

STOCHASTISCHE
MODELLIERUNG
DER BILDUNG
VON NANOPARTIKELN
IN REAKTIVEN
STRÖMUNGEN

MANUEL SCHMITT



Scientific
Publishing

Manuel Schmitt

Stochastische Modellierung der Bildung von
Nanopartikeln in reaktiven Strömungen

Stochastische Modellierung der Bildung von Nanopartikeln in reaktiven Strömungen

von
Manuel Schmitt

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 2016
Referenten: Prof. Dr.-Ing. habil. H. Bockhorn
Prof. Dr.-Ing. habil. H. Nirschl

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark of Karlsruhe
Institute of Technology. Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed
under the Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 DE License
(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>*



*The cover page is licensed under the Creative Commons
Attribution-No Derivatives 3.0 DE License (CC BY-ND 3.0 DE):
<http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/de/>*

Print on Demand 2017 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISBN 978-3-7315-0585-3
DOI 10.5445/KSP/1000059807

STOCHASTISCHE MODELLIERUNG DER BILDUNG VON NANOPARTIKELN IN REAKTIVEN STRÖMUNGEN

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. Manuel Schmitt
aus Wernersberg

Referent: Prof. Dr.-Ing. habil. H. Bockhorn
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. H. Nirschl
Tag des Kolloquiums: 25.07.2016

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Verbrennungstechnik des Engler-Bunte-Instituts des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. habil. H. Bockhorn danke ich für die Möglichkeit der Promotion an seinem Lehrstuhl, sowie für seine Unterstützung und das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. H. Nirschl danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Bei Prof. Dr. M. Kraft bedanke ich mich für die Aufnahme bei der Computational Modelling Group am Department of Chemical Engineering der University of Cambridge (UK). Während meines dortigen Aufenthalts war es mir möglich, mein Wissen und meinen Erfahrungsschatz auf vielen Gebieten zu erweitern.

Bei den Mitarbeitern des Instituts für Verbrennungstechnik bedanke ich mich für die angenehme Zeit. Mein besonderer Dank gilt hier Dr.-Ing. Matthias Hettel und Dr.-Ing. Peter Habisreuther für die fruchtbaren Diskussionen und die fachliche Unterstützung sowie Herrn Walter Pfeffinger für seine unermüdliche Arbeit als Administrator.

Mein größter Dank jedoch gilt meinen Eltern, meiner Frau und meinen Schwiegereltern für den Rückhalt während meiner gesamten Studien- und Promotionszeit.

Wernersberg, im Januar 2012

Manuel Schmitt

Kurzfassung

Der Einfluss der Flammencharakteristik auf die Bildung von Nanopartikeln wurde mit numerischen Methoden untersucht und die Ergebnisse anhand des Vergleichs mit Messergebnissen validiert. Im Einzelnen war dies:

- die Rußbildung in laminaren Diffusionsflammen,
- die Rußbildung in turbulenten Diffusionsflammen,
- die Bildung von Eisenoxid-Nanopartikeln in einer laminaren nahstöchiometrischen $H_2/O_2/Ar$ -Vormischflamme.

Generell werden zur Simulation der Nanopartikelbildung in Flammen folgende Informationen benötigt:

- das Strömungsfeld,
- das Temperaturfeld,
- die Speziesfelder bzw. das Mischungsbruchfeld.

Die Verschiedenheit der untersuchten Flammenkonfigurationen machte die Anwendung unterschiedlicher Methoden zur Generierung der oben genannten Informationen erforderlich.

Rußbildung in laminaren Diffusionsflammen

Die Simulation der Rußbildung in einer laminaren nicht vorgemischten Methan/Luft-Flamme erfolgte unter Anwendung detaillierter Gasphasenchemie (ABF-Mechanismus). Zur Reduzierung des Rechenaufwands wurde das Flamelet-Modell verwendet. Die erforderliche Flamelet-Gleichungen wurden mit einem auf CHEMKIN basierenden ODE-Solver gelöst, der neben den Bilanzgleichungen der Spezies und Energie auch die Bilanzgleichungen für die ersten beiden Momente der Rußpartikelgrößenverteilung verarbeitet. Hierbei wurden die Einflüsse der Rußstrahlung und des Spezieskonsums durch die Rußbildung berücksichtigt. Wie beim Flamelet-Modell

üblich, erfolgte die Tabellierung über den Mischungsbruch und die skalare Dissipationsrate. Das Strömungsfeld wurde durch die Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen mit einem kommerziellen CFD-Programm berechnet. Zusätzlich wurde eine Bilanzgleichung für den Mischungsbruch in stationärer Form gelöst, woraus die skalare Dissipationsrate berechnet wurde. Mit diesen Informationen konnten dann die lokalen Temperatur- und Speziesfelder interpolativ aus den Flamelet-Tabellen ermittelt werden. Die Rußpartikelgrößenverteilung wurde durch die Lösung der Populationsbilanzgleichung mit einem Monte-Carlo-Löser berechnet.

Es konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Temperaturverläufen erreicht werden. Dies ließ wiederum auf eine gute Vorhersage der Mischungsbruchfelder schließen. Der Vergleich der gemessenen mittleren Rußpartikeldurchmesser mit Simulationsdaten zeigte nach einer geringfügigen Modifikation der Primärpartikelbildungsrate ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung.

Rußbildung in turbulenten Diffusionsflammen

Die Simulation der Rußbildung in einer turbulenten nicht vorgemischten Methan/Luft-Flamme erfolgte unter Berücksichtigung detaillierter Gasphasenchemie (ABF-Mechanismus). Die Interaktion zwischen Turbulenz und Chemie sowie der Rußbildung wurde mit einer Monte-Carlo-PDF/Flamelet Kombinationsmethode modelliert. Hierbei wird aus einem stochastischen Partikelsystem die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (PDF) des Mischungsbruchs gewonnen. Mit dem Mittelwert und der Varianz dieses Partikelsystems wurde unter Annahme einer Lognormalverteilung die PDF für die skalare Dissipationsrate erhalten. Flamelet-Tabellen wurden um die Rußquellterme für die Bildung von Primärpartikeln, Koagulation, Kondensation, Oberflächenwachstum und Oxidation erweitert. Die gemittelten Rußquellterme wurden dann mittels dieser Tabellen durch Integration über die jeweilige PDF von Mischungsbruch und skalarer Dissipationsrate erhalten. Damit war die Formulierung einer mittleren Populationsbilanzgleichung möglich, mit der dann die Partikelgrößenverteilung bestimmt wurde. Ferner wurde der Einfluss der turbulenten Schließung der einzelnen Rußquellterme untersucht.

Die gemessenen radialen Geschwindigkeitsverläufe bei verschiedenen Brennerabständen wurden durch die Simulationsdaten sehr gut wiedergegeben. Auch der Verlauf der Acetylenkonzentration sowie der Verlauf Rußkon-

zentration konnten durch die Simulation sehr gut vorhergesagt werden. Die Untersuchung des Einflusses der turbulenten Schließung der einzelnen Rußquellterme zeigte, dass je nach Verweilzeit in der Flamme unterschiedliche Rußbildungseffekte dominieren. Die Auswirkung der Mittelung war auf den jeweils am stärksten vorherrschenden Rußquellterm am größten.

Bildung von Eisenoxid-Nanopartikeln in einer laminaren nahstöchiometrischen $H_2/O_2/Ar$ -Vormischflamme

Zur Berechnung der Speziesfelder wurde aus der Literatur ein Reaktionsmechanismus generiert, der die Bildung von Eisenoxid (Fe_2O_3 und Fe_3O_4) ausgehend von der Zersetzung von Eisenpentacarbonyl ($FeCO_5$) beschreibt. Das Strömungs- und Temperaturfeld sowie die Speziesfelder wurden mit CHEMKIN berechnet. Die Partikelgrößenverteilungen wurden durch die Lösung einer Populationsbilanzgleichung erhalten. Dies wurde mit einer Monte-Carlo-Methode realisiert. Die berücksichtigten Partikelbildungseffekte waren hier: Bildung von Primärpartikeln, Koagulation und Kondensation. Es wurde angenommen, dass der erste Partikel aus der Koaleszens zweier Fe_2O_3 -Molekülen entsteht. Als kondensierende Spezies wurde ebenfalls Fe_2O_3 angenommen.

Die Partikelgrößenverteilungen für die Eisenpentacarbonyl-Eingangskonzentrationen von 8000 ppm, 15000 ppm, 25000 ppm und 50000 ppm wurden berechnet. Hierbei konnte in allen Fällen eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten erreicht werden.

Abstract

The influence of flame characteristics on nanoparticle formation was investigated numerically. The results were validated by comparison with measurement data. In particular, this was:

- soot formation in laminar diffusion flames,
- soot formation in turbulent diffusion flames,
- formation of iron oxide nanoparticles in laminar near-stoichiometric $H_2/O_2/Ar$ -premixed flames.

For the simulation of nanoparticle formation in flames the following information is essential:

- flow field,
- temperature field,
- species field or mixture fraction field, respectively.

Due to different flame configurations the different simulation methods were required in order to generate the above mentioned information.

Soot formation in laminar diffusion flames

For the simulation of soot formation in laminar methane/air-diffusion flames a detailed reaction mechanism was applied (ABF-mechanism). In order to reduce the numerical cost, the flamelet-model was used. The flamelet equations were solved using a CHEMKIN-based ODE-solver considering the balance equations for species, energy and the first two statistical moments of the soot particle size distribution. The influence of soot radiation and species consumption due to soot formation were taken into account. The thermo-chemical properties were stored in flamelet libraries as a function of mixture fraction and scalar dissipation rate. The flow field was calculated by solving the Navier-Stokes equations using a commercial CFD-solver.

The scalar dissipation rate was computed from mixture fraction, which in turn was obtained by solving the related stationary balance equation. With mixture fraction and scalar dissipation rate temperature- and species fields could be obtained from the flamelet libraries by interpolation. The particle size distribution was simulated by solving appropriate balance equations using a Monte-Carlo solver.

A very good agreement of the simulated temperature fields with measurement data could be achieved. This allowed the conclusion that the mixture fraction field was well predicted. The measured mean soot particle diameters also matched very well with simulation data after a slight adjustment of the source term for particle inception.

Soot formation in turbulent diffusion flames

The simulation of soot formation in a turbulent methane/air-diffusion flame was performed under application of a detailed gas phase reaction mechanism (ABF-mechanism). The interaction of turbulence with chemistry and soot formation was simulated using a combined Monte-Carlo-PDF/Flamelet method. In this approach the probability density function (PDF) of mixture fraction is obtained from a stochastic particle system. With mean and variance of this particle system and the assumption of log-normal distribution the PDF of the scalar dissipation rate could be calculated. Flamelet-libraries were extended by the source terms of particle inception, coagulation, condensation, surface growth and oxidation. The according mean soot source terms could be obtained by integration over the PDFs of mixture fraction and scalar dissipation rate. With these soot source terms a mean particle population balance could be formulated and the particle size distribution could then be simulated. Further, the influence of turbulent closure on the individual source terms was investigated.

The measured radial velocity profiles at different heights over the burner showed a very good agreement with simulation data. Further, the profiles of acetylene and soot concentration could be predicted by simulation very well. The investigation of the individual soot source terms revealed that depending on residence time different soot source terms are dominant. Turbulent closure showed the biggest impact on the most dominant soot source term a time.

Formation of iron oxide nanoparticles in laminar near stoichiometric $H_2/O_2/Ar$ -premixed flames

In order to calculate the species fields a reaction mechanism which describes the formation of iron oxide (Fe_2O_3 and Fe_3O_4) starting from the decomposition of iron pentacarbonyl ($FeCO_5$) was built from literature. The flow field, the temperature field and the species fields were computed with CHEMKIN. The particle size distribution was obtained from solving of a population balance equation applying a Monte-Carlo method. The considered particle formation effects were particle inception, coagulation and condensation. The first particle was assumed to consist of two Fe_2O_3 molecules. Fe_2O_3 was also assumed to be the only condensating species.

Particle size distributions at iron pentacarbonyl concentrations of 8000 ppm, 15000 ppm, 25000 ppm and 50000 ppm were calculated. In all cases a good agreement with measurement data could be achieved.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Hintergrund	1
1.2	Motivation und Aufbau der Arbeit	2
2	Mathematische Beschreibung einphasiger reaktiver Strömungen	5
2.1	Bilanzgleichungen reaktiver Strömungen	5
2.1.1	Erhaltung der Gesamtmasse	5
2.1.2	Bilanzgleichung des Impulses	5
2.1.3	Bilanzgleichung der Energie	6
2.1.4	Bilanzgleichung der Speziesmassen	8
2.1.5	Erhaltung der Elementmassen und Definition des Mischungsbruchs	8
2.1.6	Thermodynamische Grundlagen	9
2.1.7	Reaktionskinetische Grundlagen	10
3	Turbulente Strömungen	13
3.1	Charakterisierung turbulenter Strömungen	13
3.2	Mittelung der Bilanzgleichungen	17
3.2.1	Zeitlich mittlere Bilanzgleichungen	19
3.3	Turbulenzmodellierung	20
3.3.1	Das k - ε -Modell	24
3.3.2	Das k - ω -Modell	25
3.3.3	Die Large Eddy Simulation	26
4	PDF-Methoden	29
4.1	Statistische Grundlagen der PDF-Methoden	30
4.1.1	Zufallsgröße und Grundraum	30
4.1.2	Wahrscheinlichkeit, kumulative Verteilungsfunktion, Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion	30
4.1.3	Momente, Varianz und Ensemblemittel	32
4.1.4	Verbund-PDF, Rand-PDF und bedingte PDF	33

4.1.5	Momentane PDF	35
4.1.6	Die diskrete PDF	35
4.2	Methode der angenommenen PDF	37
4.2.1	Die Gauss´sche Normalverteilung	37
4.2.2	Die Lognormalverteilung	38
4.3	PDF-Bilanzgleichungen	38
4.3.1	Bilanzgleichung einer momentanen PDF	39
4.3.2	Bilanzgleichung einer Verbund-PDF	40
4.4	Lösung der PDF-Bilanzgleichung	41
4.4.1	Transport im physikalischen Raum	42
4.4.2	Molekulare Mischung	44
4.4.3	Chemische Reaktionen	47
4.4.4	Kopplung an ein CFD-Programm	49
4.4.5	Fehler bei CFD-Simulationen	50
5	Verbrennungsprozesse	53
5.1	Die laminare Vormischflamme	55
5.1.1	Hauptmerkmale einer ungestreckten laminaren Vormischflamme	55
5.1.2	Deformation der Flammenfront	58
5.2	Die laminare Diffusionsflamme	61
5.2.1	Hauptmerkmale einer laminaren Diffusionsflamme .	61
5.3	Die turbulente Diffusionsflamme	65
5.3.1	Hauptmerkmale einer turbulenten Diffusionsflamme	66
6	Mathematische Beschreibung der dispersen Phase	69
6.1	Rußbildung in laminaren Flammen	69
6.1.1	Gasphasenreaktionen	71
6.1.2	Bildung von Primärpartikeln	73
6.1.3	Koagulation	74
6.1.4	Interaktion der Partikeln mit der Gasphase	76
6.1.5	Die Populationsbilanzgleichung	80
6.1.6	Lösung der Populationsbilanzgleichung	82
6.2	Rußbildung in turbulenten Flammen	87
6.2.1	Das stationäre Flamelet-Modell	87
6.2.2	Die Populationsbilanzgleichung im turbulenten Fall .	89
6.3	Oxidische Partikel in laminaren Flammen	93

7 Ergebnisse und Diskussion	97
7.1 Ergebnisse zur laminaren Rußbildung	97
7.2 Ergebnisse zur turbulenten Rußbildung	103
7.3 Ergebnisse zur Eisenoxidpartikelbildung	114
Anhang	147

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

A_i	Präexponentieller Faktor der Reaktion i	
b_i	Temperaturkoeffizient der Reaktion i	
C	Konzentration	mol/m^3
c_k	molare Konzentration der Spezies k	mol/m^3
c_p	isobare spezifische Wärmekapazität	$\text{J}/(\text{kgK})$
$C_{\varepsilon,1}, C_{\varepsilon,2}$	Konstanten des k- ε -Modells	
D_k	Diffusionskoeffizient der Spezies k	m^2/s
Da	Damköhlerzahl	
e	spezifische innere Energie	J/kg
$E_{A,i}$	Aktivierungsenergie der Reaktion i	J/mol
F	kumulative Verteilungsfunktion	
f	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion	
f_i	Feldkraft in Richtung i	N
h	spezifische Enthalpie	J/kg
j_i^Z	Diffusionsstromdichte des Mischungsbruchs in Richtung i	$1/(\text{m}^2\text{s})$
j_j^i	Diffusionsstromdichte des Elements j in Richtung i	$\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$
j_i^q	gesamte Wärmestromdichte in Richtung i	W/m^2
j_i^k	Stoffstromdichte der Spezies k in Richtung i	$\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$
$j_i^{q,D}$	Wärmestromdichte in Richtung i durch Konzentrationsgradienten (Dufour-Effekt)	W/m^2
$j_i^{q,e}$	Wärmestromdichte in Richtung i durch Massendiffusion	W/m^2

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

$j_i^{q,f}$	Wärmestromdichte in Richtung i durch Wärmeleitung	W/m^2
$j_i^{q,k}$	Wärmeübertragung aufgrund der Diffusion der Spezies k in Richtung i	W/m^2
K	Streckungsrate	$1/s$
k	spezifische turbulente kinetische Energie	m^2/s^2
k_b	Boltzmannkonstante	J/K
K_{ci}	Gleichgewichtskonstante der Reaktion i	
k_{fi}	Geschwindigkeitskoeffizient der Hinreaktion	
k_{ri}	Geschwindigkeitskoeffizient der Rückreaktion	
Ka	Karlovitzzahl	
l	Längenmaß	m
Le	Lewiszahl	
m	Masse	kg
M_r	r-tes statistisches Moment	
Ma	Marksteinzahl	
n	Stoffmenge	mol
N_i	Partikelanzahldichte der Größenklasse i	$1/cm^3$
N_k	Anzahl der chemischen Spezies	
P	Wahrscheinlichkeit	
p	Druck	N/m^2
Pr	Prandtlzahl	
q_i	Geschwindigkeit der Reaktion i	$kg/(m^3s)$
R	universelle Gaskonstante	$8,314J/(molK)$
Re	Reynoldszahl	
S	Quellterm	
s	spezifische Entropie	$J/(kgK)$
s_k	spezifische Entropie der Spezies k	$J/(kgK)$
Sc	Schmidtzahl	
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
u_i	Geschwindigkeit in Richtung i	m/s

u'_t	turbulente Schwankungsgeschwindigkeit	m/s
V	Volumen	m^3
W	Wiener-Prozess	
W_j	Molmasse des Elements j	kg/mol
W_k	Molmasse der Spezies k	kg/mol
x_i	Ortskoordinate in Richtung i	m
Y_k	Massenbruch der Spezies k	kg/kg
Z	Mischungsbruch	
Z_j	Massenbruch des Elements j	kg/kg

Griechische Buchstaben

α	Anteil der reaktiven Partikeloberfläche	m^2
$\beta_{i,j}$	Frequenzfaktor	$1/(cm^3s)$
χ	skalare Dissipationsrate	$1/s$
χ_k	chemisches Symbol der Spezies k	
$\delta_{i,j}$	Kronecker-Delta	
ε	Dissipationsrate der turbulenten kinetischen Energie	m^2/s^3
ε_j^k	Anzahl der Atome des Elements j in der Spezies k	
$\Gamma_{t,\phi}$	turbulente Diffusivität	$kg/(ms)$
κ	Wellenzahl	$1/m$
λ	Wärmeleitfähigkeit	$W/(mK)$
μ	dynamische Viskosität	$kg/(ms)$
μ_n	n-tes zentrales Moment	
μ_t	Wirbelviskosität	$kg/(ms)$
ν	kinematische Viskosität	m^2/s
$\nu_{ki}^{\prime\prime}$	Stöchiometriekoeffizient des Produkts k in der Reaktion i	
ν_{ki}^{\prime}	Stöchiometriekoeffizient des Edukts k in der Reaktion i	
ω	Wirbelstärke	$1/s$
ω	turbulente Frequenz	$1/s$
$\omega^{(n)}$	Numerisches Gewicht eines stochastischen Partikels	

Φ	Zufallsvektor	
ϕ	Skalarfeld	
$\phi^{(n)}$	n-ter stochastischer Partikel	
Ψ	Grundraum	
ρ	Massendichte	kg/m^3
σ	Standardabweichung	
σ^2	Varianz	
τ	Zeitmaß	s
$\tau_{i,j}$	Spannungstensor	N/m^2
ξ	Mischungsbruchraum	

Indizes

<i>br</i>	brennstoffseitig
<i>char</i>	charakteristisch
<i>KOAG</i>	Koagulation
<i>krit</i>	kritisch
<i>l</i>	laminar
<i>lok</i>	lokal
<i>O</i>	oben
<i>OW</i>	Oberflächenwachstum
<i>OX</i>	Oxidation
<i>ox</i>	oxidatorseitig
<i>PB</i>	Bildung von Primärpartikeln
<i>t, turb</i>	turbulent
<i>tot</i>	total
<i>U</i>	unten
<i>u</i>	unverbrannt
<i>v</i>	verbrannt

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

Hinter dem Begriff Nanotechnologie steht ein breites Spektrum an Technologien, die sich mit Strukturen im submikronen Bereich befassen. Die Nanotechnologie wird als eine der Schlüsseltechnologien dieses Jahrhunderts angesehen [183]. Analysten schätzen das Weltmarktvolumen nanotechnologischer Produkte auf bis zu einer Billion US-Dollar im Jahr 2015 [192]. Somit stellt die Nanotechnologie ein großes Wirtschaftspotential dar und besitzt die Fähigkeit zur Schaffung neuer Arbeitsplätze.

Der Anwendungsbereich der Nanomaterialien umfasst u.a. Beschichtungen, Lebensmittel, Pharmazeutika und Kosmetika. Im submikronen- bzw. Nanobereich weisen Stoffe oft völlig neue Funktionalitäten und Eigenschaften auf, wie z.B.:

- veränderte Schmelzpunkte,
- erhöhte Reaktivitäten,
- spezielle optische Eigenschaften,
- veränderte Leitfähigkeiten,
- erhöhte Festigkeiten.

Diese Effekte beruhen auf der stark vergrößerten spezifischen Oberfläche der jeweiligen Substanz oder auf ihrem quantenmechanischen Verhalten. Goldnanopartikel z.B. haben im Vergleich zu makroskopischem Gold einen um mehrere hundert Kelvin reduzierten Schmelzpunkt. Auch zeigen sie keinen goldenen Glanz, sondern werden u.a. in der Glasindustrie zur Erzeugung eines tiefroten Farbtons verwendet. Ferner sind Goldnanopartikel im Gegensatz zu massivem Gold nicht inert, sondern kommen als hocheffektive Katalysatoren in der chemischen Industrie zum Einsatz [169]. Auch Eisenoxid-Nanopartikel finden aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften eine vielfältige Anwendung wie z.B. als Katalysatoren, Beschichtungen,

Pigmente und im medizinischen Bereich als Kontrastmittel oder als Hilfsstoffe zur Verabreichung von Medikamenten [205]. Bei anderen Stoffen sind vergleichbare Änderungen der chemisch-physikalischen Eigenschaften und daraus resultierende Anwendungsmöglichkeiten zu beobachten [198]. Zur Synthese von Nanopartikeln existieren verschiedene Methoden. Eine wichtige Rolle in vielen technischen Verfahren zur Herstellung von Nanomaterialien wie z.B. Eisenoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid oder Ruß, spielen Hochtemperaturverfahren wie die Flammensynthese. Diese Methode ermöglicht eine Auslegung der Verfahrensführung zur Produktion von mittleren Partikelgrößen von wenigen Nanometern bis in den Mikrometerbereich [154][202].

Allerdings geht von Nanopartikeln auch ein Risiko für Mensch und Umwelt aus [32]. Wegen ihrer geringen Größe besitzen Nanopartikel eine verstärkte Fähigkeit in das menschliche Gewebe einzudringen [79]. Ferner überwinden sie leicht körperliche Barrieren wie die Blut-Hirn-Schranke oder die Plazenta. Die Folgen des Eindringens in den menschlichen Körper ist Gegenstand intensiver Forschung [161][131][102].

1.2 Motivation und Aufbau der Arbeit

Unabhängig davon, ob Nanopartikel effizient produziert (z.B. technische Ruße, Farbpigmente etc.) oder effektiv vermieden werden sollen (z.B. Reduzierung der Rußpartikelemissionen bei Heizbrennern, Gasturbinen oder Verbrennungsmotoren), ist es unabdingbar die chemo-physikalischen Prozesse, die zur Entstehung und zum Wachstum von Nanopartikeln aber auch zu deren Vernichtung führen, genau zu verstehen. Ein hilfreiches Mittel hierfür ist die numerische Simulation. Sie liefert Größen, die durch Messungen nur schwer bzw. nicht zugänglich sind. Durch Simulationsrechnungen kann u.a. bei der Entwicklung verfahrenstechnischer Apparate und Gesamtanlagen auf teure Prototypen und Versuche teilweise verzichtet werden. Ferner können sie als nützliches Werkzeug zur Optimierung bereits bestehender Anlagen dienen.

Ziel dieser Arbeit ist die Weiterentwicklung eines Simulationsprogramms zur Beschreibung der Flammensynthese von Nanopartikeln, welches die Bilanzgleichungen in einer reagierenden Strömung und die Populationsbilanz einer dort entstehenden partikulären Phase gekoppelt löst. Eine besondere Herausforderung ist hierbei die Modellierung der Populationsbilanz in

größentechnisch relevanten turbulenten Strömungen. Turbulenz geht mit starken Schwankungen aller die Strömung beschreibender Größen einher. Daher üben Turbulenzeffekte sowohl auf die chemischen Reaktionen in der Gasphase als auch auf die in der Partikelphase stattfindenden Prozesse einen signifikanten Einfluss aus. Aufgrund der starken Nichtlinearität dieser Prozesse z.B. im Hinblick auf die Temperatur und der Teilchenkonzentrationen ist es nicht zulässig, die gemittelten Terme dieser Bilanzgleichungen aus den Mittelwerten der Eingangsgrößen, wie z.B. der Temperatur, zu berechnen.

Eine Möglichkeit zur Umgehung dieses Problems sind statistische Methoden. Durch die Lösung der Bilanzgleichungen entsprechender Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (engl. PDF - probability density function) lassen sich lokal alle statistischen Momente der gesuchten Größen berechnen. Ein großer Vorteil der PDF-Verfahren liegt darin, dass die meist sehr komplexen Umwandlungsterme in den Bilanzgleichungen aufgrund der chemischen Reaktionen und der Partikelprozesse geschlossen vorliegen. Der Typ einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion kann entweder vorgegeben, oder durch die Lösung einer entsprechenden Bilanzgleichung erhalten werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden die PDF-Bilanzgleichungen in Kombination den Navier-Stokes-Gleichungen mit einem CFD-Programm (CFD - computational fluid dynamics) gelöst. Das turbulente Strömungsfeld wird durch eine konventionelle CFD-Methode ermittelt, während die PDF-Bilanzgleichung mit Hilfe eines stochastischen Partikelsystems in einem Lagrangeschen Bezugssystem gelöst wird. Die stochastischen Partikel werden dann den jeweiligen diskreten Zellen des numerischen Rechengitters zugeordnet. Durch diese Vorgehensweise können alle Informationen zur Berechnung der mittleren Umwandlungsterme generiert werden. Mit den so erhaltenen Größen erfolgt dann die Berechnung der Populationsbilanzen der partikulären Phase mittels einer Monte-Carlo-Methode.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: In **Kapitel 2** wird die mathematische Beschreibung einphasiger reaktiver Strömungen vorgestellt. Diese basiert auf den Bilanzgleichungen für Masse, Impuls, Spezies, Mischungsbruch und Energie. Anschließend werden die Grundlagen der chemischen Reaktionskinetik erläutert. Auf die Grundbegriffe der Turbulenz und die Modellierung turbulenter Strömungen wird in **Kapitel 3** eingegangen. In **Kapitel 4** werden Methoden zur Modellierung turbulenter reaktiver Strömungen unter Anwendung von Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen (PDF) beschrieben. Hierbei wird besonderer Augenmerk auf Ver-

fahren zur Lösung der PDF-Bilanzgleichungen gelegt. In **Kapitel 5** wird auf grundlegende Verbrennungsprozesse anhand der im Rahmen dieser Arbeit zu Vergleichszwecken herangezogenen Flammentypen näher eingegangen. Die mathematische Beschreibung der dispersen Phase erfolgt in **Kapitel 6**, wobei zunächst auf die Rußbildung in laminaren Flammen eingegangen wird. Anschließend wird die Rußbildung in turbulenten Flammen beschrieben. Die Beschreibung der Bildung von Eisennanopartikeln in laminaren Flammen wird am Ende dieses Kapitels vorgenommen. **Kapitel 7** beinhaltet die Ergebnisse zur Rußbildung in einer laminaren Diffusionsflamme, zur Rußbildung in einer turbulenten frei brennenden Diffusionsflamme und die Resultate zur Bildung von Eisennanopartikeln in einer laminaren Vormischflamme sowie die jeweils entsprechende Diskussion.

2 Mathematische Beschreibung einphasiger reaktiver Strömungen

2.1 Bilanzgleichungen reaktiver Strömungen

Reagierende Gasphasenströmungen können durch die Bilanzgleichungen für Masse, Impuls, Energie und für die chemischen Spezies beschrieben werden. Ausführliche Herleitungen dieser Gleichungen finden sich z.B. in [15], [11] und [171].

2.1.1 Erhaltung der Gesamtmasse – die Kontinuitätsgleichung

Die Bilanz der Gesamtmasse in einem infinitesimalen Volumenelement dV lautet unter Berücksichtigung der Einstein'schen Summationsregel [171]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_i)}{\partial x_i} = 0. \quad (2.1)$$

Die Kontinuitätsgleichung besitzt keinen Quellterm und besagt somit, dass die Gesamtmasse innerhalb eines Bilanzraums weder zunehmen noch abnehmen kann.

2.1.2 Bilanzgleichung des Impulses

Die Impulsbilanz beschreibt die zeitliche Impulsänderung eines Massenelementes durch Oberflächen- und Massenkkräfte. Sie lautet:

$$\frac{\partial (\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_i u_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{i,j}}{\partial x_j} + f_i. \quad (2.2)$$

Es sind hier f_i aufgeprägte Feldkräfte wie z.B. die Schwerkraft und $\tau_{i,j}$ der viskose Spannungstensor. Dieser steht für den molekularen Impulstransport aufgrund der Fluidviskosität. Für Newton'sche Fluide ist der Spannungstensor folgendermaßen definiert:

$$\tau_{i,j} = \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{i,j} \quad (2.3)$$

mit der dynamischen Viskosität μ und dem Kronecker-Delta:

$$\delta_{i,j} = \begin{cases} 1 & \text{falls } i = j \\ 0 & \text{falls } i \neq j. \end{cases} \quad (2.4)$$

Die Formulierung von Gl. (2.2) für alle Raumrichtungen führt zu einem System aus drei Gleichungen, welche als Navier-Stokes-Gleichungen bezeichnet werden.

2.1.3 Bilanzgleichung der Energie

Die Energiebilanz kann in verschiedenen Formen ausgedrückt werden. Zu den Wichtigsten zählen die Bilanz der inneren Energie und der spezifischen Enthalpie [76]. Die Bilanz der spezifischen inneren Energie lautet nach [74]:

$$\frac{\partial (\rho e)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_i e)}{\partial x_i} = - \frac{\partial j_i^q}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\tau_{i,j} u_j - u_i p) + \rho u_i f_i + S_{q_r} \quad (2.5)$$

mit

$$h = e + \frac{p}{\rho} \quad (2.6)$$

kann aus Gl. (2.5) folgender Ausdruck für die spezifische Enthalpie erhalten werden:

$$\frac{\partial (\rho h)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_i h)}{\partial x_i} = \frac{Dp}{Dt} - \frac{\partial j_i^q}{\partial x_i} + \tau_{i,j} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \rho u_i f_i + S_{q_r}. \quad (2.7)$$

Der erste Term auf der rechten Seite von Gl.(2.7) stellt die substantielle Ableitung des Druckes dar. Sie lautet:

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u_i \frac{\partial}{\partial x_i}. \quad (2.8)$$

Der zweite Term auf der rechten Seite von Gl.(2.7) steht für den molekularen Enthalpietransport und setzt sich aus drei Anteilen zusammen. Er kann geschrieben werden als [76][197]:

$$j_i^q = j_i^{q,e} + j_i^{q,f} + j_i^{q,D}. \quad (2.9)$$

Im Einzelnen ist $j_i^{q,e}$ der Wärmestrom durch die Diffusion von Spezies mit unterschiedlichen Enthalpien:

$$j_i^{q,e} = \sum_{k=1}^{N_k} h_k j_i^k, \quad (2.10)$$

$j_i^{q,f}$ steht für den Wärmestrom bzw. die Wärmeleitung aufgrund von lokalen Temperaturdifferenzen (1. Fourier'sches Gesetz):

$$j_i^{q,f} = -\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial h}{\partial x_i} \quad (2.11)$$

und $j_i^{q,D}$ symbolisiert den Wärmestrom hervorgerufen durch Konzentrationsgradienten (Dufour-Effekt). Dieser ist nur bei tiefen Temperaturen und bei leichten Molekülen signifikant und kann bei Verbrennungsprozessen normalerweise vernachlässigt werden [197]. Der dritte Ausdruck auf der rechten Seite von Gl.(2.7) beschreibt Enthalpieänderungen aufgrund von Dissipation in viskosen Fluiden. Mit dem vierten Term f_i werden Feldkräfte berücksichtigt und der Quellterm S_{qr} drückt den Energietransport durch Strahlung aus. Durch Umformung [84][15] und Vernachlässigung der Feldkräfte ergibt sich mit Gl.(2.11) aus Gl.(2.7) eine Bilanzgleichung für die Enthalpie. Ausgedrückt als Temperaturgleichung lautet diese:

$$\frac{\partial (\rho c_p T)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_i c_p T)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + S_T. \quad (2.12)$$

Der Term S_T beinhaltet hier die Temperaturänderung durch viskose Dissipation, Arbeit durch Druckkräfte, Strahlung, chemische Reaktionen und Temperaturänderung durch Wärmeströme aufgrund von Massendiffusion. Je nach Problemstellung können einige dieser Effekte vernachlässigt werden. Eine ausführliche Diskussion hierzu findet sich in [57].

2.1.4 Bilanzgleichung der Speziesmassen

Da die Zustandsgrößen und Fluideigenschaften von der Gemischzusammensetzung abhängen, ist es zur vollständigen Beschreibung des Systems unerlässlich, eine Bilanzgleichung der Masse bzw. des Massenbruchs für jede Spezies aufzustellen:

$$\frac{\partial(\rho Y_k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i Y_k)}{\partial x_i} = -\frac{\partial j_i^k}{\partial x_i} + S_k. \quad (2.13)$$

Der erste Term auf der rechten Seite von Gl.(2.13) quantifiziert den Stoffstrom durch Diffusion. Dieser setzt sich zusammen aus einem Diffusionsstrom aufgrund von Konzentrationsgradienten (Fick'sche Diffusion) und einem Stoffstrom verursacht durch Temperaturgradienten (Soret-Effekt). Der Soret-Effekt ist reziprok zum Dufour-Effekt (siehe Kap. 2.1.3) und kann wie dieser bei hohen Temperaturen vernachlässigt werden [76][197]. Der Ausdruck für die Fick'sche Diffusion lautet:

$$j_i^k = -\rho D_k \frac{\partial Y_k}{\partial x_i}. \quad (2.14)$$

Hier ist D_k der Diffusionskoeffizient einer Spezies k in einer Mischung. Der Ausdruck S_k stellt die Entstehung bzw. die Vernichtung einer Spezies k durch chemische Reaktionen dar.

2.1.5 Erhaltung der Elementmassen und Definition des Mischungsbruchs

Die Elementmassenbrüche stehen über die Beziehung

$$Z_j = \sum_{k=1}^{N_k} \epsilon_j^k \frac{W_j}{W_k} Y_k \quad (2.15)$$

mit den Speziesmassenbrüchen in Relation. Die Matrix ϵ_j^k gibt die Zahl der Atome des Elements j in der Spezies k an. W_k und W_j stehen für die molare Masse des Elements j bzw. der Spezies k . Eine Bilanzgleichung für die Elementmassenbrüche ist durch

$$\frac{\partial (\rho Z_j)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_i Z_j)}{\partial x_i} = -\frac{\partial j_j^i}{\partial x_i} \quad (2.16)$$

gegeben. Im Gegensatz zu den Spezies, können Elemente durch chemische Reaktionen nicht erzeugt oder verbraucht werden. Wegen dieser Tatsache und unter der Voraussetzung, dass kein Phasenübergang stattfindet und der Wärmetransport durch Stoffdiffusion gleich dem Wärmetransport durch Wärmeleitung ist, besitzt Gl.(2.16) keinen Quellterm. Letzteres Kriterium lässt sich über die sogenannte Lewiszahl folgendermaßen ausdrücken:

$$Le = \frac{\lambda}{D\rho c_p} = 1. \quad (2.17)$$

Eine normierte Form des Elementmassenbruchs ist durch den sogenannten Mischungsbruch gegeben. Seine Definition hängt von der jeweiligen Problemstellung ab. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Form lautet:

$$Z = \frac{(Z_H + Z_C)_{lok} - (Z_H + Z_C)_{ox}}{(Z_H + Z_C)_{br} - (Z_H + Z_C)_{ox}} \quad (2.18)$$

und ist somit die normierte Summe der Elementmassenbrüche von Kohlenstoff und Wasserstoff. Der Index lok steht für lokal, ox für oxidatorseitig und br für brennstoffseitig. Die Normierung führt zu $Z = 0$ im Oxidatorstrom und zu $Z = 1$ im reinen Brennstoffstrom. Die Erhaltungsgleichung für den Mischungsbruch lautet:

$$\frac{\partial (\rho Z)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_i Z)}{\partial x_i} = -\frac{\partial j_i^Z}{\partial x_i}. \quad (2.19)$$

Aus ersichtlichen Gründen besitzt Gl.(2.19) analog zu Gl.(2.16) keinen Quellterm.

2.1.6 Thermodynamische Grundlagen

Es wird im Zuge dieser Arbeit davon ausgegangen, dass sich die Gasphase ideal verhält d.h. der sogenannten Idealgasgleichung entspricht [184]. Diese kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$pV = nRT = \frac{m}{W}RT. \quad (2.20)$$

p steht hier für den Druck, V für das betrachtete Volumen, n symbolisiert die Stoffmenge, R stellt die universelle Gaskonstante dar ($R=8,314 \frac{J}{molK}$) und T bedeutet die Temperatur. Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich für die spezifische Enthalpie einer idealen Gasmischung [185]:

$$h = \sum_{k=1}^{N_k} h_k Y_k. \quad (2.21)$$

Da im Falle idealer Gase die spezifische Enthalpie nur eine Funktion der Temperatur ist, kann geschrieben werden [184]:

$$h_k(T) = h_k^\circ + \int_{T^\circ}^T c_{p,k}(T) dT \quad (2.22)$$

mit $c_{p,k}$ als der isobaren Wärmekapazität der Spezies k , der spezifischen Enthalpie h_k° der Spezies k am Referenzzustand und der Temperatur am Referenzzustand T° .

Analog Gl.(2.21) lautet der Ausdruck für die spezifische Entropie einer idealen Gasmischung [185]:

$$s = \sum_{k=1}^{N_k} s_k Y_k. \quad (2.23)$$

Die spezifische Entropie ist eine Funktion des Drucks und der Temperatur, was folgendermaßen ausgedrückt werden kann [184]:

$$s_k(T, p_k) = s_k^\circ + \int_{T^\circ}^T \frac{c_{p,k}(T)}{T} dT - \int_{p_k^\circ}^{p_k} \frac{R}{pW_k} dp \quad (2.24)$$

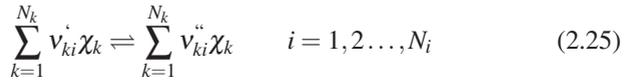
mit der spezifischen Entropie am Referenzzustand s_k° .

Aus den Gleichungen (2.21) - (2.24) lassen sich alle weiteren thermodynamischen Größen ableiten [168].

2.1.7 Reaktionskinetische Grundlagen

Während die chemische Thermodynamik die Lage des Gleichgewichtszustands einer Reaktionsmischung beschreibt, können mittels der Reaktions-

kinetik Informationen über den Reaktionspfad und über die Reaktionsgeschwindigkeit erhalten werden. Globalkinetiken geben Auskunft über die Edukte und Produkte, nicht aber über den genauen Ablauf auf molekularer Ebene und Zwischenprodukte der chemischen Reaktion. Um diese Einblicke zu erhalten, wird die globale Reaktion in sog. Elementarreaktionen aufgespalten. Elementarreaktionen sind nicht weiter unterteilbare Reaktionsschritte, die in Summe die Gesamtreaktion darstellen. Ein System aus N_i Elementarreaktionen wird als Reaktionsmechanismus bezeichnet. Verallgemeinert kann ein Reaktionsmechanismus ausgedrückt werden als:



Die Koeffizienten v^{\prime} und $v^{\prime\prime}$ bezeichnen die stöchiometrischen Koeffizienten der Spezies k der Reaktion i der Edukte und Produkte. Bei der Verbrennung sind nur Reaktionen mit maximal drei Reaktionspartnern relevant (trimolekulare Reaktionen), wobei in den meisten Fällen bimolekulare Reaktionen auftreten. Je nach Reaktionssystem umfassen die Mechanismen unterschiedlich viele Elementarreaktionen. Ein Standardmechanismus für die Verbrennung eines Wasserstoff-/Luftgemischs beinhaltet 9 Spezies und 38 Elementarreaktionen [197]. Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete ABF-Mechanismus [5] für die Verbrennung von Methan, Ethan oder Acetylen umfasst 99 Spezies und 538 Einzelreaktionen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit stellt die Differenz der Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion dar und lautet für eine Reaktion i :

$$q_i = W_k \left(k_{f,i} \prod_{k=1}^{N_k} c_k^{v_{k,i}^{\prime}} - k_{r,i} \prod_{k=1}^{N_k} c_k^{v_{k,i}^{\prime\prime}} \right) \quad i = 1, 2, \dots, N_i. \quad (2.26)$$

Es sind k_{fi} und k_{ri} die Geschwindigkeitskoeffizienten der Hin- und Rückreaktion i und c_k die molare Konzentration der Spezies k . Die Reaktionsraten stehen über die Gleichgewichtskonstante $K_{ci}(T, h_k, s_k)$ in Relation. Sie ist eine Funktion der Temperatur, der spezifischen Enthalpie und der spezifischen Entropie. Sie kann geschrieben werden als:

$$K_{ci}(T) = \frac{k_{fi}}{k_{ri}}. \quad (2.27)$$

Die starke nichtlineare Abhängigkeit von der Temperatur lässt sich durch den modifizierten Arrhenius-Ansatz [12] ausdrücken:

$$k_{fi}(T) = A_i T^{b_i} \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{RT}\right). \quad (2.28)$$

Die Aktivierungsenergie $E_{A,i}$ stellt eine Energiebarriere dar, welche überwunden werden muss, um die Reaktion i in Gang zu bringen. Der präexponentielle Faktor A_i bezeichnet die Stoßfrequenz der an der Reaktion i beteiligten Moleküle. $E_{A,i}$, A_i sowie b_i sind Parameter der Reaktion i . In den meisten Fällen werden diese durch eine Anpassung an Messwerte erhalten. Die Reaktionsrate S_k der Spezies k ergibt sich zu

$$S_k = \sum_{i=1}^{N_i} (v_{k,i}^{\cdot} - v_{k,i}^{\cdot\cdot}) q_i \quad (2.29)$$

und stellt die anteilige Summe über alle Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktionen i , die an der Bildung bzw. am Verbrauch der Spezies k beteiligt sind, dar.

