



# ENTWICKLUNG EINES VERBRENNUNGSMODELLS FÜR WASSEREMULGIERTE FLÜSSIGBRENNSTOFFE

Tobias Michael Baust



Scientific  
Publishing



Tobias Michael Baust

Entwicklung eines Verbrennungsmodells  
für wasseremulgierte Flüssigbrennstoffe



# Entwicklung eines Verbrennungsmodells für wasseremulgierte Flüssigbrennstoffe

von  
Tobias Michael Baust

# Entwicklung eines Verbrennungsmodells für wasseremulgierte Flüssigbrennstoffe

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) genehmigte Dissertation

von Dipl.-Ing. Tobias Michael Baust

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 2019

Erstgutachter: Prof. Dr. Nikolaos Zarzalis

Zweitgutachter: Prof. Dr. Rainer Suntz

## 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](http://www.ksp.kit.edu)



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License (CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2019 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISBN 978-3-7315-0959-2

DOI 10.5445/KSP/1000097482





# **Entwicklung eines Verbrennungsmodells für wasseremulgierte Flüssigbrennstoffe**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN**

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

**DISSERTATION**

von

Dipl.-Ing. Tobias Michael Baust

Tag der mündlichen Prüfung:	24. Juli 2019
Erstgutachter:	Prof. Dr. Nikolaos Zarzalis
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Rainer Suntz



# Danksagung

Auf einer Exkursion habe ich als junger Student ein Gespräch mit meinem heutigen Doktorvater Herrn Professor Zarzalis über die Vorzüge einer Promotion verinnerlicht – das Feuer der Begeisterung war entfacht. Heute möchte ich mich bei ihm insbesondere für den wissenschaftlichen Freiraum und sein Vertrauen in meine Arbeit bedanken. Ich habe viel von ihm gelernt. Auch gilt mein Dank dem Zweitgutachter Herrn Professor Suntz, der mir wertvolles Feedback zu meiner Doktorarbeit gegeben hat.

Sich für eine Promotion zu entscheiden, ist leicht. Durchzuhalten ist es nicht. Wer sich auf diesen Pfad begibt, erlangt nicht nur neues Fachwissen, sondern lernt auch seine Grenzen kennen. Die Doktorarbeit war daher auch immer eine Arbeit an mir selbst. Nicht zuletzt durch den Rückhalt meiner Familie und Freunde habe ich auch die stressigen Phasen gut überstanden.

Meinen Eltern verdanke ich dabei seit Kindertagen die stetige Förderung meiner Interessen und Bildung, sodass ich meinen persönlichen Weg gehen konnte. Ohne ihren Beitrag hätte ich es womöglich nicht so weit geschafft.

Mein besonderer Dank gilt meiner Freundin Helene, die in dieser langen Zeit oft zurückstecken musste, dennoch immer Verständnis für mich aufbringen konnte und mir stets zur Seite stand.

Meinen ehemaligen Kollegen, Studierenden und Freunden möchte ich für die gemeinsame Zeit am Institut danken.

Karlsruhe, Juli 2019

*Tobias Michael Baust*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	Fluiddynamische Grundlagen	9
2.1.1	Transportansatz für eine Eigenschaft der Masse	9
2.1.2	Herleitung der Navier-Stokes-Gleichungen	11
2.1.3	Bilanzgleichung für den Speziestransport	16
2.1.4	Herleitung der Energiegleichung	17
2.2	Thermische Theorie laminarer Vormischflammen	21
2.2.1	Herleitung der Brenngeschwindigkeit	22
2.2.2	Proportionalitäten und Abhängigkeiten	26
2.2.3	Brenn- und Gasgeschwindigkeiten	28
2.3	Laminare sphärische Vormischflammen	31
2.3.1	Definition der Brenngeschwindigkeit	31
2.3.2	Flammenstreckung	37
2.3.3	Verbrennungsinstabilitäten	50
2.4	Turbulente Strömung und Verbrennung	53
2.4.1	Eigenschaften turbulenter Strömungen	54
2.4.2	Statistische Beschreibung	56
2.4.3	Turbulente Vormischflammen	68
2.4.4	Turbulente Brenngeschwindigkeit	73
2.5	Verbrennung von Wasser-Brennstoff-Mischungen	75
2.5.1	Technische Anwendung	76
2.5.2	Frischgasmischung und Betriebsbedingungen	78

