverteilung.

In folgender Tabelle 5 sind die Einflüsse aller in diesem Kapitel 4.1.1 diskutierten Prozesse auf die Partikeleigenschaften zusammengefasst. Ein nach oben gerichteter Pfeil repräsentiert dabei eine Zunahme der jeweiligen Partikeleigenschaft. In Analogie bedeutet ein nach unten gerichteter Pfeil eine Abnahme der Partikeleigenschaft. Ein Minuszeichen steht für einen konstanten Wert.

Tabelle 5: Einflüsse der an der Rußbildung beteiligten Prozesse auf die Rußpartikeleigenschaften.

Prozess	r_m	σ	f_v	N_T
Oberflächenwachstum	↑	↓	↑	-
Rußoxidation	↓	↑	↓	↓*
Partikelbildung	↓	↑ bzw. ↓**	↑	↑
Partikelkoagulation***	↑	↑	-	↓
PAH – Anlagerung	↑	↑	↑	-

*: Sobald die Teilchen der per Definition kleinsten Größenklasse vollständig oxidiert werden.

** : Bei ausreichend langer Phase der Partikelbildung.

***: Nur relevant bei ausreichend hohen Anzahldichten der Ausgangsverteilung.

4.1.2 Partikeltemperaturen aus dem Rußeigenleuchten

In diesem Kapitel 4.1.2 soll die Vorgehensweise der pyrometrischen Temperaturbestimmung mittels des Rußeigenleuchtens bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen näher beschrieben werden. In Abbildung 27 sind bei $\lambda = 633 \text{ nm}$ und für einen Brennkammerdruck von $p = 2,5 \text{ bar}$ gemessene Strahlungsintensitäten des Rußeigenleuchtens für die Höhen $H_{\text{üB}} = 20, 30$ und 40 mm als Funktion des Flammenradius r_{Fl} dargestellt. Die Profile sind auf den jeweiligen Maximalwert normiert. In Bezug auf eine zur Ortskoordinate senkrecht verlaufenden Achse bei $r_{\text{Fl}} = 0 \text{ mm}$ zeigen die Profile einen weitgehend symmetrischen Verlauf. Die zum Flammenradius $r_{\text{Fl}} = 0 \text{ mm}$ senkrecht verlaufende Achse wird deshalb im weiteren Verlauf der Arbeit auch als Symmetrieachse bezeichnet. Steil abfallende Strahlungsintensitäten werden in den brennstoffarmen Mischungsbereichen ($r_{\text{Fl}} > 2 \text{ mm}$ bzw. $r_{\text{Fl}} < -2 \text{ mm}$) der Flamme beobachtet. In Abbildung 28 sind die entfalteten Signalverläufe der Profile aus Abbildung 27 als Funktion des Flammenradius r_{Fl} dargestellt.

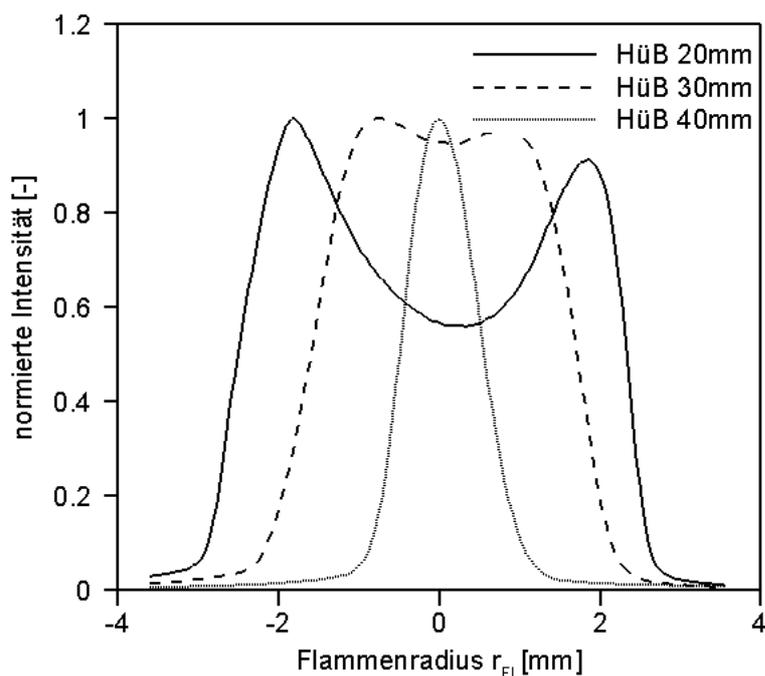


Abbildung 27: Die auf den Maximalwert normierten Intensitäten des Rußeigenleuchtens als Funktion des Flammenradius r_{FI} in drei verschiedenen Höhen über dem Brenner. Detektion bei $\lambda = 633$ nm; Druck in der Brennkammer $p = 2,5$ bar.

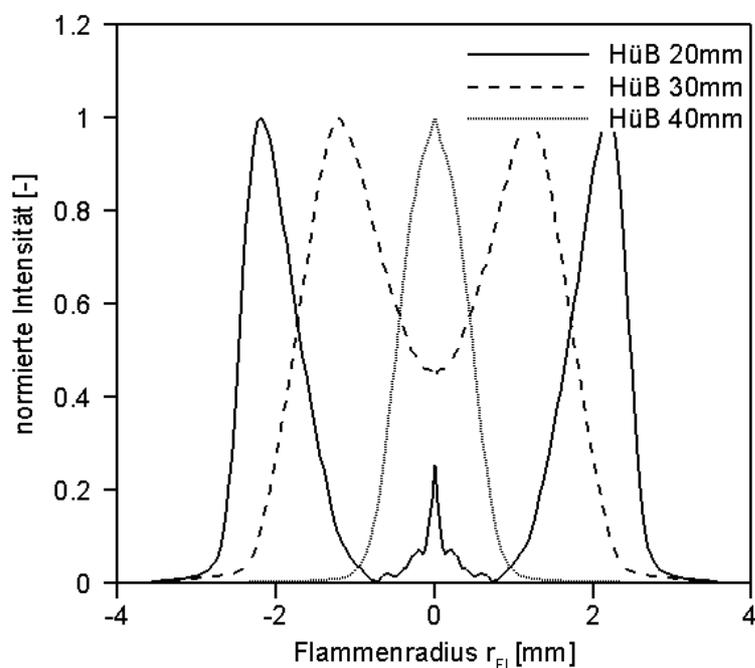


Abbildung 28: Die auf den Maximalwert normierten Intensitäten des Rußeigenleuchtens nach der Signalfaltung durch das Onion - Peeling als Funktion des Flammenradius r_{FI} in drei verschiedenen Höhen über dem Brenner. Detektion bei $\lambda = 633$ nm; Druck in der Brennkammer $p = 2,5$ bar.

Während bei $HüB = 40$ mm der Verlauf der Intensitätsverteilung nach dem Onion – Peeling mit dem des Messsignals vergleichbar ist, können bei $HüB = 30$ bzw. 20 mm Unterschiede beobachtet werden. Die Maxima dieser Höhenprofile sind bei größeren Flammenradien r_{Fl} zu beobachten. Im zentralen Bereich um die Symmetrieachse ist weitaus weniger Strahlungsintensität zu beobachten als tatsächlich gemessen wurde. Die für $HüB = 20$ mm beobachtete Zunahme der Strahlungsintensität im Bereich der Symmetrieachse, ist auf geringe Abweichungen in der Flammensymmetrie und deren Auswirkungen auf den Entfaltungsprozess zurückzuführen. Dieser Bereich der Flamme wird jedoch aufgrund zu geringer Strahlungsintensitäten nicht im Hinblick auf Partikeltemperaturen ausgewertet.

Bei der Anwendung des Onion – Peeling Verfahrens tritt jedoch die Schwierigkeit auf, dass mit zunehmend radialer Ausdehnung des zu entfaltenden Messsignals der durch die Entfaltung eingebrachte Rauschanteil zunimmt [Dau06]. Damit wird in den niederen Höhen über dem Brenner die Auswertung der Messsignale im Bereich der Symmetrieachse begrenzt, da die Signalentfaltung ausgehend vom Flammenrand, d. h. ausgehend von erhöhten Flammenradien, durchgeführt wird. Im Bereich brennstoffarmer Gemischzustände ist die Signalauswertung dahingehend begrenzt, dass nach dem Planckschen Strahlungsgesetz und bei den in der Flamme herrschenden Temperaturen die spektrale Strahlungsintensität bei $\lambda_2 = 633$ nm höher ist als für $\lambda_1 = 532$ nm. Aus diesem Grund überschreitet die längerwellige Strahlung schon früher die von der Streak – Kamera minimal detektierbare Intensität als die kurzwellige Strahlung. Deshalb werden in diesen Bereichen unbrauchbare Intensitätsverhältnisse detektiert und damit unbrauchbare Partikeltemperaturen bestimmt. Es hat sich im Rahmen dieser Arbeit als praktikabel erwiesen, einen Grenzwert auswertbarer Strahlungsintensitäten auf 35 % des gemessenen Maximums des kurzwelligen Lichts festzulegen. Für geringere Strahlungsintensitäten zeigen die evaluierten Partikeltemperaturen zu große Schwankungen, um als Flammentemperatur in den LII – Simulationen verwendet werden zu können.

In Abbildung 29 sind nach diesem Kriterium bestimmte Partikeltemperaturen in unterschiedlichen Höhen über dem Brenner bei einem Brennkammerdruck von $p = 2,5$ bar dargestellt. Für $HüB \leq 32$ mm werden mit zunehmendem Flammenradius r_{Fl} zunehmende Partikeltemperaturen beobachtet. Dies ist auf die Annäherung an stöchiometrische Gemischzustände und den damit verbundenen höheren Temperaturen der heißen Reaktionszone zurückzuführen. Mit zunehmender Höhe über dem Brenner diffundiert der Sauerstoff viel weiter in den die Symmetrieachse umgebenden Bereich ein, was zu annähernd ähnlichen Gemischzuständen und somit zu vergleichbaren Partikeltemperaturen ($HüB = 36$ bzw. 40 mm) über den betrachteten Flammenradienbereich führt.

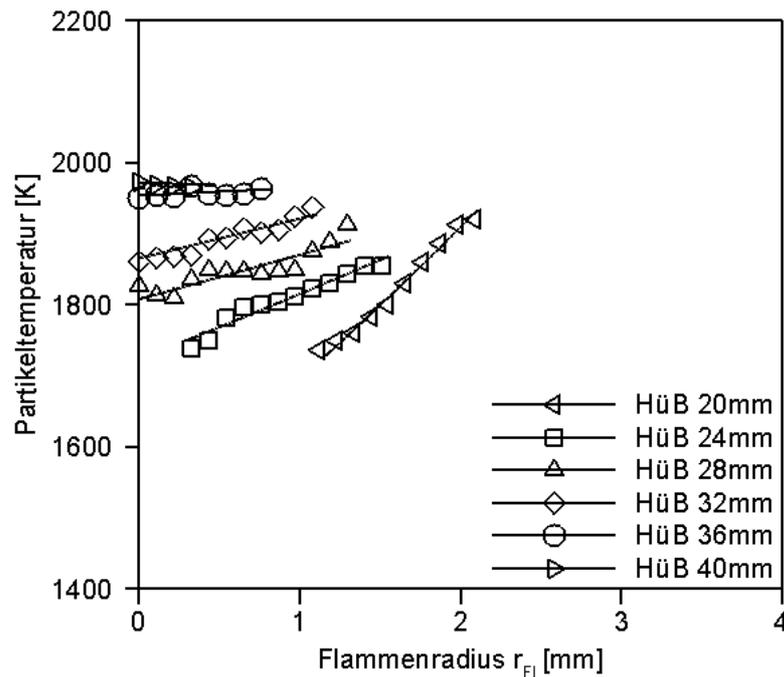


Abbildung 29: Partikeltemperaturen als Funktion des Flammenradius r_{Fl} in unterschiedlichen Höhen über dem Brenner einer stationären Methan/Luft Diffusionsflamme bei einem Brennkammerdruck von $p = 2,5$ bar.

4.1.3 Rußvolumenbruch, Partikelgrößenverteilungen und Anzahldichten

In Kapitel 2.3.4 konnte bereits die Proportionalität von LII – Signalintensität und Rußvolumenbruch hergeleitet werden. Jedoch erfordert die quantitative Bestimmung von Rußvolumenbrüchen mittels des spektralen LII – Signals dessen Kalibrierung. Hierfür kann, wie z. B. bei der RAYLIX Technik [Gei98, Sun00] angewendet, die integrale Extinktion des Laserpulses im Messvolumen verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden jedoch LII – Intensitätsverhältnisse kalibriert (s. Kapitel 3.3.3) und nicht spektrale LII – Intensitäten. Deshalb müssen in dieser Arbeit alle aus spektralen LII – Signalintensitäten abgeleiteten Rußvolumenbrüche geeignet normiert werden und können demnach nicht in absoluten Werten angegeben werden.

In Abbildung 30 ist die Verteilung des auf den Maximalwert normierten Rußvolumenbruchs $f_{v, \text{norm}}$ in einer stationären Methan/Luft Diffusionsflamme bei einem Brennkammerdruck von $p = 2,5$ bar dargestellt. Die Abbildung besteht aus übereinander angeordneten,

eindimensionalen Profilen unterschiedlicher Höhen über dem Brenner. Die Höhendifferenz zwischen den einzelnen Profilen beträgt 2 mm.

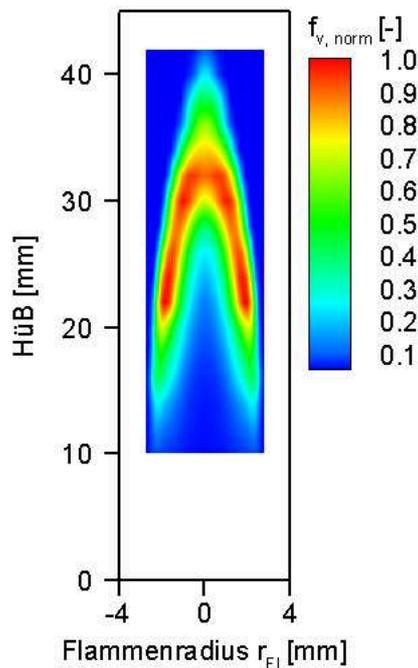


Abbildung 30: Verteilung des auf den Maximalwert normierten Rußvolumenbruchs $f_{v, \text{norm}}$ einer stationären Methan/Luft Diffusionsflamme bei einem Brennkammerdruck von $p = 2,5$ bar. Die Detektion des LII – Signals wird über eine Zeitspanne von 50 ns durchgeführt.

Anhand dieser Darstellung kann die Bildung und Oxidation von Ruß in der Flamme verfolgt werden. Nach kurzer Reaktionszeit ist im unteren Teil der Flamme, nur wenig Ruß in den sich gegenüberliegenden Flanken zu beobachten. Mit zunehmender Höhe und der hieraus resultierenden erhöhten Verweilzeit unter rußbildenden Bedingungen nimmt der Rußvolumenbruch zu. Als Konsequenz des in die Flamme hinein diffundierenden Sauerstoffs wird der Ruß im äußeren Bereich der Flamme oxidiert. Dadurch verschiebt sich das Maximum des Rußvolumenbruchs nach innen. In der Flammenspitze formen die sich gegenüberliegenden Flanken eine zentrale Zone und der Rußvolumenbruch nimmt ab.

Detailliertere Informationen über die Bildung und Oxidation von Ruß ergeben sich aus einer Analyse des Verlaufs der Rußpartikeleigenschaften entlang von Stromlinien. Hierfür werden im Folgenden die Verläufe des Rußvolumenbruchs, der Anzahldichte, des mittleren Radius und der Verteilungsbreite auf der Symmetrieachse der Flamme untersucht. Die Anzahldichten werden aus dem gemessenen LII – Signal wie folgt bestimmt.

Da a priori log – normal geformte Partikelgrößenverteilungen angenommen werden, ergibt sich für das Integral in Gleichung (53):

$$\int_0^{\infty} r^3 p(r) dr = r_m^3 \exp(4,5\sigma^2). \quad (82)$$

In Verbindung mit Gleichung (53) ergibt sich damit für die Anzahldichte:

$$N_T = f_v / (4/3 \pi r_m^3 \exp(4,5\sigma^2)). \quad (83)$$

Die nach Gleichung (83) bestimmten Anzahldichten müssen analog zum Rußvolumenbruch ebenfalls geeignet normiert werden.

In Abbildung 31 oben sind die auf den Maximalwert normierten Rußvolumenbrüche $f_{v, \text{norm}}$ sowie die mittleren Partikelradien r_m auf der Symmetrieachse als Funktion der Höhe über dem Brenner bei einem Brennkammerdruck $p = 2,5$ bar dargestellt. In Abbildung 31 unten sind die auf den Maximalwert normierten Anzahldichten $N_{T, \text{norm}}$ sowie die Verteilungsbreiten σ auf der Symmetrieachse als Funktion der Höhe über dem Brenner bei einem Brennkammerdruck $p = 2,5$ bar dargestellt. Anhand der experimentellen Ergebnisse in Abbildung 31 und in Verbindung mit der in Kapitel 4.1.1 geführten Diskussion, sollen im Folgenden die lokal dominierenden Rußbildungsprozesse identifiziert und deren Abfolge auf der Symmetrieachse bestimmt werden.

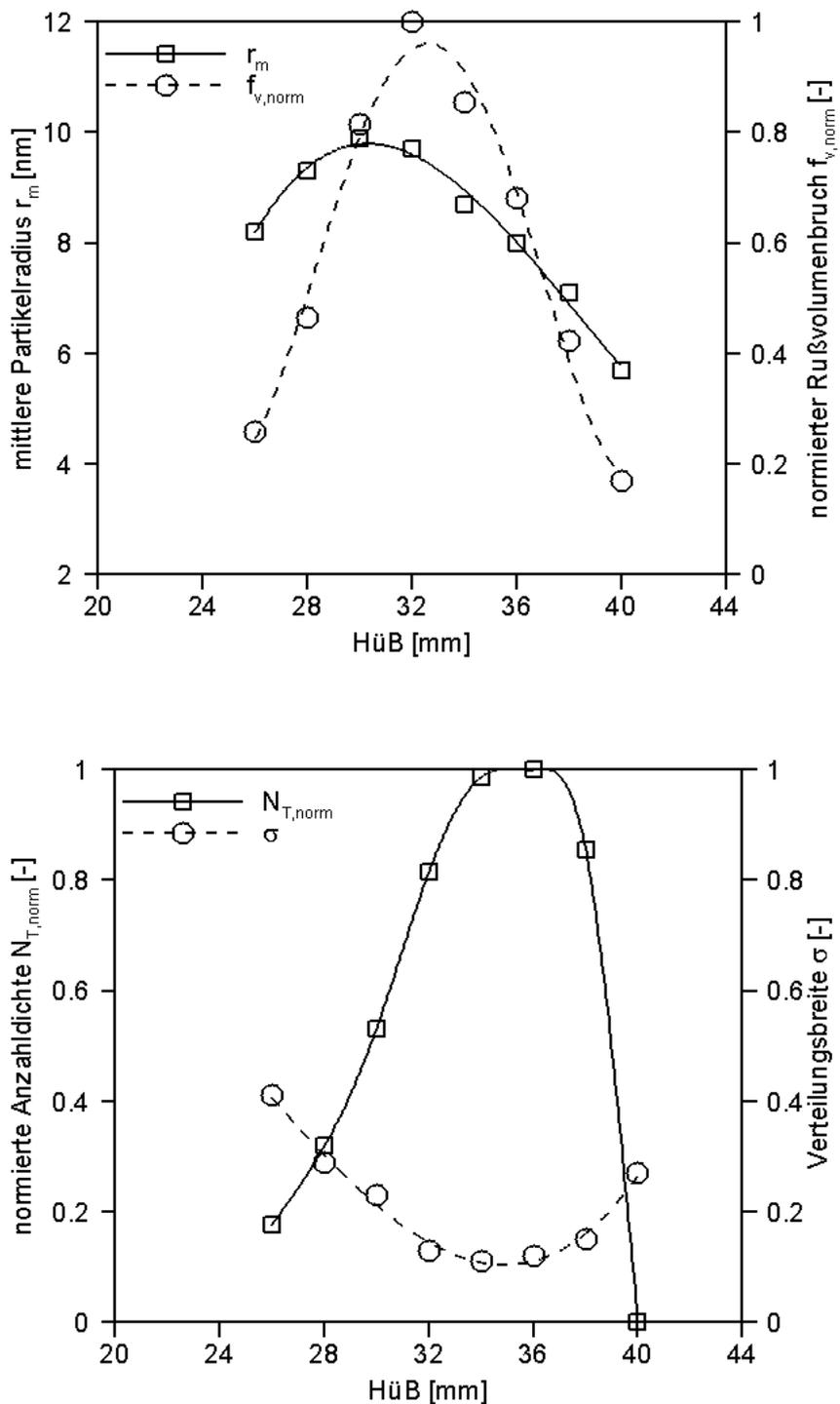


Abbildung 31: Oben: Verlauf des auf den Maximalwert normierten Rußvolumenbruchs $f_{v, norm}$ und des mittleren Partikelradius r_m auf der Symmetrieachse einer stationären Methan/Luft Diffusionsflamme bei einem Brennkammerdruck $p = 2,5$ bar. Unten: Verlauf der auf den Maximalwert normierten Anzahldichte $N_{T, norm}$ und der Verteilungsbreite σ auf der Symmetrieachse der stationären Methan/Luft Diffusionsflamme bei einem Brennkammerdruck $p = 2,5$ bar.

Aus Abbildung 31 ist zu erkennen, dass mit zunehmender Höhe über dem Brenner f_v und N_T ansteigen. Nach Tabelle 5 kann diese Beobachtung durch das gleichzeitige Auftreten von Oberflächenwachstum, Partikelbildung und PAH – Anlagerung erklärt werden. Im Detail: Oberflächenwachstum, Partikelbildung und PAH – Anlagerung führen zu einer Zunahme des Rußvolumenbruchs; Partikelbildung führt zu einer Zunahme der Anzahldichte. Allerdings muss das Oberflächenwachstum die anderen Prozesse dominieren, da nur so die beobachtete Zunahme von r_m bei gleichzeitiger Abnahme von σ erklärt werden kann (s. Tabelle 5). Nach Überschreitung der lokalen Extrema nehmen f_v , N_T und r_m ab während σ zunimmt. Nach Tabelle 5 kann das durch die Dominanz der Rußoxidation erklärt werden. Im Detail: Rußoxidation reduziert den Rußvolumenbruch f_v ; durch die vollständige Oxidation der Teilchen in der kleinsten Größenklasse reduziert sich ebenfalls N_T ; Rußoxidation führt zu kleineren mittleren Partikelradien und größeren Verteilungsbreiten. Demnach muss auf der Symmetrieachse mit zunehmender Höhe über dem Brenner ein Übergang vom dominierenden Oberflächenwachstum zu einer dominierenden Rußoxidation stattfinden.

Unterhalb von Höhen über dem Brenner von 26 mm wird aufgrund der sehr geringen Signalintensitäten keine LII – Datenauswertung durchgeführt. Dennoch sollen im Folgenden auf der Basis einer rein theoretischen Betrachtung, die lokal dominierenden Prozesse der Rußbildung identifiziert und deren Abfolge auf der Symmetrieachse festgelegt werden.

Es ist offensichtlich, dass in Strömungsrichtung die Partikelbildung in der Abfolge der dominierenden Prozesse immer an erster Stelle stehen muss, da Partikelkoagulation, PAH – Anlagerung, Oberflächenwachstum und Rußoxidation nicht stattfinden können, wenn keine Partikel vorhanden sind. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass das Ensemble neu gebildeter Partikel durch eine schmale Größenverteilung mit kleinem mittleren Radius beschrieben werden kann. Ausgehend von dieser fiktiven Größenverteilung, führt ein direkter Übergang von Partikelbildung bei $HüB < 26$ mm in den durch das Oberflächenwachstum dominierten Bereich bei $26 \text{ mm} < HüB < 32$ mm zu größeren mittleren Radien und kleineren Verteilungsbreiten. In Abbildung 31 oben sind bei $HüB = 26$ mm mit einem mittleren Radius von $r_m = 8,1$ nm zwar relativ große Partikel zu beobachten, jedoch sind die Verteilungen mit $\sigma = 0,41$ sehr breit (s. Abbildung 31 unten). Demnach müssen die Rußpartikel schon während bzw. kurz nach ihrer Bildung einem anderen Prozess als dem des Oberflächenwachstums unterliegen. Nach Tabelle 5 kommen hierfür die PAH – Anlagerung und die Partikelkoagulation in Frage, da so eine Zunahme von mittlerem Partikelradius und Verteilungsbreite erklärt werden kann. Basierend auf dieser theoretischen Betrachtung und in Verbindung mit der experimentellen Untersuchung ergibt sich entlang der Symmetrieachse die in Abbildung 32 dargestellte Abfolge der die Rußbildung dominierenden Prozesse.