Mittels der in diesem Kapitel vorgestellten Gleichungen ist es möglich, den reaktionskinetischen Ablauf chemischer Reaktionen detailliert zu beschreiben. Die meisten technischen Verbrennungsprozesse basieren jedoch auf sehr komplexen Stoffumwandlungsvorgängen, zu deren Beschreibung zahlreiche Elementarreaktionen erforderlich sind. Die Simulation solcher Systeme erfordert sehr umfangreiche Reaktionsmechanismen, was einen sehr hohen Rechenaufwand zur Folge hat. Dieser ist nach dem heutigem Stand der Computertechnik häufig unwirtschaftlich oder nicht zu bewältigen [57]. Als Abhilfe für dieses Problem wurden Methoden wie z.B. reduzierte Mechanismen entwickelt, die eine relativ gute Beschreibung realer Systeme erlauben. In Kapitel 4.4.3 wird auf weitere Methoden zur Reduzierung des Rechenaufwands eingegangen.

3 Turbulente Strömungen

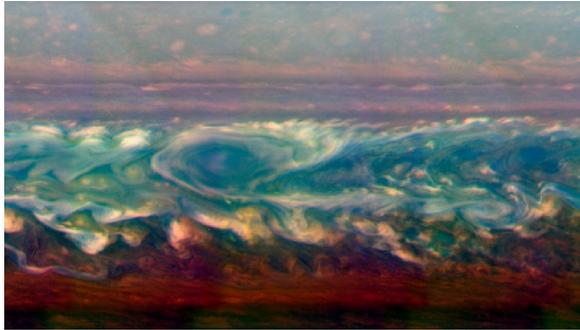


Abbildung 3.1: Wirbelstrukturen in der Atmosphäre des Saturn [38].

3.1 Charakterisierung turbulenter Strömungen

Viskose Strömungen können hinsichtlich ihres Strömungszustands entweder laminar oder turbulent sein. Dazwischen liegt ein instabiles Übergangsbereich [171]. Der Übergang zwischen diesen Zuständen lässt sich anhand einer Ähnlichkeitskennzahl, der sogenannten Reynoldszahl charakterisieren:

$$Re = \frac{u_{char} \cdot l_{char}}{\nu}. \quad (3.1)$$

u_{char} ist hier die charakteristische Strömungsgeschwindigkeit, l_{char} drückt das charakteristische Längenmaß der Strömung aus und ν steht für die kinematische Viskosität des Fluids. Die Reynoldszahl kann als das Verhältnis der destabilisierenden Massenträgheitskräfte zu den stabilisierenden viskosen Reibungskräften interpretiert werden. Bei einem glatten, geraden Kreisrohr beginnt der Übergangsbereich ab einer kritischen Reynoldszahl von $Re = Re_{krit} = 2300$.

Laminare Strömungen, auch Schichtenströmungen genannt, zeichnen sich dadurch aus, dass die Stromlinien parallel verlaufen. Das Fluid bewegt sich somit in parallelen Schichten als ganzes in eine Richtung. Der Wärme-, Impuls- und Stofftransport zwischen den einzelnen Schichten erfolgt ausschließlich durch molekularen Transport, der sogenannten Brown'schen Molekularbewegung [176]. Turbulente Strömungen sind dagegen stets instationär, dreidimensional und mit Wirbeln behaftet [164], weshalb die Stromlinien nicht mehr parallel verlaufen. Fluidballen werden zwischen den Fluidschichten hin und her bewegt, was zur Erhöhung des Wärme-, Impuls- und Stofftransports führt.

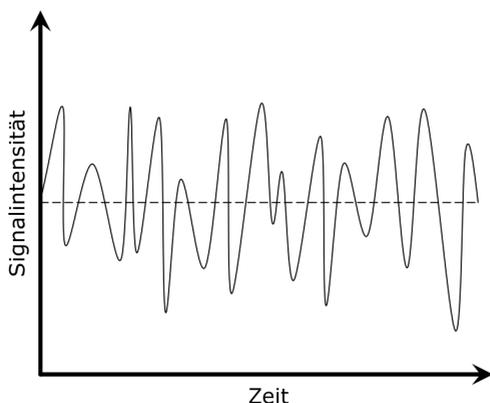


Abbildung 3.2: Verlauf eines turbulenten Signals als Funktion der Zeit.

Die Folge sind starke Fluktuationen der das System beschreibenden Variablen wie z.B. der Geschwindigkeit oder der Temperatur. Abbildung 3.1 zeigt eine turbulente Strömung in der Atmosphäre des Saturn. Es sind deutlich die typischen Wirbelstrukturen zu erkennen. In den oberen Schichten besteht die Atmosphäre aus ca. 97% Wasserstoff und ca. 3% Helium, sowie Spurengasen bei einer mittleren Temperatur von ca. -139°C . In Abbildung 3.2 ist ein Beispiel eines turbulenten Signals über der Zeit dargestellt. Aufgrund dieses unregelmäßigen Verhaltens, kann von einem Zufallscharakter turbulenter Strömungen gesprochen werden.

Turbulente Zeit- und Längenskalen, Energiekaskade

Ein weiteres Merkmal turbulenter Strömungen stellt die weite Spanne an Zeit- und Längenmaßen der einzelnen Wirbelelemente dar. Die größten Wirbelstrukturen werden über das integrale Längenmaß l_t charakterisiert und korrelieren mit den geometrischen Abmessungen des Systems ($l_t \sim l_{char}$) [188]. Diese Strukturen tragen den größten Anteil an kinetischer Energie. Durch den Prozess der Wirbelfadenstreckung [21] wird die turbulente kinetische Energie der makroskaligen Elemente sukzessive hin zu kleineren Strukturen transferiert.

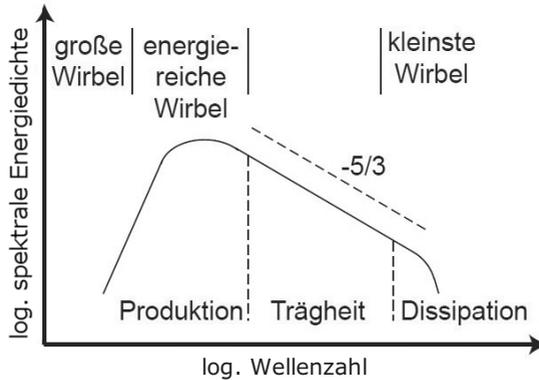


Abbildung 3.3: Spektrale Energieverteilung einer turbulenten Strömung über der Wellenzahl [138].

Dieser Prozess pflanzt sich weiter fort, bis die turbulente kinetische Energie in den kleinsten Strukturen, deren Größe dem sogenannten Kolmogorov-Längenmaß l_η [151] (siehe unten) entspricht, dissipiert. Die Energieverteilung auf die verschiedenen Längenmaße ist durch das turbulente Energiespektrum darstellbar (siehe Abb. 3.3). Die Wirbelgröße wird im allgemeinen durch die Wellenzahl κ ausgedrückt, welche über den Kehrwert des turbulenten Längenmaßes definiert ist $\kappa = \frac{2\pi}{l}$. Durch die Integration der spektralen Energiedichten $E(\kappa)$ ergibt sich die gesamte lokale turbulente kinetische Energie:

$$k(t) = \int_{\frac{2\pi}{l_\eta}}^{\frac{2\pi}{l_\eta}} E(\kappa) d\kappa. \quad (3.2)$$

l_η steht hier für das turbulente Mikromaß (siehe unten). Unter Annahme homogener isotroper Turbulenz kann aus k mittels der allgemeinen Definition für die kinetische Energie, die mittlere turbulente Schwankungsgeschwindigkeit u' erhalten werden:

$$u' = \sqrt{\frac{2}{3}k}. \quad (3.3)$$

Mit u' und dem charakteristischen Längenmaß l der jeweils betrachteten Struktur ergibt sich aus Gl. (3.1) folgender Ausdruck für die turbulente Reynoldszahl:

$$Re_t = \frac{u' \cdot l}{\nu}. \quad (3.4)$$

Wegen der Berücksichtigung der Größe der turbulenten Strukturen und der Schwankungsgeschwindigkeit eignet sich Gl. (3.4) besser als Gl. (3.1) zur Charakterisierung turbulenter Strömungen. Nach der zweiten Ähnlichkeits-hypothese nach Kolmogorov [100] ist der Energietransfer bei ausreichend hohen Reynoldszahlen nicht mehr von der kinematischen Viskosität ν des Fluids, sondern nur noch von der turbulenten Dissipationsrate ε abhängig. Für die Dissipationsrate der turbulenten kinetischen Energie kann folgende Proportionalität geschrieben werden [145]:

$$\varepsilon \propto \frac{u'(l)^2}{l/u'(l)} = \frac{u'(l)^3}{l}. \quad (3.5)$$

Der Ausdruck $l/u'(l)$ entspricht hier einem turbulenten Zeitmaß. Dieses Zeitmaß ist wie folgt definiert:

$$\tau_{turb} = \frac{l}{u'} = \frac{k}{\varepsilon}. \quad (3.6)$$

Wie oben bereits erwähnt, stellt das kleinste Längenmaß, das sogenannte Kolmogorov-Längenmaß, die Grenze dar, ab der die turbulente kinetische Energie von Reibungskräften dissipiert wird. Es ist eine Funktion

der kinematischen Viskosität und der Dissipationsrate der turbulenten kinetischen Energie [108]. Aus einer Dimensionsanalyse ergibt sich für die Kolmogorov-Skalen:

$$l_\eta = \left(\frac{v^3}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}}, \quad (3.7)$$

$$u'_\eta = (v \cdot \varepsilon)^{\frac{1}{4}}, \quad (3.8)$$

$$\tau_\eta = \left(\frac{v}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.9)$$

Die aus den Kolmogorov-Maßen gebildete turbulente Reynoldszahl ist von der Größenordnung $\mathcal{O}(1)$ und kann geschrieben werden als:

$$Re_\eta = \frac{u'_\eta \cdot l_\eta}{\nu} \approx 1. \quad (3.10)$$

Das Verhältnis der integralen Turbulenzskalen (l_t bzw. u_t) zu den Kolmogorov-Skalen kann unter der Annahme, dass die größten Skalen mit $\varepsilon \propto \frac{u_t^3}{l_t}$ skalieren, aus den Gleichungen (3.7)-(3.9) erhalten werden:

$$\frac{l_\eta}{l_t} \propto Re_t^{-\frac{3}{4}}, \quad (3.11)$$

$$\frac{u'_\eta}{u_t} \propto Re_t^{-\frac{1}{4}}, \quad (3.12)$$

$$\frac{\tau_\eta}{\tau_t} \propto Re_t^{-\frac{2}{4}}. \quad (3.13)$$

Anhand Gl. (3.11) wird deutlich, wie die Steigerung der turbulenten Reynoldszahl (z.B. durch Intensivierung der Schwankungsgeschwindigkeit u') zu immer kleineren Wirbelelementen führt.

3.2 Mittelung der Bilanzgleichungen

Die in Kapitel 2.1 aufgeführten Bilanzgleichungen sind prinzipiell für laminare und turbulente Strömungen gültig. Wie jedoch in Kapitel 3.1 bereits gezeigt, umspannen die Längen- und Zeitskalen in turbulenten Strömungen mehrere Größenordnungen. Es ist daher sehr aufwändig bzw. bei tech-

nisch relevanten Anwendungen mit den derzeitigen Rechenkapazitäten nur für kleine Reynoldszahlen ($\mathcal{O}(1000)$) möglich, diese mittels einer direkten numerischen Simulation (DNS) zu lösen. Ein möglicher Lösungsansatz besteht in der zeitlichen Mittelung der Bilanzgleichungen.

Die Reynolds-Mittelung

Bei dieser Methode wird der Momentanwert einer Größe ϕ durch die sogenannte Reynolds-Zerlegung [87] in einen zeitlichen Mittelwert $\langle \phi \rangle$ und in eine Schwankung um diesen Mittelwert ϕ' aufgespalten. Es kann geschrieben werden:

$$\phi(\vec{x}, t) = \langle \phi(\vec{x}) \rangle + \phi'(\vec{x}, t), \quad (3.14)$$

wobei für den Schwankungswert definitionsgemäß gilt:

$$\langle \phi'(\vec{x}, t) \rangle = 0. \quad (3.15)$$

Durch Anwendung dieses Mittelungsschemas auf die Bilanzgleichungen in Kapitel 3.1, ergeben sich die sogenannten RANS-Gleichungen (**R**eynolds **A**veraged **N**avier-**S**tokes).

Die Favre-Mittelung

Liegt eine veränderliche Dichte vor, z.B. wegen starken Temperaturänderungen, chemischen Reaktionen oder Kompressibilität des Gases, führt die Reynolds-Mittelung auf viele Zusatzterme (sog. Reynolds-Korrelationen), da die Dichtefluktuations mit den meisten anderen Fluktuationen gekoppelt ist. Dies führt zu einem hohen Modellierungsaufwand, welcher durch die sogenannte *Favre-Mittelung* [39] eingeschränkt werden kann. Analog zur Reynoldsmitelung wird zunächst eine Favre-Spaltung durchgeführt:

$$\phi(\vec{x}, t) = \widetilde{\phi(\vec{x})} + \phi''(\vec{x}, t) \quad (3.16)$$

mit

$$\widetilde{\phi} = \frac{\langle \rho \phi \rangle}{\langle \rho \rangle}. \quad (3.17)$$

Im Gegensatz zur Mittelung nach Reynolds gilt hier $\langle \phi''(\bar{x}, t) \rangle \neq 0$ sowie $\langle \rho \phi''(\bar{x}, t) \rangle = 0$. Die Anwendung dieser Mittelungprozedur auf die Bilanzgleichungen in Kapitel 3.1, führt zu den sog. FANS-Gleichungen (Favre Averaged Navier Stokes). Sie entsprechen formal den RANS-Gleichungen bei konstanter Dichte.

3.2.1 Zeitlich mittlere Bilanzgleichungen

Die Anwendung der Favre-Mittelung auf die Gln.(2.1), (2.2), (2.7) und (2.13) führt auf Bilanzgleichungen für:

Gesamtmasse

$$\frac{\partial \langle \rho \rangle}{\partial t} + \frac{\partial (\langle \rho \rangle \tilde{u}_i)}{\partial x_i} = 0, \quad (3.18)$$

Impuls

$$\frac{\partial (\langle \rho \rangle \tilde{u}_i)}{\partial t} + \frac{\partial (\langle \rho \rangle \tilde{u}_i \tilde{u}_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial \langle p \rangle}{\partial x_i} + \frac{\partial \langle \tau_{i,j} \rangle}{\partial x_j} - \frac{\partial (\langle \rho \rangle \widetilde{u_i'' u_j''})}{\partial x_j} + \langle f_i \rangle, \quad (3.19)$$

Enthalpie

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\langle \rho \rangle \tilde{h})}{\partial t} + \frac{\partial (\langle \rho \rangle \tilde{u}_i \tilde{h})}{\partial x_i} &= \left\langle \frac{Dp}{Dt} \right\rangle - \frac{\partial \langle j_i^q \rangle}{\partial x_i} + \left\langle \tau_{i,j} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right\rangle - \frac{\partial (\langle \rho \rangle \widetilde{u_i'' h''})}{\partial x_i} \\ &+ \langle \rho \rangle \tilde{u}_i \langle f_i \rangle + \langle \dot{q}_r \rangle, \end{aligned} \quad (3.20)$$

mit der substantiellen Ableitung:

$$\left\langle \frac{Dp}{Dt} \right\rangle = \frac{\partial \langle p \rangle}{\partial t} + \left\langle u_i \frac{\partial p}{\partial x_i} \right\rangle = \frac{\partial \langle p \rangle}{\partial t} + \tilde{u}_i \frac{\partial \langle p \rangle}{\partial x_i} + \left\langle u_i'' \frac{\partial p}{\partial x_i} \right\rangle, \quad (3.21)$$

Speziesmassen

$$\frac{\partial (\langle \rho \rangle \tilde{Y}_k)}{\partial t} + \frac{\partial (\langle \rho \rangle \tilde{u}_i \tilde{Y}_k)}{\partial x_i} = -\frac{\partial \langle j_i^k \rangle}{\partial x_i} + \frac{\partial (\langle \rho \rangle \widetilde{u_i'' Y_k''})}{\partial x_i} + \langle S_k \rangle \quad k = 1, 2, \dots, N_k. \quad (3.22)$$

Dieses Gleichungssystem enthält unbekannte Korrelationen, die durch entsprechende Turbulenzmodelle geschlossen werden müssen. Eine Beschreibung der Vorgehensweisen erfolgt in Kapitel 3.3.

3.3 Turbulenzmodellierung

Das Ziel der Turbulenzmodellierung ist die Schließung der durch die Mittelungsprozedur entstandenen unbekanntenen Korrelationen der Form $\langle \rho \rangle \widetilde{u_i'' u_j''}$ oder allgemein $\langle \rho \rangle \widetilde{u_i'' \phi''}$ in den Gleichungen (3.19) - (3.22). Diese Ausdrücke führen zu einem System mit einer nicht ausreichenden Anzahl an Gleichungen zur Bestimmung der auftretenden Unbekannten, was allgemein als das *Schließungsproblem der Turbulenz* bezeichnet wird. Zur Lösung dieses Schließungsproblems existieren verschiedene Ansätze, die im Folgenden diskutiert werden.

Das Wirbelviskositäts- und Wirbeldiffusivitätsprinzip

Grundlage der Turbulenzmodellierung ist meist das im Jahr 1877 von Boussinesq eingeführte *Wirbelviskositätsprinzip*. Hierbei wird die Annahme getroffen, dass die turbulenten Reynoldsspannungen, analog den viskosen Spannungen (Gl.(2.3)), proportional zu den Geschwindigkeitsgradienten sind. Die entsprechende Gleichung lautet:

$$-\langle \rho \rangle \widetilde{u_i'' u_j''} = \langle \rho \rangle \mu_t \left(\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\partial \tilde{u}_k}{\partial x_k} \delta_{i,j} \right) + \frac{2}{3} \langle \rho \rangle \tilde{k} \delta_{i,j}. \quad (3.23)$$

Es ist zu beachten, dass die Wirbelviskosität μ_t keine Stoffgröße darstellt, sondern von der lokalen Turbulenzstruktur abhängt [151][162]. Im wandfernen Bereich und bei hohen Reynoldszahlen kann μ_t als richtungsunabhängig betrachtet werden, was der Annahme einer isotropen Turbulenz entspricht [151]. Gl. (3.23) unterscheidet sich nur durch den dritten Term in der Klammer von Gl. (2.3). Dieser Term wurde eingeführt, weil aus der Summation der Reynoldsnormalspannungen die massenspezifische turbulente Energie

$$\tilde{k} = \frac{1}{2} \widetilde{u_i'' u_i''} \quad (3.24)$$

hervorgehen muss. Ohne diesen Term würde die Summe aufgrund der Kontinuitätsgleichung null sein [41]. Analog der obigen Betrachtungen, wird bei der Beschreibung der sog. Reynolds-Flüsse $\langle \rho \rangle \widetilde{u_i'' \phi''}$ nach dem *Wirbeldiffusivitätsprinzip* davon ausgegangen, dass der turbulente Transport proportional zum Gradienten der transportierten Größe ist:

$$-\langle \rho \rangle \widetilde{u_i'' \phi''} = \Gamma_{t,\phi} \frac{\partial \widetilde{\phi}}{\partial x_i}. \quad (3.25)$$

Die turbulente Viskosität μ_t und die turbulente Diffusivität $\Gamma_{t,\phi}$ sind beim Wärmetransport über die turbulente Prandtlzahl verknüpft:

$$\Gamma_{t,h} = \frac{\mu_t}{Pr_t}. \quad (3.26)$$

Beim Stofftransport erfolgt die Verknüpfung über die turbulente Schmidtzahl:

$$\Gamma_{t,Y} = \frac{\mu_t}{Sc_t}. \quad (3.27)$$

Die Größen Pr_t und Sc_t können empirisch ermittelt und im gesamten Strömungsfeld als konstant angenommen werden [207]. Alternativ sind sie über Modellansätze berechenbar [88][92]. Generell liegt ihr Wertebereich in der Größenordnung von eins, variiert jedoch in Abhängigkeit vom Anwendungsfall. Das Schließungsproblem ist nun von der Bestimmung der turbulenten Reynoldsspannungen auf die Bestimmung der Wirbelviskosität μ_t verlagert. Zur Lösung existieren verschiedene Ansätze, die meistens nach der Anzahl der zusätzlich zu lösenden Bilanzgleichungen unterschieden werden. Diese werden entsprechend als *Null-, Ein- und Zweigleichungsmodelle* bezeichnet, wobei man auch häufig von *Momentenmodellen erster Ordnung* spricht. Bei diesen Gleichungen werden die Korrelationen über ein charakteristisches turbulentes Längenmaß l mit den bekannten Größen des Hauptströmungsfelds algebraisch in Beziehung gesetzt.

Nullgleichungsmodelle

Die Nullgleichungsmodelle, auch algebraische Modelle genannt, stellen die einfachste Art der Turbulenzmodellierung dar, weil hier keine zusätzliche Bilanzgleichung gelöst werden muss. Die Wirbelviskosität μ_t wird direkt aus den mittleren Strömungsvariablen mittels algebraischer Ausdrücke berechnet. Als Beispiel für ein Nullgleichungsmodell sei hier der Prandtl'sche Mischungswegansatz genannt. Das charakteristische turbulente Längenmaß l , der sogenannte Mischungsweg, ist hier die Distanz über die sich die Turbulenzelemente bewegen können, bis sie durch Kollision und Vermischung mit anderen Turbulenzelementen ihre Individualität verlieren [176]. Der Mischungsweg und das turbulente Zeitmaß τ werden abhängig vom jeweiligen Problem empirisch ermittelt. Aus diesen Größen kann dann die Wirbelviskosität bestimmt werden [162]:

$$\mu_t \propto \langle \rho \rangle \frac{l^2}{\tau}. \quad (3.28)$$

Durch diese Vorgehensweise entsteht einerseits ein relativ niedriger Rechenaufwand, andererseits ist die Anwendbarkeit auf einfache Probleme beschränkt, da l und τ nur relativ schwer bestimmt werden können. Der Prandtl'sche Mischungswegansatz liefert bei der Berechnung von freien Strömungen relativ gute Ergebnisse, bei wandnahen Strömungen zeigt dieses Modell jedoch deutliche Schwächen. Moderne Nullgleichungsmodelle wie z.B. von Baldwin-Lomax [7] oder Cebeci-Smith [179] führen hier zu besseren Resultaten.

Generell sind Nullgleichungsmodelle nur vom lokalen Geschwindigkeitsfeld abhängig, d.h. Effekte verursacht durch den Transport von Turbulenzelementen werden vernachlässigt. Dies führt je nach Strömungskonfiguration zu starken Abweichungen von der Realität. Algebraische Modelle liefern nur bei der Simulation von Strömungen für die sie kalibriert wurden akzeptable Ergebnisse. Bei Extrapolation über ihren Gültigkeitsbereich hinaus versagen sie schnell [200]. Als Vorteile dieser Modelle können ihre Einfachheit und Wirtschaftlichkeit genannt werden.

Eingleichungsmodelle

Bei den Eingleichungsmodellen wird im Gegensatz zu den Nullgleichungsmodellen entweder nur noch das turbulente Zeitmaß τ oder das charakteris-

tische turbulente Längenmaß l empirisch bestimmt. Die andere Größe wird dann meistens aus der turbulenten kinetischen Energie k erhalten, für die eine zusätzliche Bilanzgleichung gelöst wird (siehe Gl. (3.32)). Es besteht folgende Proportionalität:

$$\mu_t \propto \langle \rho \rangle \sqrt{\tilde{k}} l. \quad (3.29)$$

Eine Alternative zur Lösung einer Bilanzgleichung für die turbulente kinetische Energie k bietet der weit verbreitete Ansatz von Spalart-Allmaras [182]. Bei diesem Modell wird eine Bilanzgleichung für eine modifizierte turbulente Viskosität gelöst (sog. Spalart-Viskosität), aus der dann die turbulente Viskosität μ_t berechnet werden kann.

Im Vergleich zu den Nullgleichungsmodellen führen Eingleichungsmodelle zu einem höheren Rechenaufwand. Durch das Lösen einer zusätzlichen Bilanzgleichung kann das turbulente Strömungsfeld jedoch vollständiger beschrieben werden.

Zweigleichungsmodelle

Als Zweigleichungsmodelle werden Ansätze bezeichnet, bei welchen neben einer Gleichung für die turbulente kinetische Energie k eine weitere Bilanzgleichung für das charakteristische turbulente Längenmaß oder für eine äquivalente Turbulenzgröße gelöst wird. Beim k - ω Modell ist dies die turbulente Frequenz ω . Hieraus kann dann das charakteristische turbulente Längenmaß über

$$\omega \propto \frac{\sqrt{k}}{l} \quad (3.30)$$

erhalten werden. Das am weitesten verbreitete Zweigleichungsmodell ist das k - ε -Modell. Hier wird neben der k -Gleichung eine weitere Bilanzgleichung für die Dissipationsrate ε der turbulenten kinetischen Energie gelöst. Beide Modelle besitzen Vor- und Nachteile und werden im Folgenden diskutiert. In [162] ist eine detaillierte Beschreibung verschiedener Zweigleichungsmodelle gegeben.

3.3.1 Das k-ε-Modell

Das sogenannte standard k-ε-Modell [86][105] findet nach wie vor breite Anwendung. Es wird neben einer Bilanzgleichung für die turbulente kinetische Energie zusätzlich eine Bilanzgleichung für die Dissipationrate ε der turbulenten kinetischen Energie gelöst. Aus einer Dimensionsanalyse ergibt sich für die Wirbelviskosität:

$$\mu_t = \langle \rho \rangle C_\mu \frac{\tilde{k}^2}{\tilde{\varepsilon}}. \quad (3.31)$$

mit der Modellkonstanten C_μ . Die Favre-gemittelten Bilanzgleichung für k lautet in ihrer einfachsten Form:

$$\langle \rho \rangle \frac{\partial \tilde{k}}{\partial t} + \langle \rho \rangle \tilde{u}_i \frac{\partial \tilde{k}}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu_t + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial \tilde{k}}{\partial x_i} \right] + S_k - \langle \rho \rangle \tilde{\varepsilon} \quad (3.32)$$

k steht für die turbulente kinetische Energie der größten auftretenden Wirbel. Für den in Gl.(3.32) auftretenden Quellterm S_k der turbulenten kinetischen Energie k kann geschrieben werden:

$$S_k = \left[\mu_t \left(\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \left(\mu_t \frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial x_i} + \langle \rho \rangle \tilde{k} \right) \delta_{ij} \right] \frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial x_i}. \quad (3.33)$$

Die Gleichung für die Dissipation ε der turbulenten kinetischen Energie k kann geschrieben werden als:

$$\langle \rho \rangle \frac{\partial \tilde{\varepsilon}}{\partial t} + \langle \rho \rangle \tilde{u}_i \frac{\partial \tilde{\varepsilon}}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \tilde{\varepsilon}}{\partial x_i} \right] + C_{\varepsilon,1} \frac{\tilde{\varepsilon}}{\tilde{k}} S_k - C_{\varepsilon,2} \frac{\tilde{\varepsilon}^2}{\tilde{k}}. \quad (3.34)$$

σ_k , σ_ε , $C_{\varepsilon,1}$ und $C_{\varepsilon,2}$ sind dimensionslose Modellkonstanten. In Tabelle 3.1 ist der Standardsatz aller im k-ε-Modell enthaltenen Konstanten aufgeführt. Einige Schwächen des Modells sind [75][151][162]:

- Zu große Turbulenzproduktion in Strömungen mit Druckgradienten.
- Komplexe Formulierung bei Integration zur Wand.
- Zu schwache Mischung bei starkem Auftrieb oder starker Stromlinienkrümmung.

- Überproduktion von Turbulenz in Bereichen von Staupunkten.
- Große Schwächen bei der Anwendung auf Drallströmungen.
- Die Annahme isotroper Turbulenz.

Zur Behebung der o.g. Schwächen existieren zahlreiche Modifikationen des Standard k - ε -Modells [75][148]. Zu den Vorteilen des k - ε -Modells zählen die numerische Effizienz und Stabilität. Wegen seiner weiten Verbreitung ist das k - ε -Modell das am besten validierte Zweigleichungsmodell.

\mathcal{C}_μ	σ_k	σ_ε	$\mathcal{C}_{\varepsilon,1}$	$\mathcal{C}_{\varepsilon,2}$
0,09	1,0	1,3	1,44	1,92

Tabelle 3.1: Standardparameter des k - ε -Modells

3.3.2 Das k - ω -Modell

Das k - ω -Modell geht auf Wilcox [200] zurück. Dieser führt die turbulente Frequenz (auch Wirbelstärke genannt) ω als charakteristisches Maß der Turbulenz ein:

$$\tilde{\omega} = \frac{1}{\mathcal{C}_\mu} \frac{\tilde{\varepsilon}}{\bar{k}} \quad (3.35)$$

mit den in Kapitel 3.3.1 bereits eingeführten Turbulenzgrößen k und ε sowie der dimensionslosen Modellkonstanten \mathcal{C}_μ . Die Wirbelstärke kann als inverses Zeitmaß der energietragenden Wirbel aufgefasst werden. Im k - ω -Modell wird neben einer Bilanzgleichung für die turbulente kinetische Energie k (analog Gl. 3.32) auch eine Bilanzgleichung für die Wirbelstärke ω gelöst. Diese lautet:

$$\langle \rho \rangle \frac{\partial \tilde{\omega}}{\partial t} + \langle \rho \rangle \tilde{u}_i \frac{\partial \tilde{\omega}}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{\mu_t}{Sc_\omega} \frac{\partial \tilde{\omega}}{\partial x_i} \right] + (\mathcal{C}_{\varepsilon,1} - 1) \frac{\tilde{\omega}}{\bar{k}} S_k - \mathcal{C}_\mu (\mathcal{C}_{\varepsilon,2} - 1) \tilde{\omega}^2. \quad (3.36)$$

Das $k-\omega$ -Modell ermöglicht im Gegensatz zum $k-\varepsilon$ -Modell eine konsistente Beschreibung der Wandgrenzschicht im semiviskosen und vollturbulenten Bereich. Ein Nachteil dieses Modells stellt die hohe Sensitivität gegenüber den Zuströmungsrandbedingungen der Längensvariablen dar (engl. free stream sensitivity) d.h. der berechnete Grenzschichttrand ist abhängig von der Freistrombedingung für ω , die vorgegeben werden muss.

Um die Vorteile des $k-\omega$ - und des $k-\varepsilon$ -Modells zu vereinen, werden diese kombiniert. Ein bekannter Vertreter hierfür ist das SST-Modell von Menter [122]. Bei diesem Modell wird im wandnahen Bereich das $k-\omega$ -Modell und in wandfernen Gebieten das $k-\varepsilon$ -Modell angewandt. Die Umschaltung zwischen den beiden Modellen erfolgt über eine sog. Blending-Funktion, die im wandnahen Bereich den Wert null und im wandfernen Bereich den Wert eins annimmt. Generell haben Zweigleichungsmodelle genauso wie die Null- und Eingleichungsmodelle den Nachteil, dass sie die Anisotropie der Turbulenz nicht darstellen.

Dieses Defizit kann mittels den sogenannten Reynolds-Spannungs-Modellen [104] umgangen werden. Diese werden auch als *Momentenmodelle zweiter Ordnung* bezeichnet. Bei diesem Ansatz wird der Transport der Reynolds-Spannungen nicht über die Wirbelviskosität bestimmt, sondern es werden Bilanzgleichungen für die Reynoldsspannungen selber gelöst, die aus den Navier-Stokes-Gleichungen hergeleitet werden können. Zusätzlich muss noch eine Gleichung für die turbulente Dissipation gelöst werden [41]. Die Komplexität dieser Gleichungen ist deutlich höher als bei Momentenmodellen erster Ordnung. Die Reynolds-Spannungs-Modelle sind dafür aber in der Lage, die Anisotropie des Reynolds-Spannungstensors in komplexen Strömungskonfigurationen zu erfassen. Dies führt bei einigen Strömungen (z.B. Strömungen mit Staupunkten, Drallströmungen etc.) zu deutlich besseren Simulationsergebnissen. Bei anderen Strömungen ist jedoch kaum ein Vorteil bzw. sogar eine Verschlechterung gegenüber dem Standard- $k-\varepsilon$ -Modell zu verzeichnen [173].

3.3.3 Die Large Eddy Simulation

Wie oben bereits erwähnt, erfolgt die Turbulenzmodellierung in der Praxis meist auf Basis der RANS-Gleichungen. Mit dieser Methode können viele Fragestellungen hinreichend genau beantwortet werden. Mit zunehmender Verfügbarkeit an Rechenkapazität und verbesserter Software, rückt jedoch die Qualität der Turbulenzmodellierung verstärkt in den Fokus der Anwen-

der. Bezüglich RANS sind hier keine grundlegenden Verbesserungen mehr zu erwarten [50]. Die theoretisch höchste Qualität liefert die direkte numerische Simulation (DNS), da bei diesem Verfahren alle turbulenten Längenskalen (siehe Kapitel 3.1) aufgelöst und berechnet werden. Somit sind der Modellierungsaufwand und idealerweise die damit einhergehenden Modellunsicherheiten bei der DNS am geringsten. Allerdings stellt die DNS dadurch den höchsten Anspruch an die Feinheit des Rechengitters und somit auch an den Rechenaufwand. Schon für technisch einfachste Strömungen ist eine DNS nicht mehr ökonomisch sinnvoll durchführbar. In der Literatur wird der Rechenaufwand für die Auflösung des kompletten Energiespektrums mit über 99 Prozent angegeben [151]. Die DNS wird daher auf kleinere Teilbereiche der Strömung angewendet, um z.B. die Flammenverlöschung in Wandnähe genauer zu untersuchen. Die Nachteile der DNS lassen sich reduzieren, indem das Wirbelspektrum mittels eines numerischen Filters in große (large eddies) und kleine Wirbelstrukturen unterteilt wird. Die Unterscheidung zwischen großen und kleinen Wirbeln erfolgt durch den Vergleich mit der Maschenweite des Rechengitters. Die großen Skalen sind aufgrund ihrer Anisotropie schwer zu modellieren und beinhalten den größten Energieanteil. Diese werden aufgelöst und transient simuliert. Die kleineren, zu Auflösungs- und Rechenzeitproblemen führenden Strukturen, können aufgrund ihrer dissipativen Entstehung durch Wirbelzerfall als isotrop angenommen und weiterhin mit einem Turbulenzmodell modelliert werden [87]. Dieses Verfahren ist allgemein unter der Bezeichnung Large Eddy Simulation (LES) [158] bekannt. Zu den Vorteilen der LES zählen der im Vergleich zur DNS reduzierte Rechenaufwand und die in Bezug auf RANS verbesserte Qualität der Ergebnisse, da zumindest ein Teil der instationären turbulenten Schwankungen wiedergegeben wird. Dies führt im Vergleich zu RANS zu einem erweiterten Anwendungsbereich auf Gebiete, in welchen die Berücksichtigung instationärer turbulenter Schwankungen von besonderer Bedeutung ist (z.B. Aeroakustik). Allerdings sind durch die Tatsache, dass die kleinen Skalen nicht aufgelöst werden, für diesen Bereich Modelle für die Mikromischung und für die chemischen Reaktionen erforderlich [42]. Ferner ist der Rechenaufwand bei der LES deutlich höher als bei der RANS-Methode.

4 PDF-Methoden

Neben den in Kapitel 3.3 bereits beschriebenen Methoden (RANS bzw. FANS), stellen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (engl. PDF - probability density function) eine weitere Möglichkeit zur statistischen Behandlung turbulenter Strömungen dar. Schließungsprobleme, die bei der Lösung der RANS oder FANS entstehen, werden durch die Verwendung von PDF-Methoden umgangen [149]. Aus einer PDF können alle statistischen Momente (Erwartungswert, Varianz etc.) einer die Strömung beschreibenden Variablen (Geschwindigkeit, Temperatur, Konzentration etc.) berechnet werden.

Der Ablauf chemischer Reaktionen in turbulenten Strömungen wird durch die Interaktionen der turbulenten Mischung mit der Reaktionskinetik bestimmt. Aufgrund des starken Einflusses der Spezieskonzentrationen auf die Reaktionsraten und deren nichtlinearen Temperaturabhängigkeit gilt:

$$\langle S(c_k, T) \rangle \neq S(\langle c_k \rangle, \langle T \rangle). \quad (4.1)$$

Die Reaktionsraten können daher nicht aus den zeitlich gemittelten Spezieskonzentrationen und Temperaturen berechnet werden, sondern sind mittels der lokalen Momentanwerte der Temperatur und der Spezieskonzentrationen zu bestimmen. Mit Hilfe von RANS bzw. FANS sind die gemittelten Reaktionsraten nicht oder nur sehr schwer modellierbar. In der Literatur existieren zahlreiche Reaktionsmodelle zur Lösung dieses Problems. Ausführliche Beschreibungen sind z.B. in [57][197] und [42] gegeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das turbulente Strömungsfeld mittels der FANS-Gleichungen modelliert. Die Berücksichtigung der Interaktionen zwischen Chemie und Turbulenz erfolgt durch PDF-Verfahren, die nachfolgend beschrieben werden.

4.1 Statistische Grundlagen der PDF-Methoden

In diesem Unterkapitel werden die im Kontext der PDF-Methoden erforderlichen statistischen Grundlagen vermittelt. Ausführliche Beschreibungen sind in [151] und [9] gegeben.

4.1.1 Zufallsgröße und Grundraum

Aufgrund des in Kapitel 3 bereits beschriebenen stochastischen Charakters turbulenter Strömungen, führt jede momentane Messung einer Variablen Φ an einem festen Ort des Strömungsfelds zu einem unterschiedlichen Resultat. Die gemessene Größe wird daher als *Zufallsgröße* bezeichnet. Da zur vollständigen Beschreibung turbulenter Strömungen immer mehrere Variablen erforderlich sind (z.B. Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur, Spezieskonzentrationen), ergibt sich ein Zufallsvektor $\Phi = (\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n)^T$. Der hiervon aufgespannte *Grundraum* $\Psi = (\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n)^T$ umfasst alle realisierbaren Zustände der einzelnen Komponenten des Zufallsvektors.

4.1.2 Wahrscheinlichkeit, kumulative Verteilungsfunktion, Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion

Die Gleichung der *Wahrscheinlichkeit* für das Eintreten eines bestimmten Zustands $A \equiv [\Phi_U \leq \Phi \leq \Phi_O]$ lautet:

$$P = P(A) = \text{Prob}[\Phi_U \leq \Phi \leq \Phi_O]. \quad (4.2)$$

Die Größe P gibt somit die Wahrscheinlichkeit an, mit der Φ in dem Bereich zwischen einer Obergrenze Φ_O und einer Untergrenze Φ_U liegt. Für ein sicheres Ereignis ist $P = 1$, bei einem unmöglichen Ereignis beträgt $P = 0$. Für alle anderen Fälle gilt $0 < P < 1$. Die Wahrscheinlichkeit für das Ereignis $B \equiv [\Phi < \Psi]$ sei $P(\Phi < \Psi)$. Dann lautet der Ausdruck für die *kumulative Verteilungsfunktion* (engl. Cumulative Density Function - CDF):

$$F(\Psi) \equiv P(B) = \text{Prob}[\Phi < \Psi]. \quad (4.3)$$

Drei grundlegende Eigenschaften der kumulativen Verteilungsfunktion sind:

$$F(-\infty) = 0, \quad (4.4)$$

weil $\Phi < -\infty$ unmöglich ist.

$$F(\infty) = 1, \quad (4.5)$$

weil $\Phi < \infty$ sicher ist

$$F(\Phi_O) \geq F(\Phi_U) \quad \text{für} \quad \Phi_O > \Phi_U,$$

weil die Wahrscheinlichkeit jedes Ereignisses größer Null ist, d.h.

$$F(\Phi_O) - F(\Phi_U) = \text{Prob}[\Phi_U \leq \Phi < \Phi_O] \geq 0. \quad (4.6)$$

Die *Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion* (engl. Probability Density Function - PDF) ist als die Ableitung der kumulativen Verteilungsfunktion (Gl.4.3) definiert:

$$f(\Psi) = \frac{dF(\Psi)}{d\Psi}. \quad (4.7)$$

Aus den oben angeführten Eigenschaften der CDF (Gln. 4.4 - 4.6) gehen die Eigenschaften der PDF hervor:

$$f(\Psi) \geq 0, \quad (4.8)$$

mit der Normierungsbedingung

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\Psi) d\Psi = 1 \quad (4.9)$$

und

$$f(-\infty) = f(\infty) = 0. \quad (4.10)$$

Aus den Gln.(4.6 und 4.7) folgt:

$$\text{Prob}[\Phi_U \leq \Psi < \Phi_O] = F(\Phi_O - \Phi_U) = \int_{\Phi_U}^{\Phi_O} f(\Psi) d\Psi. \quad (4.11)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass der Zufallsvektor in einem bestimmten Intervall liegt, ist somit das Integral der PDF über diesen Bereich. Des Weiteren muss eine Funktion stückweise stetig sein um als PDF zu gelten. Als Beispiel ist in Abbildung 4.1 eine Mischungsbruch-PDF aus einer Simulations-

rechnung dargestellt. Es handelt sich hierbei um den Bereich am Ende des ersten Drittels eines Freistrahls in ruhender Umgebungsluft.