2.5.3	Thermischer Einfluss von Wasser . . . . .	81
2.5.4	Chemischer Einfluss von Wasser . . . . .	83
2.5.5	Emissionen . . . . .	88
2.5.6	Diffusive Mischung . . . . .	95
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methodik . . . . .</b>	<b>97</b>
3.1	Anlagen- und Messtechnik-Setup . . . . .	97
3.1.1	Versuchsanlage . . . . .	97
3.1.2	Druckmesstechnik . . . . .	101
3.1.3	Optische Messtechnik . . . . .	103
3.2	Erweiterung der Druckmethode . . . . .	104
3.2.1	Bilanzierung der Umsatzrate . . . . .	104
3.2.2	Definition der Brenngeschwindigkeit . . . . .	112
3.2.3	Implementierung und Beurteilung der Zonen-Modelle	114
3.3	Erweiterung der optischen Methode . . . . .	117
3.3.1	Definition der Brenngeschwindigkeit . . . . .	118
3.3.2	Nomenklatur der Brenngeschwindigkeit . . . . .	132
3.3.3	Korrektur der Frischgasverdünnung . . . . .	134
3.3.4	Messverfahren über Flammeneigenleuchten . . . . .	138
3.4	Streckungskorrektur der laminaren Brenngeschwindigkeit . .	142
3.4.1	Formulierung der Modelle mit Frischgasbezug . . . . .	143
3.4.2	Validierung der Modelle durch Messdaten . . . . .	145
3.4.3	Ideales Behältervolumen für die Extrapolation . . . . .	148
3.5	Methodeneinfluss auf die Brenngeschwindigkeit . . . . .	152
3.5.1	Einfluss der Flammendicke . . . . .	152
3.5.2	Vergleichbarkeit der gemessenen Radien . . . . .	156
3.6	Extrapolationsmodell für turbulente Flammen . . . . .	162
3.6.1	Herleitung des Extrapolationsmodells . . . . .	163
3.6.2	Bestimmung der turbulenten Flammenoberfläche . . . . .	165
3.6.3	Ergebnisse und Validierung . . . . .	169

---

3.7	Charakterisierung von Flüssigbrennstoff-Wasser-Mischungen	172
3.7.1	Bilanzgleichungen und Definitionen . . . . .	173
3.7.2	Bestimmung der molaren Zusammensetzung . . . . .	184
3.7.3	Notwendige Temperatur für die Verdampfung . . . . .	191
<b>4</b>	<b>Numerische Methodik . . . . .</b>	<b>195</b>
4.1	Grobstruktur-Simulation (LES) . . . . .	195
4.1.1	Anforderungen an eine LES . . . . .	196
4.1.2	Räumliche Filterung . . . . .	197
4.1.3	LES-gefilterte Transportgleichungen . . . . .	201
4.1.4	Flüssigphase – Lagrange Ansatz . . . . .	207
4.2	Verbrennungsmodellierung . . . . .	210
4.2.1	Chemisches Gleichgewicht . . . . .	213
4.2.2	Homogener Reaktor . . . . .	215
4.2.3	Laminare Vormischflamme . . . . .	216
4.2.4	Gegenstromdiffusionsflamme . . . . .	218
4.2.5	Modellierung des Reaktionsquellterms in der LES . . . . .	223
4.2.6	Diskretisierung und numerische Verfahren . . . . .	232
4.2.7	Modellierung der Wasserzugabe . . . . .	234
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion . . . . .</b>	<b>241</b>
5.1	Modellierung der Wärmefreisetzungsrate von Heizöl . . . . .	241
5.1.1	Alkan-Reaktionskinetik (n-Hexadecan) . . . . .	243
5.1.2	Literaturvergleich . . . . .	257
5.1.3	Alkan-Aromat-Reaktionskinetik . . . . .	259
5.1.4	Einfluss der Kettenlänge auf die Temperatur . . . . .	264
5.2	Modellierung der Wärmefreisetzung von Emulsionen . . . . .	268
5.2.1	n-Hexadecan-Wasser-Mischungen . . . . .	269
5.2.2	Heizöl-Wasser-Mischungen . . . . .	270
5.3	Wassereinfluss auf die laminare Brenngeschwindigkeit . . . . .	273
5.3.1	Thermodynamischer Einfluss . . . . .	274