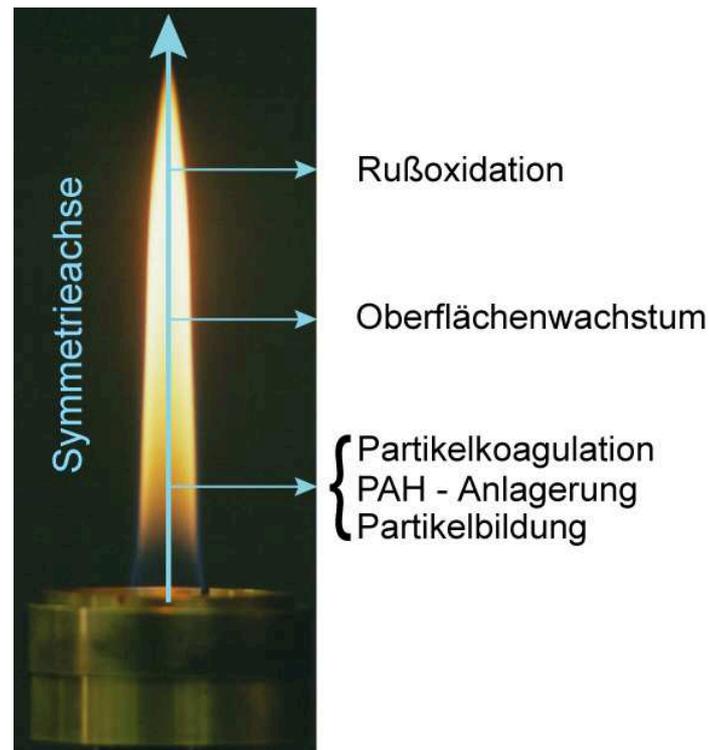


Abbildung 32: Abfolge der die Rußbildung dominierenden Prozesse auf der Symmetrieachse der stationären Methan/Luft Diffusionsflamme bei einem Brennkammerdruck $p = 2,5$ bar.

Es muss jedoch an dieser Stelle erwähnt werden, dass diese Abfolge keine Allgemeingültigkeit in Bezug auf laminare Diffusionsflammen besitzt. So können sich, z. B. in Abhängigkeit des verwendeten Brennstoffs, die einzelnen Prozesse der Rußbildung unterschiedlich überlagern, was den Verlauf der Rußpartikeleigenschaften entlang einer Stromlinie beeinflusst. Lehre [Leh04] untersuchte in seiner Arbeit mit der 2 – Farben TIRE – LII für atmosphärische Druckbedingungen eine stationäre, laminar brennende Acetylen/Luft Diffusionsflamme. Basierend auf seinen Messergebnissen kann die Abfolge der dominierenden Rußbildungsprozesse wie in Abbildung 33 gezeigt festgelegt werden. Der entscheidende Unterschied zu der in Abbildung 32 gezeigten Abfolge besteht dabei im anhaltenden Einfluss der Partikelkoagulation bis in den mittleren Höhenbereich der Flamme. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Brennstoff Acetylen höhere globale Umsatzraten der Rußbildung zeigt als Methan [Boc00]. Dadurch werden in Acetylen Diffusionsflammen vergleichsweise größere Anzahldichten erreicht, was den Einfluss der Partikelkoagulation gegenüber dem des Oberflächenwachstums deutlich erhöht.

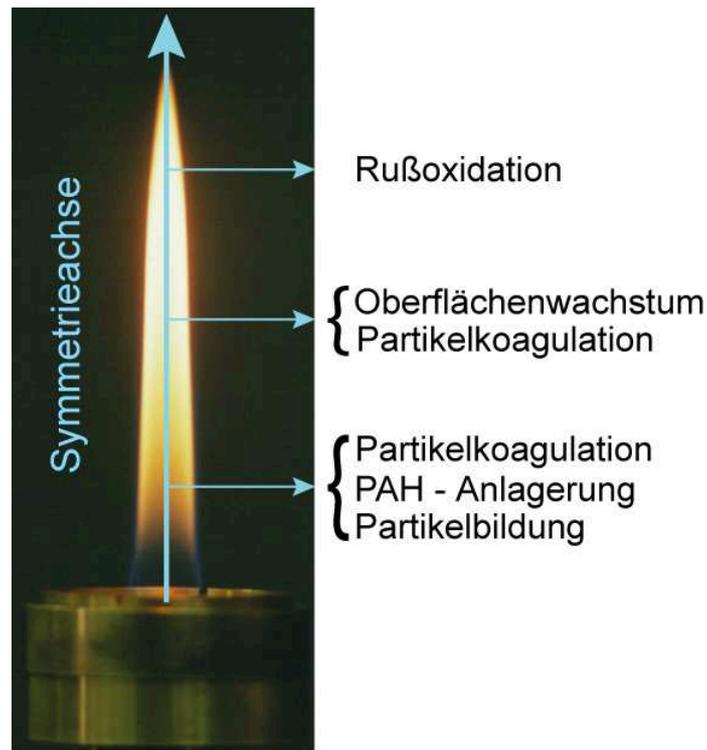


Abbildung 33: Abfolge der die Rußbildung dominierenden Prozesse auf der Symmetrieachse in einer stationären, laminaren Acetylen/Luft Diffusionsflamme nach den experimentellen Untersuchungen von Lehre [Leh04].

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels soll untersucht werden, ob sich die in Abbildung 32 gezeigte Abfolge im restlichen Flammenbereich wiederfindet. Hierfür sind in Abbildung 34 eindimensional orts aufgelöste Profile des Rußvolumenbruchs, der Anzahldichte, des mittleren Partikelradius und der Verteilungsbreite bei den Höhen $H_{üB} = 20, 30$ und 40 mm dargestellt. Die Rußvolumenbrüche und Anzahldichten sind auf den jeweiligen Maximalwert normiert.

Für $H_{üB} = 20$ mm ist zu beobachten, dass bei einem Flammenradius von $r_{Fl} \sim 1,8$ mm der maximale Rußvolumenbruch mit der maximalen Anzahldichte korreliert. Für geringere bzw. größere Flammenradien nehmen diese Partikeleigenschaften ab. In Bezug auf die Partikelgrößenverteilungen zeigt sich, dass mit zunehmendem Flammenradius r_{Fl} die mittleren Partikelradien zunächst abnehmen und kleinste Partikel mit maximalen Rußvolumenbrüchen bzw. Anzahldichten korrelieren. Mit weiter zunehmendem Flammenradius nehmen die mittleren Radien wieder zu. Für die entsprechenden Verteilungsbreiten ist ein gegensätzliches Verhalten mit dem Flammenradius r_{Fl} zu beobachten. Aufgrund der geringen Höhe über dem Brenner sowie der Beobachtung, dass über den gesamten betrachteten Flammenradienbereich relativ kleine mittlere Partikelradien und breite Verteilungen bestimmt werden, ist davon auszugehen, dass Partikelbildung, Partikelkoagulation und die PAH – Anlagerung die Rußbildung dominieren. Die beobachtete Korrelation von minimalen mittleren Partikelradien

und maximalen Anzahldichten bzw. maximalen Verteilungsbreiten und maximalen Anzahldichten bei $r_{Fl} \sim 1,8$ mm lässt sich dadurch erklären, dass hier die Partikelbildung einen größeren Einfluss auf die Partikeleigenschaften hat als in den Bereichen $r_{Fl} > 1,8$ mm bzw. $r_{Fl} < 1,8$ mm. Dabei werden Partikel aus niederen Höhen in das Messvolumen transportiert und mit der schmalen Verteilung neu gebildeter Partikel überlagert. Diese Überlagerung führt zu einer Abnahme der mittleren Radien bzw. Zunahme der Verteilungsbreiten. Abweichend von $r_{Fl} \sim 1,8$ mm nimmt der Einfluss der Partikelbildung ab und es können größere mittlere Radien bzw. geringere Verteilungsbreiten beobachtet werden.

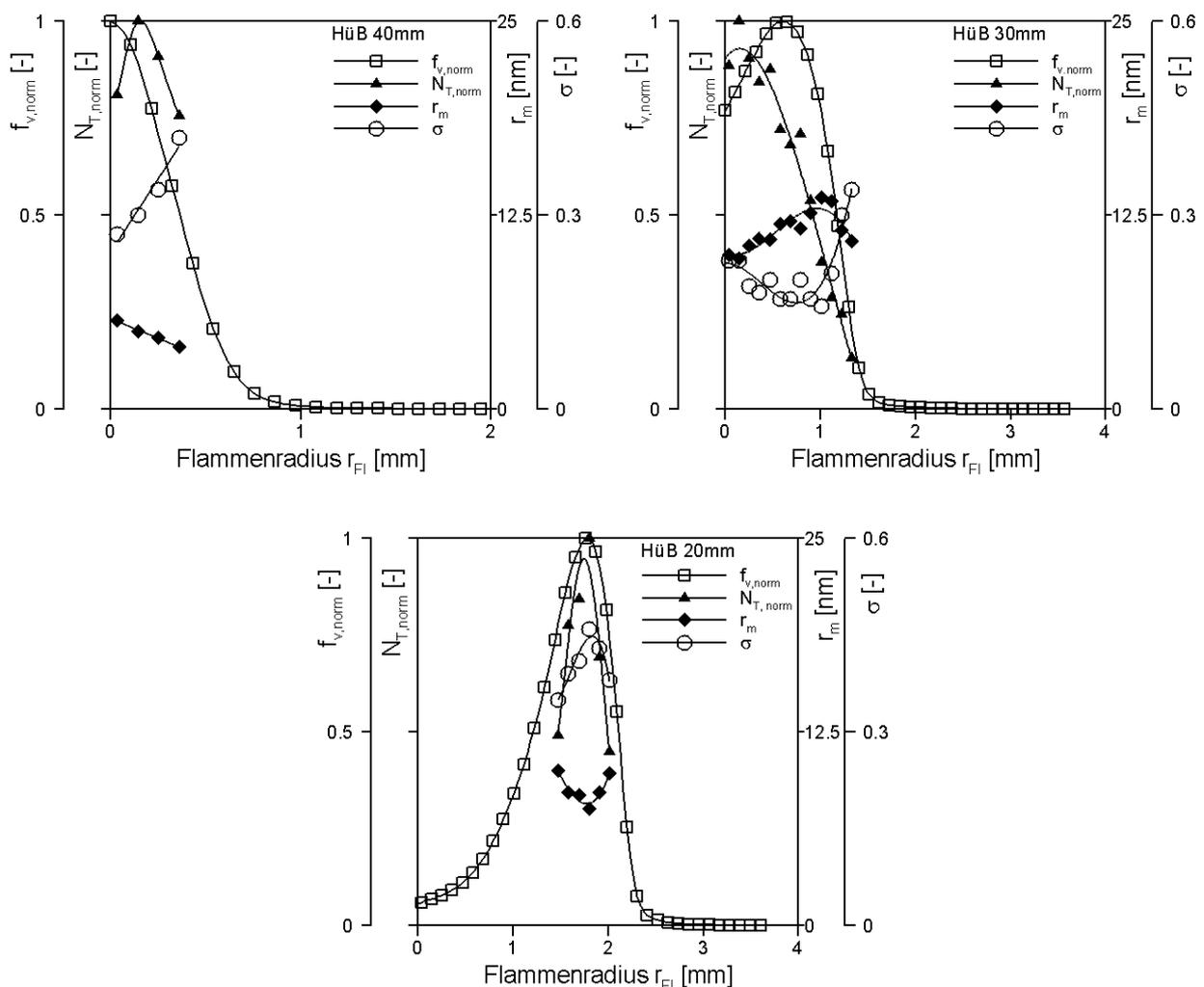


Abbildung 34: Verlauf des auf den Maximalwert normierten Rußvolumenbruchs $f_{v, norm}$, der auf den Maximalwert normierten Anzahldichte $N_{T, norm}$, des mittleren Partikelradius r_m und der Verteilungsbreite σ als Funktion des Flammenradius r_{Fl} für HüB = 20, 30 und 40 mm bei einem Brennkammerdruck $p = 2,5$ bar.

Für HüB = 30 mm ergeben sich maximale Rußvolumenbrüche bei einem Flammenradius von $r_{Fl} \sim 0,7$ mm. Für $r_{Fl} < 0,7$ mm bzw. $r_{Fl} > 0,7$ mm nimmt der Rußvolumenbruch ab. Der

Verlauf der Anzahldichte ist mit dem des Rußvolumenbruchs vergleichbar, wobei der Maximalwert in Richtung der Symmetrieachse verschoben ist. Die mittleren Partikelradien nehmen ausgehend von der Symmetrieachse mit zunehmendem Flammenradius r_{Fl} zunächst kontinuierlich zu. Im äußeren Bereich der Flamme ($r_{\text{Fl}} > 1 \text{ mm}$) ist unter dem Einfluss einer oxidativen Umgebung eine Abnahme der mittleren Radien zu beobachten. Wiederum zeigen die entsprechenden Verteilungsbreiten ein gegensätzliches Verhalten mit dem Flammenradius r_{Fl} . Im Vergleich zu $\text{HüB} = 20 \text{ mm}$ sind die mittleren Radien größer und die Verteilungsbreiten geringer geworden. Hieraus folgt, dass ein Übergang von einem durch Partikelbildung, Partikelkoagulation und PAH – Anlagerung dominierten Flammenbereich zu einem durch Oberflächenwachstum dominierten Flammenbereich stattfindet.

In der Ausbrandzone der Flamme ($\text{HüB} = 40 \text{ mm}$) ist das Maximum des Rußvolumenbruchs auf der Symmetrieachse zu beobachten. Maximale Anzahldichten sind geringfügig in Richtung zunehmender Flammenradien verschoben. Die mittleren Partikelradien nehmen kontinuierlich mit zunehmendem Flammenradius r_{Fl} ab. Abermals ist ein gegensätzliches Verhalten der Verteilungsbreiten mit dem Flammenradius r_{Fl} zu erkennen. Diese Ergebnisse zeigen, dass mit zunehmendem Flammenradius r_{Fl} die Rußoxidation zunehmend die Partikeleigenschaften bestimmt. Im Vergleich zu $\text{HüB} = 30 \text{ mm}$ sind in der Ausbrandzone die mittleren Partikelradien kleiner und die Verteilungsbreiten größer geworden. Diese Beobachtungen sind eindeutige Hinweise darauf, dass die Rußoxidation im gesamten Höhenbereich dominiert.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass anhand der Messergebnisse in Verbindung mit der Diskussion über die Auswirkungen einzelner Prozesse auf die Partikeleigenschaften (s. Kapitel 4.1.1) die Dynamik der Partikelbildung auf einer Stromlinie untersucht werden kann. Es zeigt sich, dass sich die auf der Symmetrieachse bestimmte Abfolge der die Rußbildung dominierenden Prozesse in einem Großteil des rußenden Flammenbereichs wiederfindet und die Rußpartikeleigenschaften maßgeblich bestimmt.

4.1.4 Druckeinfluss

In diesem Kapitel 4.1.4 werden bei unterschiedlichen Brennkammerdrücken experimentell bestimmte Partikeltemperaturen, Rußvolumenbrüche und log – normal geformte Partikelgrößenverteilungen einer stationären Methan/Luft Diffusionsflamme vorgestellt.

Partikeltemperaturen aus dem Rußeigenleuchten

Anhand der in Abbildung 35 dargestellten Ergebnisse wird im Folgenden der Einfluss des Brennkammerdrucks auf die pyrometrisch bestimmten Partikeltemperaturen diskutiert. Für einen Brennkammerdruck von $p = 1,5$ bar werden unterhalb von 24 mm Höhe über dem Brenner nur sehr geringe Signalintensitäten detektiert, was zur Bestimmung stark verrauschter Partikeltemperaturen führt. Deshalb wird auf eine Darstellung dieser Profile in nachfolgender Abbildung 35 verzichtet.

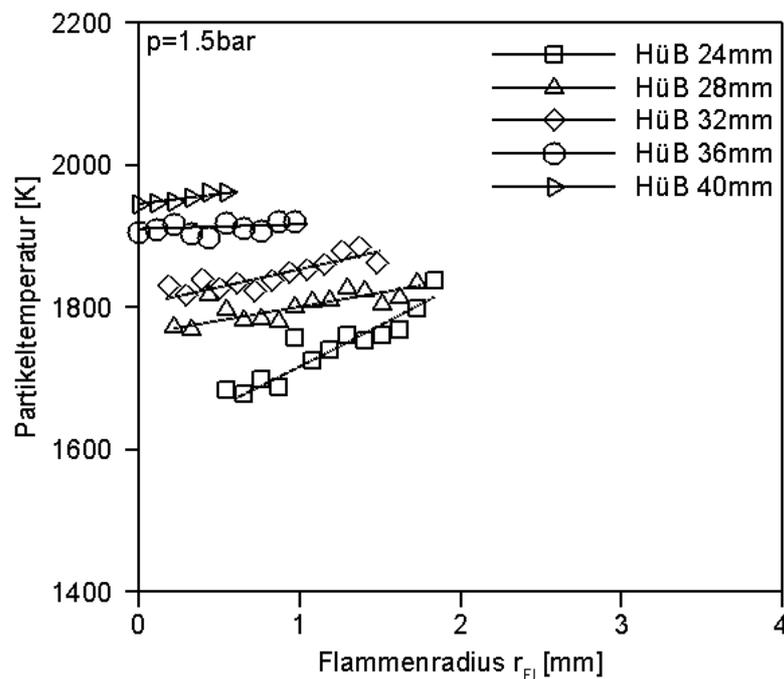


Abbildung 35: Partikeltemperaturen einer stationären Methan/Luft Diffusionsflamme als Funktion des Flammenradius r_{Fl} in unterschiedlichen Höhen über dem Brenner bei einem Brennkammerdruck von $p = 1,5$ bar.

Für den Brennkammerdruck $p = 1,5$ bar zeigen die einzelnen Profile einen Verlauf mit dem Flammenradius r_{Fl} , wie er auch für $p = 2,5$ bar (s. Abbildung 29) zu beobachten ist. Für niedrigere Höhen über dem Brenner werden mit zunehmendem Flammenradius r_{Fl} zunehmende Partikeltemperaturen beobachtet. Dies ist auf die Annäherung an stöchiometrische Gemischzustände und den damit verbundenen höheren Temperaturen der heißen Reaktionszone zurückzuführen. Mit zunehmender Höhe über dem Brenner diffundiert der Sauerstoff viel weiter in den die Symmetrieachse umgebenden Bereich ein, was zu annähernd ähnlichen Gemischzuständen und somit zu vergleichbaren Partikeltemperaturen führt.

Des Weiteren kann in Abbildung 35 und Abbildung 29 beobachtet werden, dass sowohl für $p = 1,5$ bar als auch für $p = 2,5$ bar die Maximaltemperaturen in der Flammenspitze bei ~ 1950 K liegen. Auch in den niederen Höhen über dem Brenner sind keine signifikanten Unterschiede in den Partikeltemperaturen für die dargestellten Flammenradienbereiche festzustellen. Dies ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass die Verbrennungstemperatur von Methan in Luft stärker vom Mischungszustand Brennstoff/Luft (Lambdazahl Φ) als vom Druck beeinflusst wird. In Abbildung 36 ist die adiabatische Verbrennungstemperatur T_{v, CH_4} von Methan in Luft als Funktion unterschiedlicher Gemischzustände ($\Phi = 0,5 - 2$; $\Phi_{st\ddot{o}} = 1$) und des Drucks ($p = 1 - 10$ bar) dargestellt. Die Berechnung der adiabatischen Verbrennungstemperatur basiert auf der Methode der Minimierung der freien Enthalpie der reaktiven Mischung. Hierfür wurde das Programm GASEQ [Mor05] benutzt. Dabei werden neben den Hauptverbrennungsprodukten CO_2 und H_2O auch die Verbrennungsprodukte mit wesentlich niederen Gemischanteilen (CO , OH , H , O , H_2 , NO) berücksichtigt. Die Rechnungen zeigen, dass für ein konstantes Φ und sich änderndem Druck annähernd identische Verbrennungstemperaturen beobachtet werden können, während die Änderung der Lambdazahl bei konstantem Druck signifikant die adiabatische Verbrennungstemperatur beeinflusst. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass im untersuchten Druckbereich die Einflüsse sich ändernder Druckbedingungen auf die Rußbildung bzw. Rußpartikeleigenschaften nicht hauptsächlich auf thermische Effekte zurückzuführen sind, sondern in der komplexen, nicht – linearen Druckabhängigkeit der Rußbildungsreaktionen begründet sind. In den nachfolgenden Abschnitten „Rußvolumenbruch“ und „Partikelgrößenverteilungen“ wird die Abhängigkeit von Rußbildung bzw. Rußpartikeleigenschaften und Brennkammerdruck näher untersucht.

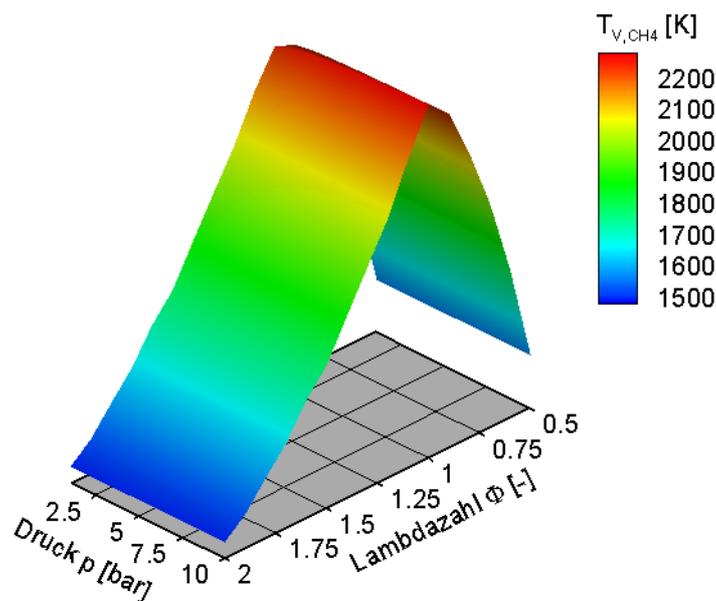


Abbildung 36: Adiabatische Verbrennungstemperatur T_{v, CH_4} von Methan in Luft als Funktion der Lambdazahl Φ und des Drucks p .

Rußvolumenbruch

In Abbildung 37 sind die auf den jeweiligen Maximalwert normierten Rußvolumenbrüche für die Brennkammerdrücke $p = 1,5$ bar, 2 bar und 2,5 bar dargestellt. Die zweidimensionalen Abbildungen bestehen aus überlagerten, örtlich eindimensional aufgelösten Profilen, die in unterschiedlichen Höhen über dem Brenner detektiert wurden. Deutlich ist der Einfluss des zunehmenden Drucks auf die Verteilung des Rußvolumenbruchs zu beobachten. Bei $p = 1,5$ bar sind maximale Rußvolumenbrüche, ab einer Höhe von 34 mm über dem Brenner im Bereich der Symmetrieachse ($r_{Fl} = 0$ mm) zu beobachten. In niederen Höhen sowie in der Ausbrandzone der Flamme sind die Rußvolumenbrüche geringer. Bei einem Brennkammerdruck von $p = 2$ bar ähnelt das Erscheinungsbild der Rußvolumenbruchverteilung dem von $p = 1,5$ bar. Maximale Rußvolumenbrüche sind jedoch schon ab $HüB = 32$ mm als zentrale Zone auf der Symmetrieachse festzustellen. Detektierbare Rußvolumenbrüche sind bereits ab $HüB > 18$ mm zu beobachten. Bei $p = 2,5$ bar wird bereits ab $HüB > 10$ mm Ruß detektiert, und maximale Rußvolumenbrüche sind im unteren Teil der Flamme im Bereich der Flanken zu beobachten. Mit zunehmender Höhe über dem Brenner formen die maximalen Rußvolumenbrüche eine zentrale Zone auf der Symmetrieachse.