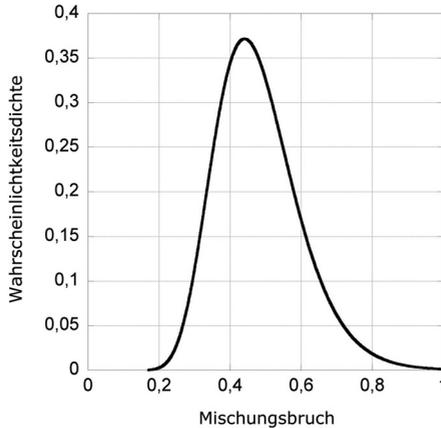


Abbildung 4.1: Mischungsbruch-PDF aus einer Simulationsrechnung.

4.1.3 Momente, Varianz und Ensemblemittel

Ist die PDF einer Zufallsvariablen bzw. eines Zufallsvektors bekannt, dann ist der Zufallsvektor am Ort \vec{x} zur Zeit t statistisch vollkommen beschreibbar. Mit der entsprechenden PDF $f(\Psi; \vec{x}, t)$ lassen sich dann der Erwartungswert und beliebige höhere Momente bilden. Der *Erwartungswert* einer Zufallsvariablen ist jener Wert, der sich (in der Regel) bei oftmaligem Wiederholen des zugrunde liegenden Experiments als Mittelwert der Ergebnisse ergibt. Er ist definiert als:

$$\langle \Phi(\vec{x}, t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi f(\Psi; \vec{x}, t) d\Psi \quad (4.12)$$

und stellt das erste zentrale *Moment* der PDF dar. Allgemeiner kann für beliebige Funktionen $Q(\Psi)$ geschrieben werden:

$$\langle Q(\Phi; \vec{x}, t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} Q(\Psi) f(\Psi; \vec{x}, t) d\Psi. \quad (4.13)$$

Aus der Differenz aus Momentan- und Erwartungswert folgt ein Ausdruck für die Fluktuation:

$$\Phi'(\vec{x}, t) = \Phi(\vec{x}, t) - \langle \Phi(\vec{x}, t) \rangle. \quad (4.14)$$

Das quadratische Mittel der Fluktuation

$$\sigma^2(\vec{x}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} (\Psi - \langle \Phi(\vec{x}, t) \rangle) f(\Psi; \vec{x}, t) d\Psi \quad (4.15)$$

wird als *Varianz* bezeichnet und stellt das zweite zentrale Moment der PDF dar. Die Quadratwurzel der Varianz $\sigma = \sqrt{\sigma^2}$, die sogenannte Standardabweichung, quantifiziert die betragsmäßig mittlere Fluktuation und kann als Maß für die Breite der PDF dienen. Allgemein folgt für das n-te zentrale Moment der PDF:

$$\mu_n(\vec{x}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} (\Psi - \langle \Phi(\vec{x}, t) \rangle)^n f(\Psi; \vec{x}, t) d\Psi, \quad (4.16)$$

woraus sich für das nullte Moment $\mu_0 = 1$ ergibt. Per Definitionem ist das erste zentrale Moment null, d.h. die mittleren Fluktuationen sind null ($\langle \Phi' \rangle = 0$). Anhand des dritten Moments und weiteren ungeraden zentralen Momenten können Unsymmetrien der PDF erkannt werden [188].

Das sogenannte *Ensemblemittel* wird aus der Mittelung über eine Anzahl N einzelner Ereignisse erhalten und lautet:

$$\langle \Phi(\vec{x}, t) \rangle_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Phi_i(\vec{x}, t). \quad (4.17)$$

Es ist ersichtlich, dass im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ das Ensemblemittel in den Erwartungswert übergeht.

4.1.4 Verbund-PDF, Rand-PDF und bedingte PDF

Analog den obigen Definitionen beschreibt die *Verbund-PDF* die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung zweier oder mehrerer statistisch abhängiger

Zufallsgrößen. Für die Verbund-PDF zweier Variablen kann geschrieben werden:

$$f_{\Phi_1\Phi_2}(\Psi_1\Psi_2) = \text{Prob}[\Psi_1 < \Phi_1 < \Psi_1 + d\Psi_1, \Psi_2 < \Phi_2 < \Psi_2 + d\Psi_2]. \quad (4.18)$$

Aus der Integration der Verbund-PDF über den Grundraum mit Ausnahme einer Variablen, ergibt sich die sog. marginale oder *Rand-PDF*. Aus Gl.(4.18) kann ein Ausdruck für die Verbund-PDF am Ort \vec{x} zum Zeitpunkt t erhalten werden. Er lautet:

$$f_{\Phi_1}(\Psi_1; \vec{x}, t) = \text{Prob}[\Psi_1 < \Phi_1(\vec{x}, t) < \Psi_1 + d\Psi_1]. \quad (4.19)$$

Gl.(4.19) gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der eine Zufallsvariable Φ_1 im Bereich $d\Psi_1$ um Ψ_1 liegt, während alle übrigen Variablen beliebig im Grundraum verteilt sein dürfen.

Die *bedingte PDF* drückt die Verteilung einer Zufallsvariablen bzw. eines Zufallsvektors unter einschränkenden Bedingungen aus. Sie beschreibt somit den statistischen Einfluss einer Größe auf eine andere. Es gilt:

$$f_{\Phi_1|\Phi_2}(\Psi_1|\Psi_2; \vec{x}, t) = \frac{f_{\Phi_1\Phi_2}(\Psi_1, \Psi_2; \vec{x}, t)}{f_{\Phi_2}(\Psi_2; \vec{x}, t)} \quad (4.20)$$

mit der Verbund-PDF $f_{\Phi_1\Phi_2}(\Psi_1, \Psi_2; \vec{x}, t)$. Für den Erwartungswert der bedingten PDF von Φ_1 gilt:

$$\langle \Phi_1(\vec{x}, t) | \Phi_2(\vec{x}, t) = \Psi_2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_1 f_{\Phi_1|\Phi_2}(\Psi_1|\Psi_2; \vec{x}, t) d\Psi_1 \quad (4.21)$$

und für Funktionen:

$$\langle Q(\Phi_1, \Phi_2; \vec{x}, t) | \Phi_2(\vec{x}, t) = \Psi_2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} Q(\Psi_1, \Psi_2) f_{\Phi_1|\Phi_2}(\Psi_1|\Psi_2; \vec{x}, t) d\Psi_1. \quad (4.22)$$

Bei statistischer Unabhängigkeit der beiden Zufallsgrößen hat die Konditionierung keine Auswirkungen. Die Verbund-PDF geht dann in das Produkt aus zwei *Rand-PDFs* über [78][151]:

$$f_{\Phi_1\Phi_2}(\Psi_1, \Psi_2; \vec{x}, t) = f_{\Phi_1}(\Psi_1; \vec{x}, t) \cdot f_{\Phi_2}(\Psi_2; \vec{x}, t). \quad (4.23)$$

4.1.5 Momentane PDF

Die *momentane PDF* dient zur Beschreibung einer einzelnen Realisierung einer Zufallsvariablen Φ an einem bestimmten Ort zu einer bestimmten Zeit. Sie kann mit Hilfe einer Delta-Funktion formuliert werden als:

$$f(\Psi; \vec{x}, t) = \delta(\Phi(\vec{x}, t) - \Psi). \quad (4.24)$$

Wird ein System mit M Eigenschaften betrachtet, dann ergibt sich eine momentane Verbund-PDF aus M Delta-Funktionen:

$$f(\Psi; \vec{x}, t) = \prod_{j=1}^M \delta(\Phi_j(\vec{x}, t) - \Psi_j). \quad (4.25)$$

Aus der Definition für den Erwartungswert (Gl.(4.12)) ergibt sich mit Gl.(4.24):

$$\langle f(\Psi; \vec{x}, t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\Psi' - \Psi) f(\Psi'; \vec{x}, t) d\Psi'. \quad (4.26)$$

Die momentane PDF ist nur in einem Punkt des Zustandsraums von null verschieden. Ihr Erwartungswert kann jedoch eine kontinuierliche Verteilung darstellen [57]. Für den Erwartungswert des Produkts der momentanen PDF mit einer Funktion $Q(\Phi, \Phi^*)$, die von zwei Zufallsvektoren Φ und Φ^* abhängt, kann erhalten werden [57]:

$$\langle Q(\Phi, \Phi^*) f(\Psi; \vec{x}, t) \rangle = \langle Q(\Phi, \Phi^*) | \Phi = \Psi \rangle f_{\Phi}(\Psi; \vec{x}, t). \quad (4.27)$$

Durch Gl.(4.27) kann die in einem Erwartungswert auftretende momentane PDF durch das Produkt aus einer Rand-PDF und einem bedingten Erwartungswert dargestellt werden. Dieser Ausdruck ist für die Herleitung der PDF-Bilanzgleichung von besonderer Bedeutung. Das Verfahren zur Lösung der PDF-Bilanzgleichung wird in Kapitel 4.3 genauer betrachtet, ausführliche Herleitungen sind u.a. in [151] und [57] gegeben.

4.1.6 Die diskrete PDF

Bei den sogenannten Partikelverfahren wird eine PDF-Bilanzgleichung (siehe Kapitel 4.3) durch eine bestimmte Anzahl von Teilchen repräsentiert. Diese einzelnen Partikel stehen hier für unterschiedliche Realisierungen des turbulenten Felds. Mit der Definitionen für das Ensemblemittel (Gl.(4.17))

und für die momentane PDF (Gl.(4.24)) kann ein Ausdruck für eine *diskrete PDF* erhalten werden:

$$f_N(\Psi; \vec{x}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta(\Phi^{(i)}(\Psi; \vec{x}, t) - \Psi). \quad (4.28)$$

Eine Beziehung für die diskrete PDF von N Zufallsvektoren (Partikel) mit jeweils M Komponenten ergibt sich aus Gl.(4.17) mit Gl.(4.25):

$$f_N(\Psi; \vec{x}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\prod_{j=1}^M \delta(\Phi_j^{(i)}(\Psi; \vec{x}, t) - \Psi) \right]. \quad (4.29)$$

Mit der diskreten PDF lassen sich Ensemblemittel beliebiger Funktionen der Zufallsvariablen bilden [57]. Abbildung 4.2 zeigt eine diskrete PDF und die dazugehörige CDF aus den einzelnen Realisierungen eines turbulenten Strömungsfelds.

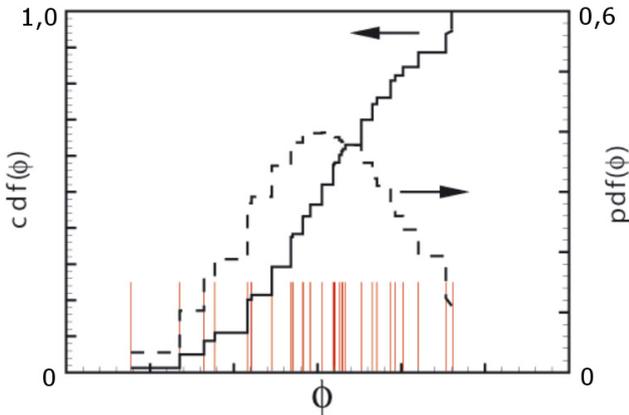


Abbildung 4.2: Diskrete PDF und CDF aus einzelnen Realisierungen des turbulenten Felds [61].

Zur Beschreibung des gesamten turbulenten reaktiven Strömungsfelds mittels Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen haben sich in der Vergangenheit zwei Strategien etabliert:

1. Methode der angenommenen PDF,
2. PDF-Bilanzgleichungen.

Beide Verfahren unterscheiden sich im Wesentlichen hinsichtlich der Genauigkeit der Wiedergabe der Realität und des erforderlichen Rechenaufwands. Im Folgenden werden beide Methoden diskutiert.

4.2 Methode der angenommenen PDF

Das Charakteristikum der Methode der angenommenen PDF (engl. assumed- oder presumed-PDF) ist die Vorgabe ihrer Form. Da die Form jedoch durch Konvektion, Diffusion, turbulente Mischung und chemische Reaktionen geprägt wird, sind sehr vielfältige Verteilungsarten denkbar. Eine angenommene PDF ist hier meist zu unflexibel, um dieser Vielfalt zu entsprechen [20]. Des Weiteren bleibt der direkte Einfluss chemischer Reaktionen auf die PDF bei dieser Methode unberücksichtigt. Da die Qualität einer Lösung davon abhängt, wie genau die angenommene PDF die reale Verteilung der betrachteten Zufallsvariablen annähert, ist die Anwendung dieser Methode beschränkt. Vorteilhaft bei diesem Verfahren ist der deutlich niedrigere Rechenaufwand im Vergleich zu den Bilanzgleichungs-PDF-Verfahren, welche in Kapitel 4.3 beschrieben werden. Durch die Vorgabe der Verteilungsform reduziert sich der Aufwand auf die Berechnung der statistischen Momente der PDF, welche aus diesen dann rekonstruiert werden kann [98].

4.2.1 Die Gauss'sche Normalverteilung

Eine der wichtigsten Verteilungen ist die Gauss'sche Normalverteilung. Ihr kommt deswegen besondere empirische Bedeutung zu, da viele in der Praxis anzutreffenden Zufallsvariablen einer Verteilung gehorchen, die zumindest näherungsweise einer Normalverteilung entspricht. Der Ausdruck für die PDF einer normalverteilten Zufallsgröße Φ lautet:

$$f(\Phi) = \mathcal{N}(\Phi; \mu, \sigma^2) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\Phi - \mu}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (4.30)$$

mit dem Mittelwert μ und der Standardabweichung σ .

4.2.2 Die Lognormalverteilung

Ist eine Zufallsvariable Φ asymmetrisch verteilt, so kann diese nicht über eine Normalverteilung approximiert werden. In diesem Fall kann häufig auf eine Lognormal-verteilung zurückgegriffen werden. Es gilt:

$$f(\Phi) = \mathcal{L}\mathcal{N}(\Phi; \mu, \sigma^2) = \frac{1}{\Phi \sigma_{log} \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln \Phi - \mu_{log}}{\sigma_{log}} \right)^2 \right]. \quad (4.31)$$

μ_{log}^2 und σ_{log}^2 stehen für den logarithmischen Mittelwert und die logarithmische Standardabweichung der Lognormalverteilung. Der Mittelwert μ und die Varianz σ^2 sind definiert als:

$$\mu = \exp \left(\mu_{log} + \frac{\sigma_{log}^2}{2} \right) \quad (4.32)$$

und

$$\sigma = [\exp(\sigma_{log}^2) - 1] \exp(2\mu_{log} + \sigma_{log}^2). \quad (4.33)$$

Die Asymmetrie (Schiefe) der Verteilung nimmt mit steigender Standardabweichung σ_{log}^2 zu, während die Breite abnimmt. Als Beispiele für näherungsweise lognormalverteilte Größen seien turbulente skalare Dissipationsraten und Nanopartikelgrößenverteilungen genannt.

4.3 PDF-Bilanzgleichungen

Die Grundidee hinter den Verfahren zur Lösung von PDF-Bilanzgleichungen ist die Beschreibung des Zustands einer Strömung zu jedem Zeitpunkt t an jeder Stelle \vec{x} im Strömungsfeld mittels Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen. Diese Methode geht auf Lundgren [112] zurück, welcher eine Bilanzgleichung für die PDF des Geschwindigkeitsvektors formuliert hat. Dopazo und O'Brian [36] haben aufbauend auf die Arbeiten von Lundgren eine PDF des Vektors der thermochemischen Variablen aufgestellt. Die Vorteile der PDF-Bilanzgleichungsverfahren sind u.a. [57]:

- Der relativ geringe Modellierungsaufwand,
- der chemische Quellterm tritt geschlossen auf,

- es muss keine statistische Unabhängigkeit der Variablen vorausgesetzt werden,
- die Programme können effizient parallelisiert werden.

Nachteile der PDF-Bilanzgleichungsmethoden:

- Es besteht eine Beschränkung auf die erste Genauigkeitsordnung von Euler-PDF-Methoden (eine detaillierte Beschreibung dieses Verfahrens ist in [57] gegeben),
- die Verfahren sind im Vergleich zu Momentenverfahren geringer entwickelt (z.B. Diskretisierungstechniken, lokale Gitterverfeinerungen, Modellierung von Wandgrenzschichten),
- mangelnde Methoden zur Konvergenzbeschleunigung,
- hohe Rechenzeit und hoher Hauptspeicherbedarf.

4.3.1 Bilanzgleichung einer momentanen PDF

Bei der Beschreibung von Fluiden mit inhomogener, variabler Dichte, ist es vorteilhaft, eine sogenannte Massendichtefunktion \mathcal{F} einzuführen [150]. Es besteht folgender Zusammenhang:

$$\mathcal{F}(\Psi; \vec{x}, t) \equiv \rho(\Psi) f(\Psi; \vec{x}) = \langle \rho \rangle \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t). \quad (4.34)$$

Hierbei steht $\tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t)$ für die Favre-gemittelte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion.

Die unmodellerte Bilanzgleichung für die momentane PDF eines reaktiven Skalars (z.B. Massenbrüche oder Enthalpie) lautet [87]:

$$\begin{aligned} & \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} [\langle \rho \rangle \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t)]}_I + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} [\langle \rho \rangle \tilde{u}_i \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t)]}_{II} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial \psi} [\langle \rho \rangle S_\phi \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t)]}_{III} = \\ & - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} [\langle \rho \rangle \langle u'_i | \Psi \rangle \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t)]}_{IV} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial \psi} \left[\langle \rho \rangle \left\langle \frac{1}{\rho} \frac{\partial J_i}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t) \right]}_V. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Die in Gl.(4.35) vorhandenen Terme können folgendermaßen interpretiert werden:

- I Dieser Term drückt die zeitliche Änderung der PDF aus.
- II Die Fluidpartikel und somit auch die lokale PDF werden mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit durch das Feld bewegt. Die Änderung, welche die PDF hierdurch erfährt, d.h. der Transport im physikalischen Raum, wird durch diesen Term beschrieben.
- III Hier wird die Auswirkung von chemischen Reaktionen auf die lokale Zusammensetzung berücksichtigt. Dieser Ausdruck kann als ein konvektiver Transport im thermochemischen Zustandsraum angesehen werden.
- IV Durch turbulente Geschwindigkeitsfluktuationen findet ebenfalls ein Transport im physikalischen Raum statt.
- V Molekulare Mischungsvorgänge wirken sich ebenfalls auf die Eigenschaften der Partikel und somit auf die PDF im thermochemischen Zustandsraum aus, was durch diesen letzten Ausdruck der PDF-Bilanzgleichung beschrieben wird.

4.3.2 Bilanzgleichung einer Verbund-PDF

Um Bilanzgleichungen dieses Types zu erläutern, wird die Verbund-PDF aus den zwei skalaren Größen Enthalpie und Mischungsbruch der Gasphase herangezogen. In diesem Kontext kann Gl.(4.25) nach einer Favre-Mittelung unter Berücksichtigung von Gl.(4.34) geschrieben werden als:

$$\tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t) = \frac{\rho \langle \delta(Z(\vec{x}, t) - \xi) \delta(h(\vec{x}, t) - \eta) \rangle}{\langle \rho \rangle} \quad (4.36)$$

ξ und η spannen hier den Mischungsbruch- bzw. den Enthalpieraum auf. Nach [151] und [53] lautet die entsprechende PDF-Bilanzgleichung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [\langle \rho \rangle \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t)] + \frac{\partial}{\partial x_i} [\langle \rho \rangle \tilde{u}_i \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t)] + \frac{\partial}{\partial \eta} [\langle S_h \rangle \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t)] = \\ - \frac{\partial}{\partial x_i} [\langle \rho \rangle \langle u'_i | \Psi \rangle \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t)] - \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\left\langle \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_Z \frac{\partial Z}{\partial x_j} \right) \middle| \xi, \eta \right\rangle \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t) \right] \\ - \frac{\partial}{\partial \eta} \left[\left\langle \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_h \frac{\partial h}{\partial x_j} \right) \middle| \xi, \eta \right\rangle \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t) \right]. \end{aligned} \quad (4.37)$$

Die einzelnen Ausdrücke in Gl.(4.37) können analog Gl.(4.35) interpretiert werden. Die Terme auf der linken Seite von Gl.(4.37) treten alle in geschlossener Form auf und bedürfen daher keiner Modellierung. Die Ausdrücke auf der rechten Seite müssen modelliert werden, worauf in Kapitel 4.4 eingegangen wird. Da es sich beim Mischungsbruch Z um einen passiven Skalar handelt, tritt in Gl.(4.37) kein entsprechender Quellterm auf.

4.4 Lösung der PDF-Bilanzgleichung

Eine PDF ist abhängig vom physikalischen Raum \vec{x} , der Zeit t und den m Zufallsvariablen $\Phi = (\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_m)$, deren Verteilung sie repräsentiert. Da bei der Finite-Differenzen- bzw. der Finite-Volumen-Diskretisierung der Rechenaufwand exponentiell mit der Zahl der unabhängigen Variablen ansteigt, können die Bilanzgleichungen der höherdimensionalen PDFs nicht mit diesen Methoden gelöst werden. Einen Ausweg bietet das von Pope [147] entwickelte *Partikelverfahren*. Bei dieser Methode steigt der Rechenaufwand mit der Zunahme der unabhängigen Variablen, bei konstanter Partikelanzahl nur linear an. Nachteilig ist allerdings, dass für den statistischen Fehler e_n gilt:

$$e_n \propto \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (4.38)$$

Somit werden erst bei einer relativ großen Anzahl an stochastischen Partikel akzeptable Werte für e_n erreicht. Nach [150] können räumliche Ableitungen von Ensemblemitteln deutlich größere statistische Fehler aufweisen.

Die PDF wird bei dieser Methode durch eine Ensemble N_p stochastischer Partikel repräsentiert. Jeder Partikel trägt die Eigenschaften, welche die vom Partikelensemble repräsentierte PDF beinhalten soll. Der Zustand des n -ten stochastischen Partikels mit m beliebigen Eigenschaften ϕ (z.B. Mischungsbruch) an der Position \vec{x} im physikalischen Raum zum Zeitpunkt t kann folgendermaßen bezeichnet werden:

$$\Phi^{(n)}(\vec{x}, t) = (\phi_1^{(n)}(t), \phi_2^{(n)}(t), \phi_3^{(n)}(t), \dots, \phi_m^{(n)}(t), \vec{x}^{(n)}(t), \omega^{(n)}(t)) \quad (4.39)$$

wobei $\omega^{(n)}(t)$ das sogenannte Partikelgewicht darstellt [82][129][70]. Durch die Methode der Partikelgewichte kann die Partikelanzahldichte im Rechengebiet und dadurch der statistische Fehler kontrolliert werden [42]. Hierzu wird bei der Erreichung eines bestimmten unteren Grenzwerts eine Klonung [70] der Partikel vorgenommen. Schwere Partikel werden dann in mehrere leichtere Partikel, unter Beibehaltung ihrer Eigenschaften, aufgespalten. Erreicht die Partikelanzahl in einer Zelle eine bestimmte Obergrenze, werden mehrere leichte Partikel zu einem schwereren zusammengefasst. Es sei hier betont, dass es sich hier um ein numerisches Gewicht und nicht um eine reale Masse handelt.

Während eines Zeitschritts Δt erfährt ein Partikel sowohl Veränderungen im physikalischen- als auch im thermochemischen Zustandsraum. Diesen Effekten kann mittels der modellierten PDF-Bilanzgleichung (Gl.(4.35) bzw. Gl.(4.37)) Rechnung getragen werden. Sie kann symbolisch ausgedrückt werden als:

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial t} = (T_T + T_M + T_C)\tilde{f}. \quad (4.40)$$

Es bedeuten T_T der Transport im physikalischen Raum, T_M die molekulare Mischung und T_C die Änderung im thermochemischen Zustandsraum durch chemische Reaktionen. Zur einfacheren numerischen Handhabung werden im Algorithmus die einzelnen Terme nacheinander abgearbeitet. Diese Vorgehensweise wird auch als *Teilschrittverfahren* (engl. Operator-Splitting) bezeichnet. Hierdurch wird jedoch ein Fehler der Größenordnung $\mathcal{O}(\Delta t)$ verursacht [151].

Im Folgenden werden nun die einzelnen angewandten Modelle anhand Gl.(4.35) detailliert beschrieben. Eine Fehleranalyse hinsichtlich dieser Modelle ist in [61] gegeben.

4.4.1 Transport im physikalischen Raum

Der Transport im physikalischen Raum wird durch T_T in Gl.(4.40) bzw. durch die Terme II und IV in Gl.(4.35) realisiert. Somit ergibt sich für den konvektiven Transport:

$$\frac{\partial [\langle \rho \rangle \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t)]}{\partial t} = - \frac{\partial [\langle \rho \rangle \tilde{u}_i \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t)]}{\partial x_i}. \quad (4.41)$$

Der durch die turbulenten Geschwindigkeitsschwankungen hervorgerufene Transport kann analog Gl.(3.25) über einen Gradientendiffusionsansatz modelliert werden [30][85][170]:

$$\langle \rho \rangle \langle u'_i | \Psi \rangle \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t) = -\langle \rho \rangle \Gamma_T \frac{\partial \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t)}{\partial x_i}. \quad (4.42)$$

Obwohl dieser Ansatz einige Nachteile aufweist [187], ist es die einzige Möglichkeit den Term zu schließen, falls die PDF keine Informationen über die Geschwindigkeit und die Geschwindigkeitsfluktuationen enthält. Einsetzen von Gl.(4.42) in Gl.(4.41) führt zu:

$$\frac{\partial (\langle \rho \rangle \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t))}{\partial t} = \frac{\partial [\langle \rho \rangle \tilde{u}_i \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t)]}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(-\langle \rho \rangle \Gamma_T \frac{\partial \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t)}{\partial x_i} \right). \quad (4.43)$$

Gleichung (4.43) lässt sich mit Hilfe der sog. *Fokker-Planck*-Gleichung [151][52] lösen, welche die Entwicklung einer Zufallsvariablen folgendermaßen beschreibt:

$$\frac{\partial (\langle \rho \rangle \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t))}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_i} (D_i \langle \rho \rangle \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t)) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} (B \langle \rho \rangle \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t)). \quad (4.44)$$

Es kann gezeigt werden [52], dass die Lösung von Gl.(4.44) der Lösung einer stochastischen Differentialgleichung der Form

$$dx_i(t) = D_i(x_i(t), t)dt + \sqrt{B(x_i(t), t)}dW_i \quad (4.45)$$

entspricht. Die Anwendung der Kettenregel auf den zweiten Term (Diffusionsterm) in Gl.(4.43) und ein Koeffizientenvergleich liefert den sogenannten Driftfaktor

$$D_i = \tilde{u}_i + \frac{1}{\langle \rho \rangle} \frac{\partial \Gamma_T}{\partial x_i} \quad (4.46)$$

und den Diffusionskoeffizienten

$$B = 2 \frac{\Gamma_T}{\langle \rho \rangle}. \quad (4.47)$$

Der Faktor dW_i stellt die i -te Komponente eines vektoriiellen Gaußprozesses dar, einen sogenannten *Wiener-Prozess*. Für sein Inkrement gilt:

$$dW_i(t) = \xi_i \sqrt{dt}, \quad (4.48)$$

wobei ξ_i für eine normalverteilte Zufallszahl steht. Einsetzen der Gleichungen (4.46)-(4.48) in (4.45) und Integration, ergibt eine Gleichung für den räumlichen Transport für jeden einzelnen stochastischen Partikel. Für den n -ten Partikel lautet diese:

$$x_i^{(n)}(t + \Delta t) = x_i^n(t) + \left[\tilde{u}_i + \frac{1}{\langle \rho \rangle} \frac{\partial \Gamma_t}{\partial x_i} \right]_{x_i^{(n)}(t)} \Delta t + \left[2 \frac{\Gamma_t}{\langle \rho \rangle} \Delta t \right]_{x_i^{(n)}(t)}^{\frac{1}{2}} \xi_i. \quad (4.49)$$

Die durch den Wiener-Prozess aufgebrachte *stochastische Kraft* [160] überlagert den deterministischen Anteil der Teilchenbewegung mit einem stochastischen Rauschen. Dadurch ist die Teilchenbahn eines einzelnen Partikels nicht vorhersagbar.

4.4.2 Molekulare Mischung

Die *molekulare (turbulente) Mischung* stellt den bedeutendsten ungeschlossenen Term der PDF-Bilanzgleichung dar [87]. Er bewirkt den Transport im thermochemischen Zustandsraum und beschreibt Ausgleichsprozesse in Abhängigkeit räumlicher Konzentrationsgradienten. Der turbulente Mischungsterm berücksichtigt die kleinskaligen diffusiven Transportvorgänge, die *Mikromischungsvorgänge*. Bei schneller Chemie bestimmt dieser Term den Verbrennungsablauf [57]. Nach [151] sollte ein Mischungsmodell folgende Merkmale aufweisen:

- Begrenztheit der Skalare,
- Abnahme der Varianz des Skalars,
- Relaxation eines inerten/passiven Skalars zu einer Gaußverteilung bei $t \rightarrow \infty$,
- Erhalt des Mittelwerts eines inerten Skalars bei isotroper Turbulenz,
- Reynolds- und Skalunenabhängigkeit.

Die molekulare Mischung wird durch T_M in Gl.(4.40) bzw. durch Term V in Gl.(4.35) beschrieben. Es ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\frac{\partial[\langle \rho \rangle \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t)]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \Psi} \left[\langle \rho \rangle \left\langle \frac{1}{\rho} \frac{\partial J_i}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t) \right]. \quad (4.50)$$

Zu seiner Schließung existieren verschiedene Modelle, die im Folgenden beschrieben werden.

Das IEM-Modell

Das *IEM-Modell* (**I**nteraction by **E**xchange with the **MEAN**) wurde von Dopazo [34] vorgeschlagen. Es bewirkt eine Annäherung aller Partikel im Zustandsraum an ihren Erwartungswert. Die zeitliche Änderung des n-ten Partikels ist gegeben durch:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{1}{2} C_\phi \frac{\langle \varepsilon \rangle}{\langle k \rangle} (\phi - \langle \phi \rangle) \quad (4.51)$$

mit der Modellkonstanten $C_\phi = 2.0$ [151]. Die Integration über den Zeitschritt Δt liefert:

$$\phi^{(n)}(t + \Delta t) = \langle \phi \rangle + (\phi^{(n)}(t) - \langle \phi \rangle) \exp\left(-\frac{1}{2} C_\phi \frac{\langle \varepsilon \rangle}{\langle k \rangle} \Delta t\right). \quad (4.52)$$

Wegen seiner Einfachheit, wird das Modell häufig verwendet und liefert trotz einiger Schwächen [151] gute Ergebnisse für nicht-vorgemischte Strömungen [157][110].

Das Curl-Modell

Das *Curl-Modell* [31] zählt zu den stochastischen Partikel-Interaktionsmodellen. Die Wechselwirkung der Partikel erfolgt paarweise, wobei aus dem gesamten Ensemble aus N Partikeln willkürlich N_p Paare für den Mischungsschritt ausgewählt und gemischt werden. Alle anderen Partikelpaare bleiben währenddessen unverändert. Ihre Anzahl errechnet sich zu:

$$N_p = C_\phi \frac{N}{\tau_\phi} \Delta t. \quad (4.53)$$

Die Zahl der ausgewählten Partikelpaare ist somit eine Funktion des Zeitschritts Δt und dem Zeitmaß für die Mikromischung τ_ϕ . Die neue Position zweier Partikel n und m im Zustandsraum berechnet sich nach

$$\phi^{(n)}(t + \Delta t) = \phi^{(m)}(t + \Delta t) = \frac{1}{2}(\phi^{(n)}(t) + \phi^{(m)}(t)) \quad (4.54)$$

d.h. der neue Zustand beider Partikel nach dem Zeitschritt Δt , entspricht dem Mittelwert ihrer Anfangszustände zum Zeitpunkt t . Mit dem Curl-Modell können nur diskrete Punkte im Zustandsraum erreicht werden. Dies hat zur Folge, dass ausgehend von einer diskontinuierlichen Anfangsverteilung, keine kontinuierliche PDF erzeugt wird.

Das modifizierte Curl-Modell

Dem Nachteil einer diskontinuierlichen PDF im Curl-Modell wird im *modifizierten Curl-Modell* [81] durch einen zufallsverteilten Relaxationsparameter β [35][146] begegnet. Es handelt sich hierbei um eine Zufallszahl, welche aus einer kontinuierlichen Verteilung erhalten wird. Die Anzahl der interagierenden Paare wird bei diesem Modell nach

$$N_p = 3 \frac{N}{\tau_\phi} \Delta t \quad (4.55)$$

ermittelt. Die Änderung der Partikeleigenschaften durch Mikromischung lauten unter Einbeziehung des Relaxationsparameters β :

$$\phi^{(n)}(t + \Delta t) = (1 - \beta)\phi^{(n)}(t) + \frac{1}{2}\beta(\phi^{(n)}(t) + \phi^{(m)}(t)) \quad (4.56)$$

und

$$\phi^{(m)}(t + \Delta t) = (1 - \beta)\phi^{(m)}(t) + \frac{1}{2}\beta(\phi^{(n)}(t) + \phi^{(m)}(t)). \quad (4.57)$$

Die Partikel nähern sich also nicht ganz ihrem gemeinsamen Erwartungswert an, sondern nur bis auf einen zufälligen Abstand. Mit diesem Ansatz können beliebige Punkte im Zustandsraum und somit kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen erreicht werden.

4.4.3 Chemische Reaktionen

Die chemische Reaktion entspricht, ebenso wie die molekulare Mischung, einem Transport im thermochemischen Zustandsraum. Dieser Schritt kann durch folgende Gleichung modelliert werden:

$$\frac{\partial [\langle \rho \rangle \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t)]}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial \Psi} [\langle \rho \rangle S_{\phi} \tilde{f}(\Psi; \vec{x}, t)]. \quad (4.58)$$

Die rechte Seite von Gleichung (4.58) tritt in geschlossener Form auf. Dies bedeutet, dass die chemischen Quellterme wie bei laminaren Flammen direkt verwendet werden können. Aus der Integration von Gl.(4.58) über den Zeitschritt Δt ergibt sich für den n-ten Partikel:

$$\phi^{(n)}(t + \Delta t) = \phi^{(n)}(t) + S(\phi^{(n)})\Delta t. \quad (4.59)$$

Bei der Verwendung komplexer Reaktionsmechanismen wird jedoch ein erheblicher Rechenaufwand verursacht, zu dessen Begrenzung sich u.a. folgende Methoden etabliert haben:

Reduzierte Mechanismen

Der Reduktion von Reaktionsmechanismen liegt die Tatsache zugrunde, dass die chemischen Reaktionen teilweise auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen und deshalb voneinander entkoppelt werden können. Die Geschwindigkeit der gesamten Reaktionsfolge wird durch die langsamsten Teilreaktionen bestimmt. Dadurch kann die Annahme der *partiellen Gleichgewichte* der schnellen Reaktionen getroffen werden.

Bei einer Reaktionsfolge $S_1 \xrightarrow{k_{12}} S_2 \xrightarrow{k_{23}} S_3$ kann von *Quasistationarität* gesprochen werden, wenn ein Zwischenprodukt S_2 sehr viel schneller vernichtet als gebildet wird d.h. $k_{12} \ll k_{23}$. Hierdurch ist die Konzentration des Zwischenprodukts sehr klein und kann als zeitlich konstant angenommen werden. Aus dem ursprünglichen Differentialgleichungssystem sind dann die betrachteten Spezieskonzentrationen vergleichsweise einfach mittels algebraischer Gleichungen berechenbar [197].

Wie bereits erwähnt, bestehen detaillierte Reaktionsmechanismen meistens aus sehr vielen Einzelreaktionen, die jedoch nicht immer alle für eine bestimmte Aufgabenstellung wichtig sind. Oft können daher viele Reaktionsschritte vernachlässigt werden. Ein hilfreiches Mittel um die geschwindigkeitsbestimmenden und somit relevanten Reaktionen zu identifizieren ist

die *Sensitivitätsanalyse* [130]. Die jeweiligen Sensitivitätskoeffizienten $E_{i,r}$ werden nach

$$E_{i,r} = \frac{\partial c_i}{\partial k_r} \quad (4.60)$$

berechnet, wobei c_i für die Konzentration der Spezies i und k_r für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion r stehen. Über einen Vergleich der Sensitivitätskoeffizienten sind die zu vernachlässigenden Reaktionen dann bestimmbar.

Allerdings sind die bisher beschriebenen Reduktionsverfahren nicht immer gerechtfertigt, da diese häufig nur für bestimmte Konzentrations-, Temperatur- und Druckbereiche des betrachteten Systems gültig sind. Eine Lösung für diese Problem stellt die *ILD*M-Methode (intrinsic low dimensional manifolds) [113] dar. Dieses mathematische Verfahren projiziert den thermochemischen Zustandsraum auf einen niedrigdimensionalen Unterraum (niedrigdimensionale Mannigfaltigkeit), der durch die langsamen chemischen Reaktionen charakterisiert wird. Die schnellen Reaktionen werden dabei als im quasistationären Gleichgewicht befindlich angenommen. Der Reaktionsverlauf ist dann durch wenige Reaktionsfortschrittsvariablen beschreibbar. Die verschiedenen Zustände des Systems während der Reaktion werden als Funktion der Reaktionsfortschrittvariablen in Tabellen abgelegt.

Neben ihrer Flexibilität ist die vollständige Automatisierbarkeit ein großer Vorteil der *ILD*M-Methode.

Der Flamelet-Ansatz

Die Grundidee hinter dem Flamelet-Modell [137] liegt in der Skalenseparation, d.h. der Trennung der chemischen Dynamik und dem turbulenten Strömungsfeld. Voraussetzung zur Durchführung dieser Skalenseparation ist die Bedingung: $Da \gg 1$. In diesem Fall ist das chemische Zeitmaß deutlich kleiner als das Zeitmaß der turbulenten Mischung, was einer vergleichsweise dünnen Reaktionszone entspricht [87]. Aufgrund dessen kann eine turbulente Flamme durch ein Ensemble laminarer, eindimensionaler Flämmchen (engl. flamelets) approximiert werden. Bei nicht vorgemischter Verbrennung dient als Basisproblem meist eine Gegenstromdiffusionsflamme, die unter Vereinfachungen eindimensional berechnet werden kann. Der thermochemische Zustand dieser Flämmchen wird im Voraus berechnet und in niedrigdimensionalen Tabellen als Funktion des Mischungsbruchs und ei-

nem Maß für die lokale Mischungsrate, der sogenannten skalaren Dissipationsrate, abgelegt. Liegen für das jeweilige Problem Flamelet-Tabellen vor, muss die Berechnung der thermochemischen Größen nicht ständig während der Simulation durchgeführt werden. Es sind dann neben den Strömungsgleichungen lediglich die Gleichungen des Mischungsbruchs und der skalaren Dissipationsrate zu lösen. Aus diesen Werten ergibt sich dann mittels Tabellenzugriff ein vollständiges Bild des thermochemischen Zustands des betrachteten Systems [57]. Durch diese Methode ist eine effiziente Durchführung der Simulation möglich. In Kapitel 6.2.1 erfolgt eine tiefergehende Beschreibung der Flamelet-Methode.

4.4.4 Kopplung an ein CFD-Programm

Da die verwendete Verbund-PDF keine Informationen über Geschwindigkeit und Turbulenzgrößen enthält, müssen diese Informationen zur Lösung der PDF-Transportgleichung (Gl.(4.35) bzw. Gl.(4.37)) auf anderem Wege erhalten werden. Eine gängige Methode ist die Kopplung des stochastischen Partikelsystems mit einem Finite-Volumen-Verfahren (FVV) [57][42]. Vom Finite-Volumen-Löser wird das mittlere Geschwindigkeitsfeld \tilde{u}_i , sowie die mittlere turbulente kinetische Energie \tilde{k} und die mittlere Dissipationsrate der turbulenten kinetischen Energie $\tilde{\epsilon}$ zum stochastischen Partikelmodul transferiert. Hier werden dann anhand dieser Größen der Transport der stochastischen Partikel im physikalischen Raum simuliert, sowie die PDFs des Mischungsbruchs und der skalaren Dissipationsrate ermittelt. Dies ermöglicht einerseits die Simulation des Transports der stochastischen Partikel im thermochemischen Raum und andererseits die Integration der Partikelquellterme. Aus den thermochemischen Größen wird die Fluidichte erhalten, die dann zur Berücksichtigung des Einflusses der chemischen Reaktionen auf das Strömungsfeld, an das CFD-Programm zurückgegeben wird. In Abbildung 4.3 ist die Organisation der einzelnen Unterprogramme, einschließlich des in Kapitel 6 beschriebenen Partikelmoduls zur Berechnung der dispersen Phase, dargestellt.

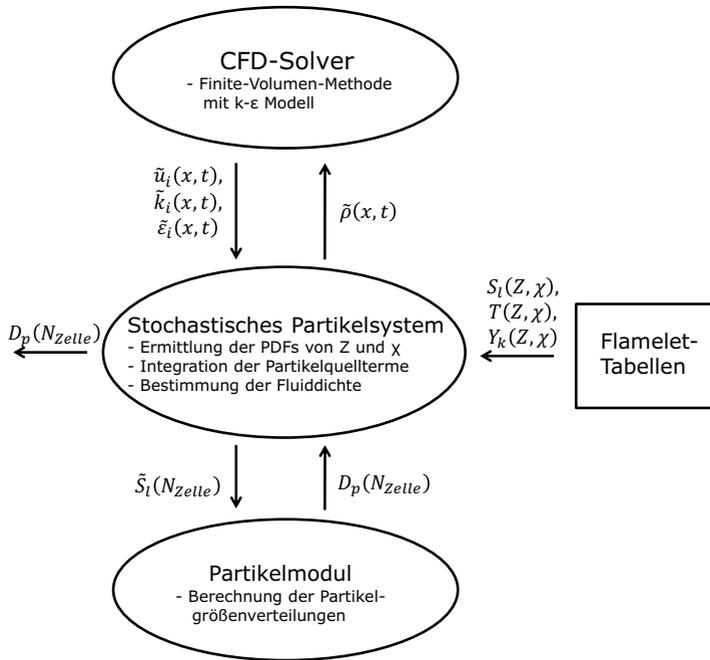


Abbildung 4.3: Organisation des gesamten Programms zur Simulation der Partikelgrößenverteilung in turbulenten Flammen.