5.3.2	Chemischer Einfluss . . . . .	284
5.3.3	Skalierbarkeit der Brenngeschwindigkeit . . . . .	286
5.3.4	Verschiebung der Luftzahl . . . . .	296
5.4	Definition einer Reaktionsfortschrittsvariablen . . . . .	301
5.4.1	Auflösung des Temperaturgradienten . . . . .	302
5.4.2	Auflösung des Gradienten des Ortes . . . . .	305
5.5	Tabellierung laminarer Vormischflammen . . . . .	307
5.5.1	Thermodynamischer Einfluss von Wasser . . . . .	308
5.5.2	Chemischer Einfluss von Wasser . . . . .	318
5.6	Diffusive Mischung verdünnter Edukte . . . . .	331
5.6.1	Bilanzierung des Wasseranteils in der Flamme . . . . .	333
5.6.2	Stabilität und Emissionen . . . . .	335
5.6.3	Flammenstruktur . . . . .	339
5.7	Wassereinfluss auf eine Drallflamme (LES) . . . . .	344
5.7.1	Simulationsparameter . . . . .	344
5.7.2	Diskussion der Mischung . . . . .	349
5.7.3	Einfluss verschiedener Brennstoffe . . . . .	351
5.7.4	Wassereinfluss . . . . .	355
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung . . . . .</b>	<b>359</b>
<b>7</b>	<b>Summary . . . . .</b>	<b>373</b>
<b>A</b>	<b>Anhang . . . . .</b>	<b>385</b>
A.1	Abbildungen und Tabellen . . . . .	385
A.2	Diffusive Mischung eines Inertstoffs . . . . .	390
A.2.1	Inertstoff im Brennstoff . . . . .	390
A.2.2	Inertstoff in Luft . . . . .	391
A.2.3	Identischer Inertanteil in Luft und Brennstoff . . . . .	392
A.2.4	Effizienz der Verdünnung . . . . .	393
A.3	Berechnung radialer Mittelwerte (LES) . . . . .	395

# Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

## Formelzeichen

$A$	Fläche	$\text{m}^2$
$a$	Schallgeschwindigkeit	$\text{ms}^{-1}$
$a$	Temperaturleitfähigkeit	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$B$	Exponentialparameter	–
$B_M$	Stoffübertragungswiderstand	–
$B_T$	Wärmetransferwiderstand	–
$b_{ij}$	anisotroper Reynoldsspannungstensor (dimensionslos)	–
$C$	Reaktionsfortschritt	–
$c$	mittlere Molekülgeschwindigkeit	$\text{ms}^{-1}$
$C_d$	Widerstandsbeiwert eines Tropfens	–
$c_p$	spezifische Wärmekapazität bei $p = \text{const.}$	$\text{Jkg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$C_s$	Smagorinsky-Konstante	–
$c_v$	spezifische Wärmekapazität bei $v = \text{const.}$	$\text{Jkg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$C_{p0i}$	partielle molare Wärmekapazität	$\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\dot{D}$	Drehimpulsstrom	$\text{kgm}^2 \text{s}^{-2}$
$E$	kin. Energie der Hauptströmung (RANS)	$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$
$e$	spezifische innere Energie	$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$
$E_A$	Aktivierungsenergie	$\text{Jmol}^{-1}$
$E_f$	kin. Energie der Hauptströmung (LES)	$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$
$E_k$	kinetische Energie der Strömung	$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$