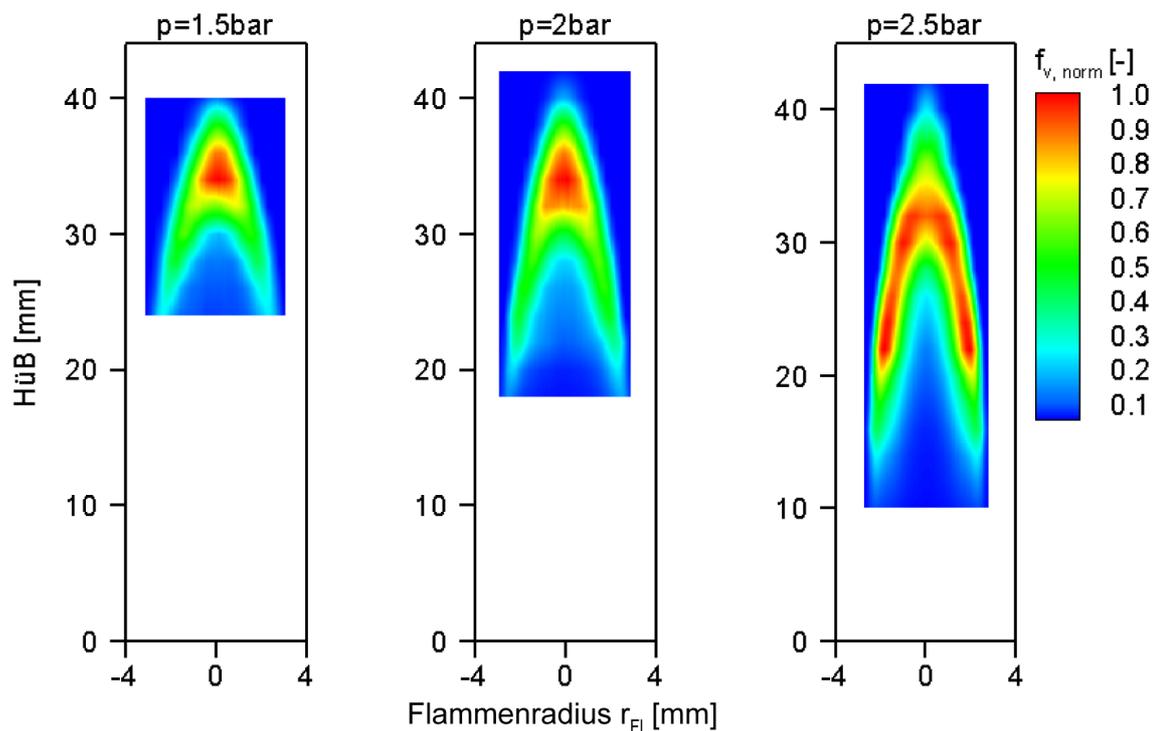


Abbildung 37: Verteilung des auf den jeweiligen Maximalwert normierten Rußvolumenbruchs $f_{v, norm}$ bei unterschiedlichen Brennkammerdrücken.

Wie aus Abbildung 37 ersichtlich, bleibt die Höhe der Diffusionsflamme für die unterschiedlichen Brennkammerdrücke weitgehend konstant. Es kann gezeigt werden, dass die Höhe einer durch Auftrieb dominierten Diffusionsflamme H_{Flamme} , welche auf einer kreisrunden Düse stabilisiert wird, durch die molekulare Diffusivität D und dem Volumenstrom des Brennstoffs \dot{V} wie folgt beeinflusst wird [Rop77]:

$$H_{\text{Flamme}} \propto \frac{\dot{V}}{D}. \quad (84)$$

Da sowohl \dot{V} als auch D vom Kehrwert des Drucks abhängen, ist die Höhe der Diffusionsflamme invariant gegenüber Druckänderungen. Dies kann unter der Voraussetzung, dass die Höhe der Flamme mit der Höhe des Rußfeldes linear korreliert, anhand der in Abbildung 37 dargestellten Querschnitte deutlich beobachtet werden. Die Höhe des Rußfeldes zeigt mit zunehmendem Druck einen weitgehend konstant bleibenden Wert von ~ 40 mm. Untersuchungen von Gülder et al. [Gül09] an einer stationären Methan/Luft Diffusionsflamme haben gezeigt, dass konstante Flammenhöhen bis zu einem Druck von $p = 100$ atm ($1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$) beobachtet werden können.

Des Weiteren wirken sich Druckänderungen auf die Querschnittsfläche der Flamme in einer gegebenen Höhe über dem Brenner aus. Dabei skaliert die Querschnittsfläche A_{quer} mit dem Kehrwert des Drucks [McC05, Tho05, Ben06]. Hieraus folgt unmittelbar, dass mit einer Druckerhöhung eine Verjüngung der Flamme, d. h. eine abnehmende Querschnittsfläche, zu beobachten ist. In Abbildung 38 sind Profile des normierten Rußvolumenbruchs dargestellt. Die Querschnittsfläche der kreisrunden Flamme ergibt sich über den Flammenradius r_{Fl} , der seinerseits über die Nullstelle des jeweiligen Profils definiert ist. Erkennbar nimmt in den unterschiedlichen Höhen über dem Brenner der Flammenradius r_{Fl} und damit die Querschnittsfläche A_{quer} mit zunehmendem Druck ab.

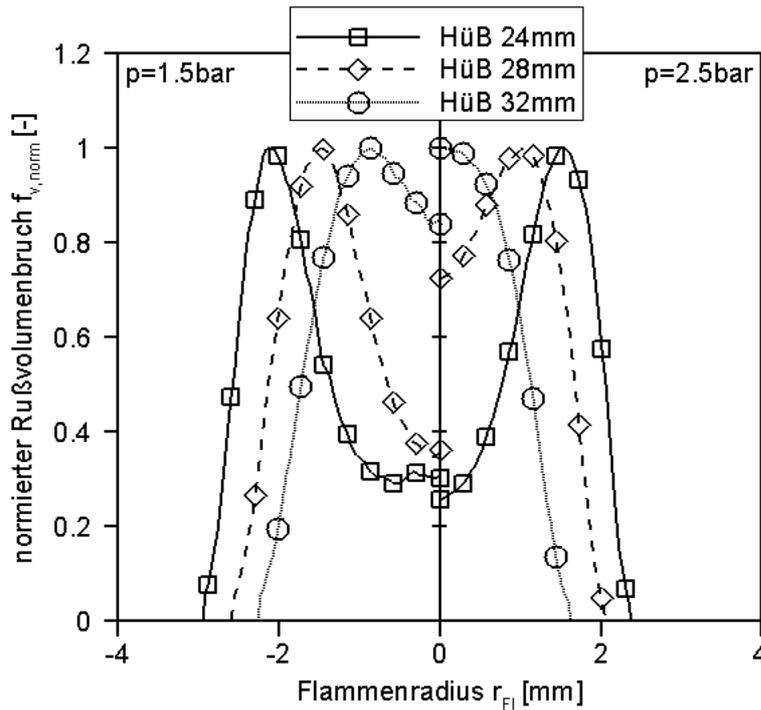


Abbildung 38: Profile des auf den Maximalwert normierten Rußvolumenbruchs $f_{v, \text{norm}}$ in unterschiedlichen Höhen über dem Brenner für die Brennkammerdrücke $p = 1,5$ bzw. $2,5$ bar.

Der Einfluss sich ändernder Druckbedingungen auf die gebildete Rußmenge ist in Abbildung 39 dargestellt. Die dreidimensionale Darstellung zeigt die auf den Maximalwert $f_{v, \text{max}}(p = 2,5 \text{ bar})$ normierten Rußvolumenbrüche als Funktion des Flammenradius r_{Fl} und der Höhe über dem Brenner für die Brennkammerdrücke $p = 1,5$ bar und $p = 2,5$ bar. Die HüB Werte beziehen sich dabei auf die axiale Ausdehnung der Flamme für den jeweilig angegebenen Brennkammerdruck.

Mit zunehmendem Druck werden deutlich ansteigende Rußvolumenbrüche beobachtet. Thomson et al. [Tho05] konnte anhand einer Methan/Luft Diffusionsflamme mit geringerer Brennstoffstromrate ($\dot{M}_{\text{CH}_4} = 0,55$ bzw. $0,66 \text{ mg/s}$) und geringerer Flammenhöhe ($H_{\text{Flamme}} \sim 9 \text{ mm}$) zeigen, dass der maximale Rußvolumenbruch der Flamme wie folgt mit dem Druck skaliert

$$f_{v, \text{max}} \propto p^n, \quad (85)$$

wobei $n = 2$ für einen Druckbereich von $p = 5$ bis 20 bar gilt. Anhand der in Abbildung 39 dargestellten Daten ergibt sich für den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Druckbereich ein Koeffizient von $n = 1,7$.

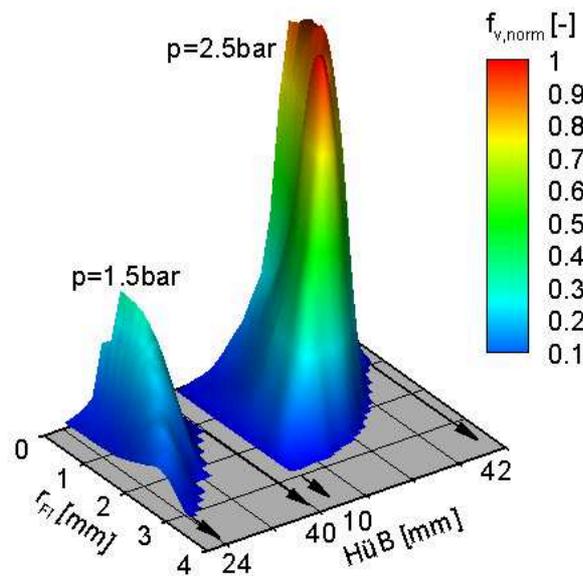


Abbildung 39: Dreidimensionale Darstellung des auf den Maximalwert normierten Rußvolumenbruchs $f_{v, \text{norm}}$ als Funktion des Flammenradius r_{Fl} und der Höhe über dem Brenner bei den Brennkammerdrücken $p = 1,5 \text{ bar}$ und $p = 2,5 \text{ bar}$. Die HüB Werte beziehen sich für den jeweilig angegebenen Druck auf die jeweilige axiale Ausdehnung der Flamme.

Partikelgrößenverteilungen

Im vorherigen Abschnitt „Rußvolumenbruch“ konnte gezeigt werden, dass mit Erhöhung des Brennkammerdrucks die maximalen Rußvolumenbrüche in der Flamme zunehmen. Aussagen über das Verhalten der Partikelgrößenverteilung bei sich ändernden Druckbedingungen lassen sich hieraus jedoch nicht direkt ableiten. Hierfür sind in Abbildung 40 mittlere Partikelradien r_m und Verteilungsbreiten σ als Funktion des Flammenradius r_{Fl} in einer Höhe über dem Brenner von 30 mm für die Brennkammerdrücke $p = 1,5 \text{ bar}$ und $p = 2,5 \text{ bar}$ dargestellt.

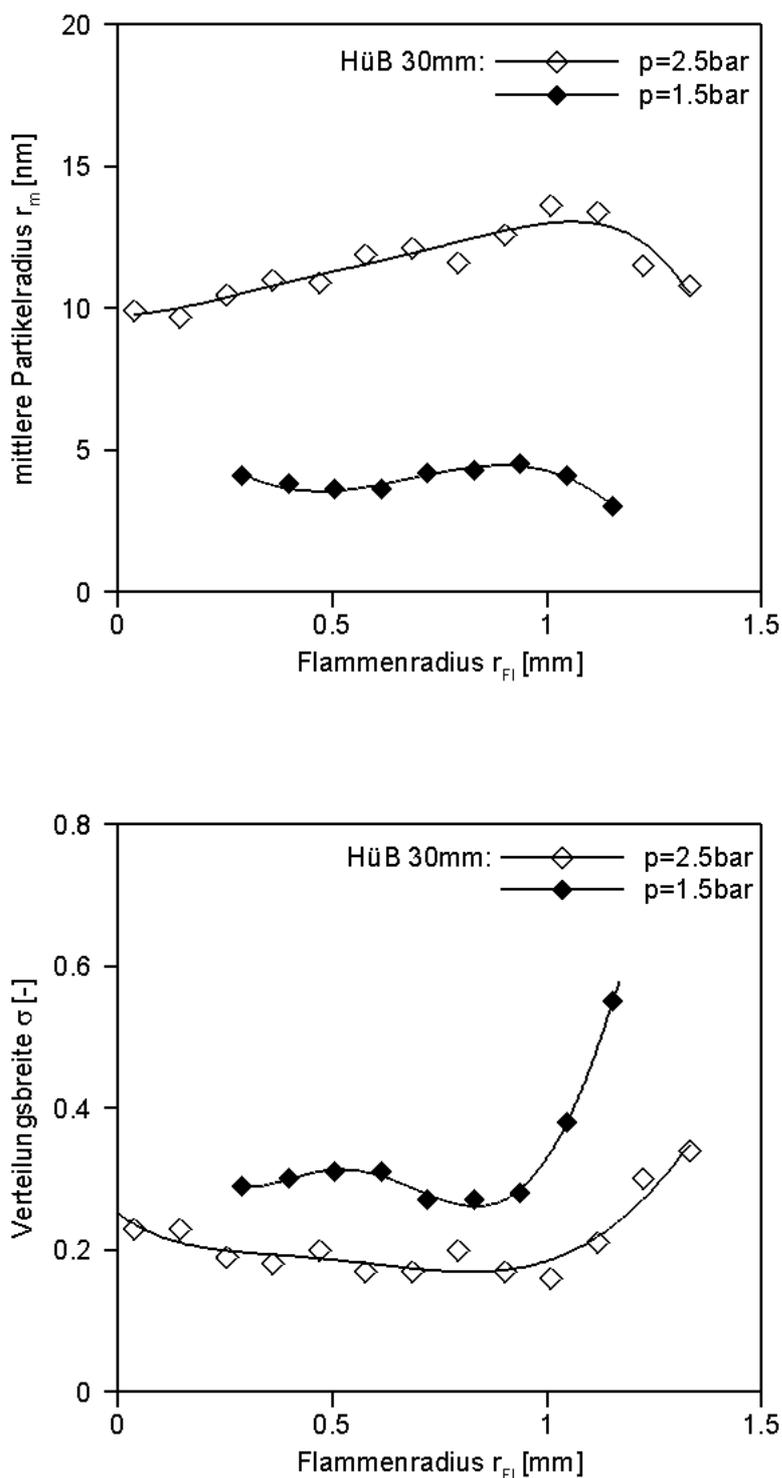


Abbildung 40: Verlauf des mittleren Partikelradius r_m und der Verteilungsbreite σ als Funktion des Flammenradius r_{Fl} in einer Höhe über dem Brenner von 30 mm für die Brennkammerdrücke $p = 1,5$ bzw. $2,5$ bar.

Für den Brennkammerdruck $p = 2,5$ bar nehmen die mittleren Partikelradien ausgehend von der Symmetrieachse mit zunehmendem Flammenradius r_{Fl} kontinuierlich zu. Für den niederen Druck ähnelt der Verlauf für $r_{\text{Fl}} < 1$ mm einer weit nach oben geöffneten Parabel. Im äußeren Bereich der Flamme ($r_{\text{Fl}} > 1$ mm) nehmen die mittleren Partikelradien beider Drücke durch den Einfluss der oxidativen Umgebung ab. Die entsprechenden Verteilungsbreiten zeigen im Verlauf mit dem Flammenradius r_{Fl} ein gegensätzliches Verhalten. Des Weiteren ist zu erkennen, dass für den erhöhten Druck durchweg größere mittlere Partikelradien bestimmt werden, wobei die Verteilungsbreiten geringer sind. Dies lässt sich in Verbindung mit Abbildung 37 dadurch erklären, dass bei erhöhtem Brennkammerdruck die Rußbildung bereits in niederen Höhen über dem Brenner beginnt. Hieraus folgt, dass entlang einer Stromlinie die Partikel bei erhöhtem Druck bereits früher dem Einfluss des Oberflächenwachstums unterliegen. Dadurch erklären sich die größeren mittleren Radien und die geringeren Verteilungsbreiten.

4.2 Simulation der Rußbildung

4.2.1 Flammentemperaturen

Die Bildung von Ruß als Gas – zu – Partikel Prozess wird über die lokale Zusammensetzung der Gasphase und damit über den Mischungsbruch Z bestimmt. Jedoch werden im Rahmen dieser Arbeit keine experimentellen Messungen zur Bestimmung lokaler chemischer Spezieskonzentrationen durchgeführt, anhand derer das reale Feld des Mischungsbruchs rekonstruiert und mit dem simulierten Mischungsbruchfeld verglichen werden könnte. Deshalb soll die Übereinstimmung von realem und simuliertem Mischungsbruchfeld über den Indikator der Flammentemperatur überprüft werden [Ken90]. Existieren signifikante Unterschiede im Mischungsbruchfeld, ist dies deutlich in den Unterschieden der Flammentemperaturen zu erkennen. An dieser Stelle soll noch einmal in Erinnerung gerufen werden, dass die simulierten Temperaturfelder nach beiden Flameletansätzen, d. h. dem klassischen Flameletansatz und dem erweiterten Flameletansatz, identisch sind und deshalb bei einem Vergleich von simulierten mit experimentell bestimmten Flammentemperaturen hinsichtlich des Flameletansatzes nicht unterschieden werden muss (s. auch Kapitel 2.1.4).

Abbildung 41 zeigt Profile simulierter Flammentemperaturen sowie Profile pyrometrisch bestimmter Partikeltemperaturen einer stationären Flamme als Funktion des Flammenradius bei einem Brennkammerdruck von $p = 2,5$ bar. Zur Berechnung der Flammentemperatur wurde die Energiebilanzgleichung (s. Gleichung (30)) unter Berücksichtigung des Strahlungsterms q_r gelöst. Letztgenannter berechnet sich wie folgt:

$$q_r = C f_v T^5, \quad (86)$$

wobei C eine Konstante und f_v der Rußvolumenbruch ist.

Der Vergleich der Temperaturen zeigt, dass die experimentell bestimmten Temperaturen sehr gut über das Flameletmodell wiedergegeben werden können. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass auch das simulierte Mischungsbruchfeld in sehr guter Übereinstimmung mit dem realen Mischungsbruchfeld steht.

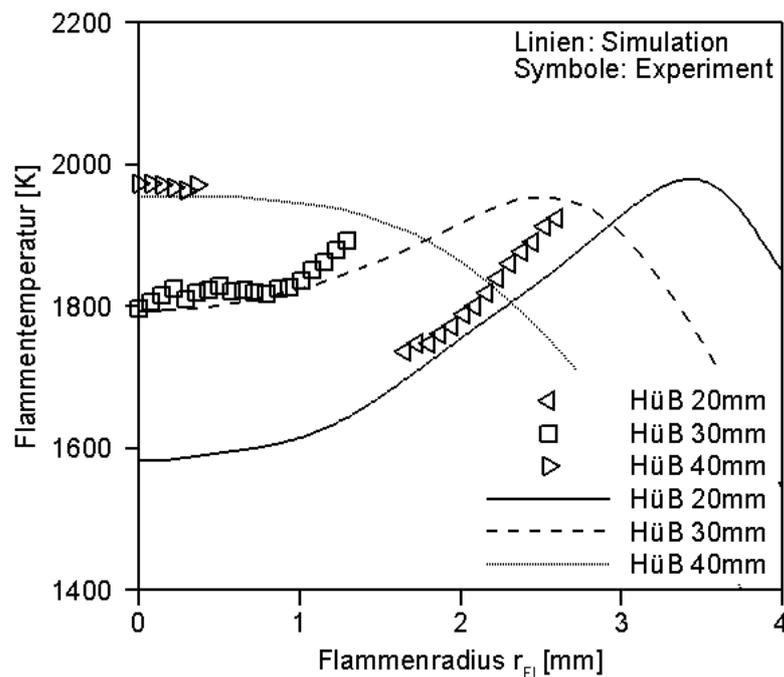


Abbildung 41: Simulierte und experimentell bestimmte Flammentemperaturen als Funktion des Flammenradius r_{Fl} in unterschiedlichen Höhen über dem Brenner einer stationären Methan/Luft Diffusionsflamme bei einem Brennkammerdruck von $p = 2,5$ bar.

4.2.2 Rußvolumenbruch und Anzahldichten

Rußvolumenbruch

Abbildung 42 zeigt den Vergleich gemessener und simulierter Rußvolumenbrüche in einer stationären Methan/Luft Diffusionsflamme bei einem Brennkammerdruck von $p = 2,5$ bar. Die nach der 2 – Farben TIRE – LII Methode bestimmten Rußvolumenbrüche sind auf das Flammenmaximum normiert. Absolute Rußvolumenbrüche wurden von Hentschel [Hen06] mittels der RAYLIX Messtechnik [Gei98, Sun00] bestimmt. Die Simulationen wurden nach den in Kapitel 2.1.4 beschriebenen Flameletansätzen durchgeführt.

Die Diskussion der experimentellen Ergebnisse führt zu folgenden Schlussfolgerungen: Maximale Rußvolumenbrüche sind im unteren Teil der Flamme im Bereich der Flanken zu beobachten. Mit zunehmender Höhe über dem Brenner formen die maximalen Rußvolumenbrüche eine zentrale Zone auf der Symmetrieachse. Die Ausbrandzone in der Spitze der Flamme ist durch abnehmende Rußvolumenbrüche gekennzeichnet. Diese durch das Experiment beobachtete Charakteristik der Rußvolumenbruchverteilung wird durch den

klassischen Flameletansatz wiedergegeben. Mit einem maximalen Wert von $f_{v, \max, \text{simu}} = 9,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{m}^3$ unterscheidet sich der simulierte Wert um geringfügig mehr als eine Größenordnung vom experimentellen Wert $f_{v, \max, \text{exp}} = 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^3$.

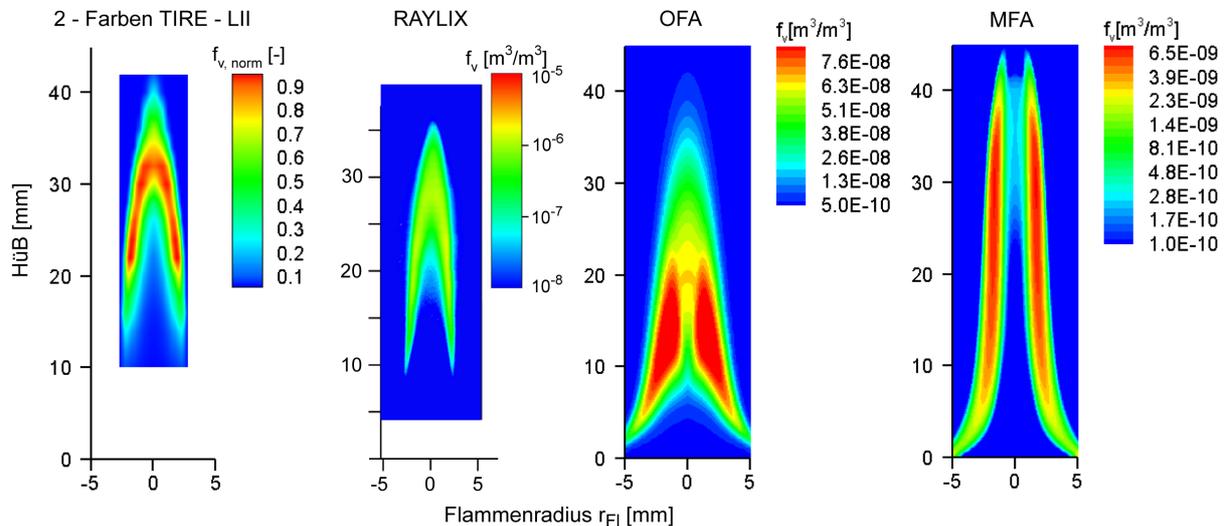


Abbildung 42: Querschnitte simulierter und gemessener Rußvolumenbrüche bei einem Brennkammerdruck von $p = 2,5$ bar. Von links nach rechts: 2 – Farben TIRE – LII Messungen; RAYLIX Messungen [Hen06]; Simulation nach klassischem Flameletansatz (OFA); Simulation nach erweitertem Flameletansatz (MFA).

Um die Qualität der Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation bewerten zu können, soll an dieser Stelle auf die Arbeit von Appel [App99] verwiesen werden. Seine Simulationen führte er nach dem klassischen Flameletansatz u. a. für eine unter atmosphärischem Druck brennende Acetylen/Stickstoff/Sauerstoff Strahldiffusionsflamme von Angrill [Ang99] durch. Experimentelle Rußpartikeleigenschaften wurden hierbei ebenfalls mit berührungslosen Lasermesstechniken [Sun00] bestimmt. Die Ergebnisse der Simulationen von Appel zeigen sowohl in Bezug auf die Verteilung des Rußvolumenbruchs als auch in Bezug auf dessen Maximalwerte die gleichen Übereinstimmungen zum Experiment wie in dieser Arbeit. Es ist deshalb als Erfolg anzusehen, dass die Rußbildung in stationären Diffusionsflammen für unterschiedliche Brennstoffe und Druckrandbedingungen über den klassischen Flameletansatz simuliert werden kann.