4.4.5 Fehler bei CFD-Simulationen

CFD- bzw. numerische Simulationen sind grundsätzlich mit folgenden Fehlern behaftet (vgl. [128]):

- Modellierungsfehler aufgrund von Vereinfachungen und Annahmen im physikalischen-/ chemischen Modell,
- Diskretisierungsfehler durch Näherung der Differentialquotienten durch Differenzenquotienten,
- Iterationsfehler verursacht durch den Abbruch der Iteration nach endlich vielen Schritten,

- Rundungsfehler aufgrund der Abbildung reeller Zahlen auf endliche Zahlen (sog. Maschinenzahlen z.B. $1/3 = 0,33\dots3$).

Um diese Fehler möglichst gering zu halten, können u. a. folgende Maßnahmen ergriffen werden:

- Überprüfung der Modellannahmen und Vereinfachungen, Vergleich mehrerer Modelle untereinander, Hinterfragung der Anfangs- und Randbedingungen, Durchführung einer Sensitivitätsanalyse zur Optimierung der Modellannahmen,
- Untersuchung des Einflusses des Rechengitters auf das Endergebnis durch schrittweise Gitterverfeinerung, Betrachtung der Gitterzellen hinsichtlich ihrer Qualität (z.B. Verzerrtheit, d.h. ihrer Abweichung von der idealen Gleichseitigkeit),
- Konvergenztoleranz möglichst gering halten (steht jedoch im Konflikt mit der Rechenzeit),
- Rundungsfehler können u.a. durch eine geeignete Formulierung der Gleichungen minimiert werden [16].

5 Verbrennungsprozesse

Im Rahmen dieser Arbeit werden reaktive Strömungen ausschließlich in Form von Verbrennungsprozessen betrachtet. Bei Verbrennungsprozessen bzw. Flammen handelt es sich im Allgemeinen um sich selbsterhaltende, bei hohen Temperaturen ablaufende Redoxreaktionen, durch welche die chemische Bindungsenergie im Brennstoff in andere Energieformen (thermische Energie, Strahlungsenergie) umgewandelt wird. Je nach Brennstoff, Strömungszustand und Stabilisierung unterscheiden sich Flammen in Form, Farbe, Temperatur, Größe und in der Menge und Art der durch die Verbrennung entstehenden Reaktionsprodukte. In Abbildung 5.1 ist eine Übersicht über verschiedene Konfigurationen gegeben. Die Einteilung der verschiedenen Flammentypen erfolgt dort nach der vorherrschenden Strömungsform, dem Mischungsstatus von Brennstoff und Oxidator vor der Reaktion, dem zeitlichen Verhalten und der Art des Brenners. Die Klassifizierung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flammen erfolgt unter den Gesichtspunkten des Strömungs- und Mischungsstatus. Es werden im Folgenden laminare Diffusions- und Vormischflammen sowie turbulente Diffusionsflammen näher betrachtet. Für weitergehende Ausführungen sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [87][191][197][145].

Einteilungskriterien

1. Ort der Mischung

- Diffusionsflamme: Reaktion und Mischung finden parallel statt
- Vormischflamme: Brennstoff und Oxidator sind vorgemischt

3. Zeitliche Abhängigkeit

- quasistationär (im zeitlichen Mittel stationär): Position der Flamme variiert nur stochastisch
- instationär: Flammenfront schreitet fort oder pulsiert

5. Randbedingungen

- freibrennend
- eingeschlossen
- Wandflamme

2. Strömungszustand

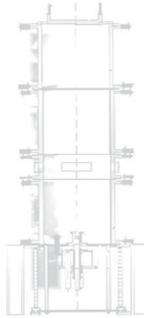
- laminar: geordnete, geschichtete Strömung
- turbulent: stochastisch fluktuierende Strömung

4. Stabilisierung

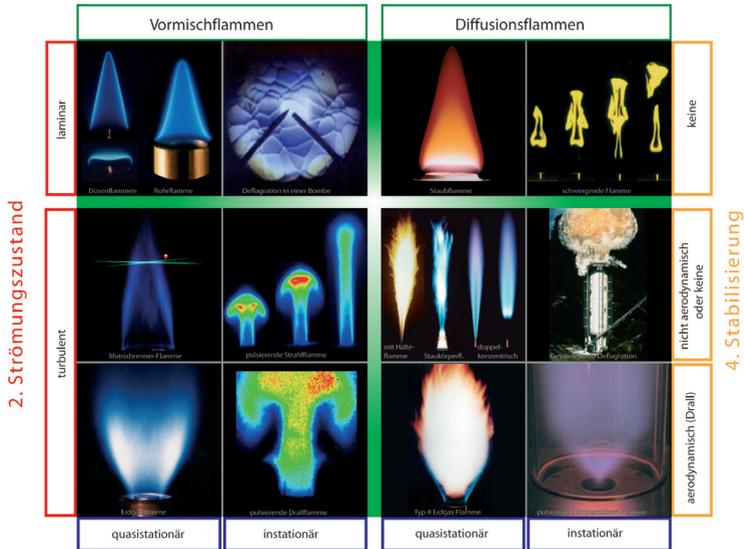
- keine
- aerodynamisch (Verdrallung)
- nicht aerodynamisch (Halteflamme oder Staukörper)

6. Brennstoffart

- gasförmig: Gasflamme
- flüssig: Sprayflamme
- fest: Staubflamme



1. Ort der Mischung



3. Zeitliche Abhängigkeit

Abbildung 5.1: Einteilung verschiedener Flammentypen [73].

5.1 Die laminare Vormischflamme

Die laminare Vormischflamme zeichnet sich durch eine Flammenfront endlicher Dicke aus, die sich in einer Mischung aus Brennstoff und Oxidator mit der sog. laminaren Flammgeschwindigkeit ausbreitet. Aufgrund der Vormischung von Brennstoff und Oxidator sowie der laminaren Strömung, ist dieser Flammentypus am einfachsten zu simulieren. Bekannte Vertreter dieser Art sind die Flammen eines Gasherds.

5.1.1 Hauptmerkmale einer ungestreckten laminaren Vormischflamme

Die laminare Vormischflamme kann in drei Bereiche unterteilt werden:

- Vorwärmzone,
- Reaktionszone,
- Ausbrandzone.

In der Vorwärmzone werden die Reaktanden von der Vorwärmtemperatur T_u auf die Zündtemperatur T_i aufgeheizt. Da in diesem Bereich der Flamme vergleichsweise wenig Wärme freigesetzt wird, dominieren hier Diffusions- und Konvektionsprozesse, was die Dicke dieser Zone bestimmt. In der Reaktionszone findet die Spaltung der Brennstoffmoleküle und die Bildung zahlreicher Zwischenprodukte und Radikale statt. Ferner wird in diesem Bereich der Hauptteil der Wärme freigesetzt. Die Reaktionszone ist signifikant dünner als die Vorwärmzone, bei atmosphärischem Druck typischerweise < 1 mm [191], dies führt zu sehr großen Temperatur- und Konzentrationsgradienten und somit zu großen Diffusionsströmen in die Vorwärmzone. Durch diese Diffusionsströme wird die Selbsterhaltung des Verbrennungsprozesses realisiert. In der Ausbrandzone werden nahe der adiabaten Verbrennungstemperatur T_b die in der Reaktionszone gebildeten stabilen Zwischenprodukte H_2 und CO zu den Verbrennungsprodukten CO_2 und H_2O oxidiert. Diese Zone weist bei atmosphärischen Druckbedingungen in der Regel eine Dicke von wenigen Millimetern auf [191]. In Abbildung 5.2 ist die Struktur einer mageren laminaren Methan/Luft-Flamme veranschaulicht.

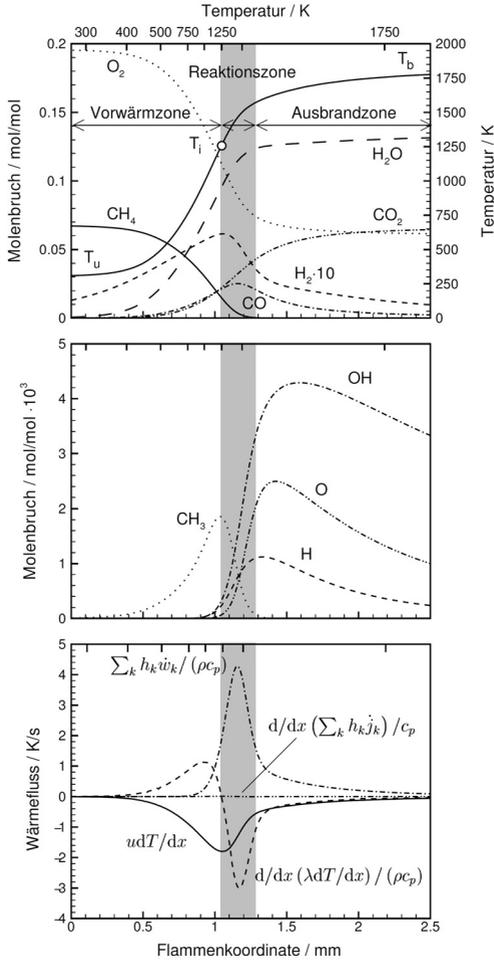


Abbildung 5.2: Struktur einer mageren laminaren Methan/Luft-Vormischflamme unter Standardbedingungen. Oberes Bild: Temperaturprofil sowie stabile Zwischen- und Endprodukte. Mittleres Bild: Profile wichtiger Radikale und Atome. Unteres Bild: Vergleich konvektiver, diffusiver und chemischer Beiträge zur Energiebilanz [77].

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flammenfront im Frischgasgemisch wird als laminare Flammengeschwindigkeit $u_{F,l,v}^\circ$ bezeichnet und stellt eine Stoffgröße dar, d.h. sie ist nur abhängig von der chemischen Zusammensetzung und des thermodynamischen Zustands (Druck, Vorwärmtemperatur) des Brennstoff/Oxidator-gemischs. Im einfachsten Fall breitet sich die Flammenfront in einem ruhenden Gemisch aus. Technisch relevanter ist jedoch die Ausbreitung der Flammenfront in einem strömenden Brennstoff/Oxidatorgemisch. Um eine ortsfeste Flamme zu erhalten, muss die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flammenfront gleich der Strömungsgeschwindigkeit des unverbrannten Gemisches sein. Unter diesen Bedingungen lautet die Gleichung für die laminare Flammengeschwindigkeit einer ungestreckten Reaktionsfront:

$$\rho_u u_{F,l,v}^\circ A \equiv \rho_u u_u A = \rho_v u_v A \quad (5.1)$$

mit den Dichten ρ_u und ρ_v des unverbrannten und verbrannten Gemisches sowie den entsprechenden Strömungsgeschwindigkeiten u_u und u_v .

Eine weitere charakteristische Größe ist die Flammenfrontdicke, welche über den Temperaturgradienten am Ort der Zündtemperatur T_i definiert ist:

$$l_{F,l,v} = \frac{T_v - T_u}{\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_i} \quad (5.2)$$

Zur Berechnung der Flammenfrontdicke mittels Gl. (5.2) ist die Kenntnis des Temperaturprofils erforderlich. Dies kann auf numerischem oder experimentellem Weg ermittelt werden. Da beide Wege als aufwändig zu betrachten sind, wurde ein Ausdruck zur Abschätzung von $l_{F,l,v}$ vorgeschlagen, welcher die Temperaturleitfähigkeit ($a = \lambda / \rho c_p$) mit der laminaren Flammengeschwindigkeit in Beziehung setzt [17]:

$$l_{F,l,v} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \cdot \frac{1}{u_{F,l,v}^\circ} \quad (5.3)$$

Zur Auswertung von Gl. (5.3) muss die Temperaturleitfähigkeit bei der adiabaten Verbrennungstemperatur determiniert werden. Die Dicke der Reaktionszone lässt sich über:

$$l_\delta = \delta \cdot l_{F,l,v} \quad (5.4)$$

mit der Flammenfrontdicke in Beziehung setzen. Die Größe δ wird als Expansionsfaktor der Reaktionszone bezeichnet und ist eine Funktion des Drucks und der Vorwärmtemperatur. Anhand der laminaren Flammgeschwindigkeit und der Flammenfrontdicke ist das Zeitmaß der Wärmefreisetzung abschätzbar [77]:

$$t_{F,l,v} = \frac{l_{F,l,v}}{u_{F,l,v}^{\circ}}. \tag{5.5}$$

5.1.2 Deformation der Flammenfront

Die oben beschriebene eindimensionale laminare Flammenfront stellt einen Idealfall dar. In der Realität ist die Flammenfront aufgrund von Divergenzen im Strömungsfeld unterschiedlich starken Krümmungs- und Streckungseffekten unterworfen, welche allgemein als Streckungsrate [89] oder „Stretch“ bezeichnet werden. Zur Bestimmung des Einflusses dieser Deformationen auf die Flammgeschwindigkeit, wird ein dreidimensionales Flammenfrontelement betrachtet (siehe Abbildung 5.3).

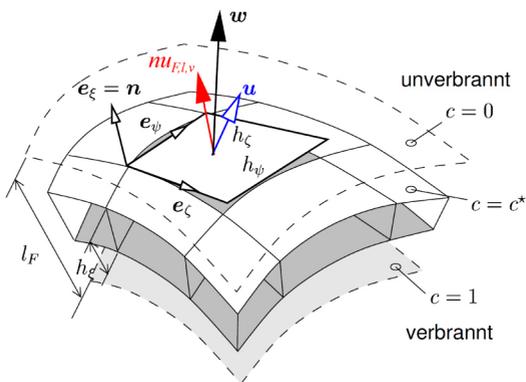


Abbildung 5.3: Dreidimensionales gekrümmtes Flammenfrontflächenelement[77].

Die Lage dieses Flammenfrontelementes im Raum wird über die Reaktionsfortschrittsvariable c definiert. Diese nimmt den Wert 0 im unverbrennten

und den Wert 1 im verbrannten Gemisch an. Die Flammenfrontoberfläche ist dann eine beliebige Isofläche mit $c = c^*$. Auf einer solchen Oberfläche kann ein Koordinatensystem mit dem Einheitsvektor $\vec{e} = (e_\xi, e_\psi, e_\zeta)$ definiert werden, welcher durch seinen Normalenvektor \vec{n} gekennzeichnet ist. Dieser lässt sich als Gradient der Reaktionsfortschrittsvariablen ausdrücken:

$$\vec{n} = e_\xi = -\nabla c / |\nabla c| \quad (5.6)$$

und weist in Richtung des unverbrannten Gemisches. Aus Gründen der einfacheren Darstellung wurde anstatt auf die Einstein-Notation auf die Vektornotation mit dem Nabla-Operator ∇ zurückgegriffen. Die Absolutgeschwindigkeit \vec{w} des Flammenfrontoberflächenelements berechnet sich dann aus der Summe der Strömungsgeschwindigkeit \vec{u} und der Ausbreitungsgeschwindigkeit $u_{F,l,v}$ der gekrümmten Isofläche:

$$\vec{w} = \vec{u} + \vec{n} \cdot u_{F,l,v}. \quad (5.7)$$

Unter der Bedingung einer sehr dünnen Flammenfront und parallel verlaufender Isoflächen von Dichte und Konzentrationen sind instationäre Änderungen der Flammenfrontdicke durch Dichteänderungen und unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten der Flammenfrontflächen vernachlässigbar. Für die Streckungsrate kann dann geschrieben werden:

$$K = \frac{1}{A} \frac{dA}{dt}. \quad (5.8)$$

Unter Anwendung der in Abbildung 5.3 dargestellten Größen kann Gl.(5.8) überführt werden in:

$$K = \vec{n}\vec{n} : \nabla\vec{u} + \nabla \cdot \vec{u} + u_{F,l,v} \cdot \vec{n}. \quad (5.9)$$

Anhand Gl.(5.9) wird deutlich, dass die Streckungsrate K aus drei Anteilen besteht: Nach [26] erfasst der erste Term auf der rechten Seite von Gl.(5.9) den Streckungseffekt verursacht von Strömungsinhomogenitäten entlang der Oberfläche des Flammenfrontelements. Der zweite Term beschreibt die Änderung der Streckungsrate verursacht durch Dichteänderungen entlang der betrachteten Isofläche und der dritte Term berücksichtigt den Anteil der Krümmung der Flammenfront an der Streckungsrate. Zur Beschreibung des Einflusses der Streckungsrate auf die Struktur der Flammenfront wurde die sogenannte Karlovitzzahl Ka eingeführt:

$$Ka = K \cdot \tau_{F,l,v}. \quad (5.10)$$

Es handelt sich hierbei um eine dimensionslose Kennzahl, welche das Zeitmaß der Wärmefreisetzung mit dem Zeitmaß der Streckungsrate in Beziehung setzt. Die Karlovitzzahl kann als Maß für die Stromfadenaufweitung gesehen werden.

Streckungseffekte können lokal einen signifikanten Einfluss auf die diffusiven Transportvorgänge von Wärme und Spezies ausüben. Bei einer konvexen Krümmung (Krümmung in Richtung des Frischgasgemischs) tritt eine Wärmestromdefokussierung aus der Reaktionszone in die Vorwärmzone auf. Dadurch wird die Wärme auf eine größere Fläche verteilt, was zu einer Minderung der laminaren Flammengeschwindigkeit im Vergleich zur ungestreckten Flamme führt. Eine Stoffstromfokussierung aus der Vorwärmzone in die Reaktionszone ändert ebenfalls die laminare Flammengeschwindigkeit. Hier hängt es davon ab, ob die schneller diffundierende Spezies des Brennstoff-/Oxidatorgemischs im Über- oder Unterschuss vorhanden ist [23]. Verlaufen der Wärme- und der Stofftransport gleich schnell ($Le = a/D = 1$), ist die Flammengeschwindigkeit ausschließlich von der Krümmung der Flammenfront und somit von der Karlovitzzahl abhängig [77]. Bei $Le \neq 1$, d.h. unterschiedlich schnellem Wärme- und Stofftransport tritt der Effekt der bevorzugten Diffusion auf, deren Einfluss über eine dimensionslose Kennzahl, der sog. Marksteinzahl, ausgedrückt werden kann:

$$Ma = \frac{L_M}{l_{F,l,v}}. \quad (5.11)$$

Dieser Ausdruck stellt den Quotienten aus der Marksteinlänge L_M [23] und der laminaren Flammenfrontdicke $l_{F,l,v}$ dar und nimmt bei $Le \neq 1$ Werte ungleich 0 an (falls $Le = 1$ ist $Ma = 0$). Negative Marksteinzahlen bewirken in Kombination mit einer positiven (konvexen) Krümmung der Flammenfront eine Zunahme der Flammentemperatur, der Flammengeschwindigkeit und der Flammenfrontdicke. Positive Marksteinzahlen bewirken zusammen mit einer positiven Krümmung eine Abnahme der genannten Größen. Bei einer negativen Krümmung ist ein genau umgekehrtes Verhalten zu beobachten. Beim Auftreten bevorzugter Diffusion ($Le \neq 1$) ist ein erheblich größerer Einfluss auf die Flammengeschwindigkeit zu erwarten als bei $Le = 1$. Nach [23] kann dieser Einfluss ermittelt werden über:

$$\frac{u_{F,l,v}}{u_{F,l,v}^0} = 1 - Ma \cdot Ka. \quad (5.12)$$

5.2 Die laminare Diffusionsflamme

Bei Diffusionsflammen, auch nicht-vorgemischte Flammen genannt, werden Brennstoff und Oxidator getrennt dem Brennraum zugeführt, wo sie sich anschließend über den Flammenrand diffusiv mischen. Dies stellt einen wichtigen Sicherheitsaspekt dar, weil dadurch kein Flammenrückschlag stattfinden kann. Häufig wird der Brennstoff in eine ruhende oxidatorhaltige Umgebung eingedüst. Im Gegensatz zu Vormischflammen ist der chemische Umsatz bei Diffusionsflammen somit wesentlich von der Durchmischung der Reaktanden abhängig. Bekannte Beispiele für laminare Diffusionsflammen sind die Kerzenflamme oder die Flamme eines handelsüblichen Gas- oder Benzinfeuerzeugs.

5.2.1 Hauptmerkmale einer laminaren Diffusionsflamme

Ausgehend von einem Brennstoffstrahl (z.B. Methan oder Wasserstoff), der aus einer runden Düse in ruhende Umgebungsluft strömt, kommt die Reaktion dadurch zustande, dass Luft von außen in den Brennstoffstrahl gelangt und ein reaktionsfähiges Gemisch bildet. Hierbei beginnt die Verbrennung in erster Näherung dort wo eine stöchiometrische Brennstoff-/Oxidatormischung vorliegt. Die Dicke der Reaktionszone beläuft sich bei diesem Flammentypus auf wenige zehntel Millimeter [87] und erstreckt sich ringförmig bis zur Flammenspitze. Die Reaktionsprodukte diffundieren hierbei von der Reaktionszone sowohl in das Innere des Brennstoffstrahls als auch in die Umgebung. Durch die beschriebenen Diffusionsprozesse ergibt sich ein für nicht-vorgemischte Flammen typisches Temperatur- und Speziesprofil. Kohlenwasserstoffbasierte Diffusionsflammen weisen dadurch ein gelbes Leuchten im oberen Bereich auf, was auf die Rußbildung in brennstoffreichen Gebieten zurückgeführt werden kann. Das charakteristische Zeitmaß der Konvektion und Diffusion von Reaktanden in die Isofläche stöchiometrischer Mischung ist von gleicher Größenordnung, während das Zeitmaß der Wärmefreisetzung erheblich kleiner ist.

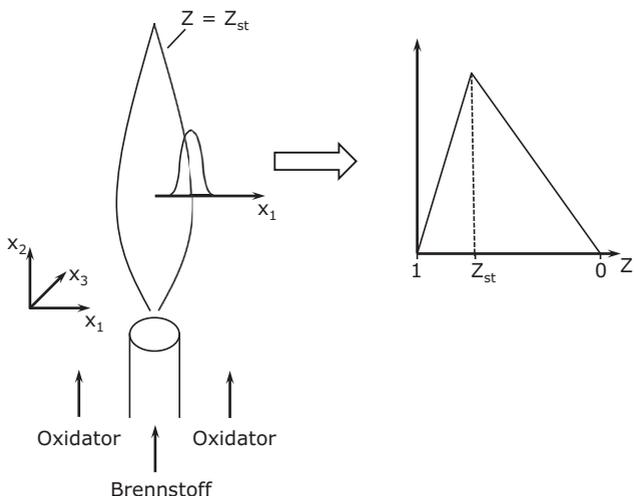


Abbildung 5.4: Konstruktion des Mischungsbruchraums.

Somit stellt die Mischung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar, was häufig auch als „gemischt = verbrannt“ ausgedrückt wird. Unter der Annahme unendlich schneller Chemie (d.h. lokales chemisches Gleichgewicht) sind Vorhersagen über globale Eigenschaften, wie z.B. die Flammenlänge ohne Berücksichtigung der Einzelheiten der chemischen Kinetik möglich [24]. Allerdings muss für die Simulation der Schadstoffbildung oder der Verlöschung der Flamme ein detaillierter Reaktionsmechanismus berücksichtigt werden. Die oben getroffenen Annahmen einer singulären Reaktionsfläche bei stöchiometrischer Mischung gehen auf das Flammenflächenmodell von Burke und Schumann [24] zurück. In diesem Ansatz sind die skalaraen Größen durch eine Transformation vom physikalischen in den Mischungsbruchraum als Funktion des mittels Gl. (2.18) definierten Mischungsbruchs darstellbar. In Abbildung 5.4 ist diese Koordinatentransformation anschaulich dargestellt. Mit der Annahme unendlich schneller irreversibler Chemie führt dies zu den in Abbildung 5.5 gezeigten linearen Verläufen der Temperatur- und Spezieskonzentrationen.

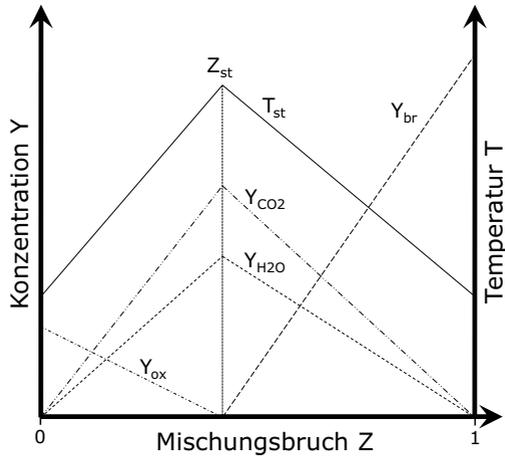


Abbildung 5.5: Speziesprofile einer laminaren Wasserstoff/Luft-Diffusionsflamme im Mischungsbruchraum (Burke-Schumann-Lösung).

In Abbildung 5.6 ist eine laminare Wasserstoff/Luft-Diffusionsflamme mit den Konzentrationsprofilen der Hauptspezies bei verschiedenen Abständen entlang der Brennerachse dargestellt. Der Brennstoff (H_2) wird nach Austritt aus der Düse durch Wärmeleitung und eindiffundierendes heißes Abgas erwärmt. Dies führt zu einer Volumenexpansion und somit zu einer Ausweitung der Brennfläche im mittleren Bereich der Flamme. Mit zunehmendem Reaktionsfortschritt wird der Brennstoff aufgebraucht und der Flammendurchmesser nimmt sukzessive bis auf den Wert Null ab. Die dargestellten Konzentrationsverläufe lassen eine sehr dünne Reaktionszone erkennen, innerhalb derer nur das Reaktionsprodukt H_2O und Stickstoff vorliegen. Seitlich der Brennfläche, auf der Flammeninnenseite, existiert nur Brennstoff. Auf der anderen Seite der Brennfläche, was der Außenseite der Flamme entspricht, sind nur das Reaktionsprodukt und Luft anzutreffen. Wasserstoff und Sauerstoff diffundieren von den jeweiligen Seiten in die Reaktionszone ein, wo Sie zu Wasser abreagieren. Die Konzentrationen der Edukte nehmen an der Reaktionsfläche jeweils den Wert Null an.

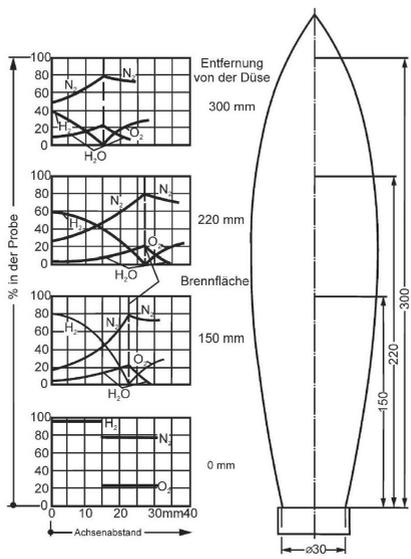


Abbildung 5.6: Speziesprofile einer laminaren Wasserstoff/Luft-Diffusionsflamme entlang der Zentralachse [63].

Die vereinfachende Annahme unendlich schneller chemischer Reaktionen ist nicht immer zielführend. Besonders bei der Betrachtung von Zünd- und Abhebe- bzw. Verlöschprozessen müssen die Einflüsse endlich schneller Chemie berücksichtigt werden. Ein häufig angewandter Ansatz hierfür stellt das sog. Flamelet-Modell dar, welches in Kapitel 6.2.1 beschrieben wird. Nach [138][136] gibt es bei nicht-vorgemischter Verbrennung kein charakteristisches Geschwindigkeitsmaß und somit auch kein charakteristisches Längenmaß. Jedoch existiert eine Streckungsrate, über welche zusammen mit dem Diffusionskoeffizienten eine charakteristische Diffusionsdicke der Flammenfront $l_{F,l,d}$ definiert werden kann. Eine Dimensionsanalyse liefert Ausdrücke für das charakteristische Längenmaß [20]:

$$l_{F,l,d} \propto \sqrt{\frac{D}{K}} \tag{5.13}$$

und für die Ausbreitung der Isoflächen:

$$u_{F,l,d} \propto \sqrt{D \cdot K}. \quad (5.14)$$

D steht hier für den Diffusionskoeffizienten und K symbolisiert die Streckungsrate. Mit dem Gradienten des Mischungsbruchs am Ort stöchiometrischer Mischung $|\nabla Z|_{st}$ kann die Diffusionsdicke im physikalischen Raum mit der Diffusionsdicke im Mischungsbruchraum ΔZ_F in Beziehung gesetzt werden:

$$\Delta Z_F = |\nabla Z|_{st} \cdot l_{F,l,d}. \quad (5.15)$$

Nach [139] kann ΔZ_F über

$$\Delta Z_F \approx 2Z_{st} \quad (5.16)$$

abgeschätzt werden. Die Dicke der Diffusionszone im Mischungsbruchraum ΔZ_F umfasst die Hauptreaktionszone und die umliegenden chemisch inerten Diffusionszonen. Dies entspricht bei vorgemischten Flammen der Reaktionszone zusammen mit der Vorwärmzone. Die Dicke der Reaktionszone im Mischungsbruchraum kann bei nicht-vorgemischten Flammen in Abhängigkeit der Dicke der Diffusionszone ausgedrückt werden:

$$\Delta Z_R = \varepsilon \cdot \Delta Z_F, \quad (5.17)$$

mit dem Skalierungsfaktor ε der vom jeweiligen Brennstoff abhängig ist. In Kapitel 6.2.1 erfolgt eine nähere Beschreibung der mathematischen Konstruktion des Mischungsbruchraums.

Bei nicht-vorgemischten Kohlenwasserstoffflammen findet auf der Brennstoffseite der Reaktionszone (im fetten Bereich) immer eine Rußbildung statt, was an der charakteristischen gelb-orangen Festkörperstrahlung der Rußteilchen gut erkennbar ist. Die Rußpartikel durchlaufen verschiedene Flammenzonen, wobei sie in brennstoffreichen Arealen wachsen und in mageren Bereichen teilweise oder ganz oxidiert werden. Auf die Einzelheiten der Rußbildung wird in Kapitel 6 ausführlich eingegangen.

5.3 Die turbulente Diffusionsflamme

Die turbulente Diffusionsflamme ist aus technischer Sicht der relevanteste Flammentypus [191]. Wie oben bereits erwähnt, ist aufgrund der nicht-Vorgemischtheit von Brennstoff und Oxidator die Verwendung einer Diffusionsflamme inhärent sicherer als die technische Anwendung einer Vor-

mischflamme, da kein Rückschlagen in den Brenner bzw. Tank erfolgen kann. Ein Nachteil der Diffusionsflammen stellt der höhere Schadstoffausstoß dar, da in nicht-vorgemischten Flammen immer Zonen verschiedener Mischungszustände existieren. In brennstoffreichen (überstöchiometrischen) Umgebungen kommt es verstärkt zur Partikelbildung (z.B. Ruß bei Kohlenwasserstoffflammen), während in brennstoffarmen (unterstöchiometrischen) Gebieten mit der Bildung von Stickoxiden (NO_X) gerechnet werden muss. Zur Minderung der NO_X -Emissionen wird in sog. RQL-Brennkammern (**Rich-Quench-Lean**) nach einer brennstoffreichen Primärzone schnell Luft zugemischt und so eine magere Sekundärzone geschaffen. Dadurch wird die Verbrennungstemperatur relativ niedrig gehalten und somit die NO_X -Bildung gehemmt. Jedoch kommt es in der brennstoffreichen Primärzone zu einer starken Bildung von Rußpartikeln, was ein großes Problem der RQL-Technik darstellt. Turbulente Diffusionsflammen finden beispielsweise Anwendung in Dampferzeugern, Gasturbinen und Motoren mit Direkteinspritzung.

5.3.1 Hauptmerkmale einer turbulenten Diffusionsflamme

Ein Merkmal, wodurch sich turbulente Flammen von laminaren unterscheiden, ist die Tatsache, dass die Flammenfront auch bei konstanten Randbedingungen nicht ortsfest ist, sondern stochastisch schwankenden zeitlichen Veränderungen unterliegt [87]. Die Position der Flammenfront wird durch das Mischungsbruchfeld bestimmt und liegt im Bereich stöchiometrischer Mischung. Der Einfluß der Tubulenz auf die Flammenstruktur wird von Peters [138] in einem Regime-Diagramm (siehe Abb. 5.7) dargestellt, welches auf dem sog. Borghi-Diagramm [20] für vorgemischte Verbrennung basiert. Die Ordinate wird hier durch die Favre-gemittelte turbulente Mischungsbruchvarianz \widetilde{Z}''^2 belegt, welche mit der Flammenfrontdicke im Mischungsbruchraum ΔZ_F entdimensioniert ist. Auf der Abszisse ist das Verhältnis von stöchiometrischer skalarer Dissipationsrate χ_{st} (siehe Kapitel 6.2.1) und skalarer Dissipationsrate beim Verlöschen der Flamme χ_v aufgetragen. Die Größe χ_v^{-1} kann hier als Zeitmaß der Wärmefreisetzung interpretiert werden, während χ_{st}^{-1} die lokale Mischungszeit in der Fläche stöchiometrischer Mischung repräsentiert.

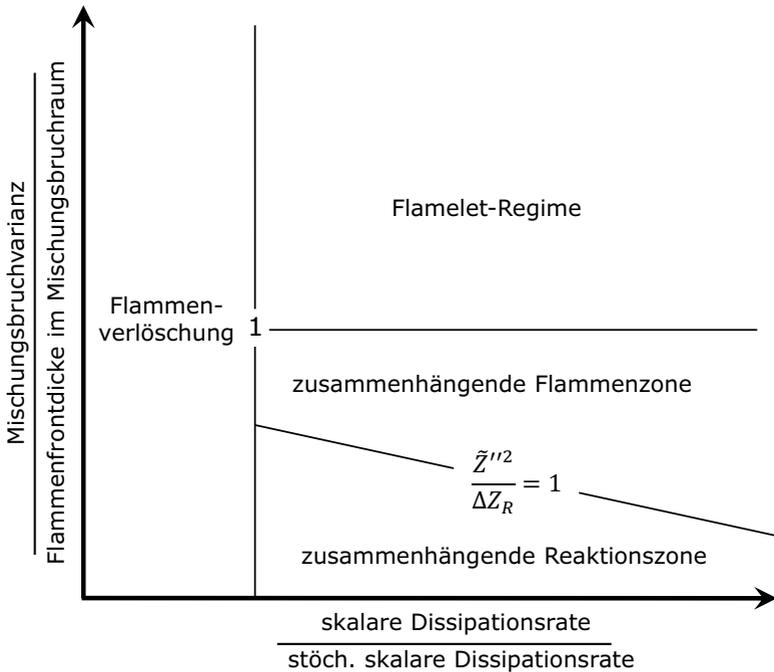


Abbildung 5.7: Regime-Diagramm nach Peters für turbulente Diffusionsflammen.

Das Regime-Diagramm weist vier Bereiche auf: In der Zone der **Flammenverlöschung** ist das Zeitmaß der Wärmefreisetzung größer als das Mischungszeitmaß ($\chi_v / \tilde{\chi}_{st} < 1$), wodurch die Wärme schneller abgeführt als freigesetzt wird. Dieser Effekt führt zu einer lokalen Verlöschung der Flamme. Der Bereich, in welchem keine Verlöschung auftritt ($\chi_v / \tilde{\chi}_{st} \geq 1$), ist zunächst mittels einer horizontalen Geraden $\tilde{Z}''^2 = \Delta Z_F$ unterteilt. Oberhalb dieser Geraden liegt ein Gebiet großer Mischungbruchvarianzen vor ($\tilde{Z}''^2 > \Delta Z_F$). Die Fläche stöchiometrischer Mischung wird hier lokal durch brennstoffreiche bzw. brennstoffarme Turbulenzballen unterbrochen und tritt nur noch im zeitlichen Mittel zusammenhängend in Erscheinung. Dadurch löst sich die Flamme in Einzelstrukturen (sog. Flamelets) auf, weshalb dieser Bereich von Peters als **Flamelet-Regime** bezeichnet wird. Durch intensive Mischung oder Teilvormischung können kleine Mischungbruchvarianzen

auftreten $\widetilde{Z}''^2 < \Delta Z_F$, was in einer **zusammenhängenden Flammenzone** resultiert. Unterhalb der Linie $\widetilde{Z}''^2 / \Delta Z_R = 1$ in Abbildung 5.7 befindet sich der Bereich der **zusammenhängenden Reaktionszone**. Hier sind die Mischungsbruchvarianzen kleiner als die Dicke der Reaktionszone; das Mischungsbruchfeld ist nahezu homogen.

6 Mathematische Beschreibung der dispersen Phase

In diesem Kapitel erfolgt zunächst die Beschreibung der Rußbildung in laminaren Flammen. Darauf aufbauend, wird dann die Rußbildung in turbulenten Diffusionsflammen formuliert. Abschließend wird ein Modell zur Simulation der Bildung von Eisenoxid-Nanopartikeln in laminaren Flammen vorgestellt.

Bei jeder der genannten Konfigurationen erfolgt eine detaillierte Beschreibung der Reaktionen der Gasphasenspezies sowie der chemisch-physikalischen Prozesse des Übergangs von der Gasphase zur dispersen Phase und der interpartikulären Wechselwirkungen.

6.1 Rußbildung in laminaren Flammen

In der vorliegenden Arbeit erfolgt die Simulation der Rußbildung unter Anwendung des sogenannten *ABF*-Mechanismus [5], welcher aus 99 Spezies mit 538 Reaktionen besteht. Er kann in folgende fünf Schritte unterteilt werden:

1. GRI-Mechanismus 1.2 [180] für H_2/O_2 , C_1 - und C_2 -Reaktionen (siehe Abbildungen 6.1 bzw. 6.2),
2. Reaktionen von C_3 -Verbindungen bis Benzol bzw. Phenol [48][5],
3. HACA-Mechanismus zur Beschreibung der Bildung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) ausgehend von Benzol [48],
4. Oxidation von Benzol und PAK's,
5. Partikelprozesse: Bildung von Primärteilchen, Koagulation, Kondensation, Oberflächenwachstum und Oxidation.

Die Schritte eins bis vier beziehen sich ausschließlich auf die Gasphase. Schritt fünf beinhaltet den Übergang von der Gas- zur Partikelphase sowie die Prozesse der reinen Partikelphase. Das ABF-Modell basiert auf dem

Modell von Wang und Frenklach [195]. Ein großer Nachteil dieses Modells ist, dass die Konzentrationen von Acetylen und Pyren unterschätzt werden. Die Konzentrationsprofile dieser Spezies sind jedoch zur Beschreibung der Rußbildung von höchster Wichtigkeit. Ungenauigkeiten bei den genannten Konzentrationsverläufen führen zu großen Fehlern bei der Vorhersage der Partikelbildung sowie des Partikelwachstums und somit auch zu Fehlern bei der Simulation der Partikelgrößenverteilung. Zur Behebung dieser Problematik, wurden von Appel [5] die entsprechenden Reaktionsraten angepasst, sowie weitere Reaktionen in den Mechanismus aufgenommen. Die Beschreibung der Gasphase erfolgt in Kapitel 6.1.1, auf die Partikelphase wird ab Kapitel 6.1.2 eingegangen.

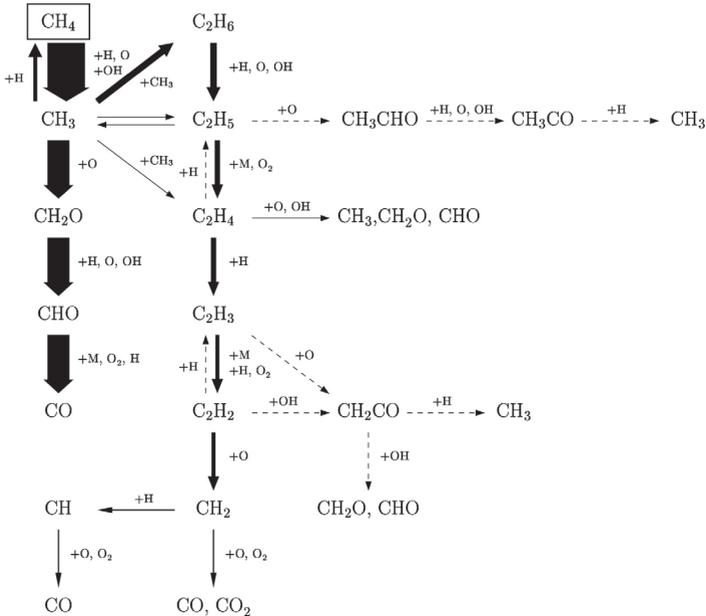


Abbildung 6.1: Reaktionsfluss einer stöchiometrischen Methan/Luft-Flamme [197].

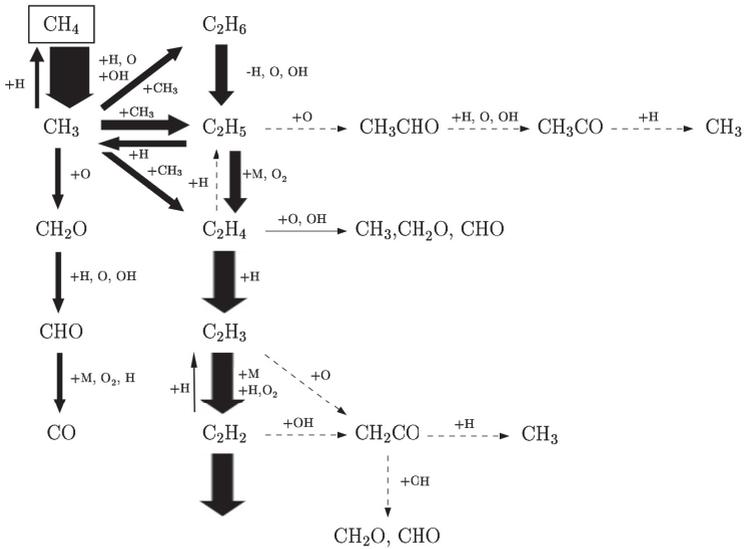


Abbildung 6.2: Reaktionsfluss einer brennstoffreichen Methan/Luft-Flamme [197].