$e_t$	spezifische totale innere Energie	$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$
$\vec{F}$	Kraft	$\text{kg m s}^{-2}$
$F$	Mischungsbruch	–
$F$	Summenwahrscheinlichkeit	–
$f$	Wahrscheinlichkeitsdichte	var.
$f_i$	Fugazität der Spezies i	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$
$f_i$	volumenspezifische Kraft	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-2}$
$F_r$	reaktiver Mischungsbruch	–
$\Delta_R G_0$	Gibbsche Reaktionsenergie	$\text{J mol}^{-1}$
$\vec{g}$	volumenspezifische Gewichtskraft	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-2}$
$G$	Filterfunktion der LES	–
$g$	Flammenfrontgeschwindigkeitsparameter	–
$\Delta h_u$	Heizwert (unterer)	$\text{J kg}^{-1}$
$\Delta h_v$	Verdampfungsenthalpie	$\text{J kg}^{-1}$
$\Delta_f H_i^\theta$	Standardbildungsenthalpie der Spezies i	$\text{J mol}^{-1}$
$\Delta_R H_0$	Reaktionsenthalpie	$\text{J mol}^{-1}$
$h$	spezifische totale Enthalpie	$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$
$h^s$	spezifische thermische ( <i>sensible</i> ) Enthalpie	$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$
$H_{0i}$	partielle molare Reinstoffenthalpie	$\text{J mol}^{-1}$
$\dot{I}$	Impulsstrom	$\text{kg m s}^{-2}$
$\vec{I}$	Impuls	$\text{kg m s}^{-1}$
$I$	Effizienzparameter	–
$K$	Flammenstreckung	$\text{s}^{-1}$
$K$	Gleichgewichtskonstante (dimensionslose)	–
$k$	Wärmeleitfähigkeit	$\text{J s}^{-1} \text{K}^{-1} \text{m}^{-1}$
$k_B$	Boltzmann-Konstante	$\text{J K}^{-1}$
$k_r$	turbulente kinetische Energie (LES)	$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$

$L$	Längenmaß	m
$L$	Marksteinlänge	m
$l$	mittlere freie Weglänge	m
$l_M$	Mischungsweg	m
$\tilde{l}_{\min}$	molare Mindestluftmenge	–
$l_{\min}$	massenbezogene Mindestluftmenge	–
$m$	Masse	kg
$M_{\text{eff}}$	Stoßeffizienz	–
$\vec{n}$	Normalenvektor	–
$n$	Reaktionsordnung	–
$n$	statistisches Moment	–
$N_A$	Avogadro-Konstante	mol <sup>-1</sup>
$n_i$	Mole der Spezies i	mol
$n_V$	Teilchendichte	m <sup>-3</sup>
$O_{2\min}$	massenbezogene Mindestsauerstoffmenge	–
$\tilde{O}_{2\min}$	molare Mindestsauerstoffmenge	–
$\hat{p}$	Druck mit isotropen Anteilen $\rho \tau_{kk}^R$	kg m <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup>
$P$	Produktionsrate turb. kin. Energie (RANS)	m <sup>2</sup> s <sup>-3</sup>
$P$	Wahrscheinlichkeit	–
$p$	Druck	kg m <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup>
$P_r$	Produktionsrate turb. kin. Energie (LES)	m <sup>2</sup> s <sup>-3</sup>
$q_E$	Qualitätsparameter der Extrapolation	–
$q_i$	diffusiver Wärmefluss	J s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>
$q_K$	Qualitätsparameter der Streckung	–
<b>R</b>	universelle Gaskonstante	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$R$	Radius	m
$R$	spezifische Gaskonstante	J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