Simulationen die für unterschiedliche Brennkammerdrücke durchgeführt wurden zeigen, dass der maximale Rußvolumenbruch der Flamme gemäß $f_{v, \max} \propto p^n$ mit $n = 1,7$ skaliert und damit die experimentelle Beobachtung (s. Kapitel 4.1.4) wiedergibt. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass für die Brennkammerdrücke $p = 1,5$ bar und $p = 2$ bar, für die keine experimentellen Vergleichswerte absoluter Rußvolumenbrüche zur Verfügung stehen,

der Unterschied in den maximalen Rußvolumenbrüchen von Experiment und Simulation in der gleichen Größenordnung liegt wie für den Brennkammerdruck $p = 2,5$ bar.

Mit einem maximalen Wert von $f_{v,max,simu} = 6,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{m}^3$ weicht das Ergebnis der Simulation nach dem erweiterten Flameletansatz um mehr als eine Größenordnung vom experimentellen Wert ab. In der Spitze der Flamme kommt es im Bereich der Symmetrieachse kaum zur Rußbildung. Diese Unterschiede von Experiment und Simulation können bei der untersuchten Flamme, deren Rußbildung in einem weiten Flammenbereich durch Oberflächenwachstum und Rußoxidation bestimmt wird (s. Abbildung 32), auf die Normierung der Bildungsraten von Oberflächenwachstum und Rußoxidation (s. Kapitel 2.1.4) zurückgeführt werden. Aufgrund der nicht zufriedenstellenden Übereinstimmung von Experiment und Simulation wird dieser Ansatz in der weiteren Untersuchung laminarer, stationärer Flammen nicht weiter verfolgt. Der erweiterte Flameletansatz wird sich jedoch bei der Untersuchung der Rußbildung in instationären Strömungsfeldern von Vorteil erweisen und deshalb dort (s. Kapitel 5.2.2) wieder aufgegriffen.

Anzahldichten

Die örtliche Verteilung der nach der RAYLIX Methode gemessenen Anzahldichten [Hen06] bei einem Brennkammerdruck von $p = 2,5$ bar ist in Abbildung 43 links gezeigt. In Abbildung 43 rechts sind die nach dem klassischen Flamelet Modell simulierten Anzahldichten dargestellt.

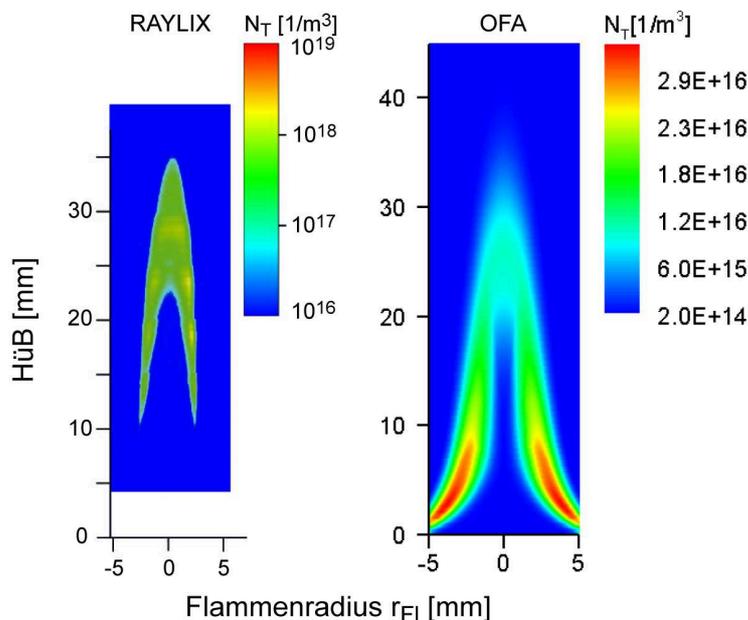


Abbildung 43: Verteilung simulierter und gemessener Anzahldichten bei einem Brennkammerdruck von $p = 2,5$ bar. Links: RAYLIX Messungen [Hen06]; Rechts: Simulation nach dem klassischen Flameletansatz (OFA).

Die RAYLIX Messung zeigt, dass maximale Anzahldichten im unteren Teil der Flamme im Bereich der Flanken zu beobachten sind. Mit zunehmender Höhe über dem Brenner formen die maximalen Anzahldichten eine zentrale Zone auf der Symmetrieachse. Diese Beobachtungen können wiederum anhand der simulierten Anzahldichten qualitativ nachvollzogen werden. Die Simulation zeigt jedoch, dass maximale Anzahldichten im unteren Bereich der Flamme lokalisiert sind, während detektierbare Anzahldichten erst ab $H_{\text{üB}} > 10 \text{ mm}$ zu beobachten sind. Da jedoch am Flammenfuß sehr viel kleine Partikel vorhanden sind, ist es aufgrund der Größenabhängigkeit der RAYLIX Messsignale sehr wahrscheinlich, dass dieser rußende Flammenbereich aufgrund der geringen Signalintensitäten nicht von der Messtechnik erfasst werden kann. Ein direkter Vergleich dieser Flammenbereiche ist deshalb nicht sinnvoll.

Mit einem maximalen Wert der gemessenen Anzahldichte von $N_{T,\text{max,exp}} = 3 \cdot 10^{17} \text{ 1/m}^3$ unterscheidet sich dieser um annähernd eine Größenordnung vom simulierten Maximum $N_{T,\text{max,simu}} = 3,3 \cdot 10^{16} \text{ 1/m}^3$. In den von Appel [App99] durchgeführten Simulationen einer unter atmosphärischem Druck brennenden Acetylen/Stickstoff/Sauerstoff Strahldiffusionsflamme weichen die simulierten maximalen Anzahldichten um mehr als eine Größenordnung ab.

4.2.3 Analyse simulierter Partikeldynamik

In Kapitel 4.1.3 wurde auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse die Abfolge der die Rußbildung dominierenden Prozesse entlang von Stromlinien hergeleitet. In diesem Kapitel 4.2.3 wird eine vergleichende Analyse in der nach dem klassischen Flameletansatz simulierten Flamme durchgeführt.

In Abbildung 44 sind die auf den jeweiligen Maximalwert normierten Bildungsraten von Partikelbildung (PB), PAH – Anlagerung (PAH), Partikelkoagulation (KOAG), Oberflächenwachstum (OW) und Rußoxidation (OX) auf der Symmetrieachse als Funktion der Höhe über dem Brenner dargestellt. Dabei sind die Bildungsraten der jeweiligen Prozesse positiv dargestellt, wenn der entsprechende Prozess zur Rußbildung führt. Vice versa sind die Bildungsraten negativ dargestellt, wenn durch den Prozess Ruß abgebaut wird. Von dieser Regel ausgenommen ist die Partikelkoagulation, da diese nicht zu einer Änderung der gesamten Rußmasse führt. Deshalb beziehen sich die in Abbildung 44 gezeigten Bildungsraten der Partikelkoagulation auf die Anzahldichte und nicht auf den Rußvolumenbruch. Da durch die Partikelkoagulation die Anzahldichte reduziert wird, ist die Bildungsrate negativ dargestellt.

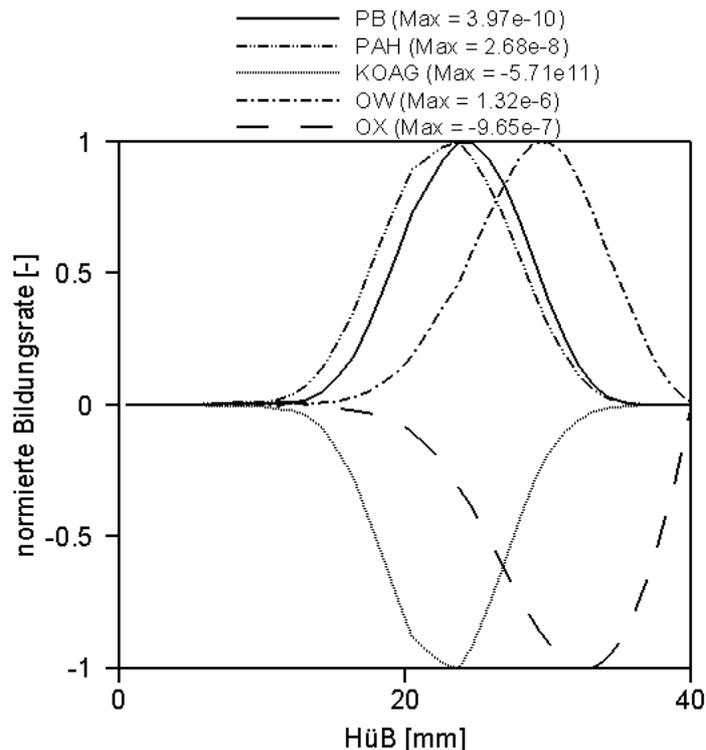


Abbildung 44: Auf den Maximalwert normierte Bildungsraten der Partikelbildung (PB), PAH – Anlagerung (PAH), Partikelkoagulation (KOAG), Oberflächenwachstum (OW) und Rußoxidation (OX) entlang der Symmetrieachse der simulierten Flamme.

Es zeigt sich, dass in Strömungsrichtung zunächst die Partikelbildung, PAH – Anlagerung und Partikelkoagulation annähernd gleichzeitig auftreten und die Rußbildung dominieren. Neu gebildete Partikel unterliegen somit direkt nach ihrer Bildung Koagulationsprozessen, die durch die Smoluchowskischen Gleichungen beschrieben werden können. In Kapitel 4.1.1 konnte gezeigt werden, dass diese Prozesse zu einer Zunahme des Rußvolumenbruchs und der Anzahldichte führen. Im weiteren Verlauf gewinnt das Oberflächenwachstum zunehmend an Bedeutung, was mit der anhaltenden Bildung von Rußmasse verbunden ist. In der Flammenspitze überwiegt die Rußoxidation alle anderen Prozesse. Dies führt zu einer Abnahme des Rußvolumenbruchs und der Anzahldichte. Damit ergibt sich entlang der Symmetrieachse die in Abbildung 45 dargestellte Abfolge der dominierenden Rußbildungsprozesse, die mit dem experimentellen Befund (s. Abbildung 32) übereinstimmt.

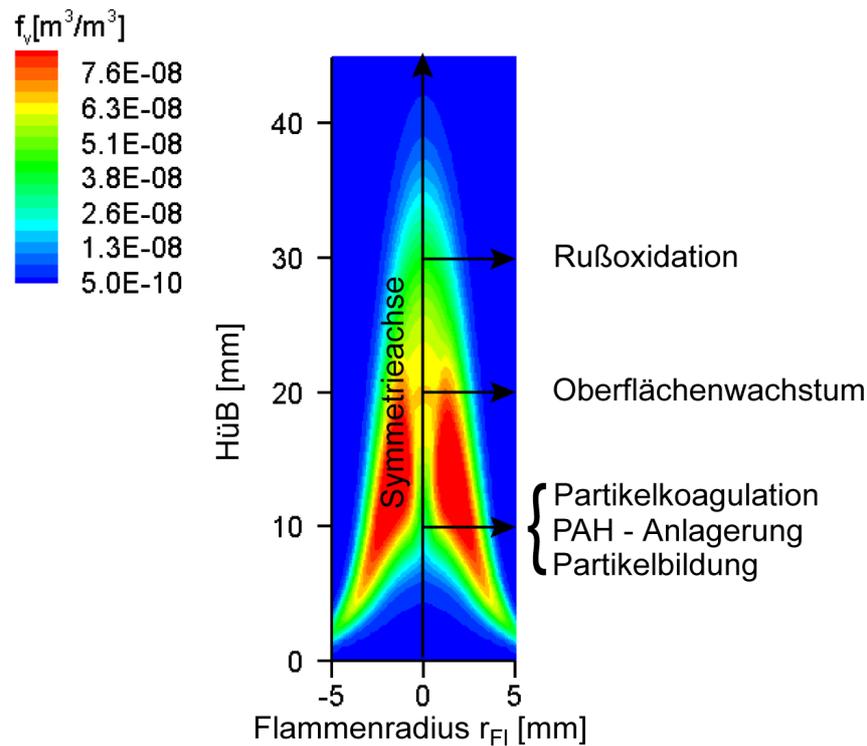


Abbildung 45: Abfolge der die Rußbildung dominierenden Prozesse auf der Symmetrieachse der nach dem klassischen Flameletansatz simulierten Flamme.

Der Verlauf der simulierten Rußpartikeleigenschaften (Rußvolumenbruch und Anzahldichte) entlang der Symmetrieachse ist in Abbildung 46 dargestellt. Es zeigt sich, dass der Verlauf der simulierten Partikeleigenschaften gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt (s. Abbildung 31). Sowohl der Rußvolumenbruch als auch die Anzahldichte nehmen zunächst mit zunehmender Höhe über dem Brenner zu. Nach dem Überschreiten der lokalen Maxima nehmen die Werte in Richtung der Flammenspitze kontinuierlich ab. Der Maximalwert der Anzahldichte ist dabei in größeren Höhen zu beobachten, als der des Rußvolumenbruchs. Simulationen hinsichtlich der Evolution einer log – normal geformten Größenverteilung im Strömungsfeld werden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

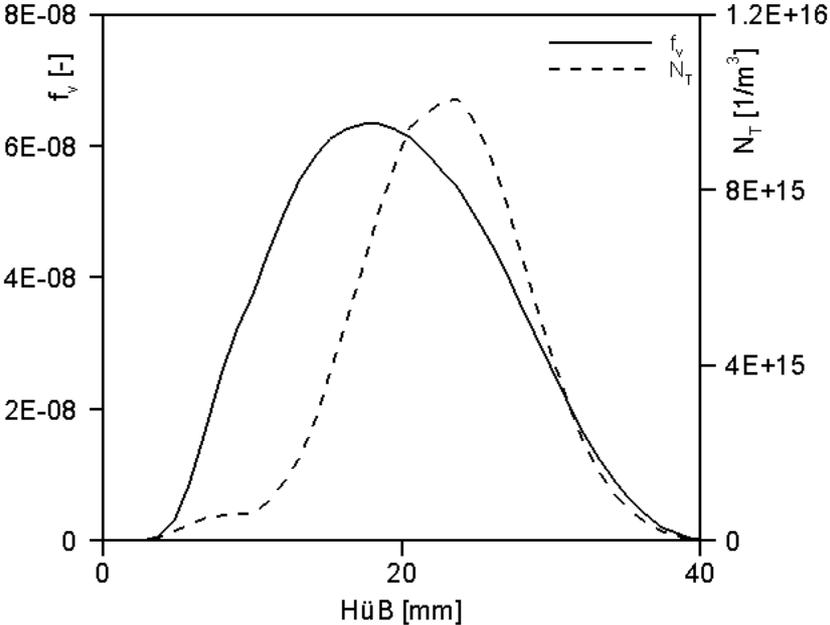


Abbildung 46: Verlauf des Rußvolumenbruchs und der Anzahldichte entlang der Symmetrieachse in der nach dem klassischen Flameletansatz simulierten Flamme.

4.3 Bestimmung von Größenverteilungen bei detaillierter Chemie

Die Bestimmung log – normal geformter Partikelgrößenverteilungen auf der Basis zeitlich aufgelöster LII – Signale erfordert ein detailliertes mathematisches Modell, welches den Temperaturverlauf eines Rußpartikels während und nach dem Laserpuls beschreibt. Für Partikeltemperaturen weit unterhalb der Verdampfungstemperatur von Ruß dominiert die Wärmeübertragung an die umgebende Gasphase den Abkühlprozess. Nach Gleichung (65) wird die durch Wärmeübertragung verursachte Abkühlrate über die Parameter $\gamma = \bar{c}_p / \bar{c}_v$ und \bar{M}_g beeinflusst. Da diese Parameter von der Zusammensetzung der Gasphase im Messvolumen, die in der Regel unbekannt ist, beeinflusst werden, werden in den meisten LII – Modellen Annahmen zur Abschätzung der Parameter γ und \bar{M}_g getroffen. Bei Melton [Mel84] wird Luft bei konstanter Temperatur als Referenzmedium angenommen. Michelsen [Mic03] nimmt ebenfalls Luft als Referenzmedium an, führt jedoch eine temperaturabhängige Funktion für c_p ein. Liu et al. [Liu06] formulieren für einen repräsentativen Mischungs Zustand in einer atmosphärischen Äthylen/Luft Diffusionsflamme unter Berücksichtigung der Verbrennungsprodukte CO, CO₂, H₂, H₂O, N₂ das Adiabatenverhältnis γ als Funktion der Temperatur.

Im Folgenden sollen unter Berücksichtigung der detaillierten Struktur der im Rahmen dieser Arbeit simulierten Flamme lokale Werte für γ und \bar{M}_g berechnet werden, um deren Einfluss auf die Bestimmung von Partikelgrößenverteilung zu evaluieren. In Abbildung 47 ist der Verlauf berechneter γ und \bar{M}_g Werte als Funktion des Flammenradius r_{Fl} für unterschiedliche Höhen über dem Brenner bei einem Brennkammerdruck von $p = 2,5$ bar dargestellt. Für Flammenradien weit außerhalb des Verbrennungsbereichs ($r_{Fl} \geq 10$ mm) entspricht die Zusammensetzung der Gasphase annähernd der von Luft und demnach lassen sich γ und \bar{M}_g mit den Werten von reiner Luft (bei $T = 300$ K: $\gamma = 1,4$ und $\bar{M}_g = 28,8$ g/mol) gut abschätzen. Im interessierenden Flammenbereich ($r_{Fl} \leq 4$ mm) können lokal unterschiedliche γ und \bar{M}_g Werte beobachtet werden. Die Auswirkungen lokal unterschiedlicher γ und \bar{M}_g Werte auf die Partikelgrößenverteilungen sind in Abbildung 48 dargestellt.

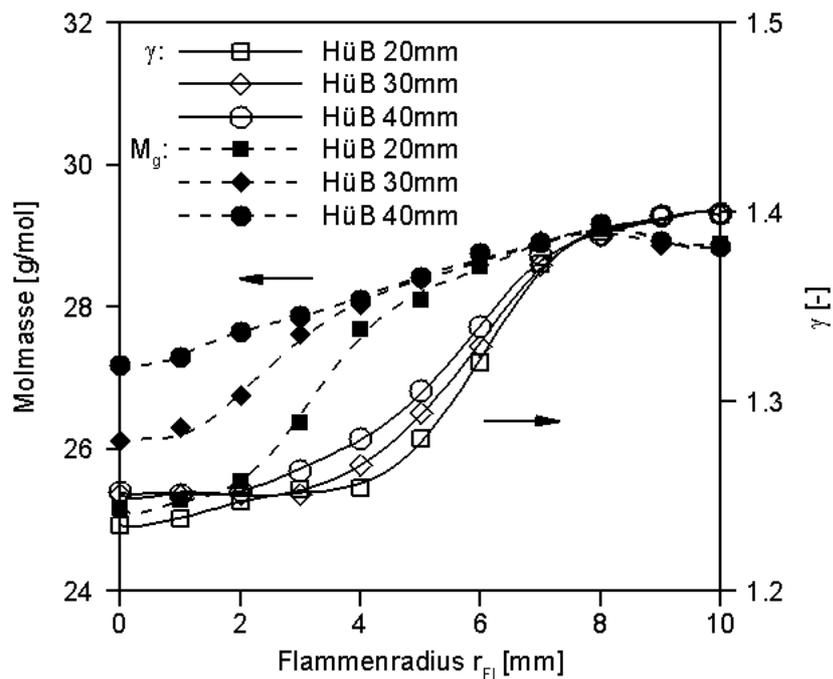


Abbildung 47: Verlauf der Adiabatenkonstante γ und der Molmasse \bar{M}_g der Gasphase als Funktion des Flammenradius r_{Fl} unter Berücksichtigung einer detaillierten Chemie.

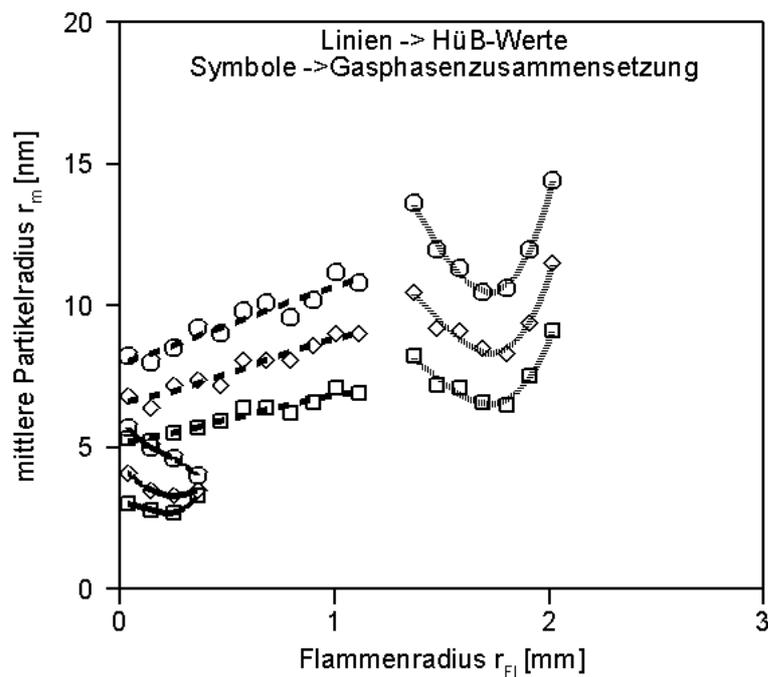


Abbildung 48: Verlauf mittlerer Partikelradien r_m als Funktion des Flammenradius r_{Fl} unter dem Einfluss lokal unterschiedlicher Adiabatenkonstanten und Molmassen. (Quadrate: $\gamma = 1,4$, $\bar{M}_g = 28,8$ g/mol; Diamanten: $\gamma = 1,3$, $\bar{M}_g = 28,8$ g/mol; Kreise: detaillierte Chemie (s. Abbildung 47). Linien: Durchgezogen = HüB 40 mm; Gestrichelt = HüB 30 mm; Gepunktet = HüB 20 mm).

Die Ergebnisse zeigen, dass für alle betrachteten Höhenbereiche mit abnehmenden Werten für γ die mittleren Partikelradien nicht – linear ansteigen. Gemäß Gleichung (65) ergeben sich für geringere γ Werte größere Abkühlraten. Da die Abkühlrate eines Partikels vom Kehrwert des Partikelradius abhängt, werden die erhöhten Abkühlraten durch größere mittlere Partikelradien kompensiert. Nach den gleichen Überlegungen ergeben sich für abnehmende Molmassen zunehmende mittlere Partikelradien. Aus diesen Gründen wird die Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen mittels der Modellierung zeitlich aufgelöster Strahlungstemperaturverläufe von der Abschätzung der Parameter γ und \bar{M}_g bzw. der Chemie der umgebenden Gasphase beeinflusst. Es zeigt sich deutlich, dass Luft als Referenzmedium zu unterschätzten mittleren Partikelradien führt.

Kapitel 5

5 Ergebnisse oszillierende Flamme

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die experimentell bestimmten Rußpartikeleigenschaften vorgestellt. Da die laserspektroskopischen Untersuchungen durch die Repetitionsrate des Lasers auf eine Frequenz von $f = 10$ Hz limitiert sind, erfolgt die Diskussion der Ergebnisse ausschließlich für diese Anregungsfrequenz. Der Brennkammerdruck beträgt durchgängig $p = 2$ bar. Anhand phasenaufgelöster Messungen wird gezeigt, in welchem Ausmaß das instationäre Strömungsfeld die Dynamik der Rußpartikelbildung beeinflusst. Von besonderem Interesse ist dabei, ob die oszillierende Flamme für die gegebenen Randbedingungen als eine Abfolge stationärer Flammen angesehen werden kann. Hinsichtlich der Simulation von Rußbildung in oszillierenden Flammen wird untersucht, ob diese über stationäre Diffusionsflamelets beschrieben werden kann.

5.1 Experimentelle Untersuchung der Rußbildung

5.1.1 Partikeltemperaturen aus dem Rußeigenleuchten

Die in Kapitel 2.3.1 beschriebene pyrometrische Temperaturbestimmung erfordert die Messung des spektralen Rußeigenleuchtens der Flamme bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen. In Abbildung 49 ist das Rußeigenleuchten der oszillierenden Flamme für die Wellenlänge $\lambda = 633$ nm bei einem Brennkammerdruck von $p = 2$ bar dargestellt. Der gezeigte zeitliche Verlauf des Brennstoffvolumenstroms entspricht dem in Abbildung 19. Damit sind die in Abbildung 49 und Abbildung 19 dargestellten Referenzzeitpunkte $t = 0$ ms identisch.