6.1.1 Gasphasenreaktionen

Die Entstehung von Ruß in Flammen beginnt mit der Bildung der Rußvorläufersubstanzen in der Gasphase [3]. Zur exakten Beschreibung der entsprechenden chemisch-physikalischen Prozesse ist die Kenntnis der beteiligten Spezies und der zugrundeliegenden, sehr komplexen *Gasphasenreaktionen* [197][18] erforderlich. Der erste Schritt des ABF-Mechanismus beinhaltet Reaktionen kurzkettiger Kohlenwasserstoffe, die mit dem in Abbildung 6.1 bzw. 6.1 dargestellten GRI-Mechanismus beschrieben werden. Der GRI-Reaktionsmechanismus wurde für die Oxidation und Pyrolyse von C1/C2-Spezies unter brennstoffarmen (Abbildung 6.2) bis stöchiometrischen (Abbildung 6.1) Bedingungen entwickelt. Die Pfeile im dargestellten Reaktionsschema zeigen einzelne Elementarreaktionen an, wobei die Edukte hinten und die Produkte an der Spitze der Reaktionspfeile stehen. Zusätzliche Reaktanden sind seitlich der jeweiligen Pfeile angegeben, die Dicke der Pfeilverbindungen steht für die Signifikanz der jeweiligen Reaktion. Anhand der Abbildungen ist erkennbar, dass die Reaktion abhängig

von der Stöchiometrie über unterschiedliche Reaktionspfade verläuft. Der GRI-Mechanismus wurde in zahlreichen Arbeiten validiert. Unter [180] ist eine Diskussion einschließlich einer breiten Auswahl an Literatur bezüglich seiner Stärken und Schwächen gegeben.

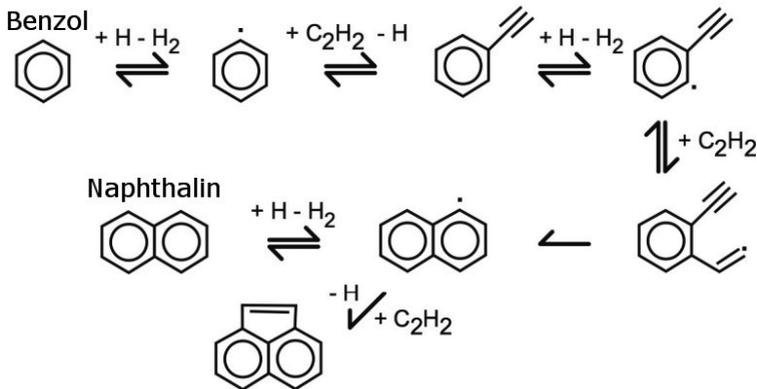


Abbildung 6.3: Der HACA-Mechanismus beschreibt den Aufbau von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen [61].

Die Schritte zwei bis vier beschreiben, ausgehend von den in Punkt eins gebildeten Spezies, die Entstehung der ersten Rußvorläufersubstanzen in brennstoffreichen Flammen. Hier werden durch die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen u.a. polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK, engl.: PAH) gebildet. Die Modellierung dieser Prozesse wird mittels des sogenannten HACA-Mechanismus (engl.: **H**ydrogen **A**bstraction **C**arbon **A**ddition) durchgeführt. Hier erfolgt, ausgehend von Benzol (C₆H₆), der Aufbau polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Wasserstoffabstraktions- und Kohlenstoffadditionsreaktionen (Addition von Acetylen (C₂H₂)) (siehe Abbildung 6.3). Diese Polymerisationsreaktion [117][120] wird bis zur Bildung von Pyren (C₁₆H₁₀), welches die Obergrenze im Modell darstellt [5], fortgeführt. Die Annahme, dass Pyren die letzte gasförmige Rußvorläufersubstanz darstellt, basiert auf Messungen bei welchen Pyren die höchste Konzentration unter den PAKs aufweist. Außerdem wird diese Annahme durch quantenchemische Berechnungen [3] gestützt. Bei die-

sen Rechnungen erweist sich die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Pyren-Molekülen größer als die thermische Energie im betrachteten Temperaturbereich, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Pyren-Dimere ausreichend stabil sind um als Primärpartikel zu fungieren. Ähnliche Berechnungen, die Pyren-Dimere ebenfalls als ausreichend stabil bzw. langlebig nachweisen, wurden auch von Frenklach durchgeführt [44][172]. Ferner wurde hinsichtlich der mittleren Eigenschaften des Rußpartikelensembles (z.B. Rußvolumenbruch) gezeigt, dass die Vernachlässigung der höheren PAK's keinen signifikanten Fehler verursacht [204]. Andere Autoren bezweifeln diese tragende Rolle des Pyrens und gehen davon aus, dass nur Dimere größerer Moleküle wie z.B. Circumcoronen oder PAK-Moleküle einer Größe von mindestens 50 Kohlenstoffatomen ausreichend stabil sind [203][116][193]. Anhand dieser Diskussion wird ersichtlich, dass die genauen Bildungsmechanismen der Primärpartikel noch nicht abschließend geklärt sind. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher aus den oben genannten Gründen Pyren als einzige Rußvorläufersubstanz angenommen. Ferner wurde dieser Ansatz in der Vergangenheit in zahlreichen Veröffentlichungen erfolgreich angewendet [8][61][27][133].

6.1.2 Bildung von Primärpartikeln

Die *Bildung von Primärpartikeln* stellt den Übergang von der Gas- zur Feststoffphase dar. Ein möglicher Modellierungsansatz bildet die Anwendung der klassischen Keimbildungstheorie [49], welche die homogene Nukleation aus einer übersättigten Gasphase mit thermodynamischen Überlegungen beschreibt. Im hier verwendeten Modell resultiert die Bildung von Primärpartikeln aus der Kollision und anschließender Koaleszens zweier Pyrenmoleküle, was zur Entstehung des ersten und kleinsten Rußpartikels, bestehend aus 32 C-Atomen, führt [8]. Der entsprechende mathematische Ausdruck für die Bildungsrate lautet:

$$S_{PB} = \frac{1}{2} \beta_{16,16} (C_{Pyren} N_A)^2, \quad (6.1)$$

mit der Pyrenkonzentration C_{Pyren} in der Gasphase, der Avogadrozahl N_A und der Stoßrate $\beta_{16,16}$, welche die Kollisionsfrequenz zweier Pyrenmoleküle in der Gasphase ausdrückt. Die Stoßfrequenz $\beta_{16,16}$ ist abhängig vom Druck- bzw. Strömungsregime und wird in Kapitel 6.1.3 genauer beschrieben.

6.1.3 Koagulation

Als *Koagulation* wird die Kollision zweier Rußpartikeln unter Bildung eines größeren Teilchens bezeichnet. Die mathematische Erfassung dieses Vorgangs geht auf Smoluchowski [181] zurück. Die von ihm formulierte Gleichung lautet für das hier verwendete Modell:

$$S_{KOAG,i} = \frac{1}{2} \sum_{j=32}^{i-32} \beta_{j,i-j} N_j N_{i-j} - \sum_{j=32}^{\infty} \beta_{i,j} N_i N_j \quad (i = 64, \dots, \infty) \quad (6.2)$$

mit N_i als der Partikelanzahldichte der Größenklasse i , und der Kollisionsrate $\beta_{i,j}$. Der erste Ausdruck auf der rechten Seite von Gleichung (6.2) beschreibt die Entstehung von Partikeln der Größenklasse i aus der Koagulation von kleineren Partikeln j und $i-j$. Der zweite Term berücksichtigt das Verlassen von Partikeln der Größenklasse i durch Koagulation mit Teilchen der Größenklasse j , was die Bildung von Partikeln der Größe $i+j$ bewirkt. Gleichung (6.2) führt nach einem ausreichend langen Zeitintervall zu einer selbsterhaltenden Partikelgrößenverteilung. Die Kollisionsrate $\beta_{i,j}$ ist abhängig von den Partikelmassen (bzw. Partikelgrößen), der Gastemperatur und von dem vorherrschenden Strömungsregime, welches anhand der sog. Knudsen-Zahl:

$$Kn = \frac{2\lambda}{d} \quad (6.3)$$

zugeordnet werden kann. In Gl.(6.3) bedeutet λ die mittlere freie Weglänge der Teilchen und den Partikeldurchmesser. Nach [65] können die verschiedenen Strömungsregime unterschieden werden in:

- Kontinuumsbereich,
- Gleitströmungsbereich,
- Übergangsbereich,
- freie Molekularströmung.

Kontinuumsbereich ($\text{Kn} \ll 1$)

Eine Strömung liegt im Kontinuumsbereich, wenn das Fluid den Raum gleichmäßig und lückenlos ausfüllt. Die Partikelgrößen sind relativ groß im Verhältnis zu der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle. Die makroskopischen Größen (z.B. Impuls, Masse) sind hier die Mittelwerte der mikroskopischen Größen. In diesem Bereich lautet der Ausdruck für den Frequenzfaktor [174]:

$$\beta_{i,j}^k = \frac{2k_b T}{3\mu} (i^{-\frac{1}{3}} + j^{-\frac{1}{3}})(i^{\frac{1}{3}} + j^{\frac{1}{3}}), \quad (6.4)$$

welcher abhängig von den Partikelgrößen (Anzahl der C-Atome pro Partikel) i und j , der Viskosität der Fluids μ , der Temperatur T und der Boltzmann-Konstanten k_b ist.

Gleitströmungsbereich ($0,1 < \text{Kn} \leq 1$)

Durch eine Erweiterung von Gl.(6.4) kann ein Ausdruck für die Kollisionsfrequenz im Gleitströmungsregime erhalten werden. Er lautet:

$$\beta_{i,j}^g = \frac{2k_b T}{3\mu} \left(\frac{C_i}{i^{\frac{1}{3}}} + \frac{C_j}{j^{\frac{1}{3}}} \right) (i^{\frac{1}{3}} + j^{\frac{1}{3}}), \quad (6.5)$$

wobei C_i bzw. C_j den Cunningham'schen Korrekturfaktor darstellt, welcher definiert ist [196][153] über:

$$C_x = 1 + 1,257Kn_x \quad x = i, j. \quad (6.6)$$

Es ist ersichtlich, dass für sehr kleine Knudsen-Zahlen, die Korrekturfaktoren C_x gegen eins streben und somit der Frequenzfaktor $\beta_{i,j}^{gs}$ in den Faktor für das Kontinuumsregime $\beta_{i,j}^k$ übergeht.

Freie Molekularströmung ($\text{Kn} > 10$)

Ist der Partikeldurchmesser klein im Vergleich zur mittleren freien Weglänge, dann liegt eine freie Molekularströmung vor. Dieser Zustand wird meist bei niedrigem Druck erreicht (atmosphärisch oder kleiner). Die entsprechende Gleichung für die Kollisionsrate lautet:

$$\beta_{i,j}^{fm} = A(i^{-1} + j^{-1})^{\frac{1}{2}}(i^{\frac{1}{3}} + j^{\frac{1}{3}})^2, \quad (6.7)$$

mit

$$A = 2,2 \left(\frac{3m_C}{4\pi\rho_{RuB}} \right)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{6k_bT}{\rho_{RuB}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (6.8)$$

Es bedeutet m_C die Masse eines einzelnen Kohlenstoffatoms und $\rho_{RuB} = 1800 \frac{kg}{m^3}$ die Dichte von Kohlenstoff (Graphit), der Faktor 2,2 ist van der Waals'sche Verstärkungsfaktor [66][67].

Übergangsbereich ($1 < Kn \leq 10$)

Der Frequenzfaktor im Übergangsbereich ergibt sich aus dem harmonischen Mittelwert der Frequenzfaktoren der Kontinuumströmung und der freien Molekularströmung. Es kann geschrieben werden [153]:

$$\beta_{i,j}^t = \beta_{i,j}^g \left(1 + \frac{\beta_{i,j}^g}{\beta_{i,j}^{fm}} \right)^{-1}. \quad (6.9)$$

Andere Formulierungen für $\beta_{i,j}^t$ wurden vorgeschlagen in [51][114].

6.1.4 Interaktion der Partikeln mit der Gasphase

Die Gas- und die Partikelphase interagieren auf physikalischem und chemischem Weg. Die Kondensation von PAKs an der Partikeloberfläche verläuft über die Kollision der entsprechenden Spezies mit den Rußpartikeln und der anschließenden Anhaftung wegen van der Waals-Wechselwirkungen. Die Oberflächenreaktionen (Tabelle 6.1) sind heterogene chemische Reaktionen der Gasphasenspezies an den Partikeloberflächen [126]. Insgesamt werden im ABF-Modell somit folgende Gas-Feststoff-Wechselwirkungen berücksichtigt:

- die Kondensation von PAKs,
- die Addition von Acetylen,
- die Oxidation durch Sauerstoff und OH-Radikale,

Kondensation von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Die Kondensation von PAKs aus der Gasphase an der Oberfläche führt zu einer Vergrößerung des Partikels. Im ABF-Modell wird dieser Schritt durch ausschließlich durch Pyren realisiert. Diese Vereinfachung wurde aufgrund der im Vergleich zu anderen PAKs deutlich höheren Pyrenkonzentration getroffen. Der Kondensationsprozess tritt besonders in frühen Stadien der Partikelbildung auf, weil in diesem Zeitbereich noch hohe Pyrenkonzentrationen vorliegen. Die Kondensation kann analog der Koagulation beschrieben werden. Für die Kondensationsrate ergibt sich dann:

$$S_{KOND,i} = C_{Pyren} N_A \sum_{i=48}^{\infty} \beta_{i-16,16} N_{i-16} - C_{Pyren} N_A \sum_{i=32}^{\infty} \beta_{i,16} N_i. \quad (6.10)$$

Genau wie bei der Koagulation zweier Rußpartikeln sind auch hier die Stoßraten $\beta_{i,16}$ abhängig vom vorherrschenden Strömungsregime. In [177] und [178] sind die entsprechenden Ausdrücke und Herleitungen gegeben.

Oberflächenreaktionen

Die Addition von Acetylen (auch Oberflächenwachstum genannt) an die Partikeloberfläche stellt die wichtigste Anlagerungsreaktion zur Bildung großer Aromaten und Aliphaten dar [140][3]. Sie verläuft nach dem HACA-Mechanismus (Abbildung 6.3) und erhöht bei den betroffenen Partikeln die Anzahl der C-Atome um 2. Das Oberflächenwachstum stellt die wichtigste Quelle für die Rußkonzentration dar [68][48][159]. Die Vernichtung des Rußes wird im ABF-Modell durch die Oxidation durch O_2 und OH [40] realisiert. Sie führt zur Verkleinerung bis hin zur kompletten Oxidation der Rußpartikeln. Jüngere Untersuchungen [109] haben hierbei gezeigt, dass die Anfangsstruktur der Rußteilchen, sowie der Verlauf der Strukturänderung (z.B. die Fragmentierung der Rußstrukturen) während der Oxidation einen großen Einfluss auf die Oxidationsraten ausübt.

Aus dem Reaktionsmechanismus (siehe Tabelle 6.1) geht hervor, dass zur Berechnung der Reaktionsraten der Acetylenaddition und Oxidation durch Sauerstoff die Konzentration an dehydrogenierten C-Atomen C_i^{RuB} erforderlich sind. Diese kann aus der Gleichgewichtsbeziehung

$$\frac{C_i^{Ru\beta}}{C_i^{Ru\beta} - H} = \frac{k_{1,(f)} + k_{2,(f)}}{\underbrace{k_{1,(r)} + k_{2,(r)} + k_{3,(r)} + k_{4,(r)} + k_{5,(r)}}_{K_{OR}}} \quad (6.11)$$

berechnet werden [178]. Die einzelnen Oberflächenreaktionen des ABF-Modells sind in Tabelle 6.1 aufgelistet, die dazugehörigen Reaktionsraten k sind in Tabelle 6.2 angegeben. Die Konzentration reaktiver Stellen an der Partikeloberfläche $C_i^{Ru\beta} - H$ berechnet sich nach:

$$C_i^{Ru\beta} - H = \chi_R \cdot \alpha \cdot \pi \left(\frac{6m_C}{\pi \rho_{Ru\beta}} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \sum_{i=32}^{\infty} N_i i^{\frac{2}{3}}. \quad (6.12)$$

χ_R ist hier ein Faktor zur Bestimmung der Anzahl an reaktiven Stellen auf dem Partikel pro Flächeneinheit. Der Parameter α berücksichtigt die Änderung der Reaktivität der Partikeloberfläche mit der Zeit. Diese kann einerseits durch die Überdeckung reaktiver Zentren bei der Kondensation von aromatischen Kohlenwasserstoffen und andererseits durch die Veränderung der Oberflächenmorphologie bei höheren Temperaturen herabgesetzt werden. Der Ausdruck für α wurde aus experimentellen Daten mittels Korrelationen gewonnen und kann geschrieben werden als [3]:

$$\alpha = \tanh \left(\frac{a}{\log[\mu_{1,r}]} + b \right). \quad (6.13)$$

mit

$$a = 12,65 - 0,00563 \cdot T \quad (6.14)$$

und

$$b = -1,38 - 0,00068 \cdot T \quad (6.15)$$

sowie dem ersten reduzierten statistischen Moment der Partikelgrößenverteilung (siehe Kap. 6.1.6):

$$\mu_{1,r} = \frac{M_1}{M_0}. \quad (6.16)$$

Die Addition von Acetylen und die Oxidation durch Sauerstoff können dann formuliert werden als:

$$S_{C_2H_2,i} = k_{4,f} \cdot K_{OR} \cdot C_i^{Ru\beta} - H \quad (6.17)$$

und

$$S_{O_2,i} = k_{5,f} \cdot K_{OR} \cdot C_i^{Ru\beta} - H. \quad (6.18)$$

Die Oxidation durch OH kann analog der Kondensation von Pyren modelliert werden [126]:

$$S_{OH,i} = k_{6,f} \left(\frac{\pi k_b T}{2m_{OH}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{6m_C}{\pi \rho_{Ru\beta}} \right)^{\frac{2}{3}} N_A \sum_{i=32}^{\infty} N_i i^{\frac{2}{3}}. \quad (6.19)$$

m_{OH} ist die Masse eines OH-Moleküls.

In Tabelle 6.1 sind die im ABF-Modell vertretenen Oberflächenreaktionen zusammengefasst.

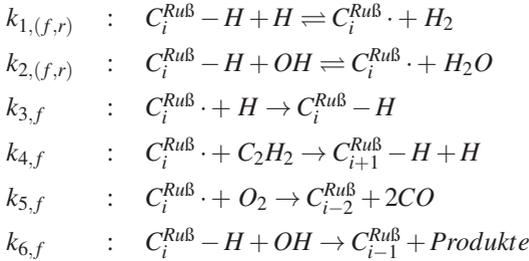


Tabelle 6.1: Oberflächenreaktionen im ABF-Mechanismus

Die entsprechenden Reaktionsraten zu den in Tabelle 6.1 aufgeführten Oberflächenreaktionen sind in Tabelle 6.2 aufgelistet.

$$\begin{aligned}
 k_{1,f} &: 4,2 \cdot 10^{14} \cdot e^{-\left(\frac{54000}{RT}\right)} \cdot C_H \\
 k_{1,r} &: 3,9 \cdot 10^{12} \cdot e^{-\left(\frac{46000}{RT}\right)} \cdot C_H \\
 k_{2,f} &: 1,0 \cdot 10^{10} \cdot T^{0,734} \cdot e^{-\left(\frac{6000}{RT}\right)} \cdot C_{OH} \\
 k_{2,r} &: 3,68 \cdot 10^8 \cdot T^{1,139} \cdot e^{-\left(\frac{71500}{RT}\right)} \cdot C_{H_2O} \\
 k_{3,f} &: 2,0 \cdot 10^{13} \cdot C_H \\
 k_{4,f} &: 8,0 \cdot 10^7 \cdot T^{1,56} \cdot e^{-\left(\frac{15899}{RT}\right)} \cdot C_{C_2H_2} \\
 k_{5,f} &: 2,2 \cdot 10^{12} \cdot e^{-\left(\frac{31380}{RT}\right)} \cdot C_{O_2} \\
 k_{6,f} &: 0,13 \cdot C_{OH}
 \end{aligned}$$

Tabelle 6.2: Reaktionsraten der Oberflächenreaktionen des ABF-Mechanismus

Die oben beschriebenen Prozesse der Rußbildung und Oxidation treten zeitlich versetzt auf. Somit ist das Entwicklungsstadium der Rußpartikeln abhängig von deren Verweilzeit in der Flamme. Je nach Brennstoff können sich die Prozesse unterschiedlich überlagern. In Abbildung 6.4 ist eine mögliche Abfolge der Rußbildungsprozesse grafisch veranschaulicht.

6.1.5 Die Populationsbilanzgleichung

Die in den Kapiteln 6.1.2 - 6.1.4 beschriebenen Prozesse können in einer Differentialgleichung zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung einer Partikelgrößenverteilung zusammengefasst werden. Sie lautet [177]:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} N_i(t) = & \underbrace{\mathcal{J}(t) \delta_{i*}}_{\text{Primärpartikelbildung}} + \underbrace{\sum_{l=1}^4 [\omega_{i-\delta_i^l}^l(t) N_{i-\delta_i^l}(t) - \omega_k^l(t) N_i(t)]}_{\text{Interaktionen mit der Gasphase}} \\
 & + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{j=32}^{i-32} \beta_{j,i-j}(t) N_j(t) N_{i-j}(t) - \sum_{j=32}^{\infty} \beta_{i,j}(t) N_i(t) N_j(t)}_{\text{Koagulation}}.
 \end{aligned} \tag{6.20}$$

N_i symbolisiert hier die Anzahldichte der Partikel, jeweils bestehend aus i Kohlenstoffatomen zur Zeit t . Der erste Term auf der rechten Seite von

Gl.(6.20) steht für den Quellterm der Bildung von Primärpartikeln aus Gasphasenspezies. Der zweite Term beinhaltet die Interaktionen der Partikel mit der Gasphase, mit $\omega_{i-\delta_i^l}^l(t)$ als der entsprechenden Reaktions- bzw. Kollisionsrate. Der Index l steht für die Art der Interaktion und δ_i^l für die damit verbundene Änderung der Anzahl i der Kohlenstoffatome des Partikels. Für l gilt in diesem Zusammenhang:

$$l = \begin{cases} 1 & : \text{Kondensation, } \delta_i^1 = 16 \\ 2 & : \text{Addition von Acetylen, } \delta_i^2 = 2 \\ 3 & : \text{Oxidation durch OH, } \delta_i^3 = -1 \\ 4 & : \text{Oxidation durch O}_2, \delta_i^4 = -2. \end{cases} \quad (6.21)$$

Die letzten beiden Terme von Gl.(6.20) berücksichtigen die Koagulation und wurden oben bereits als Smoluchowski-Gleichung (Gl.(6.2)) eingeführt.

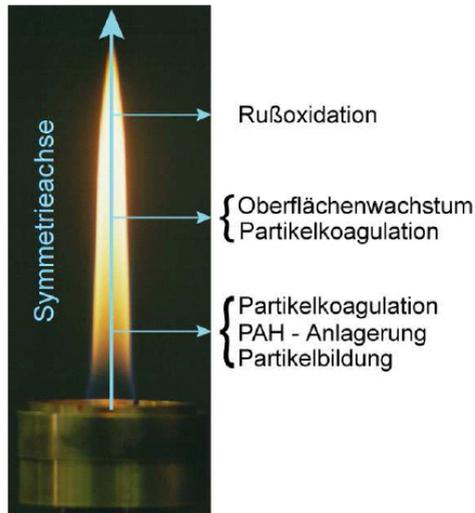


Abbildung 6.4: Verlauf der Rußbildung und Rußoxidation in einer laminaren nicht vorgemischten Flamme [106].

6.1.6 Lösung der Populationsbilanzgleichung

Zur Lösung der Populationsbilanzgleichung (Gl. 6.20) wurden mehrere numerische Methoden entwickelt, welche in zwei Arten unterschieden werden können. Methoden der ersten Art liefern Informationen über makroskopische Größen wie die Partikelanzahldichte N und den Rußvolumenbruch f_V . Mit Methoden der zweiten Art lassen sich detaillierte Informationen über die Partikelgrößenverteilung generieren.

In [5] wird eine Bilanzgleichung für f_V gelöst, wobei die Quellterme mit der Momentenmethode von Frenklach mit interpolativer Schließung (MOMIC) [45] erhalten werden. Bei diesem Verfahren wird die Populationsbilanzgleichung mittels der statistischen Momente der Partikelgrößenverteilung ausgedrückt. Hierdurch entsteht ein Schließungsproblem aufgrund gebrochener Momente, welches durch Interpolation zwischen ganzrationalen Momenten behoben wird. MOMIC wurde sehr erfolgreich in Arbeiten über Rußmodellierung [5][46] angewendet. Der größte Vorteil der Momentenmethode ist der vergleichsweise niedrige Rechenaufwand. Als Nachteil ist der geringe Informationsgehalt zu nennen d.h. ohne weitere Annahmen kann keine Partikelgrößenverteilung ermittelt werden. Eine Beschreibung der MOMIC erfolgt weiter unten. Ein weiteres momentenbasiertes Verfahren stellt die Quadratische Momentenmethode (QMOM) dar [121]. Diese basiert auf der Annahme, dass die Partikelgrößenverteilung durch relativ wenige multidimensionale, gewichtete Dirac-Deltafunktionen dargestellt werden kann. Die unbekannt Parameter werden durch die Lösung entsprechender Bilanzgleichungen erhalten. Durch diese Methode wird das oben erwähnte Schließungsproblem umgangen. Nachteilig bei QMOM ist der hohe Rechenaufwand im Falle multivariater Systeme. Eine Weiterentwicklung der QMOM ist die Direkt-quadratische-Momentenmethode (DQMOM) [42]. Diese Methode ist hinsichtlich ihres numerischen Aufwands optimiert. Mathematisch ist die DQMOM identisch zur QMOM und wurde erfolgreich zur Lösung der Populationsbilanzgleichung eingesetzt [115].

Numerische Lösungsmethoden zur Ermittlung detaillierter Informationen über die Partikelgrößenverteilung lassen sich grundsätzlich in diskrete (direktnumerische), sektionale und stochastische Verfahren unterteilen. Bei ersteren werden die Koagulationsgleichungen exakt berechnet, wobei die disperse Systemgröße dabei wegen sehr hohen Rechenzeiten stark limitiert ist. Bei sektionalen Methoden wird die Verteilung in Größenbereiche mit identischen Kollisions- und Partikeleigenschaften untergliedert; die Lösung

erfolgt dann nach wie vor direktnumerisch [83][206]. Sektionale Verfahren können schnell sein, weisen jedoch unter bestimmten Umständen Stabilitätsprobleme und numerische Diffusion auf [132]. Des Weiteren steigt die Anzahl der Sektionen exponentiell mit den räumlichen Dimensionen an. Eine Alternative dazu bieten stochastische Lösungsmethoden, die auf Monte-Carlo-Verfahren [59] basieren. Diese Verfahren liefern detaillierte Informationen über die Größenverteilung der Partikel, was jedoch mit einem hohen Rechenaufwand erkaufte wird. Monte-Carlo-Methoden sind besonders seit der Entwicklung optimierter Algorithmen und der vergleichsweise günstigen Verfügbarkeit von Rechenkapazität attraktiv geworden.

Lösungsmethoden die sich nur auf die Smoluchowski-Gleichung (Gl. (6.2)) beschränken, werden u.a. in [2][166] vom Standpunkt der statistischen Mathematik oder von [55][56] zusammengestellt. Analytische Lösungen sind nur für bestimmte Sonderfälle möglich und werden in [71][181] und [194] beschrieben.

Die Momentenmethode

Die Momentenmethode mit interpolativer Schließung (MOMIC) [43][47] basiert auf der Tatsache, dass eine Verteilungsfunktion durch ihre statistischen Momente vollständig beschrieben werden kann [33]. Der Ausdruck für das r -te statistische Moment lautet:

$$M_r = \sum_i^{\infty} i^r N_i \quad r = 0, 1, \dots, \infty \quad (6.22)$$

mit der Partikelanzahldichte N_i der Partikel der Größenklasse i . Das nullte Moment kann hier als die gesamte Partikelanzahldichte interpretiert werden. Das erste Moment repräsentiert die Anzahl an Monomereinheiten und ist somit proportional zum Rußvolumenbruch. Das zweite Moment steht für die Varianz der Partikelgrößenverteilung, das dritte Moment ist ein Maß für die Schiefe der Verteilung während das vierte statistische Moment die sogenannte Wölbung bzw. Steilheit der Verteilung darstellt.

Zur Beschreibung der räumlichen und zeitlichen Änderung der Partikelgrößenverteilung genügt die Erfassung der Änderung der statistischen Momente der Verteilung. Bei der MOMIC wird dies durch die Lösung von Bilanzgleichungen für die entsprechenden Momente bewerkstelligt. Diese können folgendermaßen formuliert werden [119][118]:

$$\rho \frac{\partial(M_r/\rho)}{\partial t} + \rho v \frac{\partial(M_r/\rho)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_1 \frac{\partial(M_{r-2/3}/\rho)}{\partial x_j} \right) \quad (6.23)$$

$$+ \frac{\partial}{\partial x_j} \left(0,55 v \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_j} M_r \right) + S(M_r).$$

Der erste Ausdruck auf der rechten Seite von Gl.(6.23) steht für die Diffusion und der zweite Term berücksichtigt den thermophoretischen Transport der Rußpartikel. Durch diesen Effekt werden die Rußteilchen wegen des vorherrschenden Temperaturgradientens in kältere Bereich der Flamme transportiert. Der Quellterm $S(M_r)$ beinhaltet die in den Kapiteln 6.1.2 - 6.1.4 erläuterten Teilprozesse der Rußbildung bzw. Oxidation. Er kann geschrieben werden als:

$$S(M_r) = S_{PB}(M_r) + S_{KOAG}(M_r) + S_{KOND}(M_r) + S_{OW}(M_r) + S_{OX}(M_r). \quad (6.24)$$

Die Quellterme für die Bildung von Primärpartikeln, Koagulation und Kondensation können mathematisch gleich behandelt werden und folgen aus der Smoluchowski-Gleichung (Gl.(6.2)) und aus Gl.(6.22). Allgemein gilt:

$$S(M_r) = \frac{1}{2} \sum_i^{\infty} \sum_j^{\infty} \beta_{i,j} (i+j)^r N_i N_j - \sum_i^{\infty} \sum_j^{\infty} \beta_{i,j} i^r N_i N_j. \quad (6.25)$$

Die Größen N_i, N_j sind hier je nach Prozess die Partikelanzahldichten von Pyren ($i=16$) oder den Rußpartikeln ($i \geq 32$). Der Frequenzfaktor $\beta_{i,j}$ wurde bereits in Kapitel 6.1.3 genauer beschrieben.

Die Oberflächenreaktionen werden bei der Momentenmethode über den in Kapitel 6.1.4 vorgestellten Reaktionsmechanismus beschrieben. Für den Quellterm des Oberflächenwachstums ergibt sich folgender Ausdruck:

$$S_r^{OW} = \alpha \cdot 4\pi \left(\frac{3m_C}{4\pi\rho_{Ru\beta}} \right)^{\frac{2}{3}} W_{OW} \sum_{l=0}^{r-1} \binom{r}{l} M_{l+\frac{2}{3}}^{Ru\beta} \cdot 1^{r-l} \quad (6.26)$$

mit der Oberflächenwachstumsgeschwindigkeit

$$W_{OW} = \frac{k_{1,f}[H] + (k_{2,f} + k_6)[OH]}{k_{1,r}[H_2] + k_{2,r}[H_2O] + k_3[H] + k_4[C_2H_2]} k_4[C_2H_2]. \quad (6.27)$$

Die Faktoren k sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die Oxidationsgeschwindigkeiten W_{OX} können analog bestimmt werden. Die Quellterme der Oxidation lauten damit:

$$S_r^{OX} = \alpha \cdot 4\pi \left(\frac{3m_C}{4\pi\rho_{Ru\beta}} \right)^{\frac{2}{3}} W_{OX} \sum_{l=0}^{r-1} \binom{r}{l} M_{l+\frac{2}{3}}^{Ru\beta} \cdot (-1)^{r-l}. \quad (6.28)$$

Mit dem Anteil der reaktiven Oberfläche α (Gl. 6.13), der Rußdichte $\rho_{Ru\beta}$ und der Masse eines Kohlenstoffatoms m_C . Die genauen Herleitungen der obigen Ausdrücke ist in [5] gegeben. Die Genauigkeit der MOMIC kann über das Interpolationsschema eingestellt werden.

Die Monte-Carlo-Direktsimulation

Die Lösung von Gleichung (6.20) mittels eines stochastischen Partikelalgorithmus liefert, im Gegensatz zur MOMIC, direkt genaue Informationen über die Partikelgrößenverteilung. Der hier verwendete Algorithmus ist eine weiterentwickelte Version des Algorithmus von Goodson et al. [60] bzw. Patterson et al. [134]. Bei dieser Methode wird die Partikelgrößenverteilung durch ein stochastisches Partikelsystem angenähert. In diesem System finden Ereignisse mit der nach Gl.(6.31) berechneten Wahrscheinlichkeit der physikalisch-chemischen Prozesse der Bildung von Primärpartikeln, Koagulation, Kondensation und der Oberflächenreaktionen statt. Die Zeit zwischen den Ereignissen ist eine exponentiell verteilte Zufallsvariable, welche von dem aktuellen Zustand des Systems abhängt [58].

In [134] wird gezeigt, dass die Oberflächenreaktionen die bei weitem aufwändigsten Prozesse in der unmodifizierten Direktsimulation sind. Ein Weg zur Umgehung dieses Problems ohne systematischen Fehler ist die Anwendung eines analytischen Splitsystems. Hier wird anstatt der Modellierung der großen Anzahl der Oberflächenereignisse angenommen, dass jedes Ereignis immer seinen Erwartungswert auf jedem einzelnen Partikel annimmt [61]. Die mittlere Wachstumsrate durch C_2H_2 und die mittleren Oxidationsraten durch OH und O_2 können dann analytisch über die Zeitschritte integriert werden.

Um schnelle Zugriffszeiten auf die Partikel zu gewährleisten, sind diese in einem binären Suchbaum [134] abgespeichert. Eine allgemeine Beschreibung solcher Strukturen ist in [156] gegeben.

Die Genauigkeit der Monte-Carlo PDF-Methode wird von dem numerischen Parameter N bestimmt, welcher eine Funktion der Anzahl der stochastischen Partikeln in einer Probe ist. Ein weiterer Parameter ist die maximale Anzahl der Iterationsschritte. Der entsprechende Algorithmus lautet:

1. Setze die Anfangsbedingungen $t = 0$.
2. Warte einen exponentiell verteilten Zeitschritt:

$$dt = -\frac{\ln(U)}{S_{tot}} \quad (6.29)$$

mit U als gleichmäßig verteilter Zufallszahl. S_{tot} wird aus den Einzelraten für die Bildung von Primärpartikeln, Koagulation und Kondensation ermittelt:

$$S_{tot} = \sum_{l=1}^N R_l(x, t) \quad l = \{PB, KOAG, KOND\}. \quad (6.30)$$

3. Aktualisiere die Simulationszeit: $t = t + dt$.
4. Falls $t > t_{end}$ Simulation beenden.
5. Ermittle die Wahrscheinlichkeiten für einen Primärpartikelbildungs-, Koagulations- oder Kondensationsschritt anhand der einzelnen Raten:

$$P_l = \frac{S_l}{S_{tot}} \quad l = \{PB, KOAG, KOND\} \quad (6.31)$$

und führe je nach Wahrscheinlichkeit P_l einen entsprechenden Prozess durch und aktualisiere das Partikelensemble.

6. Ermittle den Zeitschritt für die Oberflächenreaktionen δt .
7. Extrahiere eine Liste der Partikel aus dem Binärbaum.
9. Führe die Oberflächenreaktionen auf jedem Partikel analytisch durch.
10. Gehe zu Schritt 2.

6.2 Rußbildung in turbulenten Flammen

Wie bereits erwähnt, sind turbulente Strömungen für den technischen Bereich von besonderer Relevanz. Die numerische Simulation der Entwicklung der Partikelgrößenverteilung ist ein wertvolles Hilfsmittel für ein breites Anwendungsspektrum wie z.B. die Auslegung Partikelfiltern, die Optimierung von Verbrennungsmotoren oder die Produktion von technischen Rußen.

6.2.1 Das stationäre Flamelet-Modell

Sind die Zeitskalen der turbulenten Mischungsvorgänge signifikant größer als die der chemischen Reaktionen ($Da \gg 1$), dann können die chemischen Reaktionsvorgänge und das turbulente Strömungsfeld getrennt betrachtet werden [137]. Durch diese sog. *Skalenseparation* ist eine turbulente Diffusionsflamme als Ensemble aus vielen laminaren Flämmchen (Flamelets) beschreibbar [201], was die Grundidee des Flamelet-Modells [142] darstellt. Im Regime-Diagramm nach Peters (siehe Abbildung 5.7) entspricht dies, wie in Kapitel 5.3.1 bereits beschrieben, dem Bereich ($\chi_v / \chi_{st} \geq 1$) und $\widetilde{Z}''^2 > \Delta Z_F$. Dem Einfluss der Turbulenz wird dann durch Streckung und Faltung dieser sehr dünnen laminaren Strukturen Rechnung getragen. Die Deformationen der Flamelets bewirken eine Abweichung vom chemischen Gleichgewicht, was durch die *skalare Dissipationsrate* χ beschrieben werden kann. Sie entspricht einer inversen Zeit und charakterisiert die lokale Mischungsrate. Der entsprechende Ausdruck lautet:

$$\chi = 2D(\text{grad } Z)^2. \quad (6.32)$$

Z steht hier für den Mischungsbruch (siehe Gl. 2.18) und D drückt den Diffusionskoeffizienten aus. Somit ist das betrachtete System thermodynamisch durch den Mischungsbruch Z und die skalare Dissipationsrate χ vollständig beschreibbar. Bei der Koordinatentransformation wird, wie in Kapitel 5.1 bereits beschrieben, eine Koordinate senkrecht auf der Kontur stöchiometrischer Mischung $Z = Z_{st}$ gelegt, was eine eindimensionale Betrachtung der chemischen Prozesse ermöglicht. Durch Koordinatentransformation mit:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial Z}{\partial t} \frac{\partial}{\partial Z} \\
\frac{\partial}{\partial x_k} &= \frac{\partial}{\partial Z_k} + \frac{\partial Z}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial Z} \quad k = 2, 3 \\
\frac{\partial}{\partial x_1} &= \frac{\partial Z}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial Z}
\end{aligned} \tag{6.33}$$

wird ein lokales Koordinatensystem eingeführt, bei welchem die x_2 - und x_3 -Achse in der Isofläche der stöchiometrischen Mischung liegen, während die x_1 -Achse senkrecht auf dieser Fläche steht. Unter der Annahme, dass die Ortskoordinate x_1 durch Z repräsentiert werden kann, wird x_1 durch Z ersetzt. Durch Anwendung der Transformationsregeln (Gln. 6.33) ergeben sich aus den Bilanzgleichungen für die Energie (Gl. 2.12) und die Spezies (Gl. 2.13) die sogenannten Flamelet-Gleichungen. Der Ausdruck für die Temperatur lautet:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \rho c_p \frac{\chi_{st}}{2} \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} = - \sum_{k=1}^{N_k} h_k S_k + \dot{q}_r \tag{6.34}$$

mit der Enthalpie und dem chemischen Quellterm der k -ten Spezies h_k und S_k , der Wärmekapazität c_p und der skalaren Dissipationsrate am Ort stöchiometrischer Mischung χ_{st} . Der Wärmeverlust durch Rußstrahlung wurde nach folgendem Ausdruck ermittelt[5][111]:

$$\dot{q}_r = C f_v T^5 \tag{6.35}$$

mit der Modellkonstanten C und dem Rußvolumenbruch f_v . Die Berücksichtigung der Rußstrahlung führt zur Verringerung der lokalen Temperaturen und Rußkonzentrationen [22]. Die Flamelet-Gleichung für die k -te Spezies Y_k ergibt sich zu:

$$\rho \frac{\partial Y_k}{\partial t} - \rho \frac{\chi_{st}}{2} \frac{\partial^2 Y_k}{\partial Z^2} = S_k. \tag{6.36}$$

Ein großer Vorteil in der Flamelet-Formulierung liegt in der Reduktion des Gleichungssystems auf eine Dimension, was besonders bei komplexen Geometrien zu einer erheblichen Senkung der erforderlichen Rechenkapazitäten führt. Bei stark aufgedickten Flammen oder bei mehrdimensionalen Problemen (z.B. bei Abgasrückströmung) versagt das Flamelet-Modell [57].

Ein weiterer Nachteil ist die bereits beschriebene Annahme der Lewiszahl gleich Eins für alle Komponenten der Mischung. Hierdurch wird das unterschiedliche Diffusionsverhalten der einzelnen Spezies nicht berücksichtigt. Dieses Problem kann durch die Berechnung einer Gegenstromdiffusionsflamme umgangen werden, wobei die erhaltenen Ergebnisse dann in den Mischungsbereich transformiert und anschließend tabelliert werden. Aufgrund des hierdurch höheren erforderlichen Rechenaufwands wurde jedoch das Flamelet-Modell verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Vereinfachung das stationäre Flamelet-Modell verwendet und dadurch transiente Effekte vernachlässigt. Dies ist bei der Betrachtung der Wärmefreisetzung und der Konzentrationen der Hauptspezies gerechtfertigt. Bei der Simulation langsamer Reaktionen wie z.B. die NO-Bildung kann dies zu Ungenauigkeiten führen [144].

6.2.2 Die Populationsbilanzgleichung im turbulenten Fall

Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Methoden entwickelt, um die Rußbildung und Oxidation in turbulenten Flammen vorherzusagen. Analog Kapitel 6.1.6 kann auch in diesem Fall zwischen Verfahren die makroskopische Größen liefern und Techniken die detaillierte Informationen über die Partikelgrößenverteilung generieren, unterschieden werden. Verfahren des ersten Typus basieren hier auf halbempirischen Rußmodellen in Kombination mit einem Flamelet-Ansatz (siehe Kapitel 6.2.1) [124] oder in Kombination mit einer PDF-Bilanzgleichung für den Rußvolumenbruch [99][167]. Eine weitere Methode ist die Lösung einer Bilanzgleichung für f_V wobei die Quellterme mit MOMIC (siehe Kapitel 6.1.6) bzw. dem Conditional Moment Closure (CMC) Verfahren [14][93][101] bestimmt werden. Beim CMC werden bedingte Quellterme aus bedingten Variablen berechnet. Zusammen mit der PDF der bedingenden Variablen ist das System vollständig beschrieben. Ein Vorteil der CMC-Methode ist der vergleichsweise niedrige Rechenaufwand. Bei der Berechnung der Reaktionsraten weist das Modell jedoch Schwächen auf [96]. In Kombination mit CFD wurde auch das DQMOM-Verfahren zur Lösung der Populationsbilanzgleichung im turbulenten Fall angewendet [208].