$r$	Moleküldimension	m
$r$	Radius	m
$r_i$	dimensionslose Reaktionsrate der Spezies $i$	–
$\Delta_R S_0$	Reaktionsentropie	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$S$	Drallzahl	–
$S$	laminare Brenngeschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$
$s$	Wachstumsfaktor der Beutepopulation	–
$S_{0i}$	partielle molare Reinstoffentropie	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$S_{ij}$	Deformationstensor	$\text{s}^{-1}$
$T$	Temperatur	K
$t$	Zeit	s
$T_V$	Sutherlandkonstante	K
$\vec{u}, \vec{v}, \vec{w}$	Geschwindigkeitskomponenten	$\text{m s}^{-1}$
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$V$	Wert der Zufallsvariablen $u$	var.
$V$	skalierte rad. Geschwindigkeit	$\text{s}^{-1}$
$v$	Geschwindigkeit der Kolmogorov-Wirbel	$\text{m s}^{-1}$
$v$	radiale Geschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$
$v$	spezifisches Volumen	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$
$v_i$	Diffusionsgeschwindigkeit der Spezies $i$	$\text{m s}^{-1}$
$W$	Arbeit	J
$W$	Faltungsmaß	–
$W$	mittlere Molmasse	$\text{g mol}^{-1}$
$W_i$	Molmasse der Spezies $i$	$\text{g mol}^{-1}$
$x_i$	Molenbruch der Spezies $i$	–
$y$	Beutepopulation	–
$y^+$	logarithmischer Wandabstand	–

$Y_i$	Massenbeladung der Spezies $i$	–
$y_i$	Massenbruch der Spezies $i$	–
$Z_i$	Elementmassenbruch der Spezies $i$	–
$\alpha_T$	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{J s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$
$\beta$	Zeldovichzahl	–
$\beta_M$	Stoffübergangskoeffizient	$\text{m s}^{-1}$
$\Delta$	Gitterweite	$\text{m}$
$\delta_{Fl}$	Flammendicke	$\text{m}$
$\delta_{i,j}$	Kroneckerdelta	–
$\delta_x$	turbulente Auslenkung der Flammenfront	$\text{m}$
$\varepsilon$	Dissipationsrate der Schwankung (RANS/LES)	$\text{m}^2 \text{s}^{-3}$
$\varepsilon_f$	Dissipationsrate der Hauptströmung (LES)	$\text{m}^2 \text{s}^{-3}$
$\bar{\varepsilon}$	Dissipationsrate der Hauptströmung (RANS)	$\text{m}^2 \text{s}^{-3}$
$\Gamma$	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\Gamma$	Gammafunktion	–
$\kappa$	Isentropenexponent	–
$\Lambda$	Druckeigenwert	$\text{kg s}^{-2} \text{m}^{-3}$
$\lambda$	Luftzahl	–
$\mu$	dynamische Viskosität	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\mu_i$	chemisches Potenzial der Spezies $i$	$\text{J mol}^{-1}$
$\nu$	kinematische Viskosität	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\nu_{\text{SGS}}$	Wirbelviskosität (LES)	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\nu_t$	Wirbelviskosität (RANS)	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\nu_i$	stöchiometrischer Koeffizient der Spezies $i$	–
$\Omega$	Kollisionsintegral	–
$\Psi$	Stromfunktion	$\text{m s}^{-1}$