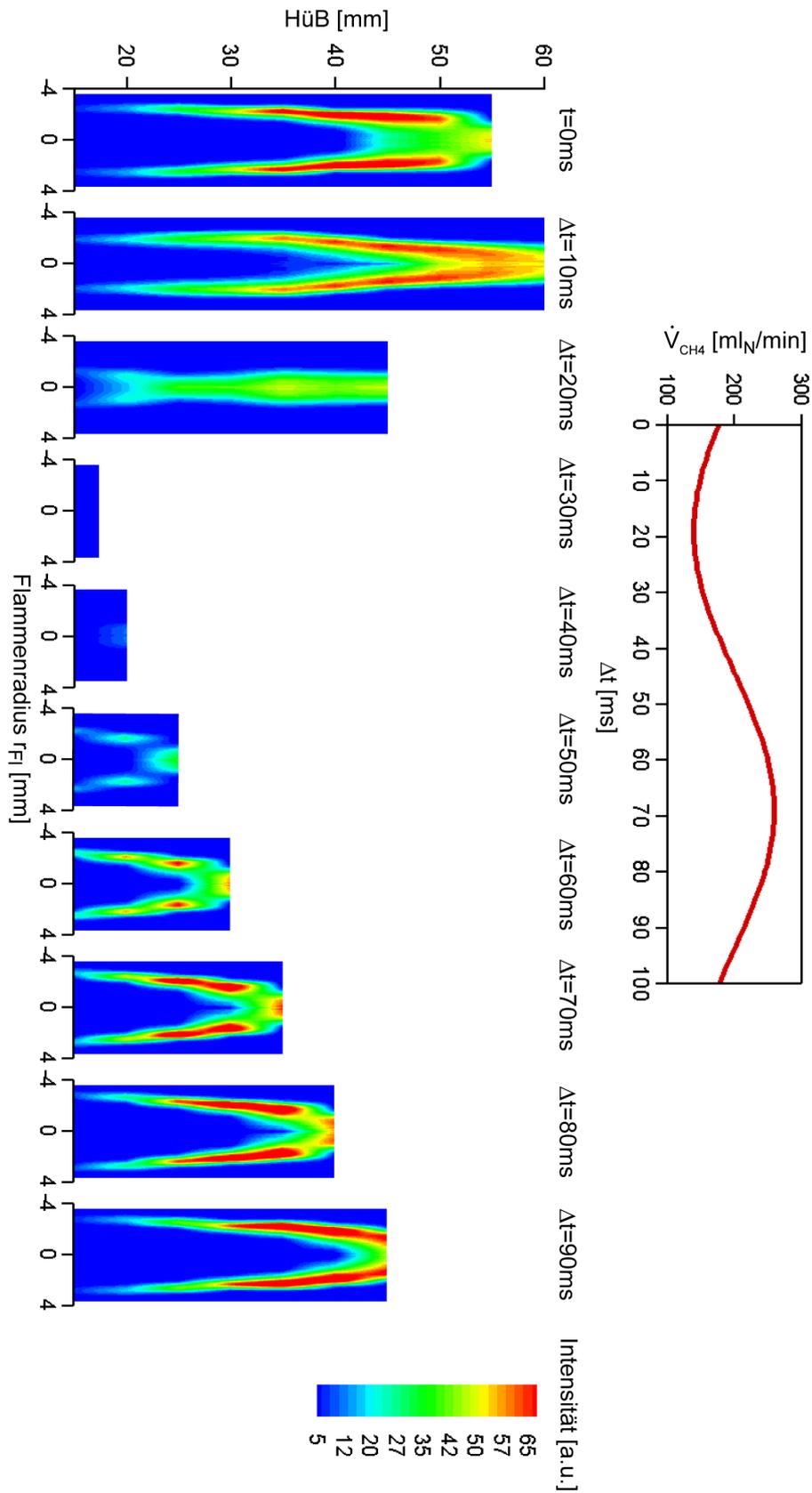


Abbildung 49: Spektrales Rußeigenleuchten bei $\lambda = 633 \text{ nm}$ zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Oszillation. Anregungsfrequenz $f = 10 \text{ Hz}$; Brennkammerdruck $p = 2 \text{ bar}$. Zeitliche Evolution der Brennstoffstromrate bei $f = 10 \text{ Hz}$.

Es zeigt sich, dass die Schwingung der Flamme in Bezug auf die zeitliche Variation der Brennstoffstromrate phasenverschoben ist. So nimmt die axiale Ausdehnung des Rußfeldes zwischen $t = 0$ ms und $\Delta t = 10$ ms zunächst zu, obwohl die Brennstoffstromrate in dieser Phase abnimmt. Zum Zeitpunkt $\Delta t = 30$ ms bricht die Flamme zusammen und das detektierte Messsignal ist annähernd null. In den nachfolgenden Phasen zwischen $\Delta t = 40$ bis 90 ms ist eine kontinuierliche Zunahme der Flammenhöhe zu beobachten. Die maximale Flammenhöhe von 60 mm ist um den Faktor $3/2$ höher als die der stationären Flamme von 40 mm (s. Abbildung 37). Die minimale Flammenhöhe ist um den Faktor $3/8$ reduziert.

In Kapitel 4.1.2 wurde gezeigt, dass der pyrometrischen Temperaturbestimmung mittels des Rußeigenleuchtens eine Signalentfaltung (Onion – Peeling) [Das92, Dau06] vorangehen muss. Hierfür ist es notwendig, dass der Signalverlauf über den betrachteten Flammenradienbereich ein axialsymmetrisches Verhalten zeigt. Es muss deshalb überprüft werden, ob dieses Kriterium auch in den oszillierenden Flammen erfüllt ist. Hierfür sind in Abbildung 50 orts aufgelöste Profile des in Abbildung 49 gezeigten Rußeigenleuchtens bei $\lambda = 633$ nm dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass die Flammen in Bezug auf eine zur Ortskoordinate senkrecht verlaufenden Achse bei $r_{Fl} = 0$ mm (Symmetrieachse) nur geringfügig von der ideal axialsymmetrischen Form abweichen. Geringfügige Abweichungen sind nur in den höheren Bereichen der Flammen zu beobachten, da sich in diesem Bereich kleine Unregelmäßigkeiten der Strömung stärker auswirken.

Die Ergebnisse der Temperaturbestimmung in der oszillierenden Flamme sind in Abbildung 51 dargestellt. Für die dargestellten Phasen der Oszillation sind Profile zu beobachten, die denen einer stationären Flamme ähnlich sind (s. Abbildung 29). In niederen Höhen über dem Brenner werden mit zunehmendem Flammenradius r_{Fl} aufgrund der Annäherung an stöchiometrische Gemischzustände und den damit verbundenen höheren Temperaturen der heißen Reaktionszone zunehmende Partikeltemperaturen beobachtet. Mit zunehmender Höhe über dem Brenner diffundiert der Sauerstoff viel weiter in den die Symmetrieachse umgebenden Bereich ein und die Temperaturgradienten nehmen ab. In der Ausbrandzone können negative Temperaturgradienten beobachtet werden.

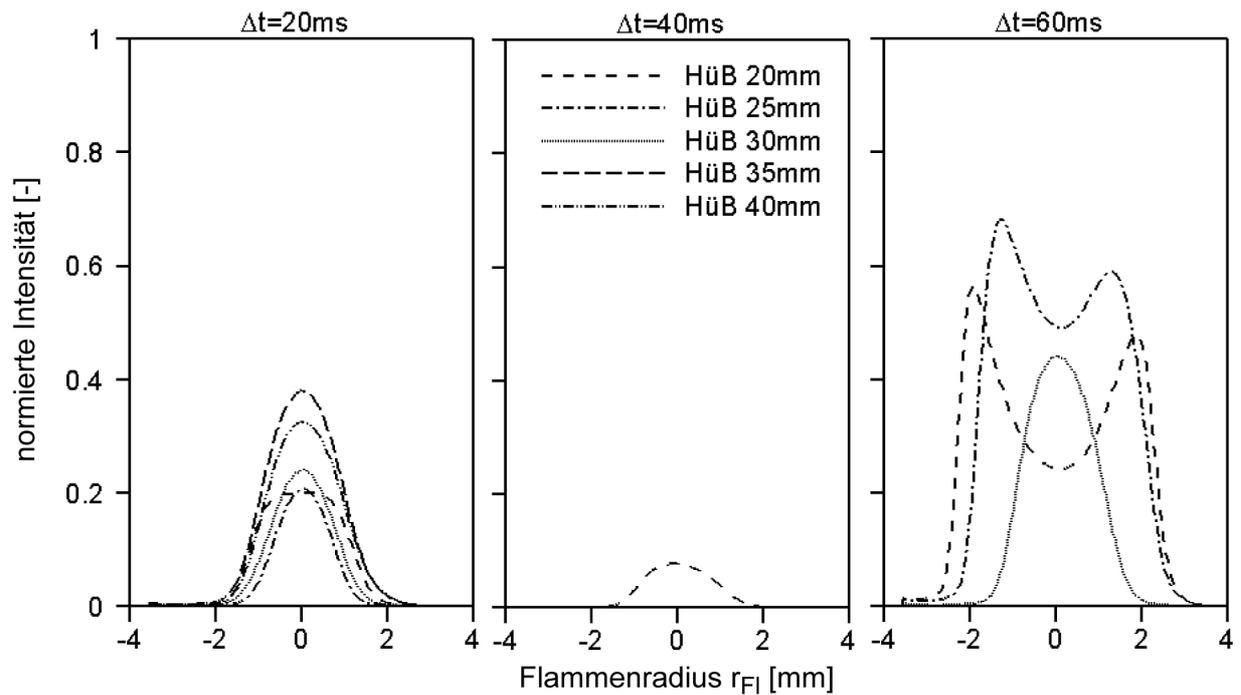


Abbildung 50: Profile der auf den Maximalwert der gesamten Periode normierten Strahlungsintensität des Rußeigenleuchtens bei $\lambda = 633\text{ nm}$ zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Oszillation. Anregungsfrequenz $f = 10\text{ Hz}$; Brennkammerdruck $p = 2\text{ bar}$.

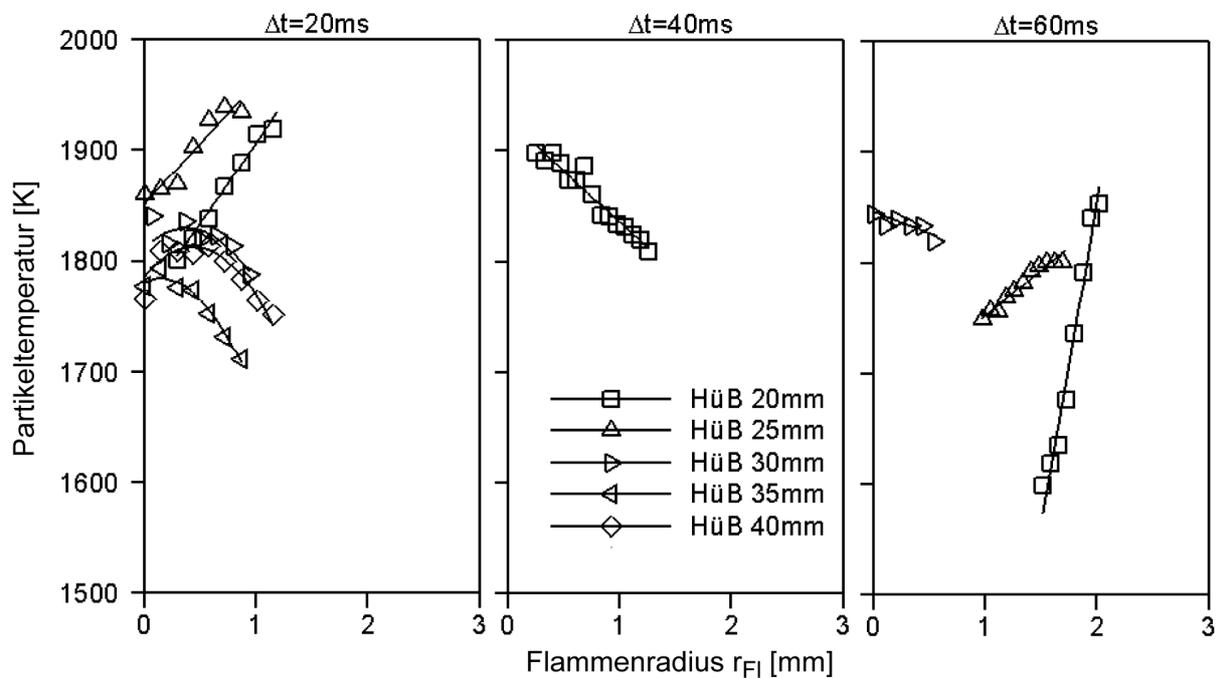


Abbildung 51: Partikeltemperaturen als Funktion des Flammenradius r_{Fl} zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Oszillation. Anregungsfrequenz $f = 10\text{ Hz}$; Brennkammerdruck $p = 2\text{ bar}$.

Unterschiede im Vergleich zu den Temperaturmessungen einer stationären Flamme zeigen sich jedoch im Verlauf der Flammentemperaturen als Funktion von HüB. Bei $\Delta t = 20$ ms nimmt das Temperaturniveau im Höhenbereich von 25 mm aufwärts ab, um in der Ausbrandzone (HüB > 35 mm) wieder anzusteigen. Dieses Verhalten kann bei den experimentell bestimmten Temperaturen einer stationären Flamme nicht beobachtet werden. Es ist demnach zu erwarten, dass auch die Rußbildung in selektiven Phasen der Oszillation ebenfalls ein vom stationären Fall unterschiedliches Verhalten zeigen wird. Inwieweit die Partikeleigenschaften dadurch beeinflusst werden, wird in den folgenden Kapiteln 5.1.2 bzw. 5.1.3 näher diskutiert.

Abschließend sind in Abbildung 52 die maximalen Temperaturgradienten $(dT/dr_{Fl})_{\max}$ einzelner Höhenprofile zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Oszillation dargestellt. Im unteren Bereich der Flamme (HüB < 25 mm) sind zu jeder Phase der Oszillation ausschließlich positive Temperaturgradienten zu beobachten. In der Ausbrandzone können vereinzelt negative Temperaturgradienten festgestellt werden.

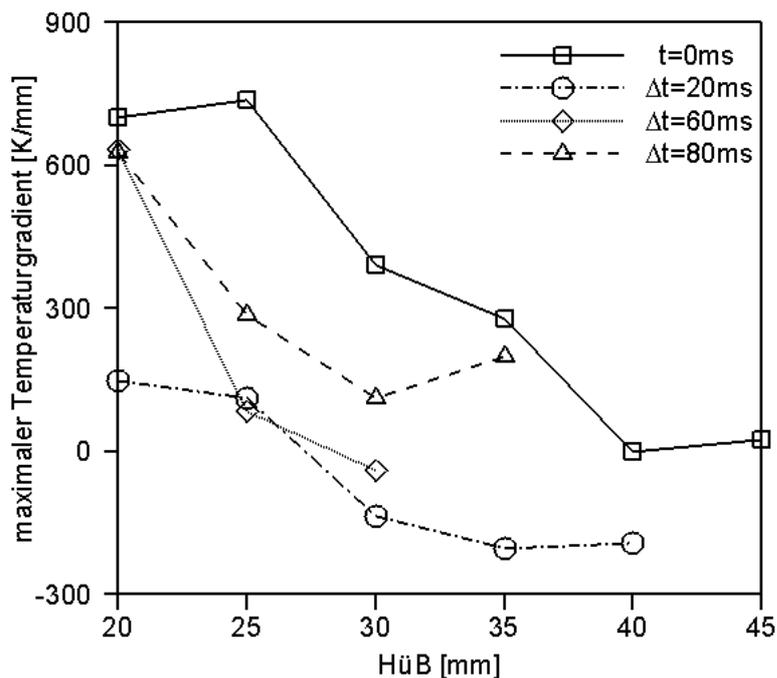


Abbildung 52: Maximaler Temperaturgradient $(dT/dr_{Fl})_{\max}$ einzelner Höhenprofile zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Oszillation. Anregungsfrequenz $f = 10$ Hz; Brennkammerdruck $p = 2$ bar.

5.1.2 Rußvolumenbruch

Abbildung 53 zeigt orts aufgelöste Profile normierter Rußvolumenbrüche der oszillierenden Flamme bei $f = 10$ Hz und einem Brennkammerdruck von $p = 2$ bar. Die Messungen wurden dabei in Bezug auf den in Abbildung 19 gezeigten Verlauf der Brennstoffstromrate durchgeführt. Damit sind in Abbildung 53 und Abbildung 19 die Referenzzeitpunkte $t = 0$ ms identisch. Die Profile sind auf den Maximalwert der gesamten Periode normiert.

Im Vergleich zu einer stationären Flamme können keine signifikanten Unterschiede im Verlauf der Höhenprofile mit dem Flammenradius r_{Fl} festgestellt werden. In niederen Höhen über dem Brenner sind maximale Rußvolumenbrüche in den Flanken der Flamme lokalisiert, mit zunehmenden H₂O Werten formen die Rußvolumenbrüche eine zentrale Zone auf der Symmetrieachse. Die maximalen Rußvolumenbrüche variieren im Verlauf der Oszillation deutlich. Während für $\Delta t = 20$ und 60 ms hohe Rußvolumenbrüche beobachtet werden können, ist für $\Delta t = 40$ ms der maximale Rußvolumenbruch deutlich reduziert.

Durch Integration des Rußvolumenbruchs über die gesamte Flammenhöhe kann der zeitliche Verlauf der in der oszillierenden Flamme gebildeten Rußmasse analysiert werden. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abbildung 54 dargestellt. Hierbei sind die flammenintegrierten Rußvolumenbrüche der einzelnen Phasen $f_{v, exp}$ auf den Wert einer stationären Flamme $f_{v, stationär}$ normiert. Der Brennstoffvolumenstrom dieser stationären Flamme ist identisch mit dem zeitlichen Mittel des variierenden Brennstoffvolumenstroms der oszillierenden Flamme. Des Weiteren ist in Abbildung 54 nochmals der zeitliche Verlauf des Brennstoffvolumenstroms \dot{V}_{CH_4} aus Abbildung 19 gezeigt. Für $\Delta t = 30$ ms ist $f_{v, exp}$ annähernd null. Mit fortschreitender Zeit nimmt letztgenannter zu, erreicht bei $\Delta t = 10$ ms das Maximum um danach innerhalb von 20 ms wieder auf den ursprünglichen Wert abzufallen. Der erreichte Maximalwert ist um den Faktor drei größer als der stationäre Wert. Der zeitliche Verlauf von $f_{v, exp}$ unterscheidet sich dabei deutlich vom Verlauf des Brennstoffvolumenstroms. Während letztgenannter gemäß einer symmetrischen Sinusfunktion variiert, zeigt der Verlauf von $f_{v, exp}$ in Bezug auf den Verlauf der Brennstoffstromrate einen Phasenverzug und eine asymmetrische, nicht – lineare Kopplung. Dies führt dazu, dass der zeitliche Mittelwert des Rußvolumenbruchs in der oszillierenden Flamme $\bar{f}_{v, oszillierend}$ um den Faktor $\sim 1,3$ erhöht ist. Hentschel [Hen06] konnte zeigen, dass $\bar{f}_{v, oszillierend}$ bei gleicher Anregungsfrequenz und einem Brennkammerdruck $p = 2,5$ bar um den Faktor zwei erhöht ist. Damit skaliert $\bar{f}_{v, oszillierend}$ gemäß der Beziehung $\bar{f}_{v, oszillierend} \propto p^{1,7}$, was mit der in Kapitel 4.1.4 abgeleiteten Korrelation von maximalem Rußvolumenbruch einer stationären Flamme und Brennkammerdruck übereinstimmt.

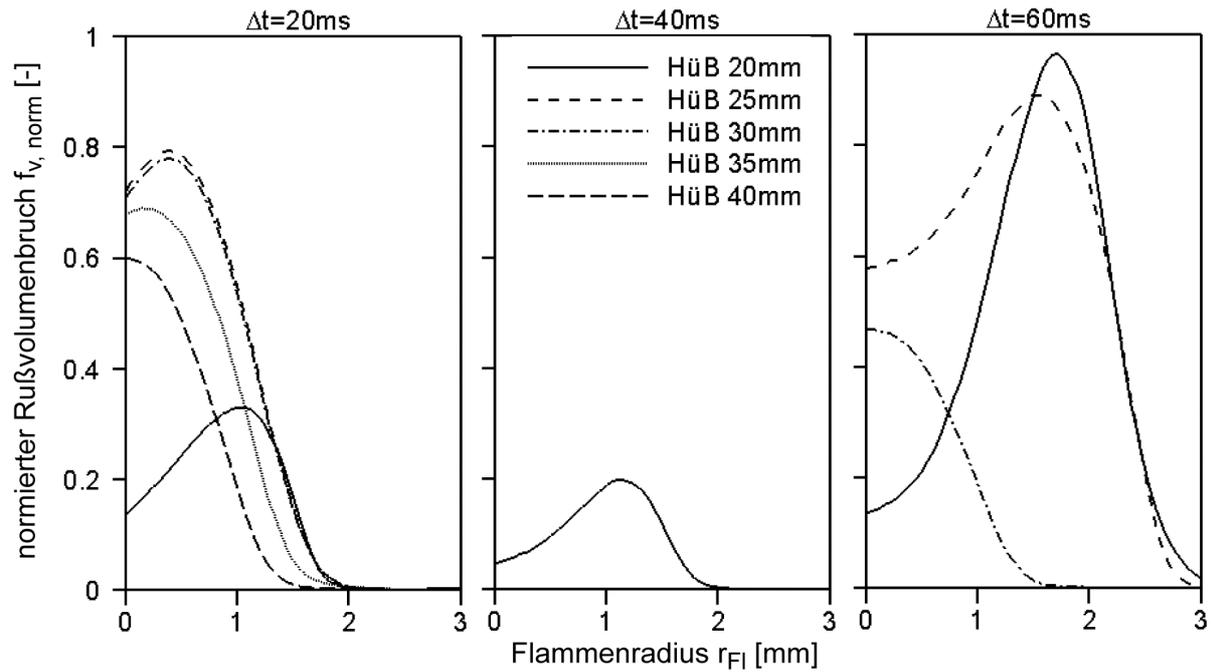


Abbildung 53: Verlauf des auf den Maximalwert der gesamten Periode normierten Rußvolumenbruchs $f_{v, norm}$ als Funktion des Flammenradius r_{Fl} zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Oszillation. Anregungsfrequenz $f = 10$ Hz; Brennkammerdruck $p = 2$ bar.

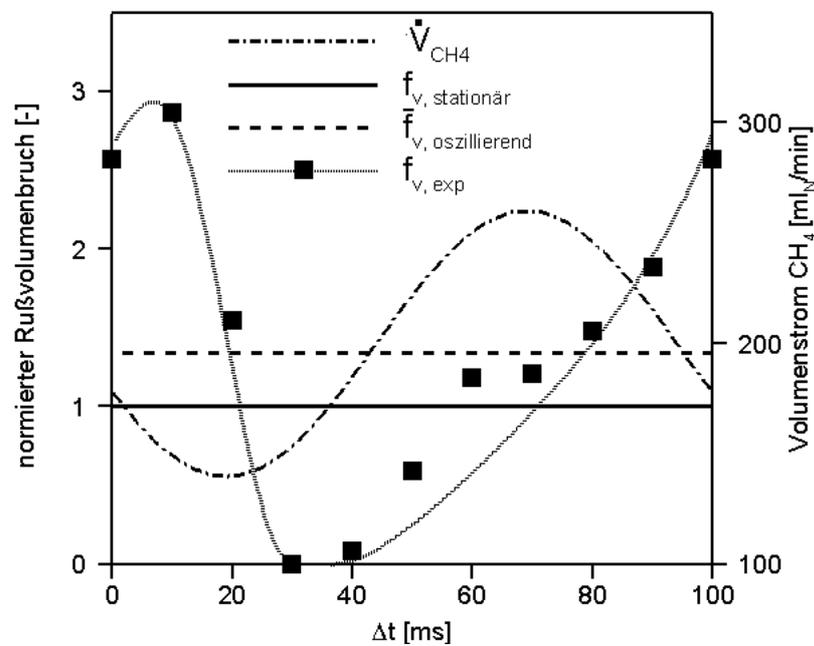


Abbildung 54: Zeitlicher Verlauf des Brennstoffvolumenstroms und des flammenintegrierten Rußvolumenbruchs. Anregungsfrequenz $f = 10$ Hz; Brennkammerdruck $p = 2$ bar.