Die Methoden welche die Partikelgrößenverteilung liefern, sind die in Kapitel 6.1.6 beschriebenen sektionalen Techniken [127] und die Monte-Carlo Methoden [62].

Wie in Kapitel 3 bereits erläutert, unterliegen die Feldgrößen turbulenter Strömungen erheblichen Schwankungen. Die Rußbildung kann in diesem Fall durch Gl.(6.20) nicht mehr korrekt vorhergesagt werden. Es wird daher eine gemittelte Populationsbilanzgleichung formuliert. Hierzu erfolgt eine Mittelung der in Kapitel 6.1 beschriebenen Quellterme S_l nach folgender Vorschrift:

$$\langle S_l \rangle = \int_0^1 \int_0^\infty S_l(Z, \chi) f(Z, \chi) d\chi dZ. \quad (6.37)$$

Der Index l steht für die einzelnen Quellterme: Bildung von Primärpartikeln, Koagulation, Kondensation, Oberflächenwachstum und Oxidation. Bei statistischer Unabhängigkeit des Mischungsbruchs Z und der skalaren Dissipationsrate χ , kann die Verbundwahrscheinlichkeitsdichtefunktion als Produkt zweier marginaler Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen beschrieben werden [69][57]:

$$f(Z, \chi) \approx f(Z)f(\chi). \quad (6.38)$$

Bei Gl. (6.38) handelt es sich jedoch nur um eine Annahme, die meistens wegen fehlender Informationen über die Verbundwahrscheinlichkeitsdichtefunktion getroffen wird [64][77], jedoch in der Vergangenheit recht gut verifiziert werden konnte [145]. Je nach Problemstellung bzw. der tatsächlichen Korreliertheit von Z und χ führt dies zu unterschiedlichen Genauigkeiten der Ergebnisse. Dennoch findet dieser Ansatz im weitaus größten Teil der derzeitig verfügbaren Literatur Anwendung [95][57][13]. Eine nähere Untersuchung dieser Thematik ist in [80] gegeben. Aus Gl.(6.37) wird dann mit Gl.(6.38):

$$\langle S_l \rangle \approx \int_0^1 \int_0^\infty S_l(Z, \chi) f(Z)f(\chi) d\chi dZ. \quad (6.39)$$

Unter Berücksichtigung dieser Mittelungsvorschrift ergibt sich ein Ausdruck für die Evolution der mittleren Partikelanzahldichte $\langle N_i \rangle$:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle N_i(t) \rangle = \langle S_{PB} \rangle + \langle S_{KOAG} \rangle + \langle S_{KOND} \rangle + \langle S_{OW} \rangle + \langle S_{OX} \rangle \quad i = 32 \dots \infty \quad (6.40)$$

In Gl.(6.40) treten die Rußquellterme alle in geschlossener Form auf. Somit kann der Einfluss der Turbulenz auf die Rußbildung über diesen Aus-

druck vollständig beschrieben werden. Die Gleichung für die **Bildung von Primärpartikeln** wird durch die Anwendung von Gl. (6.39) auf Gl. (6.1) erhalten. Sie lautet:

$$\langle S_{PB} \rangle = A_{PB} \int_0^1 \int_0^\infty T^{\frac{1}{2}}(Z, \chi) C_{Pyren}^2(Z, \chi) f(Z) f(\chi) d\chi dZ \quad (6.41)$$

Zur Erhaltung der Übersichtlichkeit wurden die Konstanten in A_{PB} zusammengefasst. Zur Reduzierung des Rechenaufwands wurde zur Bestimmung der Stoßrate $\beta_{i,j}$ der Koagulation und der Kondensation die Methode der Majoranten angewendet [37]. Für die Kollisionsfrequenz gilt dann:

$$\beta_{i,j}^{fm} = \widehat{\beta}_{i,j}^{fm} \quad (6.42)$$

mit der majoranten Stoßrate für das freie molekulare Regime $\widehat{\beta}_{i,j}^{fm}$ [177][60]:

$$\widehat{\beta}_{i,j}^{fm} = 1,4178A \left(i^{-\frac{1}{2}} + j^{-\frac{1}{2}} \right) \left(i^{\frac{2}{3}} + j^{\frac{2}{3}} \right). \quad (6.43)$$

In [178] sind Majoranten für weitere Druckregime gegeben. Wie aus Kapitel 6.1.6 hervorgeht, können die Stoßraten über die statistischen Momente der Partikelgrößenverteilung beschrieben werden. Die Anwendung von Gl. (6.42) auf Gl. (6.2) mit anschließender Mittelung gemäß Gl. (6.39) führt dann zu folgendem Ausdruck für die **Koagulation**:

$$\langle S_{KOAG} \rangle = A_{KOAG} \int_0^1 \int_0^\infty T^{\frac{1}{2}}(Z, \chi) M(Z, \chi) f(Z) f(\chi) d\chi dZ, \quad (6.44)$$

mit der Sammelkonstanten A_{KOAG} und den statistischen Momenten:

$$M(Z, \chi) = (N_{ges}(Z, \chi) - 1) M_{\frac{1}{6}}(Z, \chi) + M_{\frac{2}{3}}(Z, \chi) M_{-\frac{1}{2}}(Z, \chi) - M_{\frac{1}{6}}(Z, \chi) \quad (6.45)$$

$N_{ges}(Z, \chi)$ symbolisiert hier die gesamte Partikelanzahldichte. Die Herleitung von Gl. (6.45) ist in [177] gegeben. Analog zur Koagulationsrate kann durch die Beschreibung von Gl. (6.10) durch die statistischen Momente der Partikelgrößenverteilung und Mittelung ein Ausdruck für die **Kondensation** erhalten werden:

$$\langle S_{KOND} \rangle = A_{KOND} \int_0^1 \int_0^\infty T^{\frac{1}{2}}(Z, \chi) C_{Pyren}(Z, \chi) M(Z, \chi) f(Z) f(\chi) d\chi dZ \quad (6.46)$$

mit der Konstanten A_{KOND} . Die Gleichung für die statistischen Momente ist:

$$M(Z, \chi) = N_{ges}(Z, \chi) C_1 + C_2 M_{\frac{1}{3}}(Z, \chi) + C_3 M_{\frac{2}{3}}(Z, \chi). \quad (6.47)$$

Die jeweiligen Gleichungen für C_1, C_2 und C_3 lauten:

$$C_3 = 0,55 \left(\frac{6m_C}{\pi \rho_{Ru\beta}} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (6.48)$$

$$C_2 = \left(\frac{128}{3} \right)^{\frac{1}{2}} d_1 \left(\frac{\pi \rho_{Ru\beta}}{6m_C} \right)^{\frac{1}{3}} C_3 \quad (6.49)$$

und

$$C_1 = \left(\frac{8}{3} \right)^{\frac{1}{2}} d_1 \left(\frac{\pi \rho_{Ru\beta}}{6m_C} \right)^{\frac{1}{3}} C_2. \quad (6.50)$$

Ausgehend von den Gleichungen (6.17)-(6.19) können folgende Gleichungen für die mittleren Raten der **Oberflächenreaktionen** angegeben werden:

$$\langle S_l \rangle = K_1 \int_0^1 \int_0^\infty k_l(Z, \chi) \alpha(Z, \chi) K_{OR}(Z, \chi) M_{\frac{2}{3}}(Z, \chi) f(Z) f(\chi) d\chi dZ. \quad (6.51)$$

Der Index l gibt die Art der Oberflächenreaktion an (Oberflächenwachstum oder Oxidation durch O_2). K_1 beinhaltet die in den Gleichungen (6.17)-(6.18) auftretenden Konstanten. Für die Oxidation durch OH-Radikale lautet der Ausdruck:

$$\langle S_{OH} \rangle = K_2 \int_0^1 \int_0^\infty k_{6,f}(Z, \chi) T^{\frac{1}{2}}(Z, \chi) M_{\frac{2}{3}}(Z, \chi) f(Z) f(\chi) d\chi dZ. \quad (6.52)$$

Die in Gl. (6.19) vorkommenden Konstanten sind in K_2 zusammengefasst.

6.3 Bildung oxidischer Nanopartikel in laminaren Flammen

Die Bildung von Nanopartikeln bei der Verbrennung bestimmter Vorläufersubstanzen (Precursoren) ist ein typisches Beispiel für gas-to-particle-Reaktionen. Wie bei der Rußbildung, sind auch hier der Partikelbildung Gasphasenreaktionen vorgeschaltet. Dabei reagieren zunächst die Precursoren in Pyrolyse- und Oxidationsreaktionen, welchen anschließend die Teilchenbildungs- und Wachstumsreaktionen folgen. Die Beschreibung der Gasphasenreaktionen der Verbrennung erfolgt meist mittels reduzierter Mechanismen, welche die Reaktionen aller vorkommenden Spezies einschließlich der Synthese-Vorläufersubstanzen beinhalten. Solche Gasphasenmechanismen wurden unter anderem für die Verbrennung von $SiCl_4$ [97][152], SiH_4 [123][186][189], $TiCl_4$ [155][190][199][175] sowie $FeCO_5$ [135][165] [90] zusammengestellt. Die Entwicklung detaillierter Mechanismen ist derzeit aber weiterhin Gegenstand intensiver Forschung. In Abbildung 6.5 ist der im Kontext dieser Arbeit entwickelte Reaktionsmechanismus für die Verbrennung von Eisenpentacarbonyl ($FeCO_5$) bis zur Bildung von Eisenoxid (Fe_3O_4) schematisch dargestellt. Die zugehörigen Arrhenius-Parameter sind im Anhang gegeben. Der hier vorgeschlagene Reaktionsverlauf kann als erste Näherung betrachtet werden und soll die zur Simulation der Partikelgrößenverteilung erforderlichen Temperatur- und Speziesprofile darstellen. Zur Modellierung der Bildung von Fe_3O_4 wurden als erster Ansatz die gleichen Arrheniusparameter wie für die Bildung von Fe_2O_3 verwendet (siehe Anhang). Ferner wurden Effekte wie z.B. der in [25] und [103] beschriebene Fe_3O_4 - Abbau in diesem Stadium nicht berücksichtigt. Der Partikelbildungsprozess umfasst wie bei der Rußbildung die Bildung von Primärpartikeln, Koagulation/Aggregation, Kondensation und Interaktionen mit der Gasphase. Es ist daher möglich, die Bildung oxidischer Partikel nach stoffspezifischen Modifikationen mit dem in den Kapiteln 6.1.2-6.1.4 beschriebenen Gleichungssystem über eine Populationsbilanz:

$$\frac{\partial}{\partial t} N_i(t) = S_{PB} + S_{KOAG} + S_{KOND} \quad i = 2 \dots \infty \quad (6.53)$$

zu simulieren. Durch entsprechende Modifikationen ergibt sich für die in den Kapiteln 6.1.2-6.1.4 beschriebenen Quellterme:

Bildung von Primärpartikeln: Es wird angenommen, dass der erste Eisenoxidpartikel aus zwei Fe_2O_3 -Molekülen besteht. Die Primärpartikelbildungsrate lässt sich dann folgendermaßen ausdrücken:

$$S_{PB} = \frac{1}{2} \beta_{2,2} (C_{Fe_2O_3} N_A)^2. \quad (6.54)$$

Koagulation: Der Quellterm der Koagulation kann analog der Koagulationsrate der Rußbildung (Gl. 6.2)) beschrieben werden:

$$S_{KOAG,i} = \frac{1}{2} \sum_{j=4}^{i-4} \beta_{j,i-j} N_j N_{i-j} - \sum_{j=4}^{\infty} \beta_{i,j} N_i N_j \quad (i = 8, \dots, \infty) \quad (6.55)$$

Bei dem zur Validierung der Simulationsergebnisse herangezogenen Testfall (siehe Kapitel 7.3) handelt es sich um eine Niederdruckflamme. Daher wurde die Stoßrate für das freie molekulare Regime implementiert. Sie lautet:

$$\beta_{i,j}^{fm} = A (i^{-1} + j^{-1})^{\frac{1}{2}} (i^{\frac{1}{3}} + j^{\frac{1}{3}})^2, \quad (6.56)$$

mit

$$A = 2,2 \left(\frac{3m_{Fe_2O_3}}{4\pi\rho_{Fe_2O_3}} \right)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{6k_b T}{\rho_{Fe_2O_3}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (6.57)$$

Die Konstante $m_{Fe_2O_3}$ ist die Masse eines Eisen(III)Oxid-Moleküls, und $\rho_{Fe_2O_3}$ ist die Dichte von Eisen(III)Oxid.

Kondensation: Im Modell wird ausschließlich Eisen(III)Oxid Fe_2O_3 als kondensierende Spezies berücksichtigt:

$$S_{KOND,i} = C_{Fe_2O_3} N_A \sum_{i=6}^{\infty} \beta_{i-2,2} N_{i-2} - C_{Fe_2O_3} N_A \sum_{i=4}^{\infty} \beta_{i,2} N_i. \quad (6.58)$$

Die Konzentrationen aller weiteren vorkommenden Eisenoxide sind deutlich geringer und werden deshalb vernachlässigt.

Das hier beschriebene Modell wurde verwendet, um eine mit Eisenpentacarbonyl dotierte Wasserstoff/Sauerstoff-Vormischflamme zu simulieren. Der Mechanismus ist jedoch noch sehr rudimentär und kann aufgrund der vielen Annahmen und Vernachlässigungen höchstens als grobe Näherung dienen.

7 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel erfolgt der Vergleich der Simulationsergebnisse mit Messdaten. Zunächst werden die Resultate zur Rußbildung in einer stationären laminaren Diffusionsflamme gezeigt, danach werden die Simulationsergebnisse zur Rußbildung in einer stationären turbulenten Diffusionsflamme diskutiert. Das letzte Unterkapitel beinhaltet die Untersuchung der Bildung oxidischer Eisen-Nanopartikel in einer stationären laminaren, Wasserstoff-/Sauerstoff-Vormischflamme.

7.1 Ergebnisse zur Rußbildung in laminaren Diffusionsflammen

Als Testfall zur Validierung der Simulationsergebnisse für die Rußpartikelgrößenverteilungen in laminaren Flammen, wurden die Messergebnisse von Charwath [29][28] herangezogen. Die Daten stammen aus der Vermessung einer Methan/Luft-Überdruckflamme ($p=2,5$ bar), welche mittels eines koaxialen Diffusionsbrenners nach Hentschel [72] realisiert wurde. Der dazugehörige Versuchsaufbau ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Der Brennstoff wird hier zentral auf der Brennerachse zugeführt, während die Verbrennungsluft über eine konzentrisch um die Brennstoffdüse angeordnete Ringdüse in die Brennkammer einströmt. Zur Erfassung der zu ermittelnden Messgrößen in der Flamme, verfügt die Versuchsanordnung über vier rechtwinklig angeordnete optische Zugänge. Um den ganzen axialen Bereich der Flamme erfassen zu können, ist der Brenner relativ zu den Sichtfenstern verschiebbar. Die Vermessung der Partikelgrößen wurde durch die Anwendung einer 2-Farben TIRE-LII-Technik [54][106] realisiert. Diese Technik basiert auf der Methode der Laser-Induzierten-Inkandeszenz (LII), welche die thermische Strahlung von Teilchen detektiert, die durch einen Laserpuls zum Glühen gebracht wurden. Das zeitliche Verhalten der thermischen Strahlung eines Festkörperpartikels, während und nach dem Laserpuls, ist abhängig von der Teilchengröße, was diese dadurch bestimmbar macht. Unter bestimmten Annahmen kann mit dieser Messmethode eine Genauigkeit von ca. +/- 0,1 nm erreicht werden [107].

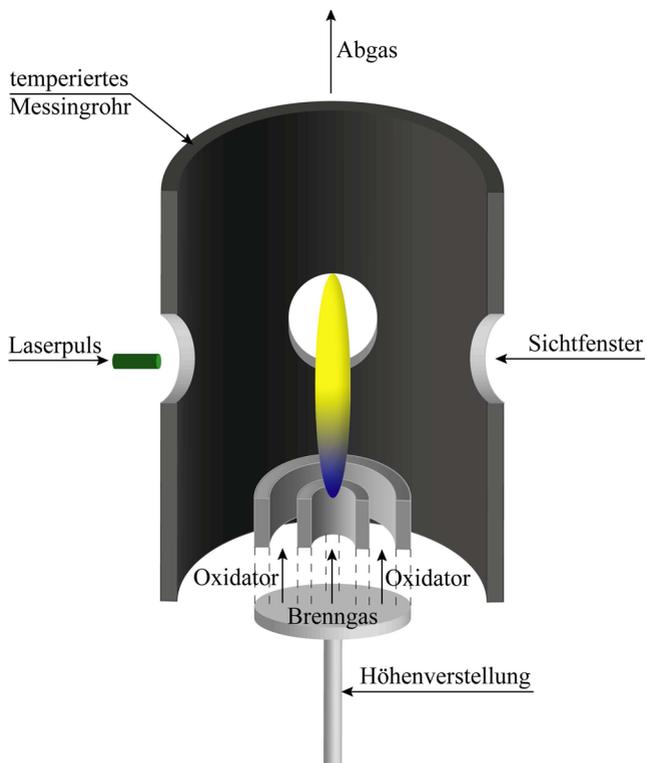


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Untersuchung einer laminaren Diffusionsflamme [28].

Wie oben bereits erwähnt, erfolgte die numerische Simulation der Rußbildung unter Anwendung detaillierter Gasphasenchemie (ABF-Mechanismus). Um den Rechenaufwand zu reduzieren, wurde das Flamelet-Modell verwendet. Die Flameletgleichungen (Gln. 6.34 und 6.36) wurden mit SOFOKLES [4][5] gelöst, einem auf CHEMKIN [91] basierenden ODE-Solver, welcher zusätzlich zu den Energie- und Speziesgleichungen die Bilanzgleichungen für die ersten beiden statistischen Momente der Rußpartikelgrößenverteilung verarbeitet. Das Temperaturprofil und die Speziesprofile wurden unter Berücksichtigung des Energieverlusts durch Rußstrahlung und den Spe-

zieskonsum durch die Rußbildung berechnet. Die Tabellierung erfolgte als Funktion des Mischungsbruchs Z und der skalaren Dissipationsrate χ_{st} unter der Annahme von $Le=1$ für alle Spezies.

Das Strömungsfeld wurde durch die Lösung der Navier-Stokes Gleichungen mit einem kommerziellen Löser (Ansys-CFX) erhalten. Wie in Kapitel 6.2.1 hergeleitet, sind die Spezies- und Temperaturprofile bei Anwendung des Flamelet-Modells durch das Mischungsbruchfeld und die lokale skalare Dissipationsrate vollständig beschrieben. Daher wurde zusätzlich zu den Navier-Stokes Gleichungen eine Bilanzgleichung für den Mischungsbruch (Gl. 2.19) gelöst. Die Ermittlung der lokalen Temperaturen und Spezieskonzentrationen erfolgte dann durch Interpolation aus tabellierten Ergebnissen von Flameletrechnungen, wodurch die entsprechenden Felder im physikalischen Raum erhalten wurden. Abbildung 7.2 zeigt das berechnete Temperaturfeld in Falschfarben. Die eingezeichnete schwarze Linie stellt die Kontur des stöchiometrischen Mischungsbruchs dar ($Z_{st\ddot{o}ch} = 0,0552$).

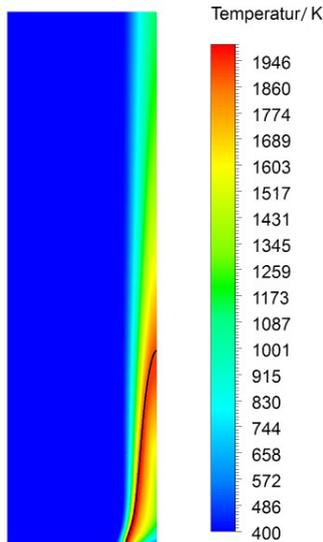


Abbildung 7.2: Simuliertes Temperaturfeld mit eingezeichneter Kontur (schwarze Linie) des stöchiometrischen Mischungsbruchs ($Z_{st\ddot{o}ch} = 0,0552$).

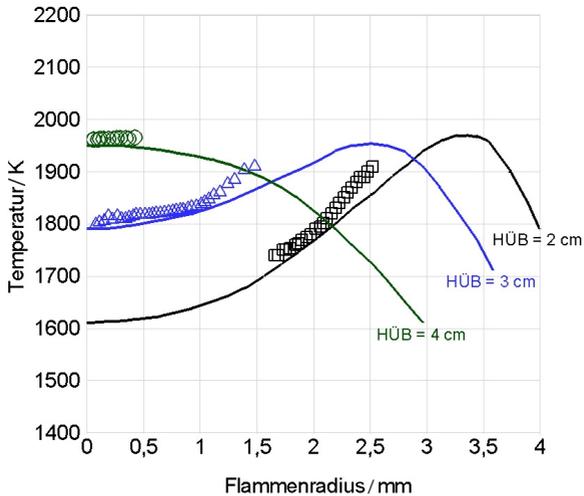


Abbildung 7.3: Vergleich der simulierten mit den gemessenen Temperaturprofilen als Funktion des Flammenradius bei verschiedenen Brennerabständen (HÜB). Die Linien stellen die Simulationsdaten dar, die Symbole stehen für die Messwerte.

Die Simulation der dispersen Phase erfolgte mittels der in Kapitel 6.1.6 beschriebenen Monte-Carlo Methode unter Verwendung der Software SWEEP 2 [27]. Der Messdatensatz umfasst keine Informationen über Spezieskonzentrationen und den Mischungsbruch. Die Validierung des berechneten Mischungsbruchfelds ist jedoch über einen Vergleich der berechneten und gemessenen Temperaturverläufe möglich [94].

Ein Vergleich der Temperaturverläufe ist in Abbildung 7.3 dargestellt. Es sind hier Temperaturverläufe als Funktion des Flammenradius bei verschiedenen Brennerabständen (HÜB) dargestellt. Die Messwerte wurden durch die pyrometrische Erfassung der Partikeltemperaturen erhalten. Bei den näher zur Brennerachse liegenden Messwerten zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Es ist erkennbar, dass sich mit zunehmendem Abstand von der Zentralachse, die Abweichungen vergrößern. Aus der guten Übereinstimmung der in Abbildung 7.3 dargestellten Simulationsergebnisse mit den Messdaten lässt sich, wie oben bereits erwähnt, auf eine ebenfalls gute Übereinstimmung der Mischungsbruchfelder schließen.

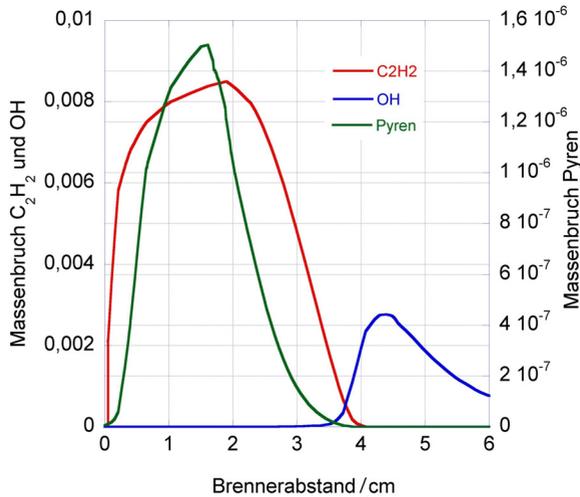


Abbildung 7.4: Simulierte Profile zur Rußbildung besonders relevanter Spezies entlang der Brennerachse.

Wie bereits ausgeführt, sind die Spezies C_2H_2 , OH und Pyren für die Rußbildung besonders relevant. Die entsprechenden simulierten Massenbruchprofile sind in Abbildung 7.4 dargestellt. Wie in Kapitel 6.1 bereits erläutert, werden entsprechend des HACA-Mechanismus PAKs durch Acetylen aufgebaut. Oxidationsreaktionen in der Gasphase, sowie die Bildung von Primärpartikeln und Kondensation an der Partikeloberfläche stellen die Senken für das Pyren dar. Der axiale Bereich des Auftretens von Pyren liegt daher innerhalb des Bereichs von Acetylen. Die Maxima beider Konzentrationen unterscheiden sich um drei Größenordnungen. Die Konzentrationsprofile beider Spezies durchlaufen ein Maximum bei einem Brennerabstand im Bereich von 1,5 cm bzw. 2 cm und verschwinden bei ca. 3,6 cm bzw. 4 cm.

Dies hat zur Folge, dass ab einem Brennerabstand von spätestens 4 cm keine Bildung von Primärpartikeln und kein Oberflächenwachstum mehr stattfindet. Die Partikel können hier nur noch durch Koagulation anwachsen. Ab ca. 3,6 cm treten jedoch OH-Radikale in Erscheinung. Diese liefern den größten Beitrag zur Oxidation der PAKs und der Rußpartikel. Die mittleren Partikeldurchmesser wurden durch die Simulation zunächst überschätzt. Daher wurde die Primärpartikelbildungsrate um eine Größenordnung reduziert. Dies ist gerechtfertigt, da im ABF-Modell nur Pyren als keimbildende Spezies angenommen wird. Die Bildung von Primärpartikeln aus größeren PAKs, die in geringeren Konzentrationen vorliegen, würde im Kontext des ABF-Modells zu kleineren Partikeln führen.

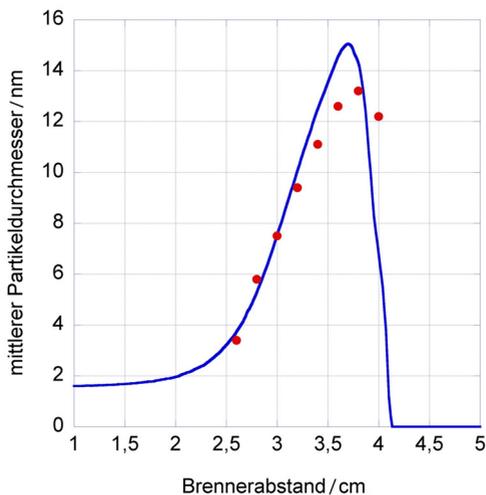


Abbildung 7.5: Vergleich der berechneten mit den gemessenen mittleren Partikeldurchmessern als Funktion des Brennerabstands entlang der Symmetrieachse. Die durchgezogene Linie stellt die Simulationsdaten dar, die Punkte stehen für die Messwerte.

Abbildung 7.5 zeigt den Vergleich der gemessenen mit den berechneten mittleren Partikeldurchmessern entlang der Zentralachse des Überdruck-

brenners. Die Standardabweichung der gemessenen Partikelgrößenverteilungen lag zwischen $\sigma = 0,2$ und $\sigma = 0,5$. Die Positionen der Maxima stimmen sehr gut überein, wobei das Maximum der berechneten Durchmesser etwas weiter stromaufwärts erreicht wird. Die mittleren Partikeldurchmesser erreichen ihr Maximum bei einem Brennerabstand von ca. 3,6 cm. Dies ist der Bereich, in welchem die Konzentration an OH-Radikalen signifikante Werte erreicht (siehe Abbildung 7.4). Die mittleren Partikeldurchmesser nehmen mit zunehmender OH-Konzentration kontinuierlich ab. Die Ergebnisse weisen auf eine sehr gute Wiedergabe der Flammenlänge durch die Simulation hin.

7.2 Ergebnisse zur Rußbildung in turbulenten Diffusionsflammen

Der Einfluss der Turbulenz auf die Rußbildung in einer Freistrahldiffusionsflamme wurde mit numerischen Methoden untersucht. Zur Validierung der Simulationsergebnisse, wurden die Messdaten von Bartenbach [10] herangezogen. Es handelt sich hierbei um die Ergebnisse der Vermessung einer turbulenten Freistrahldiffusionsflamme mit einem Düsendurchmesser von 10 mm. Als Brennstoff diente Erdgas (eine Mischung aus 95% Methan, 3% Ethan und 2% Stickstoff). Die Geschwindigkeit am Düsenaustritt betrug $v_0 = 10$ m/s. Die Flamme war mit Wasserstoff und Sauerstoff stabilisiert, welche über separate Ringspalte zugeführt wurden. Diese Art der Stabilisierung beeinflusst die Hauptflamme weniger stark als bei der Anwendung von ausschließlich reinem Wasserstoff bzw. Sauerstoff. Das Geschwindigkeitsfeld wurde mittels Laser-Doppler-Velocimetrie (LDV) zweidimensional vermessen. Der Messdatensatz umfasst weiterhin das Temperaturfeld und die Konzentrationen der Hauptspezies H_2 , O_2 , H_2O , CO , CO_2 , welche mittels Gaschromatographie mit einem Messfehler von $\pm 2\%$ ermittelt wurden. Ferner wurde die Rußkonzentration mit Hilfe einer gravimetrischen Methode bestimmt. Hierzu wurde aus der Flamme ein definiertes Volumen mit einer Sonde isokinetisch abgesaugt, der Ruß (mindestens 10 mg) wurde auf einem Filter in der Sondenspitze abgeschieden und mit einer Analysenwaage (Messgenauigkeit 0,05 mg) gewogen. Auf diese Art gesammelte Rußproben könnten theoretisch auch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, was zu einem Messfehler führen würde. Da die Filtration jedoch in der Sonde bei Temperaturen von 150°C - 250°C stattfand, war der PAK-Gehalt minimiert.

Die Simulation erfolgte mittels des in Kapitel 6.2 beschriebenen Modells auf einem Rechengitter mit ca. 20000 Zellen (88 x 77 x 3) und 256 stochastischen Partikeln pro Zelle. Zuerst wurden die Rußquellterme nach deren Berechnung mit dem oben beschriebenen Programm SOFOKLES als Funktion des Mischungsbruchs Z und der skalaren Dissipationsrate bei stöchiometrischen Bedingungen χ_{st} tabelliert. Der Bereich der skalaren Dissipationsrate reichte von $\chi_{st} = 0$ bis zur Verlöschgrenze. Die Erstellung der Flamelet-Tabellen erfolgte unter Vernachlässigung bevorzugter Diffusion ($Le=1$) bei allen Spezies. Dies ist im Falle turbulenter Flammen gerechtfertigt, da die bevorzugte Diffusion hier nur in düsen nahen (noch laminaren) Bereichen eine signifikante Rolle spielt [141][143]. Zur Durchführung der Integration der Quellterme (Gl. (6.39)) wurde die PDF des Mischungsbruchs $f(Z)$ aus dem in Kapitel 4.4 beschriebenen Lagrange-Partikelsystem gewonnen. Für die PDF der skalaren Dissipationsrate $f(\chi)$ wurde eine Lognormalverteilung (Gl. 4.31) angenommen, was in der Vergangenheit durch mehrere Autoren [69][163][136] validiert wurde. Die Gleichung für den Erwartungswert der Lognormalverteilung lautet damit:

$$\mu_{\chi} = \ln(\langle \chi \rangle) - \frac{\sigma^2}{2}, \quad (7.1)$$

mit einer hier als konstant vorausgesetzten Varianz von $\sigma^2 = 2$ [163]. Für den Mittelwert der skalaren Dissipationsrate gilt:

$$\langle \chi \rangle = C_{\chi} \frac{\langle \varepsilon \rangle}{\langle k \rangle} \langle Z'^2 \rangle, \quad (7.2)$$

mit der Modellkonstanten $C_{\chi} = 2$, der turbulenten kinetischen Energie $\langle k \rangle$, der entsprechenden Dissipationsrate $\langle \varepsilon \rangle$ und der Mischungsbruchvarianz $\langle Z'^2 \rangle$, welche als zweites zentrales Moment aus dem Lagrange-Partikelsystem berechnet wurde. Die Schließung des Terms für die molekulare Mischung erfolgte mit dem in Kapitel 4.4.2 beschriebenen CURL-Modell. Das Geschwindigkeitsfeld und die Turbulenzgrößen wurden mit der in Kapitel 4.4.4 beschriebenen Kopplung an den kommerziellen CFD-Löser TASC-FLOW3D [1] erhalten. Zur Berechnung der Rußpartikelgrößenverteilungen wurde die mittlere Populationsbilanzgleichung (Gl.(6.40)) mit dem in Kapitel 6.1.6 beschriebenen Monte-Carlo Verfahren unter Verwendung der gemittelten Rußquellterme gelöst. Der Transport der Rußpartikel im physikalischen Raum erfolgte gemäß des in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Verfahrens.

Abbildung 7.6 zeigt den Vergleich gemessener radialer Geschwindigkeitsprofile mit berechneten Werten bei Brennerabständen von $x/d = 40, 60, 80$. Der Geschwindigkeitsverlauf bei einem Brennerabstand von $x/d = 40$ wird durch die Simulation bis $y = 0,03$ m unterschätzt. In den anderen Bereichen zeigt Abbildung 7.6 eine sehr gute Übereinstimmung der Simulationsdaten mit den Messergebnissen.

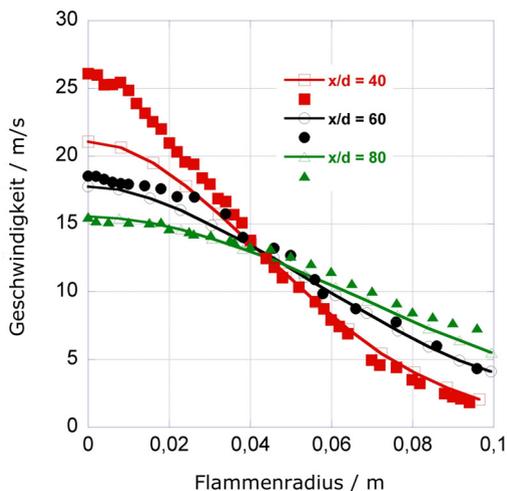


Abbildung 7.6: Vergleich gemessener Geschwindigkeitsprofile mit Simulationsdaten bei verschiedenen Brennerabständen. Symbole stehen für Messdaten, Linien stehen für Simulationsergebnisse.

Ein Vergleich simulierter Mischungsbruch-PDFs bei verschiedenen Verweilzeiten entlang der Brennerachse ist in Abbildung 7.7 dargestellt. Der Zeitpunkt $t = 0,01$ s liegt im brennstoffreichen Gebiet der Flamme, räumlich kann diese Position dem Ende des ersten Viertels zugeordnet werden. Dieser Flammenabschnitt wird, wie weiter unten in diesem Kapitel gezeigt, von der Bildung der Primärpartikel dominiert. Die PDF bei $t = 0,04$ s befindet sich im Bereich der Flammenmitte. Hier liegt nur noch ein leichter Brenn-

stoffüberschuss vor. Die Rußbildung wird hier hauptsächlich durch die Koagulation und Kondensation bestimmt. Bei einer Verweilzeit von $t = 0,066$ s herrschen magere Bedingungen. In diesem Bereich wirkt die Flamme oxidierend. Die Durchmesser der Rußpartikel nehmen hier ab bzw. die Partikel verschwinden aufgrund vollständiger Oxidation. Aus räumlicher Sicht entspricht dies dem Anfangsbereich des letzten Viertels der Flamme.

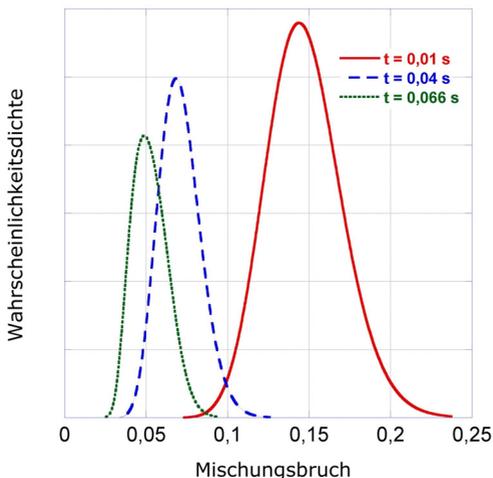


Abbildung 7.7: Vergleich simulierter Mischungbruch PDFs bei verschiedenen Verweilzeiten auf der Brennerachse.

Wie in Kapitel 6.1 bereits beschrieben, spielt Acetylen bei der Rußbildung eine tragende Rolle, weil es die Schlüsselspezies für die Bildung der Rußvorläufersubstanzen als auch für das Oberflächenwachstum darstellt. Daher ist es für die korrekte Vorhersage der Rußbildung von hoher Wichtigkeit, dass die reale Acetylenkonzentration durch die Simulation möglichst genau wiedergegeben wird. Abbildung 7.8 zeigt den Vergleich der berechneten Acetylenkonzentration mit Messwerten entlang der Zentralachse der Flamme. Das Maximum der Simulationsdaten tritt im Vergleich zum Maximum der Messwerte etwas früher auf. Die Acetylenkonzentration wird durch die

Simulation leicht überschätzt. Der Abfall nach dem Maximum des berechneten Konzentrationsprofils ist im Vergleich zu den Messdaten etwas flacher, vor dem Maximum zeigt es jedoch einen steileren Anstieg. Die generelle Übereinstimmung kann dennoch als sehr gut angegeben werden.

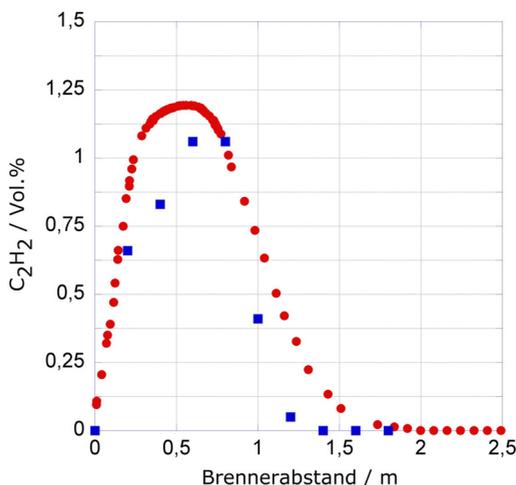


Abbildung 7.8: Vergleich des simulierten Acetylenmolenbruchs mit Messwerten auf der Zentralachse. Die Punkte stehen für die Simulationsergebnisse und die Quadrate stellen die Messwerte dar.

In Abbildung 7.9 ist die berechnete Rußkonzentration im Vergleich mit Messdaten entlang der Brennerachse dargestellt. Die Lage des Maximums der Messdaten wird durch die Simulation exakt getroffen. Die Steigungen des gemessenen und des berechneten Konzentrationsprofils zeigen eine nahezu perfekte Übereinstimmung. Bei Brennerabständen unter 0,5 m und über 1,2 m konnte eine sehr gute Übereinstimmung der Konzentrationen erreicht werden. Im dazwischenliegenden Bereich werden die Messdaten von der Simulation unterschätzt. Die Ursachen hierfür sind einerseits Ungenauigkeiten in der Vorhersage der Speziesfelder und andererseits Annahmen

im Rußmodell. Generell kann die Übereinstimmung der Messdaten mit den Simulationsergebnissen als sehr gut bezeichnet werden.

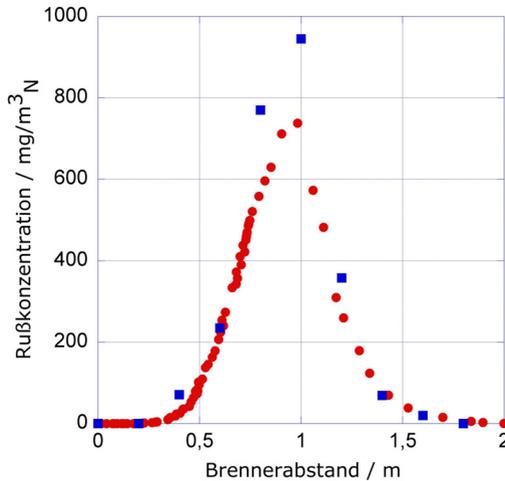


Abbildung 7.9: Vergleich der berechneten Rußkonzentration mit Messwerten auf der Zentralachse. Die Punkte stehen für die Simulationsergebnisse und die Quadrate stellen die Messwerte dar.

Um den Einfluss der turbulenten Schließung der einzelnen Quellterme auf die Entwicklung der Rußpartikelgrößenverteilung zu ermitteln, wurden diese ausgehend von der laminaren Formulierung der Populationsbilanzgleichung (Gl. 6.20) sukzessive gemittelt. Dies resultierte dann in der Lösung der turbulenten Populationsbilanzgleichung (Gl. 6.40). Zur Simulation der Partikelgrößenverteilungen wurde die Bildungsrate von Primärpartikeln um eine Größenordnung erhöht, um realistische Partikelanzahldichten zu erhalten. Dies ist analog zu Kapitel 7.1 dadurch gerechtfertigt, dass das ABF-Modell ausschließlich Pyren als keimbildende und kondensierende Spezies annimmt. Wie in Kapitel 6.1.1 bereits diskutiert, sind in der Realität jedoch sehr wahrscheinlich weitere Spezies wie z.B. Naphthalin beteiligt, die abhängig von ihrer Art und Konzentration unterschiedliche Einflüsse ausüben.