$\rho$	Dichte	$\text{kg m}^{-3}$
$\rho_{ij}$	Korrelationskoeffizient	–
$\sigma$	Standardabweichung	var.
$\sigma_{ij}$	Spannungstensor	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$
$\tau$	Zeitmaß	s
$\tau_{ij}$	Spannungstensor (anisotrop)	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$
$\tau_{ij}^R$	Reynolds- bzw. SGS-Spannungstensor	$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$
$\tau_{ij}^r$	anisotroper SGS-Spannungstensor	$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$
$\xi_i^k$	Anzahl Atome von Element $i$ in Spezies $k$	–
$\zeta$	Reaktionslaufzahl	mol

## Indizes

0	Anfangszustand
1	Endzustand
$\infty$	unbeeinflusster Wert
$A$	Oberfläche (sph. Flamme)
$a$	außen
$B$	Behälter
$b$	Temperaturrexponent (Arrheniusansatz)
$b$	verbrannt ( <i>burnt</i> )
$c$	Umsatz ( <i>consumption</i> )
$d$	Displacement
$d$	Tropfen ( <i>droplet</i> )
$Fl$	Flamme
$i$	innen

$P$	Projektionsfläche (sph. Flamme)
$R$	Reaktion
$S$	Schnittfläche (sph. Flamme)
$S$	Strömung
$s$	Oberfläche ( <i>surface</i> )
$t$	turbulent
$t$	temporal, tangential, total (siehe Kontext)
$U$	Umfang (sph. Flamme)
$u$	unverbrannt ( <i>unburnt</i> )
$V$	Volumen (sph. Flamme)
$V$	Vorwärmzone
$v$	Dampf ( <i>vapour</i> )
$\theta$	Standardbedingungen 298,15 K, 1 bar

**Abkürzungen**

AER	Air to Emulsion Ratio
AFR	Air to Fuel Ratio
ASM	Algebraic-Stress-Models
B	Ballast
Br	Brennstoff
CFD	Computational Fluid Dynamics
CFL	Courant-Friedrichs-Lewy-Zahl
ch	chemisch
const.	konstant (lat. <i>constans</i> )
Da	Damköhlerzahl
DNS	detaillierte numerische Simulation

DTC	Entladezeitkonstante ( <i>discharge time constant</i> )
E	Emulsion
eff	effektiv
Ein	Einlass
EINO	Emissionsindex von NO
el	elektrisch
EQ	thermodynamisches Gleichgewicht
ext	Abblasen ( <i>extinguish</i> )
EZM	Ein-Zonen-Modell
FDM	Finite-Differenzen-Methode
fill	experimentell zugeführter Anteil
FVM	Finite-Volumen-Methode
GCMS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer
ges	gesamt
HEL	Heizöl, extra leicht(flüssig)
HP	konstante Enthalpie und Druck
I	Inertstoff
ign	Zündung ( <i>ignition</i> )
inert	chemisch inert
JPDF	Verbund-Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion
JSR	Jet-Stirred-Reactor
Ka	Karlovitzzahl
KL 09	Marksteinmodell Kelley Law 2009
KL 12	Marksteinmodell Kelley Law 2012
Kol	Kolmogorov
Le	Lewiszahl
LES	Large-Eddy-Simulation

lin	lineares Marksteinmodell
Ma	Marksteinzahl
MFC	Massenflussregler ( <i>mass flow controller</i> )
MZM	Multi-Zonen-Modell
norm	Normalbedingungen
Nu	Nusseltzahl
Ox	Oxidator
PDF	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion
Pr	Prandtlzahl
RANS	Reynolds-Averaged-Navier-Stokes
Re	Reynoldszahl
Ref	Referenz
rel	relativ
RMS	quadratisches Mittel ( <i>root mean square</i> )
RPM	Umdrehungen pro Minute ( <i>rounds per minute</i> )
RSM	Reynolds-Stress-Models
Sc	Schmidtzahl
SGS	sub grid scale
Sh	Sherwoodzahl
Sim	Simulation
st	stöchiometrisch
th	thermisch
var	variabel
WA	feuchte Luft ( <i>wet air</i> )
WF	feuchter Brennstoff ( <i>wet fuel</i> )
ZZM	Zwei-Zonen-Modell