5.1.3 Partikelgrößenverteilungen

Die bisherige Analyse der Rußpartikeleigenschaften hat gezeigt, dass die gebildete Rußmasse bei einer Anregungsfrequenz von $f = 10$ Hz nicht – linear und phasenverschoben mit der Variation der Brennstoffstromrate korreliert. Ungeklärt ist aber noch, ob es sich bei der oszillierenden Flamme um eine Abfolge stationärer Flammen handelt. Hierfür soll im Folgenden mittels experimentell bestimmter Größenverteilungen die Dynamik der Partikelbildung in der oszillierenden Flamme analysiert werden.

Die Profile mittlerer Partikelradien der oszillierenden Flamme ($f = 10$ Hz, $p = 2$ bar) sind in Abbildung 55 für $\Delta t = 20$ und 90 ms dargestellt. Im Folgenden wird auf eine Darstellung und Diskussion der Verteilungsbreiten σ verzichtet, da hieraus keine zusätzlichen Informationen abgeleitet werden können. Für $\Delta t = 20$ und 90 ms sind sowohl die Flammenhöhe als auch der flammenintegrierte Rußvolumenbruch annähernd identisch. Es liegt somit die Vermutung nahe, dass auch die Dynamik der Partikelbildung in beiden Flammen annähernd identisch ist. Während für $H_{\text{üB}} = 20$ mm die Höhenprofile der mittleren Partikelradien noch eine vergleichbare Abhängigkeit vom Flammenradius zeigen, sind zwischen $H_{\text{üB}} = 25$ und 35 mm unterschiedliche Kurvenverläufe zu beobachten. In der Ausbrandzone ($H_{\text{üB}} = 40$ mm) sind die Profile wiederum vergleichbar. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Partikel bei $\Delta t = 90$ ms größer sind als bei $\Delta t = 20$ ms. Somit sind die Flammen im Hinblick auf die Dynamik der Partikelbildung nicht identisch.

Bisher ungeklärt ist aber noch, ob sich die Dynamik der Partikelbildung in der oszillierenden Flamme von der einer stationären Flamme unterscheidet. Hierfür sind in Abbildung 56 Profile mittlerer Partikelradien von stationären Flammen mit Profilen der oszillierenden Flamme bei $\Delta t = 20$ und 90 ms verglichen. Die Brennstoffvolumenströme der stationären Flammen ergeben sich aus der in Abbildung 19 gezeigten Evolution des Brennstoffvolumenstroms bei $\Delta t = 20$ und 90 ms. Bei $\Delta t = 20$ ms zeigt die oszillierende Flamme eine größere Flammenhöhe als die stationäre Flamme. In der oszillierenden Flamme sind die LII – Signale bis zu einer Höhe von 40 mm ausreichend intensiv. Die stationäre Flamme liefert jedoch nur bis zu einer Höhe von 20 mm ausreichende Signalintensitäten. Des Weiteren unterscheidet sich die Charakteristik des Höhenprofils der stationären Flamme deutlich von denen der oszillierenden Flamme. Bei $\Delta t = 90$ ms unterscheiden sich oszillierende und stationäre Flamme ebenfalls durch die Höhe des rußenden Flammenbereichs und die Charakteristik der Höhenprofile mittlerer Partikelradien. Somit stellt die hier untersuchte oszillierende Flamme eine Abfolge in sich unterschiedlicher Diffusionsflammen dar, die nicht durch eine Abfolge stationärer Diffusionsflammen wiedergegeben werden kann.

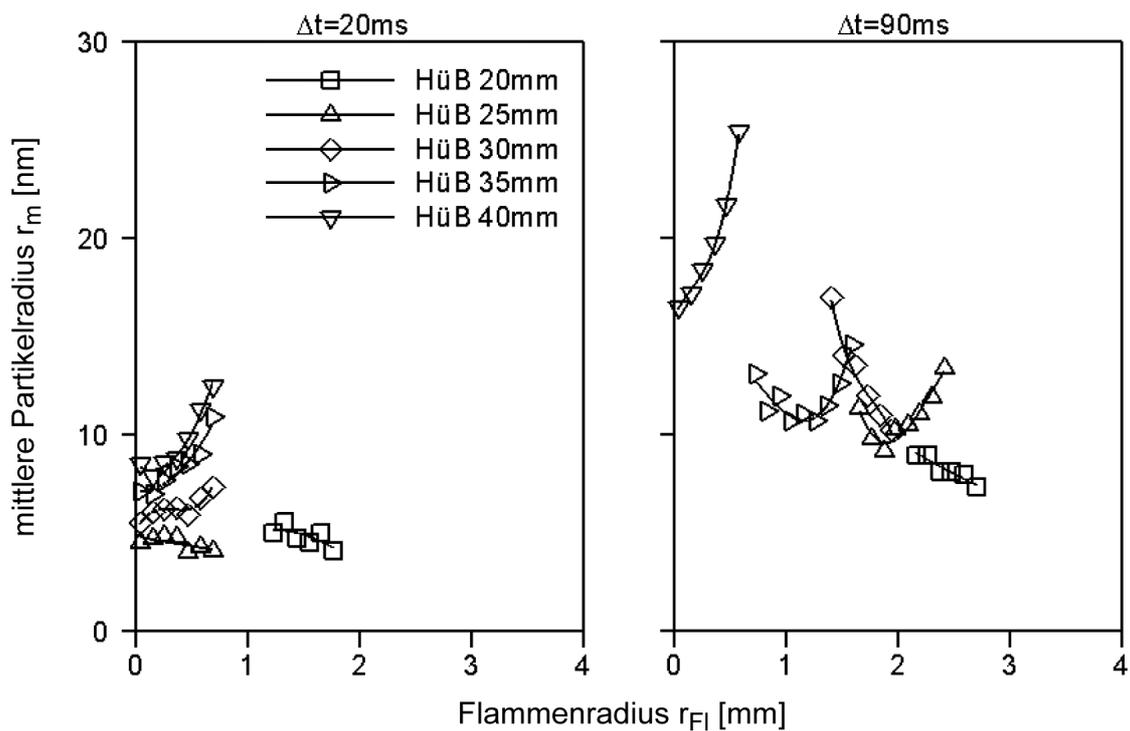


Abbildung 55: Vergleich mittlerer Partikelradien r_m der oszillierenden Flamme für die Phasen $\Delta t = 20$ bzw. 90 ms. Anregungsfrequenz $f = 10$ Hz; Brennkammerdruck $p = 2$ bar.

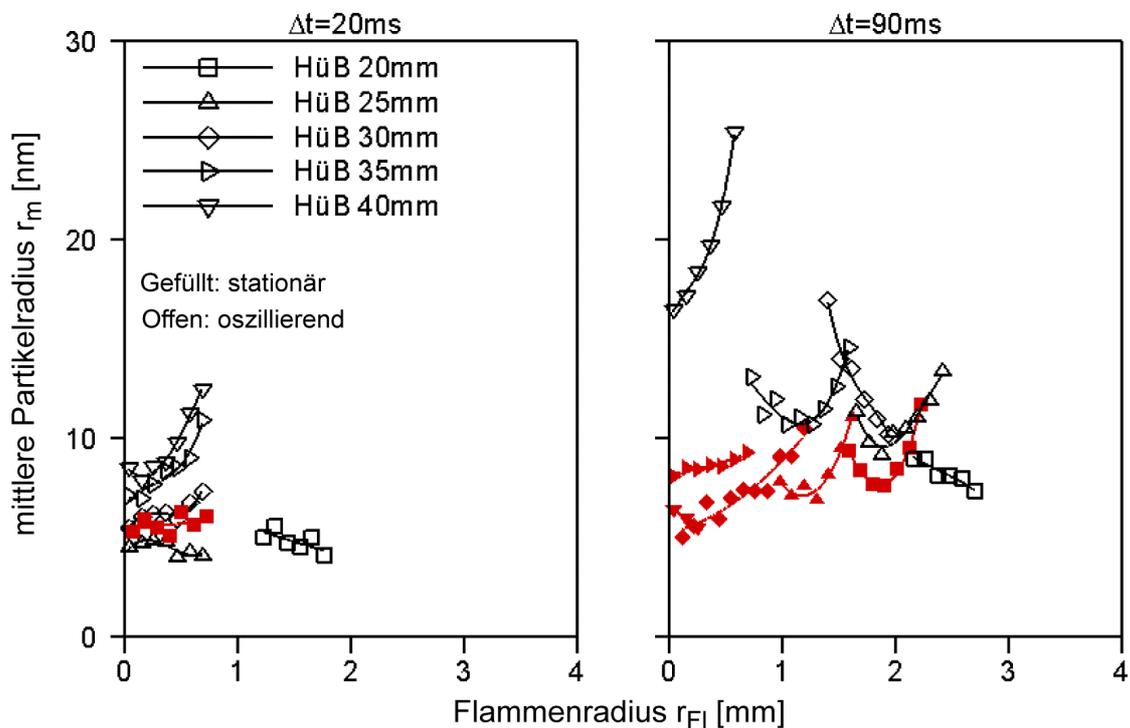


Abbildung 56: Offene Symbole: Mittlere Partikelradien r_m der oszillierenden Flamme für die Phasen $\Delta t = 20$ bzw. 90 ms. Gefüllte Symbole: Mittlere Partikelradien r_m stationärer Flammen. Die Brennstoffvolumenströme der stationären Flammen ergeben sich aus der in Abbildung 19 gezeigten Evolution des Brennstoffvolumenstroms bei $\Delta t = 20$ bzw. 90 ms.

5.2 Simulation der Rußbildung

5.2.1 Flammentemperaturen

Im Folgenden wird, wie bereits bei den stationären Flammen erfolgt (s. Kapitel 4.2.1), die Qualität der Übereinstimmung von simuliertem und realem Mischungsbruchfeld über den Indikator der Flammentemperatur beurteilt. Die Querschnittsflächen simulierter Flammentemperaturen der oszillierenden Flamme bei einer Anregungsfrequenz von $f = 10$ Hz und einem Brennkammerdruck von $p = 2$ bar sind in Abbildung 57 dargestellt. Die in Abbildung 19 und Abbildung 57 angegebenen Referenzzeitpunkte $t = 0$ ms sind identisch.

Anhand der dargestellten Querschnitte ist zu erkennen, dass in den niederen Höhen über dem Brenner maximale Flammentemperaturen in den Flanken der Flamme zu beobachten sind. Mit zunehmender Höhe über dem Brenner sind maximale Flammentemperaturen im Bereich der Symmetrieachse lokalisiert. Der Maximalwert der simulierten Temperatur beträgt $T_{\max} = 2026$ K. Ein direkter Vergleich experimenteller und simulierter Höhenprofile der Flammentemperatur ist an dieser Stelle aus folgenden Gründen nicht sinnvoll: Die experimentell bestimmten Temperaturen stellen zunächst einmal Partikeltemperaturen dar. Da sich die Partikel mit Ihrer Umgebung im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, können die Partikeltemperaturen als Flammentemperaturen verstanden werden. Wie in Abbildung 54 jedoch gezeigt wird, ist die Rußbildung gegenüber der Evolution der Brennstoffstromrate phasenverschoben. Demnach beziehen sich auch die einzelnen Höhenprofile der experimentell bestimmten Partikeltemperaturen auf diesen Phasenverzug. Somit ist ein direkter Vergleich nur dann sinnvoll, wenn die Simulation den gleichen Phasenverzug berechnet wie er im Experiment beobachtet wird. Der Phasenverzug der Simulation kann jedoch an dieser Stelle nicht quantifiziert werden, da in Anlehnung an den flammenintegrierten Rußvolumenbruch eine flammenintegrierte Temperatur keine interpretierbare Größe darstellt.

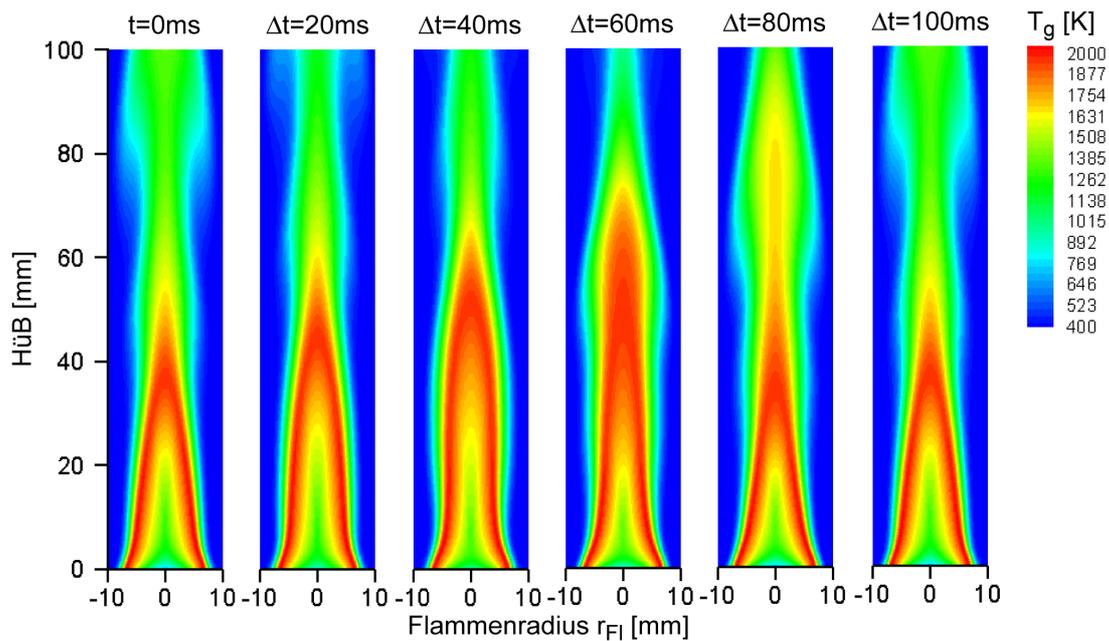


Abbildung 57: Querschnitte der simulierten Flammentemperatur T_g zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Oszillation. Anregungsfrequenz $f = 10$ Hz; Brennkammerdruck $p = 2$ bar.

Um dennoch die Qualität der Übereinstimmung des simulierten und realen Mischungsbruchfelds zu beurteilen, sind in Anlehnung an Abbildung 52 in Abbildung 58 maximale radiale Temperaturgradienten der in Abbildung 57 gezeigten Temperaturfelder als Funktion der Höhen über dem Brenner zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Oszillation dargestellt. Es zeigt sich, dass die wichtigsten experimentellen Beobachtungen durch die Simulation wiedergegeben werden können. Mit zunehmender Höhe über dem Brenner werden für die untersuchten Zeitpunkte abnehmende Temperaturgradienten beobachtet. In der Ausbrandzone nehmen die Gradienten teilweise negative Werte an, wobei für $t = 0$ ms eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellem und simuliertem Wert zu erkennen ist. Allerdings sind in niederen Höhen über dem Brenner die simulierten Temperaturgradienten größtenteils zu gering. Nur für $\Delta t = 20$ ms zeigen sich im unteren Bereich der Flamme vergleichbare Gradienten. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass die Charakteristiken von simulierten und realen Temperaturfeldern vergleichbar sind. Hieraus folgt unmittelbar, dass auch die Charakteristiken von simulierten und realen Mischungsbruchfeldern vergleichbar sind. Es kann jedoch anhand dieser Analyse nicht ausgeschlossen werden, dass sich zu bestimmten Phasen der Oszillation simulierter und realer Mischungsbruch lokal unterscheiden.

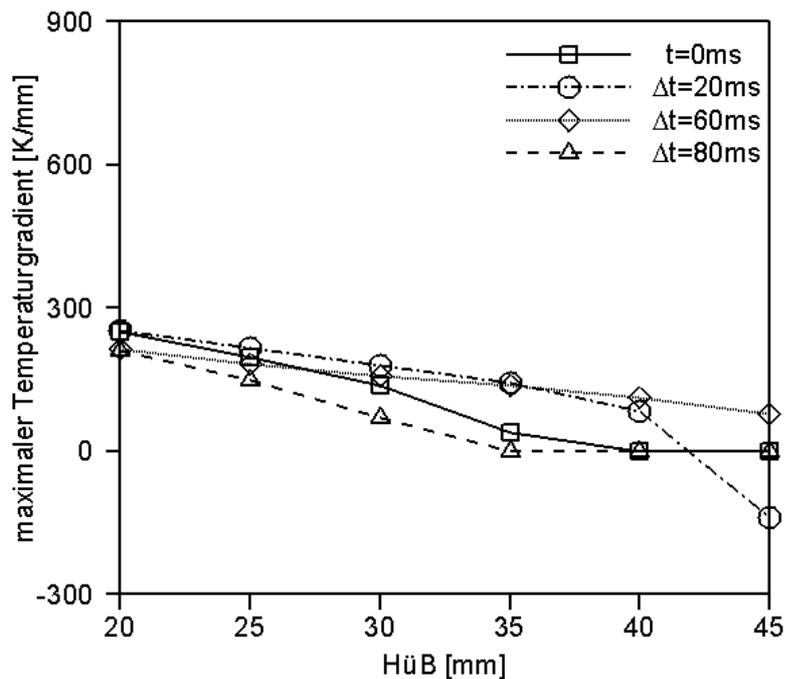


Abbildung 58: Maximaler Temperaturgradient $(dT/dr_{Fl})_{\max}$ einzelner Höhenprofile der simulierten Flamme zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Oszillation. Anregungsfrequenz $f = 10$ Hz; Brennkammerdruck $p = 2$ bar.

5.2.2 Rußvolumenbruch

In Abbildung 59 oben sind nach dem erweiterten Flameletansatz (MFA) simulierte Rußvolumenbrüche dargestellt. Nach dem klassischen Flameletansatz (OFA) simulierte Rußvolumenbrüche sind in Abbildung 59 unten gezeigt. Wiederum ist der in Abbildung 59 angegebenen Referenzzeitpunkt $t = 0$ ms mit dem von Abbildung 19 identisch.

Während der Oszillation zeigen $f_{v, MFA}$ und $f_{v, OFA}$ die bereits in der stationären Flamme diskutierten Charakteristiken der Rußvolumenbruchverteilung (s. Abbildung 42), die an dieser Stelle nicht noch einmal wiederholt werden sollen. Vielmehr wird im Folgenden untersucht, inwieweit es mit beiden Flameletansätzen gelingt den durch das Experiment ermittelten zeitlichen Verlauf der Rußmasse wiederzugeben. Hierfür sind in Abbildung 60 die nach dem erweiterten Flameletansatz (MFA) bzw. dem klassischen Flameletansatz (OFA) simulierten Verläufe der flammenintegrierten Rußmassen $\dot{M}_{Ru\beta, MFA}$ bzw. $\dot{M}_{Ru\beta, OFA}$ innerhalb eines Oszillationszyklus dargestellt. Es zeigt sich, dass die Verläufe der flammenintegrierten Rußmassen gegenüber der Evolution des Brennstoffmassenstroms phasenverschoben sind. Die Phasenverschiebungen betragen für $\dot{M}_{Ru\beta, OFA} \sim 180^\circ$ und für $\dot{M}_{Ru\beta, MFA} \sim 120^\circ$ und sind

damit gegenüber dem in Abbildung 54 beobachteten experimentellen Wert von $\sim 220^\circ$ geringer. Der nach dem klassischen Flameletansatz berechnete Kurvenverlauf $\dot{M}_{\text{RuB, OFA}}$ variiert mit einer Amplitude von 28 % annähernd symmetrisch um den Mittelwert. Für $\dot{M}_{\text{RuB, MFA}}$ ist eine leicht asymmetrische Schwingung mit einer Amplitude von 11 % zu erkennen. Erhöhte Mittelwerte können mit beiden Ansätzen nicht berechnet werden. Wie diese Unterschiede und Gemeinsamkeiten im zeitlichen Verlauf der flammenintegrierten Rußmasse zwischen Experiment und Simulation zu erklären sind, wird im folgenden Kapitel 5.2.3 näher erläutert.

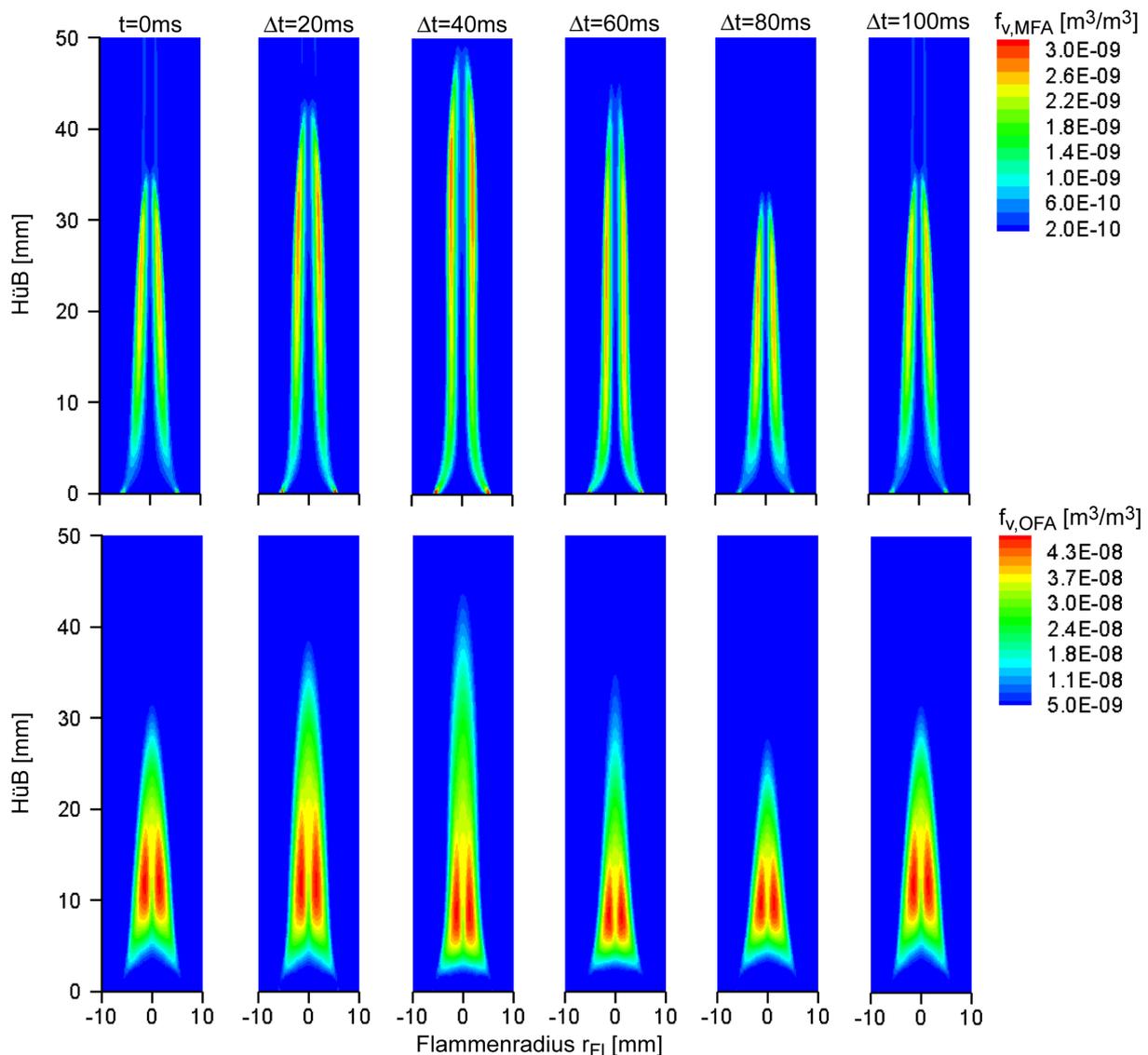


Abbildung 59: Oben: Querschnitte des nach dem erweiterten Flameletansatz simulierten Rußvolumenbruchs $f_{v, \text{MFA}}$ zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Oszillation. Unten: Querschnitte des nach dem klassischen Flameletansatz berechneten Rußvolumenbruchs $f_{v, \text{OFA}}$ zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Oszillation. Anregungsfrequenz $f = 10$ Hz; Brennkammerdruck $p = 2$ bar.