In Abbildung 7.10 ist der Vergleich der Rußpartikelgrößenverteilungen zur Verweilzeit $t = 0,01$ s dargestellt. Es handelt sich hier um einen Bereich im ersten Viertel der Flamme, in der sich die Rußbildung in einer frühen Phase befindet und gemäß Abbildung 7.7 brennstoffreiche Bedingungen herrschen. Alle dargestellten Partikelgrößenverteilungen weisen zwei Moden auf. Das erste lokale Maximum der Verteilungen liegt im Bereich sehr kleiner Partikel, im Größenbereich von ca. einem Nanometer. Die Partikelanzahldichte übersteigt die des zweiten Modus um über zwei Größenordnungen. Dies belegt, dass in dieser Flammenzone durch die noch relativ hohen Pyrenkonzentrationen, die Bildung von Primärpartikel der dominante Rußbildungsmechanismus ist. Das zweite lokale Maximum in der Verteilung ist auf Kondensations- und Koagulationsprozesse zurückzuführen. Durch die Schließung des Quellterms der Bildung von Primärpartikeln (KB) wird im Bereich der kleinsten Partikel ein leichter Zuwachs in der Anzahl-dichte hervorgerufen. Eine Zunahme der Partikelanzahl führt jedoch gleichzeitig auch zu einer Verstärkung der Koagulation, woraus sich der Zuwachs bei den größeren Partikel erklärt. Die Auswirkung der Schließung des Quellterms für die Oberflächenreaktionen (OR) ist in diesem Bereich der Flamme noch gering im Vergleich zu den Auswirkungen der turbulenten Primärpartikelbildung, da die Acetylenkonzentration in den Ausdruck für das Oberflächenwachstum in erster Potenz eingeht, während die Pyrenkonzentration im Quellterm für die Bildung von Primärpartikeln quadratisch auftritt. Der Einfluss der Turbulenz auf die Koagulation (KOAG) macht sich in einer Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung sowie in einer Abnahme der Partikelanzahldichte bemerkbar, was durch den Abtransport der Partikel von den kleinen Größenklassen in die Größeren verursacht wird. Das Hinzukommen der Schließung des Ausdrucks für die Kondensation (KOND) führt zu mehr und größeren Partikeln, was ebenfalls auf die noch relativ hohe Pyrenkonzentration und die damit einhergehende Dominanz der direkt pyrenabhängigen Rußbildungsprozesse hinweist. Nach dem in Kapitel 6 beschriebenen Mechanismus verändert die Kondensation von Pyren an der Partikeloberfläche die Partikelanzahl nicht. Jedoch sind Koagulation und Kondensation unter der Annahme, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt jeweils nur ein Ereignis pro Partikel stattfinden kann (siehe Kapitel 6.1.6), konkurrierende Effekte. Die turbulente Schließung des Kondensationsterms führt hier im Vergleich zum Fall der geschlossenen Koagulationsrate zu einer Hemmung der Koagulation und somit auch der mit ihr einhergehenden Minderung der Partikelanzahldichte.

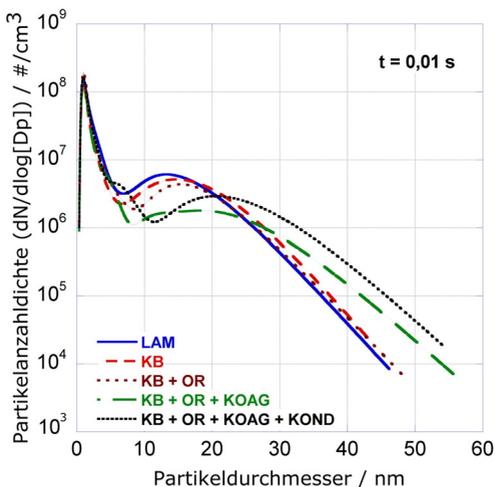


Abbildung 7.10: Vergleich des Einflusses der turbulenten Schließung der verschiedenen Rußquellterme auf die Partikelgrößenverteilung bei $t = 0,01$ s auf der Zentralachse.

Abbildung 7.11 zeigt den Vergleich der Partikelgrößenverteilungen zum Zeitpunkt $t = 0,04$ s, was etwa der Mitte der Flamme entspricht. Wie oben bereits diskutiert (siehe Abbildung 7.7), liegt in diesem Bereich nur noch ein vergleichsweise geringer Brennstoffüberschuss vor. Analog zu Abbildung 7.10 weisen auch hier alle dargestellten Verteilungen zwei Moden auf, im laminaren Fall jedoch nur noch andeutungsweise. Beide Moden sind im Vergleich zu Abbildung 7.10 verbreitert und zu größeren Partikeldurchmessern verschoben. Ferner haben die Partikelanzahldichten zugenommen. Im Vergleich zum Zeitpunkt $t = 0,01$ s bewirkt hier die Schließung des Quellterms für die Primärpartikelbildung die Entstehung größerer Rußpartikel. Analog Abb. 7.10 wird auch hier deutlich, dass die stärkere Neubildung von Partikeln eine Verstärkung der Koagulationsrate zur Folge hat. Dieser Effekt ist jedoch stärker ausgeprägt als zum Zeitpunkt $t = 0,01$ s, da die verstärkte Bildung von Primärpartikeln über einen längeren Zeitraum hinweg wirksam war. Der Einfluss der turbulent geschlossenen Oberflächenreaktionen, in diesem Fall das Oberflächenwachstum durch Acetylenaddition, auf die Partikelgrößenverteilung ist deutlich größer als seine Auswirkung

bei $t = 0,01$ s. Im Gegensatz zu Abbildung 7.10 zeigt die Schließung des Quellterms für die Oberflächenreaktionen einen größeren Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung als die Schließung des Quellterms für die Primärpartikelbildung, da die Pyrenkonzentration in diesem Bereich der Flamme deutlich geringer ist. Die Auswirkung der Partikelgröße auf das Oberflächenwachstum wird bei $t = 0,04$ s deutlich erkennbar: Der erste Modus wird schmaler, da die Partikel durch das Oberflächenwachstum von den kleinen Größenklassen in die Größeren überführt werden. Er behält seine Höhe, da ständig Partikel aus den kleineren Größenbereichen nachgeliefert werden. Der zweite Modus verbreitert sich und wächst in die Höhe, da die Partikel in diesen Größenklassenbereich langsamer ab- als zuwandern. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass die relative Größenzunahme durch die Addition von Acetylen bei den kleinen Größenklassen stärker ins Gewicht fällt als bei größeren Partikeln. Die turbulente Schließung des Koagulationsterms bewirkt eine weitere Verschiebung der Partikeldurchmesser hin zu größeren Werten, was ebenfalls aus Gründen der relativen Größenzunahme in einer Verschmälerung des ersten Modus und in einer Verbreiterung des zweiten Modus resultiert. Das Maximum des zweiten Modus ist hierdurch in Richtung größerer Partikeldurchmesser gewandert. Wie in Kapitel 6 bereits erörtert, wird die Kondensation analog der Koagulation beschrieben. Jedoch ist hier einer der Stoßpartner kein Rußpartikel sondern ein Pyrenmolekül. Wie bereits beschrieben, sind Koagulation und Kondensation im verwendeten Modell konkurrierende Effekte. Die Schließung des Kondensationsterms führt auch hier, im Vergleich zum Fall der geschlossenen Koagulationsrate, zu einer Hemmung des Partikelwachstums. Dies ist an der Verschmälerung und der Verschiebung zu kleineren Partikeldurchmessern der Größenverteilung erkennbar.

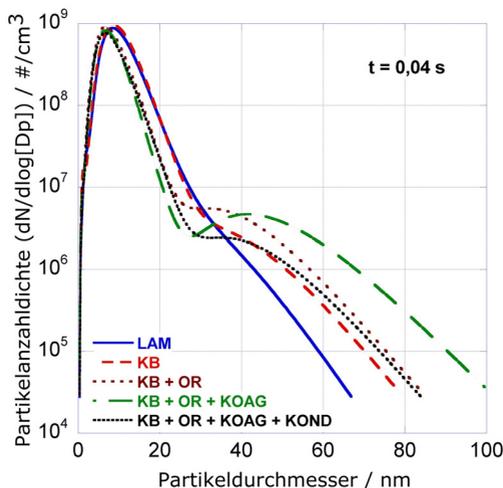


Abbildung 7.11: Vergleich des Einflusses der turbulenten Schließung der verschiedenen Rußquellterme auf die Partikelgrößenverteilung bei $t = 0,04$ s auf der Zentralachse.

Ein Vergleich der durch die sukzessive Schließung der Rußquellterme unterschiedlich beeinflussten Partikelgrößenverteilungen zur Zeit $t = 0,066$ s ist in Abbildung 7.12 dargestellt. Räumlich liegt diese Position im Anfangsbereich des letzten Viertels der Flamme, wo nach Abbildung 7.7 brennstoffarme und somit oxidierende Bedingungen vorliegen. Alle Verteilungen sind näherungsweise unimodal. In diesem Bereich liegt Pyren nicht bzw. in keiner signifikanten mehr Menge vor, weshalb in dieser Flammenzone keine Bildung von Primärpartikeln mehr stattfindet. Die Auswirkungen der Schließung des Primärpartikelbildungsterms hat bereits zu früheren Verweilzeiten zur einer vergleichsweise geringen Vergrößerung der Partikeldurchmesser geführt, welche unter der Einwirkung der Partikeloxidation nahezu vollständig verschwunden ist. Aufgrund der Anwesenheit von Sauerstoff und OH-Radikalen spielen Oxidationseffekte in diesem Bereich eine bedeutende Rolle. Daher führt die Schließung der Quellterme der Oberflächenreaktionen zu einer starken Verschiebung der Partikelgrößen von großen Durchmessern hin zu kleineren. Die Anzahldichte bleibt deshalb im

Vergleich zu den Verteilungen bei $t = 0,04$ s annähernd konstant. Die Partikelgrößenverteilung reagiert auf die Schließung des Koagulationsterms im Vergleich zu den Zeitpunkten $t = 0,01$ s und $t = 0,04$ s schwächer. Wie oben bereits geschildert, hat die Kondensation eine hemmende Wirkung auf die Koagulation. Aufgrund dessen führt die zusätzliche Schließung des Kondensationsterms auch hier zu einer schmäleren Partikelgrößenverteilung.

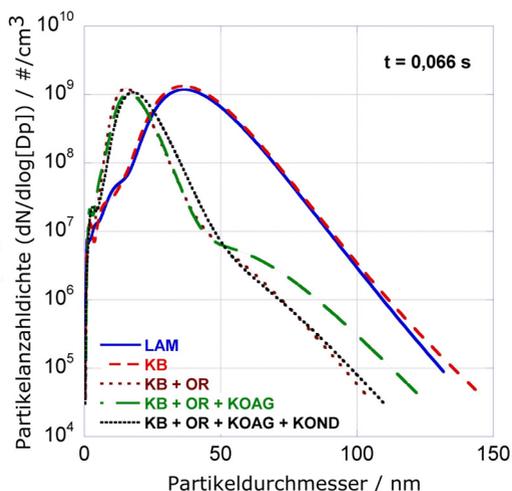


Abbildung 7.12: Vergleich des Einflusses der turbulenten Schließung der verschiedenen Rußquellterme auf die Partikelgrößenverteilung bei $t = 0,066$ s auf der Zentralachse.

Im Verlauf der durchgeführten Untersuchungen hat sich gezeigt, dass abhängig von der Verweilzeit unterschiedliche Rußbildungseffekte dominieren. Der Einfluss der turbulenten Schließung ist bei den zur entsprechenden Zeit vorherrschenden Rußquelltermen erwartungsgemäß am größten und hat einen signifikanten Einfluss auf die Form und die Lage der Partikelgrößenverteilung. Anhand der Simulationsergebnisse wird deutlich, dass der Einfluss der Turbulenz auf die Rußbildung berücksichtigt werden sollte.

7.3 Ergebnisse zur Bildung von Eisenoxid-Nanopartikeln in einer laminaren Wasserstoff/Sauerstoff-Vormischflamme

Bei dieser Untersuchung wurde als Testfall eine laminare, nahstöchiometrische Wasserstoff/Sauerstoff-Vormischflamme im Niederdruckbereich gewählt [125]. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 7.13 dargestellt und kann in vier Teilsysteme untergliedert werden:

- Verdampfungs-/Vormischkammer für die Partikelvorläufersubstanz (Precursor),
- Vormischkammer Brennstoff/Partikelvorläufersubstanz,
- Brennkammer,
- Sammlungs- und Entnahmevorrichtung für die Partikel.

Die in Abbildung 7.13 dargestellten Heizvorrichtungen dienen dazu, das Kondensieren der Partikelvorläufersubstanz ($Fe(CO)_5$) in der Anlage zu verhindern. Die Kältefalle soll den Austrag an kondensierbaren Spezies (besonders Eisenpentacarbonyl) verhindern. Zur Probenahme kamen zwei verschiedene Systeme zum Einsatz. Für große Partikelmengen wurde ein Partikelfilter (GORE Polytetrafluoroethylen) verwendet. Die Partikelgewinnung beim Anfall kleinerer Mengen erfolgte mittels einer thermophoretischen Methode. Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgte mittels mikroskopischer Verfahren (TEM, SEM). Die experimentelle Datenbasis umfasst Partikelgrößenverteilungen, Partikeloberflächeneigenschaften und Informationen über die Kristallinität bei Eisenpentacarbonylkonzentrationen von 8000 ppm, 15000 ppm, 25000 ppm und 50000 ppm. Die eingehenden Gasvolumenströme betragen $\dot{V}_{H_2} = 40$ l/h, $\dot{V}_{O_2} = 80$ l/h und $\dot{V}_{Ar} = 80$ l/h bei einem Druck von $p = 70$ mbar. Die Simulation der Gasphase erfolgte mit CHEMKIN [91] unter Verwendung des in Abbildung 6.5 bzw. im Anhang dargestellten Reaktionsmechanismus.

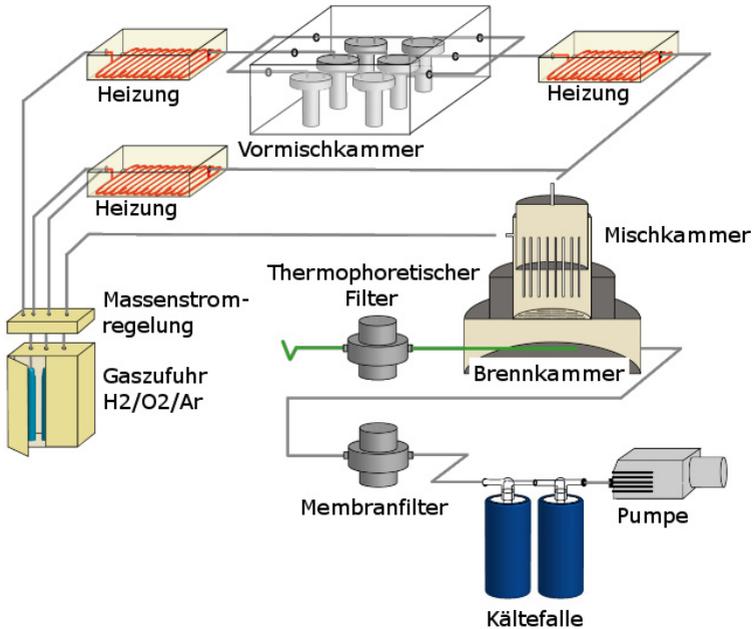


Abbildung 7.13: Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der Bildung von Eisenoxid-Nanopartikeln in einer $H_2/O_2/Ar$ -Flamme.

In Abbildung 7.14 sind die berechneten Temperaturprofile dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Flammentemperatur mit steigender Eisenpentacarbonylkonzentration abnimmt. Dieser Effekt ist einerseits darauf zurückzuführen, dass sich durch die Erhöhung der $Fe(CO)_5$ -Konzentration die Verbrennung, bedingt durch den vom Eisenpentacarbonyl verursachten CO-Eintrag, von einem nahstöchiometrischen Mischungszustand in den fetten Bereich verschiebt. Andererseits ist Eisenpentacarbonyl als Flammeninhibitor bekannt [19]. Die inhibierende Wirkung von $Fe(CO)_5$ beruht auf einer durch Eisenspezies katalysierte Entfernung von Wasserstoffradikalen aus der Reaktionsmischung [165], was zu einer Reduktion der Flammenausbreitungsgeschwindigkeit führt [6]. Im Modell wird die Inhibierung z.B. durch Reaktion Nr. 33 und Nr. 43 (siehe Anhang) berücksichtigt.

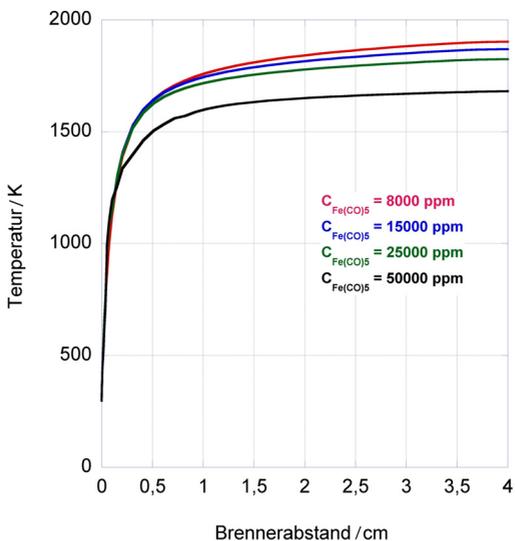


Abbildung 7.14: Vergleich der simulierten Temperaturprofile bei verschiedenen Eisenpentacarbonyl-Eingangskonzentrationen.

Um die Konsistenz des Reaktionsmodells und der entsprechenden thermodynamischen Daten zu belegen, wurde die Eindüsung von Eisenpentacarbonyl in eine brennstoffarme Flamme simuliert (Abbildung 7.15). Für die Berechnung dieses Testfalls wurde eine Eingangskonzentration von $C_{Fe(CO)_5} = 25000$ ppm gewählt. Die Simulationsdaten zeigen, dass die Zugabe von Eisenpentacarbonyl zu einer Erhöhung der Flammentemperatur führt, was damit zu erklären ist, dass das Reaktionsgemisch durch den CO-Eintrag in Richtung des stöchiometrischen Mischungsverhältnisses verschoben wird. Die oben beschriebene inhibierende Wirkung des Eisenpentacarbonyls wird durch den CO-Eintrag überwogen. Ferner ist in Abbildung 7.15 bei der dotierten Flamme ein viel stärkerer Anstieg der Flammentemperatur im unteren Bereich der Flamme zu erkennen. Dies zeigt den frühen Energieeintrag durch $Fe(CO)_5$, dessen Zersetzung gemäß Abbildung 6.5 mit der Abspaltung der CO-Gruppen beginnt. Ab einem Brennerabstand von ca. 2 cm sind die Steigungen der beiden Temperaturprofile nahezu gleich.

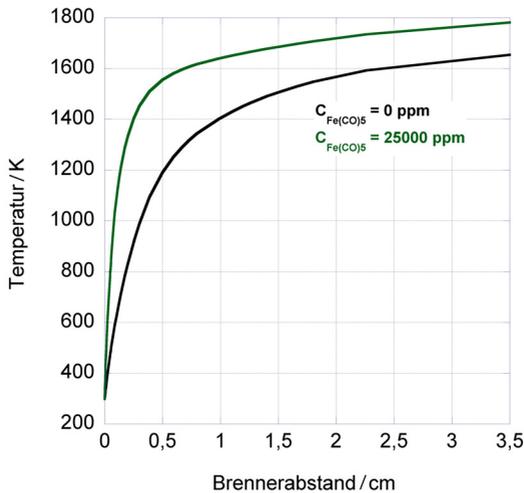


Abbildung 7.15: Vergleich der simulierten Temperaturprofile einer brennstoffarmen Flamme, mit und ohne Zugabe von Eisenpentacarbonyl.

In Abbildung 7.16 sind die simulierten H-Radikalprofile bei verschiedenen Eisenpentacarbonyl-Eingangskonzentrationen dargestellt. Es ist klar erkennbar, dass die H-Radikalkonzentration mit steigender Eisenpentacarbonylkonzentration abfällt, was auf die oben beschriebene inhibierende Wirkung von $Fe(CO)_5$ zurückgeführt werden kann. Der größte Unterschied zwischen den einzelnen Profilen zeigt sich bei $Fe(CO)_5 = 8000$ ppm im Vergleich zu einer undotierten $H_2/O_2/Ar$ -Flamme. Die Unterschiede der Maxima der gezeigten Konzentrationsprofile zwischen den einzelnen dotierten Flammen fallen deutlich geringer aus. Die Lagen der jeweiligen Maxima befinden sich alle im unteren Bereich der Flamme, bei einem Brennerabstand von ca. 0,3 cm. Ab einem Brennerabstand von ca. 2 cm weisen alle dotierten Flammen die gleiche H-Radikalkonzentration auf. Der H-Radikalmolenbruch der undotierten Flamme ist über die gesamte Flammenlänge stets signifikant höher.

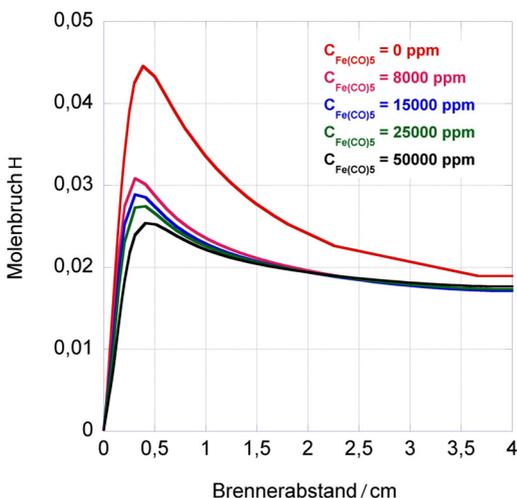


Abbildung 7.16: Simulierte H-Radikalprofile über dem Brennerabstand bei verschiedenen Eisenpentacarbonyl-Eingangskonzentrationen.

In Abbildung 7.17 werden die Speziesprofile bei Vorläuferkonzentrationen von 8000 ppm, 15000 ppm, 25000 ppm und 50000 ppm gezeigt. Wegen des Kohlenstoffeintrags durch Eisenpentacarbonyl ist hier, im Vergleich zur reinen Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme, neben Wasser auch Kohlenmonoxid als Produkt vorhanden. Das Eisenpentacarbonyl reagiert nach dem in Abbildung 6.5 gezeigten Reaktionsmechanismus sehr schnell ab, was das frühzeitige Auftreten des Kohlenmonoxids erklärt. Als Endprodukt der Verbrennung von Eisenpentacarbonyl wird Fe_2O_3 und Fe_3O_4 gebildet, wobei das Konzentrationsprofil von Fe_3O_4 aus Gründen der Übersichtlichkeit erst in Abbildung 7.18 gezeigt wird. Da das Gemisch durch die Zugabe von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ vom stöchiometrischen in den fetten Bereich verschoben wird, liegen wegen des Sauerstoffmangels nur sehr geringe Mengen an Kohlendioxid vor, was zur Erhaltung der Klarheit der Diagramme nicht abgebildet ist. Mit steigender $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Eingangskonzentration steigt auch erwartungsgemäß der Molanteil von Eisenoxid, wobei der Wassergehalt durch den erhöhten Sauerstoffkonsum durch die Eisenoxidbildung abnimmt. Infolgedessen wird weniger Wasserstoff verbraucht, was die steigenden H_2 -Konzentrationen erklärt. Der Kohlenmonoxidanteil nimmt aufgrund des

CO-Eintrags durch $Fe(CO)_5$ zu. Somit liegen bei der Eisenpentacarbonyl-Eingangskonzentration von 50000 ppm die höchsten Konzentrationen von Wasserstoff, Eisenoxid und Kohlenmonoxid vor. Die Molanteile von Wasser und Sauerstoff sind aus den oben genannten Gründen am niedrigsten.

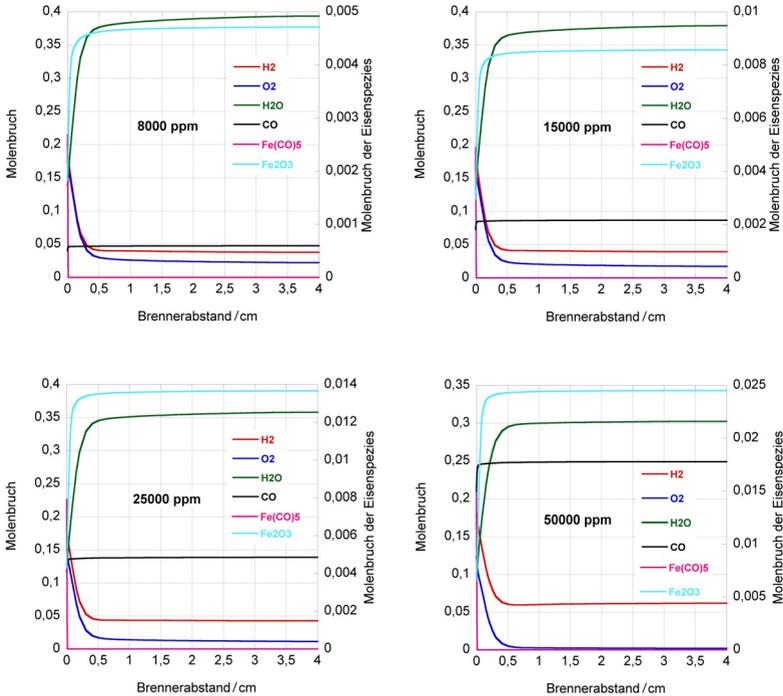


Abbildung 7.17: Simulierte Speziesprofile bei Eisenpentacarbonyl-Eingangskonzentrationen von 8000 ppm, 15000 ppm, 25000 ppm und 50000 ppm.

Wie in Kapitel 6.3 bereits beschrieben, wurden zur Simulation der Fe_3O_4 -Konzentrationsprofile als erste Näherung die Arrhenius-Parameter der Bildungsreaktionen von Fe_2O_3 verwendet. Durch die geringeren Eingangskonzentrationen der entsprechenden Reaktionspartner, wird deutlich weniger

Fe_3O_4 als Fe_2O_3 gebildet. In Abbildung 7.18 sind die entsprechenden Konzentrationsprofile am Beispiel einer $Fe(CO)_5$ -Eingangskonzentration von 25000 ppm dargestellt. Die Partikelgrößenverteilungen wurden durch die Lösung einer entsprechenden Populationsbilanzgleichung (Gl. 6.53), unter Verwendung des Monte-Carlo-Solver SWEEP [134], gemäß des in Kapitel 6.3 vorgestellten Modells berechnet.

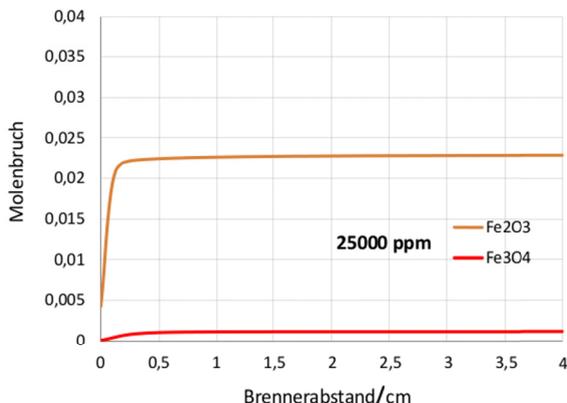


Abbildung 7.18: Vergleich der simulierten Konzentrationsverläufe von Fe_2O_3 und Fe_3O_4 bei einer Eisenpentacarbonyl-Eingangskonzentration von 25000 ppm.

Abbildung 7.19 zeigt einen Vergleich der normierten Partikelgrößenverteilungen bei verschiedenen Eingangskonzentrationen an $Fe(CO)_5$. Es ist erkennbar, dass die mittleren Partikeldurchmesser und die Verteilungsbreiten mit steigender $Fe(CO)_5$ -Konzentration zunehmen. Dies ist eine Konsequenz der zunehmenden Fe_2O_3 -Bildung, was einerseits zu einer vermehrten Bildung von Primärpartikeln bzw. einer Erhöhung der Partikelanzahl und somit zu verstärkter Koagulation führt und andererseits eine erhöhte Kondensationsrate von Eisenoxidmolekülen auf der Partikeloberfläche bewirkt. Die Lognormlaverteilung der Partikeldurchmesser zeigt die Dominanz der Koagulationsprozesse an.

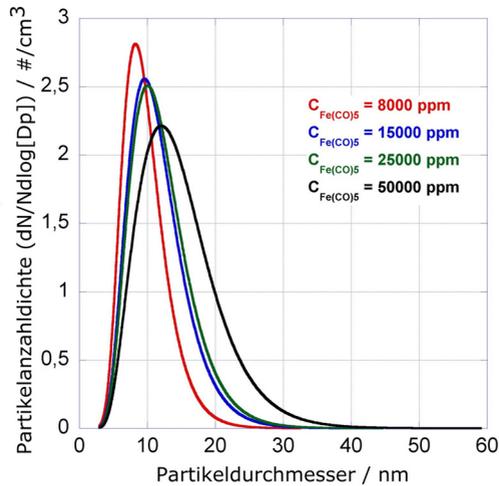


Abbildung 7.19: Vergleich der simulierten normierten Partikelgrößenverteilungen bei verschiedenen Eisenpentacarbonyl-Eingangskonzentrationen, Brennerabstand: 3 cm.

Der Vergleich der Simulationsergebnisse mit Messdaten bei einem Brennerabstand von 3 cm ist in Abbildung 7.20 für die verschiedenen Eingangskonzentrationen an Eisenpentacarbonyl gegeben. Bei einer Eingangskonzentration von $C_{\text{Fe}(\text{CO})_5} = 8000 \text{ ppm}$ werden der mittlere Durchmesser und die Verteilungsbreite etwas überschätzt, was wahrscheinlich auf die Messtechnik zurückgeführt werden kann, da sich hier mit Abnahme der Partikelkonzentrationen der relative Messfehler erhöht. Bei den Vorhersagen für die höheren Eisenpentacarbonylkonzentrationen (15000 ppm, 25000 ppm, 50000 ppm) unterschätzt das Modell die mittleren Partikeldurchmesser leicht, wobei die Verteilungsbreiten gut wiedergegeben werden. Dies könnte durch vereinfachende Modellannahmen verursacht werden, wie beispielsweise, dass ausschließlich Fe_2O_3 zur Bildung von Primärpartikeln beiträgt und als einzige Spezies auf der Partikeloberfläche kondensiert.

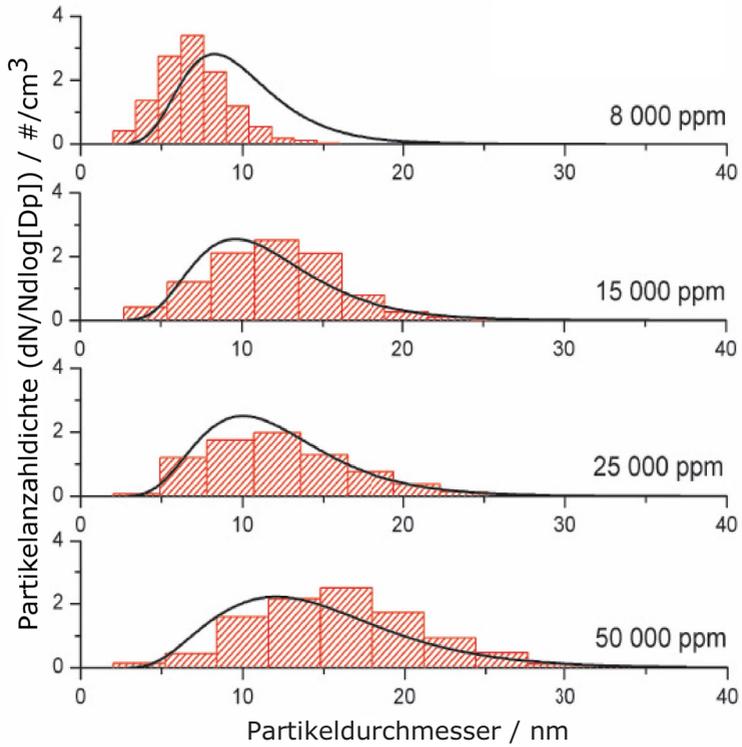


Abbildung 7.20: Vergleich der berechneten normierten Partikelgrößenverteilungen mit Messdaten bei verschiedenen Eisenpentacarbonyl-Eingangskonzentrationen, Brennerabstand: 3 cm.

Abbildungsverzeichnis

3.1	Wirbelstrukturen auf dem Saturn	13
3.2	Turbulentes Signal als Funktion der Zeit	14
3.3	Energiekaskade	15
4.1	Mischungsbruch-PDF	32
4.2	Diskrete PDF und CDF	36
4.3	Organisation des gesamten Programms	50
5.1	Einteilung verschiedener Flammentypen	54
5.2	Struktur einer laminaren Vormischflamme	56
5.3	Flammenfrontelement	58
5.4	Konstruktion des Mischungsbruchraums	62
5.5	Struktur einer laminaren Wasserstoff/Luft-Diffusionsflamme im Mischungsbruchraum	63
5.6	Speziesprofile einer laminaren Wasserstoff/Luft-Diffusions- flamme entlang der Zentralachse	64
5.7	Regime-Diagramm nach Peters	67
6.1	Reaktionsflussbild einer stöchiometrischen Methan/Luft-Flamme	70
6.2	Reaktionsflussbild einer brennstoffreichen Methan/Luft-Flamme	71
6.3	Der HACA-Mechanismus	72
6.4	Verlauf der Rußbildung in einer laminaren Flamme	81
6.5	Reaktionspfade der Verbrennung von Eisenpentacarbonyl	95
7.1	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Untersuchung einer laminaren Diffusionsflamme	98
7.2	Simuliertes Temperaturprofil und Mischungsbruch	99
7.3	Vergleich simulierte und gemessene Temperaturprofile als Funktion des Flammenradius	100
7.4	Simulierte Profile zur Rußbildung besonders relevanter Spezies entlang der Brennerachse	101

7.5	Vergleich der berechneten mit den gemessenen mittleren Partikeldurchmessern als Funktion des Brennerabstands	102
7.6	Vergleich der gemessener radialer Geschwindigkeitsprofile mit Simulationsdaten bei verschiedenen Brennerabständen	105
7.7	Vergleich simulierter Mischungbruch PDFs	106
7.8	Vergleich des berechneten Acetylenmolenbruchs mit Messwerten	107
7.9	Vergleich der berechneten Rußkonzentration mit Messwerten	108
7.10	Vergleich des Einflusses der turbulenten Schließung der verschiedenen Rußquellterme bei $t = 0,01$ s	110
7.11	Vergleich des Einflusses der turbulenten Schließung der verschiedenen Rußquellterme bei $t = 0,04$ s	112
7.12	Vergleich des Einflusses der turbulenten Schließung der verschiedenen Rußquellterme bei $t = 0,066$ s	113
7.13	Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der Bildung von Eisenoxid-Nanopartikeln	115
7.14	Vergleich der simulierten Temperaturprofile bei verschiedenen Eisenpentacarbonyl-Eingangskonzentrationen	116
7.15	Temperaturprofile bei Eisenpentacarbonyl-Eindüsung in eine brennstoffarmen Flamme	117
7.16	Simulierte H-Radikalprofile bei verschiedenen Eisenpentacarbonyl-Eingangskonzentrationen	118
7.17	Simulierte Speziesprofile bei verschiedenen Eisenpentacarbonyl-Eingangskonzentrationen	119
7.18	Vergleich der simulierten Konzentrationsverläufe von Fe_2O_3 und Fe_3O_4	120
7.19	Vergleich der simulierten Partikelgrößenverteilungen bei verschiedenen Eisenpentacarbonyl-Eingangskonzentrationen	121
7.20	Vergleich der berechneten Partikelgrößenverteilungen mit Messdaten bei verschiedenen $Fe(CO)_5$ -Eingangskonzentrationen.	122

Tabellenverzeichnis

3.1	Standardparameter des k - ε -Modells	25
6.1	Oberflächenreaktionen des ABF-Mechanismus	79
6.2	Reaktionsraten der Oberflächenreaktionen des ABF-Mechanismus	80
A.1	Reaktionsmechanismus zur Bildung von Eisenoxidpartikel in einer $Fe(CO)_5$ -dotierten $H_2/O_2/Ar$ -Flamme	149

Literaturverzeichnis

- [1] AEA TECHNOLOGY ENGINEERING SOFTWARE LIMITED: *CFX-TASCflow Theory Documentation Version 2.8*. Waterloo, Ontario, Canada: AEA Technology Engineering Software Limited, 1999
- [2] ALDOUS, D.J.: Deterministic and Stochastic Models for coalescence (Aggregation, coagulation): a review of the mean-field theory for probabilists. In: *Bernoulli* 5 (1999), S. 3–48
- [3] APPEL, J.: *Numerische Simulation der Rußbildung bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen: Teilchengrößenverteilungen und deren statistischen Momente*, Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe, Diss., 2000
- [4] APPEL, J. ; BOCKHORN, H.: *SOFOKLES Theory Documentation*. Universität Karlsruhe, 2000
- [5] APPEL, J. ; BOCKHORN, H. ; FRENKLACH, M.: Kinetic Modelling of Soot Formation with Detailed Chemistry and Physics: Laminar Premixed Flames of C2 Hydrocarbons. In: *Combustion and Flame* 121 (2000), S. 122–136
- [6] BABUSHOK, V. ; TSANG, W. ; LINTERIS, G. T. ; REINELT, D.: Chemical Limits to Flame Inhibition. In: *Combustion and Flame* 115 (1998), S. 551
- [7] BALDWIN, B., LOMAX, H.: Thin Layer Approximation and Algebraic Model for Separated Turbulent Flows. In: *AIAA 16th Aerospace Science Meeting* (1978), S. 78–257
- [8] BALTHASAR, M. ; KRAFT, M.: A Stochastic Approach to Calculate the Particle Size Distribution Function of Soot Particles in Laminar Premixed Flames. In: *Combustion and Flame* 133 (2003), S. 289–298
- [9] BAMBERG, G. ; BAUR, F. ; KRAPP, M.: *Statistik*. 14th. Oldenbourg, 2008

- [10] BARTENBACH, B., Engler-Bunte-Institute of the University of Karlsruhe, Combustion Technology, Diss., 1998
- [11] BATCHELOR, G.K.: *An Introduction to Fluid Dynamics*. Cambridge University Press, 1994
- [12] BAULCH, D. L. ; COBOS, C. J. ; COX, R. A. ; ESSER, C. ; FRANK, P. ; JUST, TH. ; KERR, J. A. ; PILLING, M. J. ; TROE, J. ; WALKER, R. W.: Evaluated kinetic data for combustion modeling. In: *Journal of Physical Chemistry Reference Data* 21 (1992), Nr. 3, S. 411–736
- [13] BILGER, R.W.: Reaction Rates in Diffusion Flames. In: *Combustion and Flame* 30 (1976), S. 277–284
- [14] BILGER, R.W.: In: *Physics of Fluids* 5(2) (1993), 436–444 S.
- [15] BIRD, B.R. ; STEWART, E.S. ; LIGHTFOOT E.N.: *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, 1960
- [16] In: BLIEBERGER, J., Schildt, G. H. Burgstaller, B.: *Informatik: Grundlagen*. 4th. Springer Verlag Wien GmbH, 2013, S. 143–146
- [17] BLINT, R.J.: The Relationship of the Laminar Flame Width to Flame Speed. In: *Combustion Science and Technology* 49 (1986), S. 79–82
- [18] BOCKHORN, H. (Hrsg.) ; D’ANNA, A. (Hrsg.) ; SAROFIM, A.F. (Hrsg.) ; WANG, H. (Hrsg.): *Combustion Generated Fine Carbonaceous Particles*. KIT Scientific Publishing, 2009
- [19] BONNE, U. ; JOST, W. ; WAGNER, H.G.: In: *Fire Res.* 4 (1962), S. 6–18
- [20] BORGHI, R.: Turbulent combustion modelling. In: *Progress Energy Combustion Science* 14 (1988), Nr. 4, S. 245–292. – pdf methods review
- [21] BRADSHAW, P.: *An Introduction to Turbulence and its Measurements*. Pergamon Press, 1971
- [22] BROCKLEHURST, H.T. ; MOSS, J.B. ; HURLEY, C.D. ; PRIDDIN, C.H.: In: *Gas Turbine Engine Combustion, Emissions and Alternative Fuels* (1998)

- [23] BRUTSCHER, T.: *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Entflammung und Flammenausbreitung bei funkengezündeten Brenngas-Luft-Gemischen unter besonderer Berücksichtigung bevorzugter Diffusion.*, Engler-Bunte-Institute of the University of Karlsruhe, Combustion Technology, Diss., 2004
- [24] BURKE, S.P. ; SCHUMAN, T.E.W.: Difusion Flmes. In: *1st Symposium (International) on Combustion (The Combustion Institute)* (1928)
- [25] BUYUKHATIPOGLU, K., MORSS CLYNE, A.: Controlled flame synthesis of Fe₂O₃ and Fe₃O₄ nanoparticles: effect of flame configuration, flame temperature, and additive loading. In: *Journal of Nanoparticle Research* 12 (2010), S. 1495–1508
- [26] CANDEL, S. ; POINSONT, T.: Flame Stretch and Balance Equation for the Flame Area. In: *Combustion Science and Technology* 70 (1990), S. 1–15
- [27] CELNIK, M.: User Manual for SWEEP 2: Population Balance Software. See www.cheng.cam.ac.uk/research/groups/como/prog.listing.html / University of Cambridge, Department of Chemical Engineering. 2006. – Forschungsbericht
- [28] CHARWATH, M.: *Experimentelle Untersuchung und numerische Simulation der Rußbildung in laminaren Methan/Luft Diffusionsflammen*, Engler-Bunte-Institut, Fachbereich Verbrennungstechnik des KIT, Diss., 2011
- [29] CHARWATH, M.: Untersuchungen von Flammen am EBI. In: *persönliche Mitteilung* (2011)
- [30] CHEN, J.Y. ; KOLLMANN, W.: PDF Modelling of chemical nonequilibrium effects in turbulent nonpremixed hydrocarbon flames. In: *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*. University of Washington, Seattle, USA : The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1988, S. 645–653
- [31] CURL, R.L.: Dispersed phase mixing: I. Theory and effects in simple reactors. In: *J. AIChE* 9 (1963), S. 175

- [32] DOBBINS, R.A.: In: BOCKHORN, H. (Hrsg.) ; D'ANNA, A. (Hrsg.) ; SAROFIM, A.F. (Hrsg.) ; WANG, H. (Hrsg.): *Fine Carbonaceous Particles*. KIT Scientific Publishing, 2009
- [33] In: DOLIC, D.: *Statistik mit R*. 1st. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2004, S. 132
- [34] DOPAZO, C.: Probability density function approach for a turbulent axisymmetric heated jet. centreline evolution. In: *Physics of Fluids* 18 (1975), S. 397–410
- [35] DOPAZO, C.: Relaxation of Initial Probability Density Functions in the Turbulent Convection of Scalar Fields. In: *Physics of Fluids* (1979), Nr. 22, S. 22–30
- [36] DOPAZO, C. ; O'BRIEN, E.E.: Functional formulation of nonisothermal turbulent reactive flows. In: *Physics of fluids* 17 (1974), Nr. 11
- [37] EIBECK, A. ; WAGNER, W.: An efficient stochastic algorithm for studying coagulation dynamics and gelation phenomena. In: *SIAM J. Sci. Comput.* 22 (2000), Nr. 3, S. 802–821
- [38] EUROPEAN SPACE AGENCY: Hurricane on Saturn. (2013)
- [39] FAVRE, A.: Statistical Equations of Turbulent Gases. In: *SIAM Problems of Hydrodynamics and Continuum Mechanics* (1969), S. 231–266
- [40] FENIMORE, C.P ; JONES, G.W.: In: *J. Phys. Chem.* (1967), Nr. 71, S. 593–597
- [41] FERZINGER, J.H., Peric, M.: *Numerische Strömungsmechanik*. Springer Verlag, 2008
- [42] In: FOX, R.O.: *Computational Models for Turbulent Reacting Flows*. 1st. Cambridge University Press, 2003, S. 372–386
- [43] FRENKLACH, M.: Dynamics of Discrete Distribution for Smoluchowski Coagulation Model. 108 (1985), Nr. 1, S. 237–242
- [44] FRENKLACH, M.: In: *phys. chem. chem. phys.* (2002), Nr. 4, S. 2028–2037