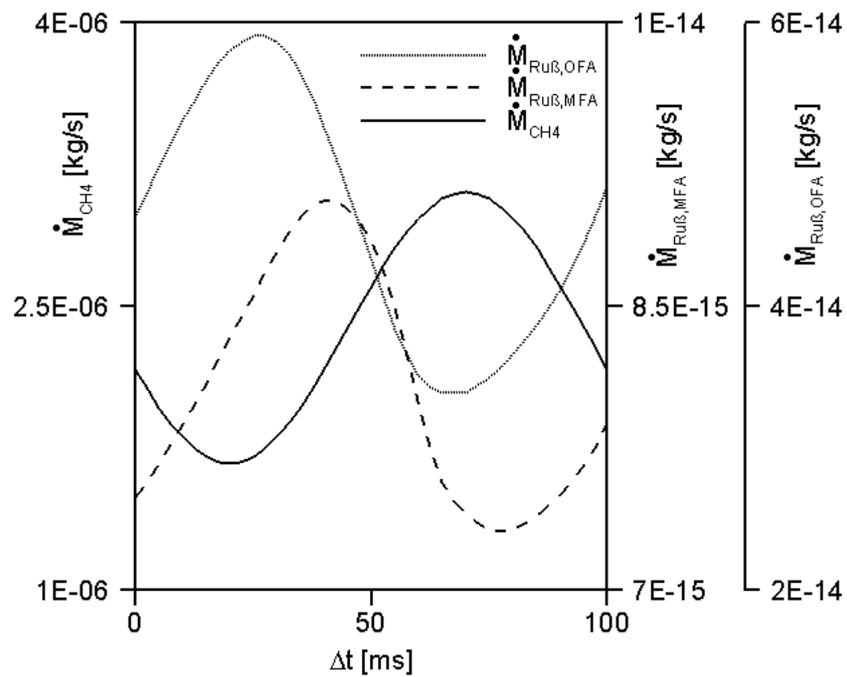


Abbildung 60: Zeitlicher Verlauf der nach dem erweiterten Flameletansatz (MFA) bzw. dem klassischen Flameletansatz (OFA) simulierten Rußmassen $\dot{M}_{RuB, MFA}$ bzw. $\dot{M}_{RuB, OFA}$. Zeitlicher Verlauf des Brennstoffmassenstroms \dot{M}_{CH_4} . Anregungsfrequenz $f = 10$ Hz; Brennkammerdruck $p = 2$ bar.

5.2.3 Simulation von rußender Verbrennung im instationären Strömungsfeld

In diesem Kapitel 5.2.3 sollen die in Abbildung 60 beobachteten Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten zwischen Simulation und Experiment eingehender analysiert werden. In einem ersten Schritt wird die Asymmetrie im Verlauf der flammenintegrierten Rußmasse näher diskutiert. In einem zweiten Schritt werden die Ursachen des erhöhten Mittelwerts der flammenintegrierten Rußmasse untersucht. Hierfür sind in Abbildung 61 sowohl die Konturen minimaler Rußvolumenbrüche ($f_{v,\min} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{m}^3$) der Simulationen aus Abbildung 59 als auch die Verteilung der axialen Geschwindigkeit des Strömungsfelds dargestellt. In Abbildung 62 ist die Evolution der axialen Strömungsgeschwindigkeit am Ort minimaler Rußvolumenbrüche am Flammenfuß ($HüB_{\min}$) und in der Flammenspitze ($HüB_{\max}$) dargestellt. In beiden Abbildungen ist der angegebene Referenzzeitpunkt $t = 0 \text{ ms}$ mit dem von Abbildung 19 identisch.

Mittels dieser Abbildungen kann der in Abbildung 60 beobachtete, leicht asymmetrische Verlauf der flammenintegrierten Rußmasse $\dot{M}_{\text{Ruß,MFA}}$ wie folgt erklärt werden: Am Flammenfuß variiert die axiale Strömungsgeschwindigkeit symmetrisch mit der Brennstoffstromrate. In der Flammenspitze ist jedoch eine durch Auftriebseffekte beeinflusste, unregelmäßige Schwingung der axialen Strömungsgeschwindigkeit zu beobachten. Unter der Voraussetzung, dass der Mischungsbruch im Strömungsfeld hauptsächlich durch Konvektion transportiert wird, bedingt eine symmetrische Schwingung der axialen Geschwindigkeit eine symmetrische Schwingung des Mischungsbruchs am Flammenfuß, während in der Flammenspitze von einer unregelmäßigen Schwingung des Mischungsbruchs auszugehen ist. Da der Hauptanteil der Rußmasse nach dem klassischen Flameletansatz im unteren Bereich der Flamme gebildet wird (s. Abbildung 59 unten) und nur ein geringer Anteil in der Flammenspitze, variiert die flammenintegrierte Rußmasse demnach symmetrisch mit dem Brennstoffstrom. Im Gegensatz dazu wird nach dem erweiterten Flameletansatz weitaus weniger Ruß im unteren Bereich der Flamme gebildet und die Kontur maximaler Rußvolumenbrüche erstreckt sich in größere Höhen (s. Abbildung 59 oben). Dadurch ändert sich das Verhältnis der gebildeten Rußmasse, die asymmetrisch bzw. symmetrisch variieren, zu Gunsten der asymmetrischen Anteile. Deshalb zeigt der in Abbildung 60 dargestellte und nach dem erweiterten Flameletansatz berechnete Verlauf der flammenintegrierten Rußmasse ein leicht asymmetrisches Verhalten.

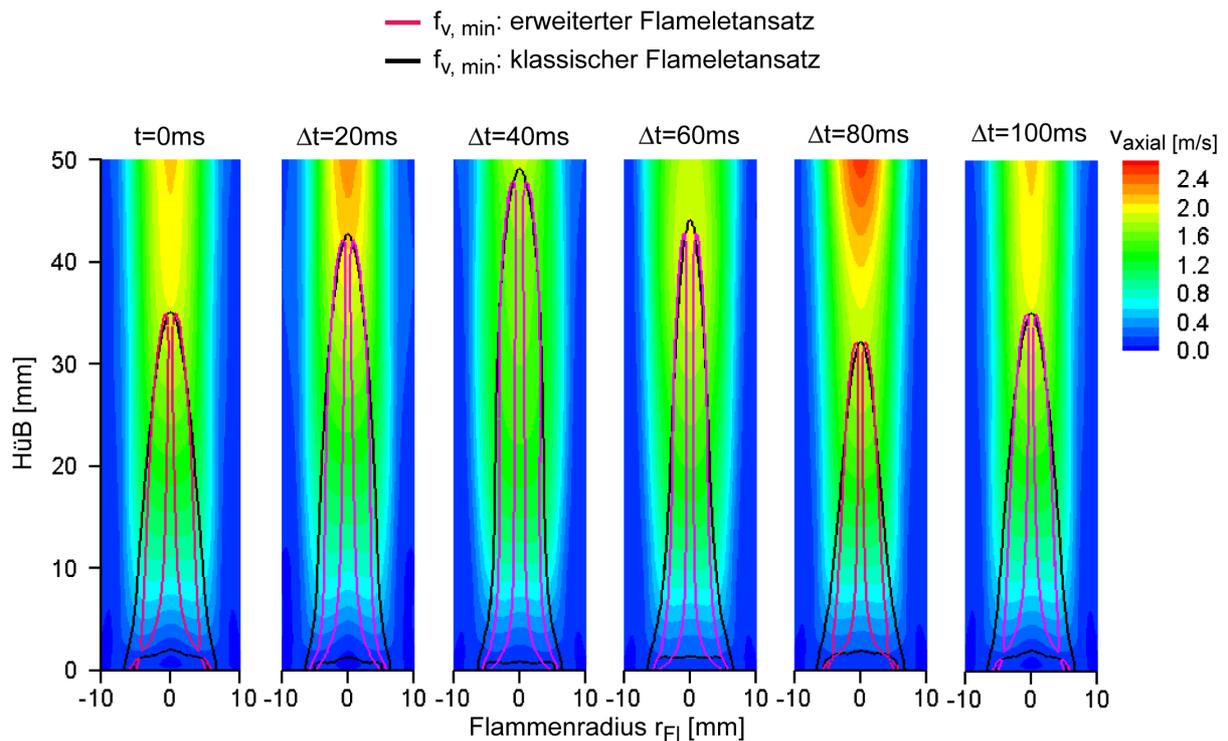


Abbildung 61: Querschnitte der axialen Strömungsgeschwindigkeit v_{axial} zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Oszillation. Konturen der nach dem erweiterter und klassischer Flameletansatz simulierten, minimalen Rußvolumenbrüche $f_{v, \min} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{m}^3$. Anregungsfrequenz $f = 10 \text{ Hz}$; Brennkammerdruck $p = 2 \text{ bar}$.

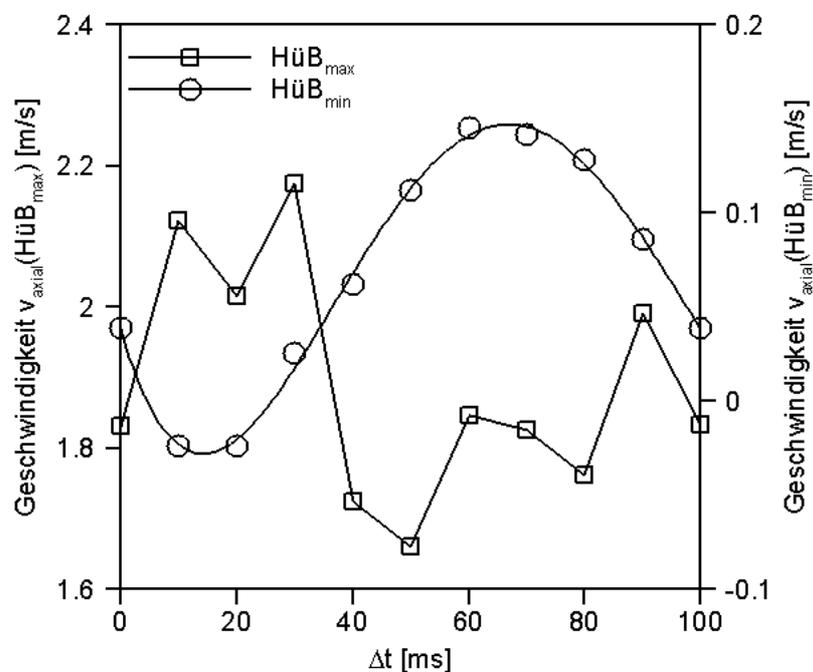


Abbildung 62: Zeitlicher Verlauf der axialen Strömungsgeschwindigkeit v_{axial} am Ort des minimalen Rußvolumenbruchs am Flammenfuß (HüB_{min}) und in der Flammenspitze (HüB_{max}). Anregungsfrequenz $f = 10 \text{ Hz}$; Brennkammerdruck $p = 2 \text{ bar}$.

Im Experiment zeigt sich, dass sich das Rußfeld in größere Höhen über dem Brenner erstreckt als dies von der Simulation vorhergesagt wird (s. Rußeigenleuchten in Abbildung 49). Es ist demnach davon auszugehen, dass sich das Verhältnis von asymmetrisch zu symmetrisch schwingenden Bereichen der Rußbildung in Flammen großer axialer Ausdehnung weiterhin vergrößert, was die im Experiment beobachtete Asymmetrie im Verlauf des flammenintegrierten Rußvolumenbruchs (s. Abbildung 54) erklärt.

Allerdings kann weder nach dem klassischen noch nach dem erweiterten Flameletansatz ein erhöhter zeitlicher Mittelwert der in der oszillierenden Flamme gebildeten Rußmasse simuliert werden. Demnach kann nicht die Entwicklung des instationären Strömungsfelds maßgeblich für diesen experimentellen Befund verantwortlich sein. Es muss vielmehr überprüft werden, ob die Rußbildung im instationären Strömungsfeld auf der Basis stationärer Diffusionsflamelets simuliert werden kann.

Voraussetzung für die Anwendung stationärer Diffusionsflamelets ist, dass sich das Diffusionsflamelet nach sehr kurzen Relaxationszeiten an die veränderten Strömungsbedingungen anpasst, d. h. einen stationären Zustand erreicht. Im Fall der oszillierenden Flamme nehmen die Zeitskalen der Strömungsänderungen mit zunehmender Anregungsfrequenz ständig ab, und damit auch die dem Diffusionsflamelet zur Verfügung stehende Zeit den stationären Zustand zu erreichen. Für den Fall, dass das Diffusionsflamelet nicht den stationären Zustand erreicht, sind die Auswirkungen auf die Rußbildung am Beispiel des Rußvolumenbruchs in Abbildung 63 qualitativ dargestellt.

Ausgangspunkt der Betrachtung ist eine beliebige Rechenzelle im Strömungsgebiet, in der die Rußbildung zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Oszillation betrachtet wird. Für das in Abbildung 63 dargestellte Beispiel wurden die Zeitpunkte $t = 0$ ms und $\Delta t = 5$ ms gewählt. Innerhalb dieser Zeitspanne ändert sich nach dem klassischen Flameletansatz der Rußvolumenbruch vom Zustandspunkt 1 zum Zustandspunkt 2. Dabei wird vorausgesetzt, dass das Diffusionsflamelet innerhalb von $\Delta t = 5$ ms seinen stationären Zustand erreicht, da bei der Tabellierung der Flammen- und Rußpartikeleigenschaften die stationären Flameletgleichungen verwendet werden (s. Gleichungen (30) – (32)). Erreicht das Diffusionsflamelet den stationären Zustand, kann unter Berücksichtigung der lokalen Eigenschaften der Strömung die Änderung des Rußvolumenbruchs auch über die Quellterme der stationären Flameletgleichungen berechnet werden. Diese Vorgehensweise führt zu dem in Abbildung 63 gezeigten geringeren Rußvolumenbruch am Zustandspunkt 3. Damit ist gezeigt, dass die Zeitspanne von 5 ms nicht ausreicht, um das Diffusionsflamelet vom stationären Zustandspunkt 1 in den stationären Zustandspunkt 2 zu überführen. Demnach kann die Rußbildung in der untersuchten oszillierenden Methan/Luft Diffusionsflamme bei

einer Anregungsfrequenz von $f = 10$ Hz nicht über stationäre Diffusionsflamelets simuliert werden.

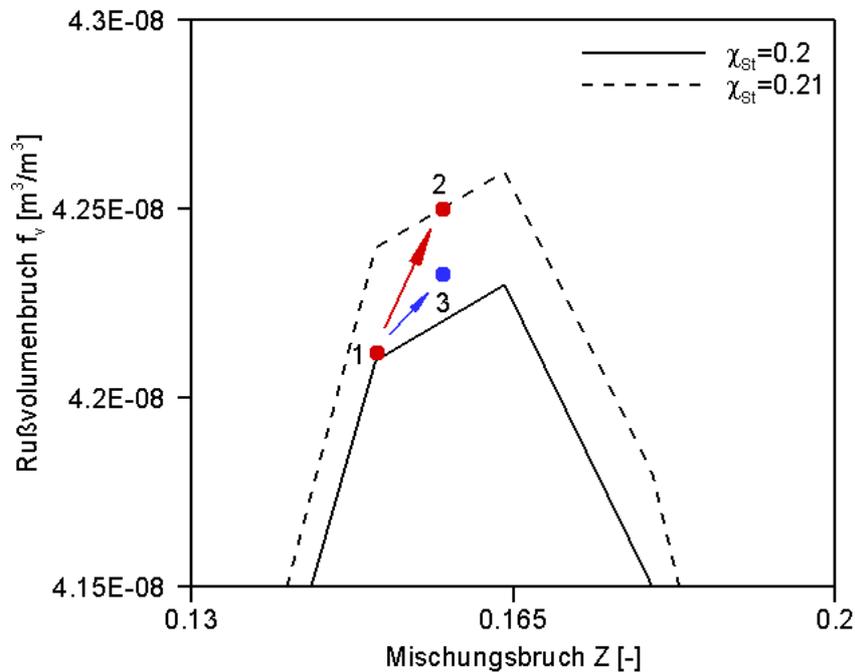


Abbildung 63: Simulation von Rußbildung über stationäre Diffusionsflamelets im instationären Strömungsfeld. Anregungsfrequenz $f = 10$ Hz; Brennkammerdruck $p = 2$ bar.

Wird die Rußbildung in der oszillierenden Flamme dennoch über stationäre Diffusionsflamelets modelliert, ergibt sich nach obigen Überlegungen, dass die oszillierende Flamme bei $f = 10$ Hz eine Abfolge stationärer Flammen ist. In letztgenannten skaliert die gebildete Rußmasse mit dem Brennstoffvolumenstrom. Da der Brennstoffvolumenstrom symmetrisch um den Mittelwert schwingt, können mit stationären Diffusionsflamelets im zeitlichen Mittel keine erhöhten, flammenintegrierten Rußmassen in oszillierenden Flammen simuliert werden.

Abschließend kann anhand der in diesem Kapitel 5.2.3 durchgeführten Analyse zusammengefasst werden, dass zukünftig oszillierende Methan/Luft Diffusionsflammen bei Anregungsfrequenzen $f \geq 10$ Hz unter Berücksichtigung einer zusätzlichen Bilanzgleichung für Ruß simuliert werden sollten. Dies bedingt jedoch, dass die Quellterme der Rußbildung lokal und zu jedem Zeitpunkt der Simulation bekannt sein müssen bzw. basierend auf der lokalen Chemie berechnet werden können. Bei Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen führt dies zu einem hohen Rechenaufwand, der durch geeignete Modellvorstellungen reduziert werden muss. Wie gezeigt werden konnte führt die

Verwendung der Quellterme stationärer Diffusionsflamelets nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Deshalb müssen weiterführende Lösungsstrategien wie z. B. instationäre Flamelets (Representative Interactive Flamelets [Her99]) in Betracht gezogen werden, welche die Interaktion von Flammenstruktur und endlich schneller Rußbildung berücksichtigen.

Kapitel 6

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Rußbildung in laminaren Methan/Luft Diffusionsflammen experimentell untersucht. Zusätzlich wird in den untersuchten Flammen die Rußbildung numerisch simuliert. Zur experimentellen Partikeldiagnostik wird eine laserbasierte, optische Messtechnik (2 – Farben TIRE – LII [Leh03, Leh03.2]) eingesetzt, welche die Rußpartikel durch einen einige Nanosekunden andauernden Laserpuls zum Glühen bringt und die induzierte thermische Strahlung, die Laser – Induzierte Inkandeszenz (LII), zeitlich aufgelöst bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen simultan detektiert. In Verbindung mit dem Planckschen Strahlungsgesetz [Pla01] kann aus dem Verhältnis gemessener Strahlungsintensitäten eine Strahlungstemperatur eindeutig bestimmt werden. Der zeitliche Verlauf dieser Strahlungstemperatur wird dabei durch Prozesse beeinflusst, die entweder vom Partikelvolumen oder der Partikeloberfläche abhängen. Als Folge dessen hängt der zeitliche Verlauf der Strahlungstemperatur von der Partikelgröße ab, wobei sich kleinere Partikel schneller abkühlen als größere Partikel. Dieser Zusammenhang ermöglicht die Bestimmung der Partikelgröße auf der Basis zeitlich aufgelöster LII – Signale. Aufgrund der Proportionalität von LII – Signalintensität und gebildeter Rußmasse, kann letztgenannte simultan zur Partikelgrößenverteilung über das gemessene LII – Signal bestimmt werden. Die Anzahl gebildeter Rußpartikel kann über die bestimmte Rußmasse und Partikelgrößenverteilung ermittelt werden. Des Weiteren kann die 2 – Farben TIRE – LII Messtechnik zur Bestimmung von Flammentemperaturen eingesetzt werden. Hierfür wird das Flammeneigenleuchten bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen detektiert, um wiederum in Verbindung mit dem Planckschen Strahlungsgesetz die Strahlungsintensitäten in eine Strahlungstemperatur zu überführen.

In einer ersten Messkampagne wird die Rußbildung in stationären Diffusionsflammen untersucht. Anhand der experimentell bestimmten Rußpartikeleigenschaften und in Verbindung mit einer Diskussion über die Auswirkungen, der an der Rußbildung beteiligten

Prozesse auf die Rußpartikeleigenschaften, wird die Dynamik der Partikelbildung entlang von Stromlinien analysiert. Auf der Basis dieser Daten erfolgt die Validierung der durchgeführten Simulationen von rußender Verbrennung in stationären Diffusionsflammen. In einer zweiten Messkampagne wird durch eine periodische Pulsation des Brennstoffstroms, eine zur Oszillation angeregte Diffusionsflamme und damit der Einfluss eines zeitlich varianten Strömungsfeldes auf die Rußbildung eingehend untersucht. Mittels phasen aufgelöster Messungen wird der zeitliche Verlauf der Rußpartikeleigenschaften in Bezug auf stationäre Vergleichswerte diskutiert. Die Unterschiede der Rußbildung im stationären und instationären Strömungsfeld werden klar dargestellt.

Um den numerischen Aufwand bei der Simulation von Rußbildung in komplexen Strömungsgeometrien zu reduzieren, wird im Rahmen dieser Arbeit die Dynamik der Rußpartikelgrößenverteilung in der Momentenmethode formuliert. Der Transport der Rußpartikel wird dabei über zwei unterschiedliche Flameletansätze beschrieben. Im Sinne des klassischen Flameletansatzes wird der Transport der Rußpartikel durch einen passiven Skalar (Mischungsbruch Z) beschrieben und die Eigenschaften der Rußpartikelgrößenverteilung entsprechend dem Zustand lokaler Chemie sogenannten Flamelettabellen entnommen. In einer erweiterten Form des Flameletansatzes wird die Interaktion von Strömung und Rußbildung durch eine zusätzliche Bilanzgleichung für Ruß berücksichtigt. Die Generierung der Flamelettabellen erfolgt im Rahmen dieser Arbeit über das FORTRAN Programmpaket SOFOKLES [App99]. In SOFOKLES implementiert ist ein detaillierter Reaktionsmechanismus, der die Interaktion von 101 verschiedenen chemischen Spezies über 538 Reaktionen berücksichtigt. Die Bildung von Ruß erfolgt dabei als Polymerisationsprozess einer immer wiederkehrenden Abfolge von Wasserstoffabstraktions- und Kohlenstoffadditionsreaktionen.

Im Sinne der Modellvalidierung werden in einem ersten Schritt simulierte Flammen- und Rußpartikeleigenschaften zunächst für den laminaren, stationären Fall mit den experimentellen Daten verglichen. In einem zweiten Schritt wird untersucht, ob die Simulation von Rußbildung in den oszillierenden Flammen über stationäre Diffusionsflamelets beschrieben werden kann.

Im Folgenden sind die wichtigsten Resultate der vorliegenden Arbeit zusammengefasst dargestellt.

Experiment

1. Die an stark rußenden Acetylen/Luft Diffusionsflammen validierte Messtechnik kann auch zur Charakterisierung der weniger stark rußenden Methan/Luft Diffusionsflammen eingesetzt werden.
2. Die zur Messung zeitlich aufgelöster LII – Signale konzipierte Messtechnik, kann auch zur Messung des zeitlich integrierten Rußeigenleuchtens verwendet werden. Hierdurch können die Temperaturen in den untersuchten Flammen über einen pyrometrischen Ansatz bestimmt werden.
3. Basierend auf den 2 – Farben TIRE – LII Messungen der laminaren, stationären Flammen und einer Diskussion über die Auswirkungen einzelner Prozesse der Rußbildung auf die Partikeleigenschaften, können entlang von Stromlinien die lokal dominierenden Prozesse der Rußbildung eindeutig identifiziert werden. Zusammen mit den experimentell ermittelten Partikeleigenschaften (Rußvolumenbruch, Anzahldichte, log – normal geformte Größenverteilung) steht damit eine breite Datenbasis zur Validierung simulierter Rußbildung zur Verfügung.
4. Messungen bei unterschiedlichen Brennkammerdrücken haben gezeigt, dass der maximale Rußvolumenbruch in dem Maße mit dem Druck skaliert, wie es in der Literatur [Gül09, Tho05] beschrieben wird. Ergänzend hierzu wird im Rahmen dieser Arbeit auch das Verhalten log – normal geformter Partikelgrößenverteilungen mit sich ändernden Druckbedingungen analysiert. Es zeigt sich, dass mit Erhöhung des Drucks in einer Höhe von 30 mm über dem Brenner größere mittlere Partikelradien und geringere Verteilungsbreiten beobachtet werden können. Wiederum kann mit der im Rahmen dieser Arbeit geführten Diskussion, über die Auswirkungen der an der Rußbildung beteiligten Prozesse auf die Partikeleigenschaften, dieses Verhalten schlüssig erklärt werden.
5. Die Bestimmung von Größenverteilungen über die Modellierung einer experimentell bestimmten, teilchenensemble – gemittelten Strahlungstemperatur, ist im Hinblick auf die Zusammensetzung der das Teilchenensemble umgebenden Gasphase untersucht worden. Hierfür wird der Wärmeübertragungsterm des LII – Modells sowohl über der Literatur entnommene Abschätzungen, als auch über die detaillierte Zusammensetzung der Gasphase quantifiziert. Es zeigt sich, dass die resultierende Größenverteilung signifikant von der Zusammensetzung der Gasphase abhängt. Entgegen der weit verbreiteten Annahme eignet sich Luft nicht zur Abschätzung der Gasphasenzusammensetzung.

6. Die Untersuchungen oszillierender Flammen beschränken sich aufgrund der Repetitionsrate des Nd:YAG Lasers auf eine Anregungsfrequenz von $f = 10$ Hz. Bei dieser Anregung stellt die oszillierende Flamme eine Abfolge in sich unterschiedlicher Diffusionsflammen dar. Diese Abfolge kann weder durch eine Abfolge stationärer Diffusionsflammen, deren Brennstoffdurchsatz der Evolution der Anregungsfunktion folgt, noch durch irgendeine denkbare Abfolge stationärer Diffusionsflammen wiedergegeben werden kann. Hieraus folgt, dass sich die Rußbildung in der laminaren, oszillierenden Flamme von der Rußbildung in einer laminaren, stationären Flamme deutlich unterscheidet. Im Hinblick auf den zeitlichen Verlauf der in der oszillierenden Flamme gebildeten Rußmasse kann beobachtet werden, dass diese phasenverschoben und asymmetrisch gegenüber dem Brennstoffvolumenstrom variiert. Des Weiteren ist die innerhalb einer Periode gebildete Rußmasse der oszillierenden Flamme gegenüber der Rußmasse einer, im zeitlichen Mittel volumenstromgleichen, stationären Flamme erhöht.

Simulation

1. Im Rahmen dieser Arbeit ist die Rekonstruktion des Mischungsbruchfeldes auf der Basis experimentell bestimmter Speziesmassenbruchfelder nicht möglich, da letztgenannte mit der vorhandenen Messtechnik nicht bestimmt werden können. Deshalb wird die Qualität des simulierten Mischungsbruchfeldes über den Indikator der Flammentemperatur beurteilt. Es zeigt sich, dass die simulierten Flammentemperaturen der stationären Flamme in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten stehen. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass auch das simulierte Mischungsbruchfeld mit dem realen Mischungsbruchfeld in guter Übereinstimmung steht.
2. Der Ansatz den Transport der Rußpartikel über den Transport des Mischungsbruchs Z zu beschreiben (klassischer Flameletansatz), kann zur Simulation von Rußbildung in stationären Methan/Luft Diffusionsflammen angewendet werden. In Verbindung mit dem in dieser Arbeit verwendeten Modell der Rußbildung ist es möglich, die lokale Dominanz einzelner Rußbildungsprozesse in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zu bestimmen. Dadurch wird entlang von Stromlinien der Verlauf der experimentell bestimmten Rußpartikeleigenschaften gut wiedergegeben. Auch die örtliche Verteilung des Rußvolumenbruchs steht in guter Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung. Maximalwerte des simulierten Rußvolumenbruchs und der Anzahldichte sind gegenüber den experimentellen Werten um etwa eine Größenordnung zu niedrig.

3. Simulationen die für unterschiedliche Drücke in der Brennkammer durchgeführt wurden zeigen, dass der maximale Rußvolumenbruch in gleichem Maße mit dem Druck skaliert wie der experimentell bestimmte maximale Rußvolumenbruch. Dieser Zusammenhang verdeutlicht auch, dass Rußbildungsmodelle, die auf komplexen Reaktionsmechanismen basieren, im Hinblick auf sich ändernde Randbedingungen (hier: Druckrandbedingung) einen klaren Vorteil gegenüber empirischen und semi – empirischen Modellen haben, die häufig an einen spezifischen Anwendungsfall adaptiert werden.
4. Um die Qualität der Übereinstimmung von simuliertem und realem Mischungsbruchfeld in der oszillierenden Flamme zu beurteilen, werden maximale radiale Temperaturgradienten der Simulation mit experimentellen Werten verglichen. Es zeigt sich, dass die wichtigsten experimentellen Beobachtungen durch die Simulation wiedergegeben werden können. Es ist deshalb davon auszugehen, dass die Charakteristiken der simulierten und realen Temperaturfelder vergleichbar sind. Hieraus folgt unmittelbar, dass auch die Charakteristiken der simulierten und realen Mischungsbruchfelder vergleichbar sind. Jedoch kann anhand dieser Analyse nicht ausgeschlossen werden, dass sich zu bestimmten Phasen der Oszillation simulierter und realer Mischungsbruch lokal unterscheiden.
5. Gegenüber der Evolution der Brennstoffstromrate zeigen die zeitlichen Verläufe simulierter Rußmassen einen Phasenverzug, wobei dieser jedoch gegenüber dem experimentellen Wert geringer ist. Zusätzlich wird mit Einführung einer Bilanzgleichung für Ruß der im Experiment beobachtete asymmetrische Verlauf der Rußmasse vorhergesagt. Dieser lässt sich dabei hauptsächlich auf asymmetrisch bzw. symmetrisch schwingende Bereiche des Strömungsfeldes zurückführen. Der Grad der Asymmetrie hängt davon ab, wie groß das Verhältnis der rußenden Flammenbereiche ist, die im asymmetrisch schwingenden bzw. symmetrisch schwingenden Strömungsfeld liegen. Im Vergleich zum klassischen Flameletansatz wird mit Einführung einer Bilanzgleichung für Ruß dieses Verhältnis zu Gunsten der asymmetrisch schwingenden Anteile vergrößert, und es ist im Einklang mit dem experimentellen Befund die Asymmetrie im berechneten Verlauf der flammenintegrierten Rußmasse zu erkennen.
6. Ein erhöhter Mittelwert der innerhalb einer Periode gebildeten Rußmasse der oszillierenden Flamme wird weder durch den klassischen noch durch den erweiterten Flameletansatz simuliert. Demnach kann nicht die Entwicklung des instationären Strömungsfeldes für diesen experimentellen Befund verantwortlich sein, sondern muss

vielmehr durch den Unterschied der Rußbildung in stationären und instationären Strömungsfeldern begründet werden. Diesbezüglich wird gezeigt, dass die Simulation von Rußbildung in der oszillierenden Flamme nicht über stationäre Diffusionsflamelets durchgeführt werden kann. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Zeitskalen der sich ändernder Strömungsbedingungen zu gering sind, um sicherzustellen, dass das Diffusionsflamelet seinen stationären Zustand erreicht. Hieraus lässt sich ableiten, dass die oszillierende Flamme eine Abfolge nicht – stationärer Diffusionsflammen ist. Diese abgeleitete Erkenntnis stimmt mit der experimentellen Beobachtung überein.

7 Literaturverzeichnis

- [Abe26] N. H. Abel: Auflösung einer Mechanischen Aufgabe. *J. Reine Angew. Math.* 1 153 – 157 (1826).
- [Ack97] Ackermann – Liebrich U., Leuenberger P., Schwartz J. et al., *Am J. Respir. Crit. Care Med.* 155 (1), 122 – 129 (1997).
- [Ang99] O. Angrill, Diplomarbeit, Universität Barcelona (1999).
- [App95] J. Appel, Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1995).
- [App99] J. Appel, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (1999).
- [Bal96] M. Balthasar, A. Heyl, F. Mauß, F. Schmitt, H. Bockhorn, 26th Symposium (International) on Combustion, S. 2369, The Combustion Institute, Pittsburgh (1996).
- [Bau83] L. Baumgärtner, H. Jander and H. Gg. Wagner: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87, 1077 (1983).
- [Beh87] F. Behrent, H. Bockhorn, B. Rogg und J. Warnatz, in J. Warnatz, W. Jäger: *Complex Chemical Reaction Systems*, S. 376 (1987).
- [Ben95] P. – E. Bengtsson and M. Aldén, *Appl. Phys. B* 60, 51 (1995).
- [Ben06] D. S. Bento, K. A. Thomson, Ö. L. Gülder, *Combust. Flame* 145, S. 765 – 778 (2006).
- [Boc84] H. Bockhorn, F. Fetting, A. Heddrich, G. Wannemacher: 20th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 979 (1984).
- [Boc87] H. Bockhorn, F. Fetting, A. Heddrich und G. Wannemacher, *Ber. Bunsenges., Phys. Chem.* 91, 819 (1987).
- [Boc94] H. Bockhorn, T. Schäfer: *Soot Formation in Combustion – Mechanisms and Models*, Springer Verlag, Berlin, pp. 253 (1994).
- [Boc00] H. Bockhorn (C. Vovelle ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, S. 205 (2000).
- [Boh83] Bohren C. F., Huffman D. R.: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York: John Wiley & Sons (1983).
- [Bre55] L. Brewer, J.S. Kane, *J. Phys. Chem.* 59, 105 (1955).
- [Cai95] J. Cai, N. Lu und C.M. Sorensen, *J. Colloid Interface Science* 171, S. 470 – 473 (1995).

-
- [CRC09] Collaborative Research Centre 606, Non – stationary Combustion: Transport Phenomena, Chemical Reaction, Technical Systems, Funding proposal 2009 – 2012.
- [Dal69] W. H. Dalzell, A. F. Sarofim, *J. Heat transfer* 91, 161 – 169 (1969).
- [Das84] C. J. Dasch, *Appl. Optics* 23 13, 2209 (1984).
- [Das92] C. J. Dasch, *Applied Optics* 31 (8), 1146 – 52 (1992).
- [Dau06] K. J. Daun, K. A. Thomson, F. Liu, G. J. Smallwood, *Applied Optics*, Vol. 45, No. 19 (2006).
- [Doc93] Dockery D., Pope A., Xu X. et al., *J. Med.* 329 (24), 1753 – 1759 (1997).
- [Fil99] A.V. Filippov, M.W. Markus, and P. Roth, *J. Aerosol Sci.* 30, pp.71 – 87 (1999).
- [Fre85] M. Frenklach: *Chem. Eng. Sci.* 40, 10, 1843 (1985).
- [Fre87] M. Frenklach and J. Warnatz, *Comb. Sci. and Tech.*, 51, 265 (1987).
- [Fre90] M. Frenklach, H. Wang, *Proc. Combust. Inst.* 18, 1559 (1990).
- [Fri00] S. K. Friedlander: *Smoke, Dust, and Haze*. Oxford University Press (2000).
- [Gei98] H. Geitlinger, Th. Streibel, R. Suntz and H. Bockhorn: 27th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1613 (1998).
- [Gei00] Geitlinger H., Streibel T., Suntz R., Bockhorn H., *Chem. Ing. Techn.* 72, S. 260 (2000).
- [Gül92] Ö. L. Gülder, *Combustion and Flame* 88, 74 – 82 (1992).
- [Gül95] Ö. L. Gülder, *Combustion and Flame* 101, 302 – 310 (1995).
- [Gül09] Ö. L. Gülder, Hyun I. Joo, *Proceedings of the Combustion Institute* 32, 769 – 775 (2009).
- [Ham01] Hamamatsu Instruction manual for streak camera C7770.
- [Hay82] B. S. Haynes and H. Gg. Wagner: *Z. Phys. Chem. N. F.*, 133, 201 (1982).
- [Hen06] J. Hentschel, Dissertation, Universität Karlsruhe (2006).
- [Hey97] A. Heyl, A. Schön, H. Bockhorn, J. Appel und M. Frencklach. VDI – Bericht: 18, Deutsch – Niederländischer Flammentag, S. 449 (1997).
- [Hey98] A. Heyl, und H. Bockhorn, in K.D. Papailiou, D. Tsahalis, J. Périaux, D. Knörzer: *Computational Fluid Dynamics 1998*. John Wiley and Sons, S. 808 – 813 (1998).

-
- [Hey99] A. Heyl, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (1999).
- [Hid65] G. M. Hidy, *J. Coll. Interface Sci.* 20, 123 (1965).
- [Hof91] M.P. Hoffman, F.A. Rigby, *AIAA J.* 29, 927 (1991).
- [Hof93] D. L Hofeldt, SAE Technical Paper Series, No. 930079, pp. 45 – 57 (1993).
- [Hom83] K.H. Homan, E. Ströfer: Soot in Combustion Systems and its Toxic Properties. J. Lahaye and G. Prado, Eds., p. 217, Plenum Press, New York (1983).
- [Jen01] T. P. Jenkins, R. K. Hanson, *Combust. Flame* 126, 1669 – 1679 (2001).
- [Jun02] B. Jungfleisch, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (2002).
- [Ken38] E. H. Kennard: *Kinetic Theory of Gases*. Mc Graw – Hill, New York (1938).
- [Ken90] J. H. Kent, D. R. Honnery, *Combustion and Flame* 82: 426 – 434 (1990).
- [Ker69] M. Kerker: *The scattering of light and other electromagnetic radiation*. Acad. Pr. (1969).
- [Koc90] W. Koch und S.K. Friedlander, *J. Colloid Interface Science* 140, S. 419 – 427 (1990).
- [Koc06] B.F. Kock, B. Tribalet, C. Schulz, P. Roth, *Combust. Flame* 147, 79 (2006).
- [Kri00] S.S Krishnan, K.C. Lin, G.M. Faeth, *J. Heat Transfer* 122, 517 – 524 (2000).
- [Köy93] Ü.Ö. Köylü und G.M. Faeth, *J. Heat Transfer* 115, S. 409 – 417 (1993).
- [Köy94] Ü.Ö. Köylü und G.M. Faeth, *J. Heat Transfer* 116, S. 152 – 159 (1994).
- [Köy94.2] Ü.Ö. Köylü und G.M. Faeth, *J. Heat Transfer* 116, S. 971 – 979 (1994).
- [Lan60] Landolt – Börnstein, 6th Edition, II2a, pp. 1 – 30, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg – New York (1960).
- [Lan68] Landolt – Börnstein, 6th Edition, II5b, p. 238, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg – New York (1968).
- [Lee81] S. C. Lee, C. L. Tien, 18th Symp. (Int.) on Combustion, 1159 – 1166, The Combustion Institute, Pittsburgh (1981).
- [Leh03] T. Lehre, B. Jungfleisch, R. Suntz, and H. Bockhorn, *Applied Optics* 42, 2021 – 2030 (2003).
- [Leh03.2] T. Lehre, H. Bockhorn, B. Jungfleisch, R. Suntz, *Chemosphere* 51, 1055 – 1061 (2003).
- [Leh04] T. Lehre, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (2004).

-
- [Lei73] H. R. Leider, O. H. Krikorian, D. A. Young: Thermodynamic Properties of Carbon up to the Critical Point. *Carbon* 11, 555 – 563 (1973).
- [Liu06] F. Liu, K.J. Daun, D.R. Snelling, G.J. Smallwood, *Appl. Phys. B* 83, 355 (2006).
- [Mas96] A.R. Masri, R.W. Dibble and R.S. Barlow, *Prog. Energy Combust. Sci.* 22, S. 307 – 362 (1996).
- [Mau94] F. Mauß, Th. Schäfer und H. Bockhorn, *Comb. Flame* 99, S. 697 – 705 (1994).
- [Mau95] F. Mauß and H. Bockhorn, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 188, S. 45 – 60 (1995).
- [McC05] L. L. McCrain, W. L. Roberts, *Combust. Flame* 140, S. 60 – 69 (2005).
- [McD62] J.E. McDonald, *J. Appl. Meteor.* 1, S. 391 (1962).
- [Mea88] P. Meakin, *Advances in Colloid and Interface Science* 28, S. 249 – 331 (1988).
- [Mel84] L. A. Melton, *Appl. Optics* 23, 2201 – 2208 (1984).
- [Mew97] B. Mewes, and J. M. Seitzman, *Appl. Optics* 36, 709 – 717 (1997).
- [Mic03] H. A. Michelsen, *J. of Chemical Physics* 118, No. 15 (2003).
- [Mic07] Michelson, H.A. et al., *Applied Physics B* 87(3), pp. 503 – 521 (2007).
- [Mie08] G. Mie: *Annalen der Physik* 4, 25, S. 377 (1908).
- [Mil92] J. Miller, C. Melius, *Combust. Flame* 91, S. 21 – 35 (1992).
- [Mit99] P. Mitchel und M. Frenklach, 27th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, S. 1507 (1999).
- [Mor05] C. Morley, GASEQ, Chemical equilibria in perfect gases (2005), <http://www.gaseq.co.uk/>
- [Pet84] N. Peters, *Prog. Energy Combust. Sci.* 10, S. 319 – 339 (1984).
- [Pla01] M. Planck: Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum. *Annalen d. Physik* 4, S. 564 – 566 (1901).
- [Pre86] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press (1986).
- [Pur93] R. Puri, T.F. Richardson, R.J. Santoro und R.A. Dobbins, *Combust. Flame* 92, S. 320 – 333 (1993).
- [Qua94] B. Quay, T. – W. Lee, T. Ni and R. J. Santoro, *Combust. Flame* 97, 384 (1994).
- [Ram71] G. N. Ramachandran and A. V. Lakshminarayanan, *Proc. Natl. Acad. Sci.*

- U.S.A. 69, 2236 – 2240 (1971).
- [Rop77] F.G. Roper, C. Smith, A.C. Cunningham, *Combust. Flame* 29 (3), 227 – 234 (1977).
- [Rot96] P. Roth and A. V. Filippov, *J. Aerosol Sci.* 27, 1, 95 (1996).
- [Sam87] R.J. Samson, G.W. Mulholland und J.W. Genty, *Langmuir* 3, S. 272 – 281 (1987).
- [San83] R. J. Santoro, H. G. Semerjian, R. A. Dobbins, *Combustion and Flame* 51, 203 – 218 (1983).
- [Sch01] T. Schittkowski, B. Mewes, D. Brüggemann, *PCCP* 4, pp. 2063 – 2071 (2002).
- [She71] L. A. Shepp and B. F. Logan, *IEEE Trans. Nucl. Sci. NS* – 21, 228 – 236 (1971).
- [Sma01] G. J. Smallwood, D. R. Snelling, F. Liu, Ö. L. Güldür, *J. of Heat Transfer* 123, pp. 814 – 818 (2001).
- [Smo17] M.V. Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.* 92, S. 129 (1917).
- [Smy96] K.C. Smyth, C.R. Shaddix, *Combust. Flame* 107, 314 (1996).
- [Sne97] D. R. Snelling, G. J. Smallwood, I. G. Campbell, J. E. Medlock, and Ö. L. Gülder, *Proceedings of Advanced Non – Intrusive Instrumentation for Propulsion Engines (AGARD, Neuilly, France, 1997)*.
- [Sne00] D. R. Snelling, F. Liu, G. J. Smallwood, Ö. L. Güldür, *34th National Heat Transfer Conference (2000)*.
- [Sta93] B. J. Stagg, T. T. Charalampopoulos, *Comb. Flame* 94(4), 381 – 396 (1993).
- [Sun00] R. Suntz, *Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe (2000)*.
- [Tai93] N. P. Tait and D. A. Greenhalgh, *Ber. Bunsens. Phys. Chem.* 97, 1619 (1993).
- [Tho57] R. J. Thorn, G. H. Winslow, *J. Chem. Physics* 26(1), 186 – 196 (1957).
- [Tho05] K. A. Thomson, Ö. L. Gülder, E. J. Weckman, R. A. Fraser, G. J. Smallwood, D.R. Snelling, *Combust. Flame* 140, 222 – 232 (2005).
- [Ulr71] G. D. Ulrich, *Comb. Sci. and Tech.* 4, 47 (1971).
- [Wal94] R. L. Vander Wal and K. J. Weiland, *Appl. Phys. B* 59, 445 (1994).
- [Wan97] H. Wang, M. Frencklach, *Combust. Flame* 110, S. 173 – 221 (1997).
- [War93] J. Warnatz, U. Maas: *Technische Verbrennung*, Springer – Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1993).
- [Wee74] Weeks R.W., Duley W.W., *J. Appl. Phys.* 45, S. 4661 (1974).

-
- [Wil96] S. Will, S. Schraml and A. Leipertz, 26th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 2277 (1996).
- [Xio93] Y. Xiong und S.E. Pratsinis, *J. Aerosol Science* 24, S. 283 – 300, (1993).
- [Zha88] H. X. Zhang, C – M. Sorensen, E. R. Ramer, B. J. Olivier und J. F. Merklin, *Langmuir* 4, S. 867 – 871 (1988).
- [Zha98] J. Zhang, C. M. Megaridis, *Combustion and Flame* 112, 473 – 484 (1998).

8 Symbolverzeichnis

Großbuchstaben

A	Oberfläche
C	optischer Querschnitt
D	Diffusionskoeffizient
D_T	Thermodiffusionskoeffizient
E_a	Aktivierungsenergie
$E(m)$	stoffspezifische Absorptionsfunktion
G	Parameter des erweiterten Arrhenius Ansatzes
H_{Flamme}	Flammenhöhe
H_v	Verdampfungsenthalpie
I	spektrale Intensität pro Wellenlängeneinheit
J	Intensität
K_{cal}	Kalibrierkonstante
L	Länge
M	Masse Rußpartikel
M	Molmasse
$M_r^{\text{Ruß}}$	r – tes Moment der Rußpartikelgrößenverteilung
\dot{M}	Massenstrom
N_T	Anzahldichte
$P()$	spektrale Leistung pro Wellenlängeneinheit
Q	optische Effizienz
\dot{Q}	Wärmestrom
R	Ideale Gaskonstante
$R()$	spektrale Strahlungsleistung
$S(M_r^{\text{Ruß}})$	Quellterme der r – ten Rußmomentengleichung
$S(Y_{\text{Ruß}})$	Quellterme der Rußbilanzgleichung
T	Temperatur
U	Innere Energie
V_i	Diffusionsgeschwindigkeit der Spezies i
\dot{V}	Volumenstrom
Y	Massenbruch
Z	Mischungsbruch

Z_j Elementmassenbruch

Kleinbuchstaben

a	Temperaturleitfähigkeit
a_{ij}	Zahl der Atome des Elementes j in der Spezies i
a_n, b_n	Streukoeffizienten
c	Lichtgeschwindigkeit
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
f	Frequenz der Pulsation des Brennstoffstroms
f_v	Rußvolumenbruch
h	Plancksches Wirkungsquantum
h_i	molare Enthalpie der Spezies i
i	Spezies
i, j	Größenklasse
$k(T)$	Geschwindigkeitskoeffizient einer chemischen Reaktion
k	Imaginärteil des komplexen Brechungsindex
k	Wärmeübergangskoeffizient
k_B	Boltzmann Konstante
k_{ext}	Extinktionskoeffizient eines Partikelensembles
m	Brechungsindex
m_l	Masse einer monomeren Einheit
n	Exponent
n	Realteil des komplexen Brechungsindex
n_S	Anzahl chemischer Spezies
p	Druck
$p(r)$	Partikelgrößenverteilung
q_r	Strahlungsquellterm
r	Radius
\bar{r}	Reaktionsgeschwindigkeit
t	Zeit
v	Strömungsgeschwindigkeit
u, v, w	Strömungsgeschwindigkeit in x -, y - und z - Richtung
w_i	Bildungs- und Verbrauchsgeschwindigkeit der Spezies i
x	Ortskoordinate

Griechische Symbole

β	Frequenzfaktor bei der Koagulation
χ^2	gewichtete Fehlerquadratsumme
α_m	Massen – Akkomodationskoeffizient
α_T	Thermische – Akkomodationskoeffizient
χ_{St}	skalare Dissipationsrate
ε	Emissivität
γ	Adiabatkonstante
λ	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient
λ	Wellenlänge
ρ	Dichte
σ	Verteilungsbreite
σ_{Mess}	Standardabweichung Messung
τ	Halbwertsbreite
ν	kinematische Viskosität
μ	dynamische Viskosität

Abkürzungen

abs	Absorption
aus	Austritt
anr	Anregung
CFD	Computational Fluid Dynamics (numerische Strömungsmechanik)
ein	Eintritt
exp	Experiment
ext	Extinktion
Fl	Flamme
g	Gas
KOAG	Koagulation
m	Median
OW	Oberflächenwachstum
OX	Oxidation
PAH	PAH – Anlagerung
PB	Partikelbildung
quer	Querschnitt

ref	Referenz
S	Schwarzer Strahler
stö	stöchiometrisch
str	Streuung
v	Evaporation

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Charwath
Vorname: Marcus
Geburtsort: Buchen
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1983 – 1987 Grund- und Hauptschule Bachschloß, Bühl.
1987 – 1996 Windeck – Gymnasium, Bühl.

Praktika

07/98 – 09/98 DOW Deutschland GmbH & Co,
Niederlassung Rheinmünster.

Hochschulstudium

10/97 – 03/04 Studium der Verfahrenstechnik an der
Forschungsuniversität Karlsruhe (TH).

Berufstätigkeit

05/04 – 08/09 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut
für Technische Chemie und Polymerchemie
des Karlsruher Instituts für Technologie.

seit 09/09 Abteilung Forschung und Entwicklung,
Électricité de France, Paris.