- [45] FRENKLACH, M.: Method of moments with interpolative closure. In: *Chemical Engineering Science* 57 (2002), S. 2229–2239
- [46] FRENKLACH, M. ; HARRIS, S.: Aerosol Dynamics Modeling using the Method of Moments. 118 (1986), Nr. 1, S. 252–262
- [47] FRENKLACH, M. ; WANG, H.: Detailed Mechanism and Modeling of Soot Particle Formation. In: *Pennsylvania State University, USA*
- [48] FRENKLACH, M. ; WANG, W.: Detailed Mechanism and Modeling of Soot Particle Formation. In: BOCKHORN, H. (Hrsg.): *Soot*. Springer, 1994 (Lecture Notes in Physics)
- [49] FRIEDLANDER, S.K.: *Smoke, Dust and Haze*. Wiley, 1977
- [50] In: FRÖHLICH, J.: *Large Eddy Simulation turbulenter Strömungen*. B.G. Teubner Verlag, 2006
- [51] FUCHS, N. A.: *Mechanics of Aerosols*. Pergamon New York, 1964
- [52] GARDINER, C.W.: *Handbook of Stochastic Methods*. 2nd. Springer, 1990
- [53] GE, H. ; GUTHEIL, E.: Simulation of a turbulent spray flame using coupled PDF gas phase and spray flamelet modeling. 153 (2008), Nr. 1, S. 173–185
- [54] GEITLINGER, H. ; STREIBEL, T. ; SUNTZ, R. ; BOCKHORN, H.: Statistical Analysis of Soot Volume Fractions, Particle Number Densities and Particle Radii in a Turbulent Diffusion Flame. In: *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion*. University of Colorado, Boulder, USA, 1998, S. 1613–1621
- [55] GELBHARD, F. ; SEINFELD, J.H.: The general dynamics equation for aerosols. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 68(2) (1979), S. 363–382
- [56] GELBHARD, F. ; SEINFELD, J.H.: Simulation of multicomponent aerosol dynamics. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 78 (1980), S. 485–500
- [57] GERLINGER, P.: *Numerische Verbrennungssimulation*. Springer Verlag, 2005

- [58] GILLESPIE, D.T.: An exact method of numerically simulating the stochastic coalescence process in a cloud. In: *J. Atmospheric Sci.* 32 (1975), Nr. 10, S. 1977–1989
- [59] In: GILLESPIE, D.T.: *Markov Processes*. Bd. 32(10). Academic Press, 1985, S. 1977–1989
- [60] GOODSON, M. J. ; KRAFT, M.: An efficient stochastic algorithm for simulating nano-particle dynamics. In: *Journal of Computational Physics* 183 (2002), S. 210–232
- [61] GROSSSCHMIDT, D.: *Modelling of chemical reactions and soot formation in turbulent flows by means of stochastic particle methods*, Engler-Bunte-Institute of the University of Karlsruhe, Combustion Technology, Diss., 2007
- [62] GROSSSCHMIDT, D.A. ; HABISREUTHER, P. ; BOCKHORN, H.: Calculation of the size distribution function of soot particles in turbulent diffusion flames. In: *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, S. 657
- [63] GUENTER, R.: *Verbrennung und Feuerungen*. Springer, 1984
- [64] GUTHEIL, E. ; BOCKHORN, H.: The Effect of Multi Dimensional PDF's on the Turbulent Reaction Rate in Turbulent Reactive Flows at Moderate Damköhler Number. In: *Physico-Chemical Hydrodynamics* 9 (1987), Nr. 3/4, S. 525–535
- [65] HÄNEL, D.: *Molekulare Gasdynamik*. Springer Verlag, 2004
- [66] HARRIS, S. ; KENNEDY, I.M.: Aerosol Dynamics Modeling using the Method of Moments. In: *Combustion Science and Technology* 443 (1988), S. 252–262
- [67] HARRIS, S. ; KENNEDY, I.M.: Dynamic modeling of soot particle co- agulation and aggregation: Implementation with Method of Moments and ap- plication to high-pressure laminar premixed flames. In: *Combustion and Flame* 114 (1991), S. 484–501
- [68] HARRIS, S. ; WEINER A.M.: Surface growth of soot particles in pre-mixed ethylene-air flames. In: *Combustion Science and Technology* 31 (1983), S. 155–167

- [69] HAWORTH, D.C. ; DRAKE, M.C. ; POPE, S.B. ; BLINT, R.J.: The importance of Time-Dependent Flame Structures in Stretched Laminar Flamelet Models for Turbulent Jet Diffusion Flames The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1988, S. 589–597
- [70] HAWORTH, D.C. ; EL TAHRY S.H.: A PDF approach for multidimensional turbulent flow calculations with applications to in-cylinder flows in reciprocating engines. In: *AIAA J.* 29 (1991), S. 208–218
- [71] HEILMANN, O.J.: Analytical solutions of Smoluchowskis coagulation equation. In: *J. Phys. A: Math. Gen.* 25 (1992), S. 3763–3771
- [72] HENTSCHEL, J.: *Untersuchung laminarer gepulster rußender Methan-Luft Diffusionsflammen unter erhöhtem Druck*, Institut für Technische Chemie und Polymerchemie der Universität Karlsruhe, Diss., 2006
- [73] HETTEL, M. ; BOCKHORN, H. ; LENZE, B. ; ZARZALIS, N. ; BÜCHNER, H.: Untersuchungen von Flammen am EBI. In: *persönliche Mitteilung* (2002)
- [74] HIRSCH, C.: *Numerical Computation of Internal and External Flows*. John Wiley and Sons, 1990
- [75] HIRSCH, CH.: *Ein Beitrag zur Wechselwirkung von Turbulenz und Drall*, Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Karlsruhe, Diss., 1995
- [76] HIRSCHFELDER, J.R. ; CURTISS, C.F. ; BIRD, R.B.: *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley & Sons, New York, 1954
- [77] HOFFMANN, A.: *Modellierung turbulenter Vormischverbrennung*, Universität Karlsruhe, Diss., 2004
- [78] HOGG, R.V. ; CRAIG, A.T.: *Introduction to Mathematical Statistics*. 3rd. The Macmillan Company, 1970
- [79] HOGH DANIELSEN, P. ET. AL.: Oxidative Stress, DNA Damage, and Inflammation Induced by Ambient Air and Wood Smoke Particulate Matter in Human A549 and THP-1 Cell Lines. In: *Chemical Research in Toxicology* (2010)

- [80] IHME, M. ; PITSCH, H.: LES of a Non-Premixed Flame Using an Extended Flamelet/Progress Variable Model. In: *43rd AIAA* (2005)
- [81] JANICKA J. ; KOLBE W. ; KOLLMANN W.: Closure of the transport equation for the probability density function of turbulent scalar fields. In: *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 4 (1979), S. 47–66
- [82] JENNY, P. ; POPE, S.B. ; MURADOGLU, M. ; CAUGHEY, D.A.: A hybrid algorithm for the joint PDF equation of turbulent reactive flows. In: *Journal of Computational Physics* (2001), Nr. 166, S. 218–252
- [83] JEONG, J.I. ; JOI, M.: A sectional method for the analysis of growth of polydisperse non-spherical particles undergoing coagulation and coalescence. In: *Journal of Aerosol Science* 32 (2001), S. 565–582
- [84] JISCHA, M.: *Konvektiver Impuls-, Wärme- und Stoffaustausch.* Vieweg, 1982
- [85] JONES, W.P. ; KAKHI M.: PDF modelling of finite rate chemistry effects in turbulent nonpremixed jet flames. In: *Combustion and Flame* 115 (1998), S. 210–229
- [86] JONES, W.P. ; LAUNDER, B.E.: The prediction of laminarization with a two-equation model of turbulence. In: *Journal of Heat and Mass Transfer* 15 (1972), S. 301–314
- [87] JOOS, F.: *Technische Verbrennung.* Springer , 2006
- [88] KANG, S. ; IACCARINO, G.: Computation of turbulent Prandtl number for mixed convection around a heated cylinder. In: *Center for Turbulence Research Annual Research Briefs 2010* (2010)
- [89] KARLOVITZ, B. ; DENNISTON, D. ; WELLS, F., Knappschaefter, D.: Studies on Turbulent Flames: A. Flame Propagation across Velocity Gradients B. Turbulence Measurement in Flames. In: *4th Symposium (International) on Combustion* (1953)
- [90] KEE, R. J. ; WARNATZ, J. ; MILLER, J. A. : A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Viscosities, Conductivities, and Diffusion Coefficients. In: *Sandia National Laboratories Report SAND83-8209* (1983)

-
- [91] KEE, R.J. ; RUPLEY, F.M. ; MILLER, J.A.: *Chemkin II Theory Documentation*. Sandia National Laboratories, 1989
- [92] KEISTLER, P.: *A Variable Turbulent Prandtl and Schmidt Number Model Study for Scramjet Applications*, North Carolina State University, Diss., 2009
- [93] KENT, J.H.: In: BOCKHORN, H. (Hrsg.) ; D'ANNA, A. (Hrsg.) ; SAROFIM, A.F. (Hrsg.) ; WANG, H. (Hrsg.): *Fine Carbonaceous Particles*. KIT Scientific Publishing, 2009
- [94] KENT, J.H. ; HONNERY, D.R.: In: *Combustion and Flame* 82 (1990), S. 426–434
- [95] KERN, M.: *Modellierung kinetisch kontrollierter turbulenter Flammen für Magerbrennverfahren*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diss., 2013
- [96] KLIMENKO, A.Y. ; POPE, S.B.: The modeling of turbulent reactive flows based on multiple mapping conditioning. In: *Physics of Fluids* 15 (2003), Nr. 7, S. 1907–1925
- [97] KOCHUBEI, V. F.: Kinetics of the gas-phase hydrolysis of silicon tetrachloride. In: *Kinetics and Catalysis* 38 (1997), S. 212–214
- [98] KOLLMANN, W.: The pdf approach to turbulent flow. In: *Theoret. Comput. Fluid Dynamics* 1 (1990), S. 249–285
- [99] KOLLMANN, W. AND KENNEDY, I.M.: Application of a Soot Model to a turbulent Ethylene Diffusion Flame. In: BOCKHORN, H. (Hrsg.): *Soot Formation in Combustion - Mechanisms and Models*. Springer, 1994 (Lecture Notes in Physics)
- [100] KOLMOGOROV, A.N.: The local structure of turbulence in incompressible viscous fluid for very large Reynolds numbers. In: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 30 (1941), Nr. 4, S. 1–5
- [101] KRONENBURG, A. ; BILGER, R.W. ; KENT, J.H.: In: *Combustion and Flame* 121 (2000), S. 24–40
- [102] KUMFER, B. ; KENNEDY, I.: In: BOCKHORN, H. (Hrsg.) ; D'ANNA, A. (Hrsg.) ; SAROFIM, A.F. (Hrsg.) ; WANG, H. (Hrsg.): *Fine Carbonaceous Particles*. KIT Scientific Publishing, 2009

- [103] KUMFER, B. M., SHINODA, K., JEYADEVAN, B., KENNEDY, I. M.: Gas-phase flame synthesis and properties of magnetic ironoxide nanoparticles with reduced oxidation state. In: *Journal of Aerosol Science* 41 (2010), S. 247–265
- [104] LAUNDER, B. ; REECE, G. J. ; RODI, W.: Progress in the Development of a Reynolds-Stress Turbulent Closure. In: *Journal of Fluid Mechanics* 68 (2000), S. 537–566
- [105] LAUNDER, B.E. ; SPALDING D.B.: *Mathematical Models of Turbulence*. Academic Press, London, 1972
- [106] LEHRE, T.: *Entwicklung einer berührungslosen in-situ Messmethode zur Bestimmung von Größenverteilungen nanoskaliger Teilchen*, Universität Karlsruhe, Diss., 2004
- [107] LEHRE, T. ; BOCKHORN, H. ; JUNGFLIECH, B. ; SUNTZ, R.: Development of a measuring technique for simultaneous in situ detection of nanoscaled particle size distributions and gas temperatures. In: *Chemosphere* 51 (2003), S. 1055–1061
- [108] LIBBY, P.A. ; WILLIAMS, F.A.: *Fundamental Aspects of Turbulent Reacting Flows*. Springer Verlag, 1980
- [109] LIGHTY, J.S ; ROMANO, V. ; SAROFIM, A.F.: In: BOCKHORN, H. (Hrsg.) ; D’ANNA, A. (Hrsg.) ; SAROFIM, A.F. (Hrsg.) ; WANG, H. (Hrsg.): *Fine Carbonaceous Particles*. KIT Scientific Publishing, 2009
- [110] LINDSTEDT, R.P. ; LOULOUDI, S.A.: Joint-scalar transported PDF modeling of soot formation and oxidation. (2005), S. 775 –783
- [111] LIU, F. ; GUO, H. ; SMALLWOOD, G.J. ; GULDER, O.L.: Numerical Modelling of Soot Formation and Oxidation in Laminar Coflow Non-Smoking and Smoking Ethylene Diffusion Flames. In: *Combustion Theory and Modelling* 7 (2003), S. 301–315
- [112] LUNDGREN, T.S.: Distribution Functions in the Statistical Theory of Turbulence. In: *Physics of Fluids* 10 (1967), S. 969–975
- [113] MAAS, U. ; POPE, S. B.: Simplifying Chemical Kinetics: Intrinsic Low-Dimensional Manifolds in Composition Space. In: *Combustion and Flame* 88 (1992), S. 239–264

- [114] MACKOWSKI, D.W. ; TASSOPOULOS, M. ; ROSNER, D.E.: In: *Aerosol Sci. Technol* 20 (1994), S. 83–99
- [115] MARCHISIO, D.L. ; FOX, R.O.: Solution of population balance equations using the direct quadrature method of moments. In: *J. Aerosol Sci.* 36 (2005), S. 43–73
- [116] MARICQ, M. M.: Size and charge of soot particles in rich premixed ethylene flames. In: *Combust. Flame* 137 (2004), S. 340–350
- [117] MAUSS, F.: *Entwicklung eines kinetischen Modells der Russbildung mit schneller Ploymerisation*, Fakultät fuer Maschinenwesen der RWTH Aachen, Diss., 1997
- [118] MAUSS, F. ; BOCKHORN, H.: Soot Formation in Premixed Hydrocarbon Flames: Prediction of Temperature and Pressure Dependence. In: *Z. Phys. Chem.* 188 (1995), S. 45–60
- [119] MAUSS, F. ; SCHÄFER, TH. ; BOCKHORN, H.: Inception and growth of soot particles in dependence on the surrounding gas phase. In: *Combustion and Flame* 99 (1994), S. 698–705
- [120] MAUSS, F. ; TRILKEN, H. ; BREITBACH, H. ; PETERS, N.: In: BOCKHORN, H. (Hrsg.): *Soot Formation in Combustion - Mechanisms and Models*. Springer, 1994 (Lecture Notes in Physics)
- [121] MCGRAW, R.: Description of Aerosol Dynamics by the Quadrature Method of Moments. In: *Aerosol Sci. Technol* 27 (1997), S. 255–265
- [122] MENTER, F.R.: Two-Equation Eddy-Viscosity Turbulence Models for Engineering Applications. In: *AIAA Journal* 32 (1994), S. 1598–1605
- [123] MICK, H.J. ; MATSUI, H. ; ROTH, P: High Temperature Kinetics of Si Atom Oxidation by NO based on Si, O, N Atom Measurements. In: *Journal Physical Chemistry* 97 (1993), S. 6839–6842
- [124] MOSS, B.: Modelling Soot Formation for Turbulent Flame Prediction. In: BOCKHORN, H. (Hrsg.): *Soot Formation in Combustion – Mechanisms and Models*. Springer, 1994 (Lecture Notes in Physics)

- [125] NALCACI, O. O. ; RUZIN, E., Bockhorn, H.: Synthesis of nano-sized iron oxide particles in low-pressure hydrogen flames. In: *European Aerosol Conference Proceedings 1* (2009), S. 48
- [126] NEOH, K.G. ; HOWARD, J.B. ; SAROFIM, A.F.: In: SIELGA, G.C (Hrsg.) ; SMITH, G.W. (Hrsg.): *Particulate carbon formation during combustion*. Plenum New York, 1981, S. 261–282
- [127] NETZELL, K. ; LEHTINIEMI, H. ; MAUSS, F.: Calculating the soot size distribution function in turbulent flames using a sectional method. In: *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, S. 667–674
- [128] NEUMANN, JOHN VON, GOLDSTINE, H. H.: Numerical Inverting of Matrices of High Order. In: *Bull. Amer. Math. Soc.* 53 (1947), S. 1021–1099
- [129] NOOREN, P.A. ; WOUTERS, H.A. ; PEETERS T.W.J. ; ROECKARTS, D. ; MAAS, U. ; SCHMIDT D.: Monte Carlo PDF modelling of a turbulent natural-gas diffusion flame. In: *Combustion Theory and Modelling 1* (1997), S. 79–96
- [130] In: NOWAK, U., WARNATZ, J.: *Sensitivity analysis in aliphatic hydrocarbon combustion*. AIAA, New York, 1998 (Dynamics of reactive systems)
- [131] ORTHEN, B.: Nanotechnologie: Gesundheits- und Umweltrisiken von Nanomaterialien. In: *Bericht des Umweltbundesamts* (2007)
- [132] PARK, S.H. ; ROGAK, S.N. ; BUSHE, W.K. ; WEN, J.Z. ; THOMSON, M.J.: Models of Soot Formation and Oxidation. In: *Combust. Theor. Model 3* (2005), S. 499–513
- [133] PATTERSON, R.: Sweep - the Cambridge Soot Simulator. see www.cheng.cam.ac.uk/research/groups/como/prog.listing.html / University of Cambridge, Department of Chemical Engineering. 2004. – Forschungsbericht
- [134] PATTERSON, R. ; SINGH, J. ; BALTHASAR, M. ; KRAFT, M. ; NORRIS, J.: The Linear Process Deferred Algorithm: A new technique for solving population balance equations / University of Cambridge, Department of Chemical Engineering. 2004 (26). – Preprint

- [135] PAUR, H.R. ; BAUMANN, W. ; MATZING, H. ; SEIFERT, H.: Formation of Nanoparticles in Flames; Measurement by Particle Mass Spectrometry and Numerical Simulation. In: *Nanotechnology* (2005), S. 354–361
- [136] PETERS, N.: Die Struktur turbulenter Freistrahldiffusionsflammen. In: *Chem.-Ing.-Tech.* 10 (1983), S. 743–751
- [137] PETERS, N.: Laminar Diffusion Flamelet Models in Non-Premixed Turbulent Combustion. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 10 (1984), S. 319–339
- [138] PETERS, N.: *Turbulent Combustion*. Cambridge University Press, 2004
- [139] PETERS, N. ; GÖTTGENS, J.: Scaling of buoyant turbulent jet diffusion flames. In: *Combustion and Flame* 85 (1991), S. 206–244
- [140] PISCHINGER, F., LEPPERHOF, G., HOUBEN, M.: Soot Formation and Oxidation in Diesel Engines. In: BOCKHORN, H. (Hrsg.): *Soot Formation in Combustion - Mechanisms and Models*. Springer, 1994 (Lecture Notes in Physics)
- [141] PITSCH, H.: Unsteady Flamelet Modelling of Differential Diffusion in Turbulent Jet Diffusion Flames. In: *Combustion and Flame* 123 (2000), S. 358–374
- [142] PITSCH, H. ; PETERS, N.: A Consistent Flamelet Formulation for Non-Premixed Combustion Considering Differential Diffusion Effects. In: *Combustion and Flame* 114 (1998), S. 26–
- [143] PITSCH, H. ; STEINER, H.: Large eddy simulation of a turbulent pilot methane/air diffusion flame (Sandia flame D). In: *AIP Physics of Fluids* 12 (2000), S. 2541
- [144] PITSCH, H., CHEN, M. ; PETERS, N.: Unsteady Flamelet Modeling of Turbulent Hydrogen-Air Diffusion Flames. In: *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion* (1998), S. 1057–1064
- [145] POINSONT, T. ; VEYNANTE, D.: *Theoretical and Numerical Combustion*. R.T. Edwards, 2001

- [146] POPE, S. B.: An improved turbulent mixing model. In: *Combustion Science and Technology* 28 (2004), S. 131–135
- [147] POPE, S.B.: The Probability Approach to the Modelling of Turbulent Reacting Flows. In: *Combustion and Flame* 27 (1976), S. 299–312
- [148] POPE, S.B.: An explanation of the turbulent round-jet/plane-jet anomaly. In: *AAIA Journal* 16 (1978), S. 179–
- [149] POPE, S.B.: Monte Carlo calculations of premixed turbulent flames. In: *Eighteens Symposium (International) on Combustion*. University of Waterloo, Canada : The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1981, S. 1001–1010
- [150] POPE, S.B.: PDF Methods for Turbulent Reactive Flows. 11 (1985), S. 119–192
- [151] POPE, S.B.: *Turbulent Flows*. Cambridge University Press, 2000
- [152] POWERS, D.R.: Kinetics of SiCl₄ oxidation. In: *Journal of American Ceramics Society* 61 (1978), S. 295–297
- [153] PRATSINIS, S. E.: Simultaneous nucleation, condensation and coagulation in aerosol reactors. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 124 (1988), S. 416–427
- [154] PRATSINIS, S. E.: Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders. 24 (1998), S. 197–219
- [155] PRATSINIS, S. E. ; BAI, H. ; BISWAS, P. ; FRENKLACH, M. ; MASTRANGELO S.V.M.: Premixed Silane-Oxygen-Nitrogen Flames. In: *Combustion and Flame* 73 (1990), S. 2158–2162
- [156] In: RABENSTEIN, D.: *Fortran 90*. Carl Hanser Verlag München Wien, 1995, S. 295–298
- [157] RAMAN, V. ; FOX R. O. ; HARVEY A. D.: Hybrid finite-volume/transport PDF simulations of a partially premixed methane-air flame. In: *Combustion and Flame* 136 (2004), S. 327–350
- [158] REYNOLDS, W. C.: The potential and limitations of direct and large eddy simulation. In: *Whither turbulence? Turbulence at crossroads*. Springer, 1989 (Lecture Notes in Physics)

- [159] RICHTER, H. ; GRANATA, S. ; GREEN, W.H. ; HOWARD, J.B. The Combustion Institute, 2005
- [160] RISKEN, H.: *The Fokker-Planck Equation*. 2nd. Springer Verlag, 1989
- [161] ROBBEG, E. ; SINNER, F. ; ZIMMER, A.: Gesundheitsrisiken der Nanotechnologie. In: *nanoGesund* (2006), S. 1–14
- [162] RODI, W.: *Turbulence Models and Their Application in Hydraulics – A State of the Art Review*. 3rd. IAHR Monographs, 1979
- [163] ROGG, B. ; BEHRENDT, F. ; WARNATZ, J.: Turbulent Non-Premixed Combustion in Partially Premixed Diffusion Flamelets with Detailed Chemistry The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1986, S. 1533
- [164] ROTTA, J.C.: *Turbulente Strömungen*. Teubner Verlag, 1972
- [165] RUMMINGER, M. D. ; REINELT, D. ; BABUSHOK, V. ; LINTERIS, G. T.: Numerical study of the inhibition of premixed and diffusion flames by iron pentacarbonyl. In: *Combustion and Flame* 116 (1999), S. 207–219
- [166] SABELFELD, K. K. ; KURBANMURADOW, O.: Coagulation of aerosol particles in turbulent flows. In: *Monte Carlo Methods and Applications* 6 (2000), S. 211–253
- [167] SAID, R. ; GARO, A. ; BORGHI, R.: Soot Formation Modeling for Turbulent Flames. In: *Combustion and Flame* 108 (1997), S. 71–86
- [168] SCHABER, K.: *Vorlesung: Chemische Thermodynamik*. Institut für technische Thermodynamik und Kältetechnik, 2004
- [169] SCHERZBERG, A., WENDORFF, J.: *Nanotechnologie: Grundlagen, Anwendungen, Risiken, Regulierung*. 1st. Walter de Gruyter, 2008
- [170] SCHEURLLEN, M.: *Über den Einsatz von Monte-Carlo-Verfahren zur Berechnung von Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen in reagierenden Brennkammerströmungen*, Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe, Diss., 1992

- [171] SCHLICHTING, H. ; GERTHSEN, K.: *Grenzschicht-Theorie*. 9th. Springer Verlag, 1997
- [172] SCHUETZ, C.A., FRENKLACH, M.: In: *Proc. Combust. Inst* (2003), Nr. 29, S. 2307–2314
- [173] SCHWARZE, R.: *CFD Modellierung*. 1st. Springer Vieweg, 2013
- [174] SEINFELD, J.H.: *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. Wiley, 1986
- [175] SHIRLEY, R. ; AKROYD, J. ; MILLER, L.A. ; INDERWILDI, O. ; RIEDEL, U. ; KRAFT, M.: Theoretical insights into the surface growth of rutile TiO₂. In: *Combustion and Flame* (2011)
- [176] In: SIGLOCH, H.: *Technische Fluidmechanik*. 6th. Springer, 2007, S. 89
- [177] SINGH, J.: *Detailed soot modelling in laminar premixed flames*, Department of Chemical Engineering, University of Cambridge, Diss., 2006
- [178] SINGH, J. ; PATTERSON, R. ; BALTHASAR, M. ; KRAFT, M. ; WAGNER, W.: Modelling Soot Particle Size Distribution: Dynamics of Pressure Regimes / University of Cambridge, Department of Chemical Engineering. 2004 (25). – Preprint
- [179] SMITH, A. M. O., CEBECI, T.: Numerical solution of the turbulent boundary layer equations. In: *Douglas Aircraft Division Report* (1967)
- [180] SMITH, G., GOLDEN, D., FRENKLACH, M., MORIARTY, N., EITENEER, B., GOLDENBERG, M., BOWMAN, C.T., HANSON, R.H., SONG, S., GARDINER JR, W.C., LISSIANSKI, V. ; QIN, Z.: *GRI Mech*. Berkeley University. – http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- [181] SMOLUCHOWSKI, M. VON: Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen. In: *Phys. Z.* 17 (1916), S. 557–571 and 585–599
- [182] SPALART, P. R., ALLMARAS, S. R.: A One-Equation Turbulence Model for Aerodynamic Flows. In: *AIAA* (1992)

- [183] SPATH, D. ; HEUBACH, D. ; BEUCKER, S.: Zukunftspotenziale der Mikro- und Nanotechnologie als Schlüsseltechnologie für die Umwelttechnik in Baden-Württemberg. In: *Fraunhofer IAO* (2004)
- [184] STEPHAN, K. ; MAYINGER, F.: *Thermodynamik, Band 1 Einstoffsysteme*. Springer, 1998
- [185] STEPHAN, K. ; MAYINGER, F.: *Thermodynamik, Band 2 Mehrstoffsysteme*. Springer, 1998
- [186] SUH, S.M. ; ZACHARIAHL, M.R. ; GIRSHICK, S.L.: Modeling particle formation during low-pressure silane oxidation: Detailed chemical kinetics and aerosol dynamics. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 19(3) (2001), S. 940–951
- [187] TAGAKI, T. ; OKAMOTO, T. ; TAJI, M. ; NAKASUJI, Y.: Retardation of Mixing and Counter Gradient Diffusion in a Swirling Flame. In: *Twentieth Symposium (International) on Combustion*. University of Michigan, USA : The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1984, S. 251–
- [188] TENNEKES ; LUMLEY: *A First Course in Turbulence*. The MIT Press, 1973
- [189] TOKUHASHI, K. ; HORIGUCHI, S. ; URANO, Y. ; IWASAKA, M. ; OHTANI, H. ; KONDO, S.: Premixed Silane-Oxygen-Nitrogen Flames. In: *Combustion and Flame* 83 (1990), S. 40–50
- [190] TSANTILIS, S. ; KAMMLER, H.K. ; PRATSINIS, S.E: Premixed Silane-Oxygen-Nitrogen Flames. In: *Combustion and Flame* 57 (2002), S. 2139–2156
- [191] TURNS, S. R.: *An Introduction to Combustion*. McGraw-Hill International Editions, 2000
- [192] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE,: VDI-TZ ZTC. (2004)
- [193] VIOLI, A.: Modeling of soot particle inception in aromatic and aliphatic premixed flames. In: *Combust. Flame* 139 (2004), S. 279–287
- [194] WAGNER, W.: Stochastic, analytic and numerical aspects of coagulation processes. In: *Wias preprint* (2001), Nr. 697

- [195] WANG, H. ; FRENKLACH, M.: A detailed kinetic modeling study of aromatic formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames. In: *Combustion and Flame* 110 (1997), S. 173–221
- [196] WANG, S.W. ; FRIEDLANDER, S.K.: In: *Journal of Colloid and Interface Science* 146 (1967), Nr. 2, S. 495–506
- [197] WARNATZ, J., AND MAAS, U., AND DIBBLE, J. R.: *Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*. Springer Verlag, 1997
- [198] WEGNER, K.: *Winacker K chler: Chemische Technik*. 5th. Wiley-VCH Weinheim, 2006
- [199] WEST, R. H. ; CELNIK, M. S. ; INDERWILDI, O. R. ; KRAFT, M. ; BERAN G. J. O. ; GREEN, W. H.: Towards a Comprehensive Model of the Synthesis of TiO₂ particles from TiCl₄. In: *Preprint ISSN 1473 - 4273* (2007)
- [200] WILCOX, D.C.: *Turbulence Modelling for CFD (second edition)*. DCW Industries, 1998
- [201] WILLIAMS, F.A.: In: MUTHY, S.N.B. (Hrsg.): *Turbulent Mixing in Nonreactive and Reactive Flows*. Plenum Press, 1975, S. 189
- [202] WOOLDRIDGE, M. S.: Gas-Phase combustion synthesis of particles. In: *Prog.Energy Combust.sci.* 24 (1998), S. 63–87
- [203] YAPP, E. K. Y., KRAFT, M.: *Modelling Soot Formation: Model of Particle Formation / University of Cambridge, Department of Chemical Engineering*. 2013 (134). – Preprint
- [204] YOSHIHARA, Y., KAZAKOV, A., WANG, H. ; FRENKLACH, M. The Combustion Institute, 1994, S. 941–948
- [205] YUE, J., JIANG, X., KANETI, V. Y. ; YU, A. ; MONGIA, H.C.: Experimental and Theoretical Study of Low-Dimensional Iron Oxide Nanostructures, Smart Nanoparticles Technology. In: HASHIM, Dr. A. (Hrsg.): <http://www.intechopen.com/books/smart-nanoparticlestechnology/experimental-and-theoretical-studies-on-low-dimensional-iron-oxide-nanostructures>, ISBN: 978-953-51-0500-8. 2012

- [206] YUN X. ; PRATSINIS, S.E.: Formation of Agglomerate Particles by coagulation and sintering-part 1. A two-Dimensional solution of the population balance equation. In: *Journal of Aerosol Science* 24 (1993), Nr. 3, S. 283–300
- [207] ZARZALIS, N.: *Berechnung des instationären Strömungsfeldes und der Flammenausbreitung im Zylinderraum eines Otto-Motors*, Engler-Bunte-Institute of the University of Karlsruhe, Combustion Technology, Diss., 1986
- [208] ZUCCA, A. ; MARCHISIO, D.L ; BARRESI, R.O. ; FOX, R.O.: Implementation of the population balance equation in CFD codes for modelling soot formation in turbulent flames. In: *Chemical Engineering Science* 36 (2006), S. 87–95

Anhang

Reaktionsmechanismus zur Bildung von Eisenoxid-Nanopartikeln in einer $Fe(CO)_5$ -dotierten $H_2/O_2/Ar$ -Flamme

Nummer	Reaktion	A	b	E/R	Referenz
1	$Fe(CO)_5 \rightarrow Fe(CO)_4 + CO$	2,00E+15	0,0	20131	[165]
2	$Fe(CO)_4 + CO \rightarrow Fe(CO)_5$	3,50E+10	0,0	0	[165]
3	$Fe(CO)_4 \rightarrow Fe(CO)_3 + CO$	3,00E+15	0,0	2516	[165]
4	$Fe(CO)_3 + CO \rightarrow Fe(CO)_4$	1,30E+13	0,0	0	[165]
5	$Fe(CO)_3 \rightarrow Fe(CO)_2 + CO$	3,00E+15	0,0	16105	[165]
6	$Fe(CO)_2 + CO \rightarrow Fe(CO)_3$	1,80E+13	0,0	0	[165]
7	$Fe(CO)_2 \rightarrow Fe(CO) + CO$	3,00E+15	0,0	11575	[165]
8	$Fe(CO) + CO \rightarrow Fe(CO)_2$	1,50E+13	0,0	0	[165]
9	$Fe(CO) + M \rightarrow Fe + CO + M$	6,00E+14	0,0	10317	[165]
10	$Fe + CO + M \rightarrow Fe(CO) + M$	5,00E+14	0,0	0	[165]
11	$Fe(CO) + O \rightarrow Fe + CO_2$	1,00E+14	0,0	0	[165]
12	$Fe + O + M \rightarrow FeO + M$	1,00E+17	0,0	0	[165]
13	$Fe + OH + M \rightarrow FeOH + M$	1,00E+17	0,0	0	[165]
14	$Fe + H + M \rightarrow FeH + M$	1,00E+15	0,0	0	[165]
15	$Fe + O_2 \rightarrow FeO + O$	1,20E+14	0,0	10065	[165]
16	$Fe + O_2 + M \rightarrow FeO_2 + M$	2,00E+13	0,0	0	[165]
17	$FeO + O + M \rightarrow FeO_2 + M$	1,00E+16	0,0	0	[165]
18	$FeO + H + M \rightarrow FeOH + M$	1,00E+17	0,0	0	[165]
19	$FeO + OH + M \rightarrow Fe(O)OH + M$	5,00E+17	0,0	0	[165]
20	$FeO + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2$	1,62E+13	0,0	0	[165]
21	$FeO + H \rightarrow Fe + OH$	1,00E+14	0,0	3020	[165]
22	$FeO + H_2 \rightarrow Fe + H_2O$	1,00E+13	0,0	2516	[165]

Nummer	Reaktion	A	b	E/R	Referenz
23	$FeO_2 + H + M \rightarrow Fe(O)OH + M$	1,00E+17	0,0	0	[165]
24	$FeO_2 + H \rightarrow FeO + OH$	1,00E+14	0,0	7549	[165]
25	$FeO_2 + OH \rightarrow FeOH + O_2$	1,00E+13	0,0	6039	[165]
26	$FeO_2 + O \rightarrow FeO + O_2$	1,50E+14	0,0	755	[165]
27	$FeOH + O + M \rightarrow Fe(O)OH + M$	1,00E+18	0,0	0	[165]
28	$FeOH + OH \rightarrow Fe(OH)_2 + M$	6,00E+11	0,0	0	[165]
29	$FeOH + OH \rightarrow FeO + H_2O$	3,00E+12	0,0	1007	[165]
30	$FeOH + O \rightarrow Fe + HO_2$	3,00E+13	0,0	10569	[165]
31	$FeOH + O \rightarrow FeO + OH$	5,00E+13	0,0	755	[165]
32	$FeOH + H \rightarrow Fe + H_2O$	1,20E+12	0,0	604	[165]
33	$FeOH + H \rightarrow FeO + H_2$	1,50E+14	0,0	805	[165]
34	$Fe(O)OH + H + M \rightarrow Fe(OH)_2 + M$	1,00E+16	0,0	0	[165]
35	$Fe(O)OH + H \rightarrow FeO + H_2O$	2,00E+13	0,0	0	[165]
36	$Fe(O)OH + H \rightarrow FeO_2 + H_2$	5,00E+13	0,0	503	[165]
37	$Fe(O)OH + H \rightarrow FeOH + OH$	4,00E+13	0,0	1007	[165]
38	$Fe(O)OH + OH \rightarrow FeOH + HO_2$	3,00E+13	0,0	10065	[165]
39	$Fe(O)OH + OH \rightarrow FeO_2 + H_2O$	5,00E+13	0,0	0	[165]
40	$Fe(O)OH + O \rightarrow FeOH + O_2$	5,00E+13	0,0	0	[165]
41	$Fe(O)OH + O \rightarrow FeO + HO_2$	1,00E+13	0,0	7046	[165]
42	$Fe(O)OH + O \rightarrow FeO_2 + OH$	5,00E+13	0,0	7046	[165]
43	$Fe(OH)_2 + H \rightarrow FeOH + H_2O$	1,98E+14	0,0	302	[165]
44	$Fe(OH)_2 + OH \rightarrow Fe(O)OH + H_2O$	1,00E+13	0,0	9059	[165]
45	$FeH + O + M \rightarrow FeOH + M$	1,00E+15	0,0	9059	[165]
46	$FeH + O_2 + M \rightarrow Fe(O)OH + M$	1,00E+15	0,0	0	[165]
47	$FeH + O_2 \rightarrow FeOH + O$	1,00E+14	0,0	5033	[165]
48	$FeH + H \rightarrow Fe + H_2$	5,00E+13	0,0	0	[165]
49	$FeH + O \rightarrow Fe + OH$	1,00E+14	0,0	0	[165]
50	$FeH + OH \rightarrow Fe + H_2O$	1,00E+14	0,0	0	[165]

Nummer	Reaktion	A	b	E/R	Referenz
51	$Fe + O_2 \rightarrow FeO_2$	1,51E+18	0,0	2000	[135]
52	$Fe + HO_2 \rightarrow FeOH + H$	7,83E+13	0,0	16700	[135]
53	$Fe + H_2O \rightarrow FeO + H_2$	6,02E+13	0,0	11300	[135]
54	$FeO + H_2 \rightarrow FeOH + H$	6,62E+14	0,0	6200	[135]
55	$FeOH + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H$	6,02E+13	0,0	11300	[135]
56	$Fe(OH)_2 \rightarrow FeO + H_2O$	1,00E+13	0,0	35500	[135]
57	$FeO + FeO_2 \rightarrow Fe_2O_3$	1,00E+14	0,0	0	[135]
58	$Fe(OH)_2 + FeO_2 \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O$	1,00E+14	0,0	0	[135]
59	$Fe_2O_3 + FeO \rightarrow Fe_3O_4$	1,00E+14	0,0	0	[]
60	$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH$	1,70E+13	0,0	47780	[90]
61	$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	1,17E+9	1,3	3626	[90]
62	$H + O_2 \rightarrow OH + O$	5,13E+16	-0,816	16507	[90]
63	$H_2 + O \rightarrow OH + H$	1,80E+10	1,0	8826	[90]
64	$H + O_2 + M \rightarrow H(O)_2 + M$	2,10E+18	-1,0	0	[90]
65	$H_2 + 2O_2 \rightarrow H(O)_2 + O_2$	6,70E+19	-1,42	0	[90]
66	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	5,00E+13	0,0	1000	[90]
67	$H + HO_2 \rightarrow 2OH$	2,50E+14	0,0	1900	[90]
68	$O + HO_2 \rightarrow O_2 + OH$	4,80E+13	0,0	1000	[90]
69	$2OH \rightarrow O + H_2O$	6,0E+8	1,3	0	[90]
70	$H_2 + M \rightarrow 2H + M$	2,23E+12	0,5	92600	[90]
71	$O_2 + M \rightarrow 2O + M$	1,85E+11	0,5	95560	[90]
72	$H + OH + M \rightarrow H_2O + M$	7,50E+23	-2,6	0	[90]
73	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	2,50E+13	0,0	700	[90]
74	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	2,00E+12	0,0	0	[90]
75	$H_2O_2 + M \rightarrow 2OH + M$	1,30E+17	0,0	45500	[90]
76	$H_2O_2 + H \rightarrow HO_2 + H_2$	1,60E+12	0,0	3800	[90]
77	$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$	1,00E+13	0,0	1800	[90]

Tabelle A.1: Reaktionsmechanismus zur Bildung von Eisenoxidpartikel in einer $Fe(CO)_5$ -dotierten $H_2/O_2/Ar$ -Flamme

STOCHASTISCHE MODELLIERUNG DER BILDUNG VON NANOPARTIKELN IN REAKTIVEN STRÖMUNGEN

MANUEL SCHMITT

Die numerische Simulation der Bildung von Nanopartikeln in reaktiven Strömungen kann dabei helfen, die zugrunde liegenden chemisch-physikalischen Prozesse besser zu verstehen. Die hierbei erlangten Erkenntnisse können sowohl zu einer effizienteren Produktion von Nanopartikeln, wie beispielsweise von technischen Rußen und Farbpigmenten oder zur wirksameren Reduzierung der Rußpartikelemissionen, wie zum Beispiel von Verbrennungsmotoren, beitragen. Eine besondere Herausforderung stellt in diesem Kontext die Simulation der technisch relevanten turbulenten Strömungen dar. Hierbei muss ein besonderes Augenmerk auf die Berücksichtigung der Auswirkungen von turbulenten Fluktuationen auf die chemischen Reaktionen und die Partikelprozesse gelegt werden. Unter Verwendung numerischer Methoden, wurde die Rußbildung in laminaren Diffusionsflammen, in turbulenten Diffusionsflammen und die Bildung von Eisenoxid-Nanopartikeln in einer mit Eisenpentacarbonyl dotierten laminaren nahstöchiometrischen $H_2/O_2/Ar$ -Vormischflamme untersucht. Die Verschiedenheit der simulierten Fälle, machte den Einsatz unterschiedlicher Modelle erforderlich. Die jeweilige Vorgehensweise bei der Simulation wird genau beschrieben und die Vor- und Nachteile der jeweils verwendeten Modelle werden diskutiert. Ferner wird im Fall der turbulenten Flamme der Einfluss der turbulenten Schließung der einzelnen Partikelquellterme auf die Partikelgrößenverteilung herausgearbeitet.

ISBN 978-3-7315-0585-3



9 783731 505853 >