### Bezeichnungsgrundsätze

$\Delta$	Differenz (große Skalen)
$\delta$	Differenz (kleine Skalen)
$i, j, k$	Laufvariablen der Indexnotation
$J_\phi^R$	diffusiver Flux von $\phi$ im Subgrid
$J_\phi$	diffusiver Flux von $\phi$
$\dot{\phi}$	Fluss
$\hat{\phi}$	Dünnfilm-Modell
$\hat{\phi}$	radial gemittelte Größe (LES)
$\langle \phi \rangle$	zeitliche Filterung im LES-Kontext
$\bar{\phi}$	gefilterte Größe (oder Mittelwert)
$\partial_t \phi$	partielle zeitliche Ableitung
$\Phi$	allgemeine der Masse proportionale Bilanzgröße
$\phi$	allgemeine spezifische Bilanzgröße
$\phi'$	Schwankungswert
$\phi''$	dichtegewichtete Schwankungsgröße
$\phi^*$	dimensionslose Größe
$\phi_{i,j}$	$\partial \phi_i / \partial x_j$
$\tilde{\phi}$	dichtegewichtete gefilterte Größe
$D\phi/Dt$	substanzielle Ableitung
$d\phi/dt$	totale Ableitung
$r, \theta$	Polarkoordinaten
$s_\phi$	Quellterm für $\phi$
$\dot{\omega}_\phi$	Quellterm für $\rho\phi$
$\vec{x}$	vektorielle Größe
$x, y, z$	Achsen des kartesischen Koordinatensystems
$X_A^B$	Molbeladung von A mit Bezug zur Mischung B

$x_A^B$	Molanteil von A in der Mischung B
$Y_A^B$	Massenbeladung von A mit Bezug zur Mischung B
$y_A^B$	Massenanteil von A in der Mischung B
$Z_A^B$	Massenanteil von Element A im Molekül B



# 1 Einleitung

Auf Basis der aktuellen Weltpolitik und angekündigter Pläne (New Policies Scenario) geht die *International Energy Agency* (IEA) [1] derzeit von einem weltweiten Anstieg des Primärenergiebedarfs von 30 % bis zum Jahre 2040 aus, einem Anteil, der nach heutigem Maßstab dem Verbrauch von China und Indien in Summe entspricht. Durch derzeitige und geplante globale Investitionen in erneuerbare Energien wird der weltweite Energiebedarf voraussichtlich zu jeweils einem Viertel aus Öl, Kohle, Gas und erneuerbaren Energien gedeckt werden [1]. Nach diesem und weiteren Szenarien werden im Jahr 2040 immer noch 75 % der Primärenergie durch fossile Energieträger abgedeckt [1, 2]. Den größten Anteil am Wachstum des globalen Energiebedarfs hat mit 40 % die Elektrifizierung [1]. In diesem Sektor liegt heute die Verteilung fossiler Energieträger mit ca. 66 % bei Kohle, der Rest entfällt auf regenerative Quellen und Kernenergie. Innerhalb der fossilen Energieträger hat Kohle derzeit einen Anteil von ca. 60 %, Erdgas von ca. 34 % und etwa 6 % entfallen auf Öl. Bis 2040 werden fossile Brennstoffe an der Stromerzeugung immer noch 50 % des Energiemixes ausmachen, obwohl derzeit zwei Drittel der globalen Investitionen im Kraftwerksbereich in erneuerbare Energien fließen [1]. Absolut gesehen wird bis 2040 im Stromsektor jedoch eine Zunahme fossiler Brennstoffe stattfinden. Von derzeit jährlich weltweit etwa 16 700 TWh (2017) werden in 2040 dann voraussichtlich 20 000 TWh elektrische Energie durch fossile Energieträger bereitgestellt werden [1]. Obwohl die Nutzung von Öl im Stromsektor anteilig sinkt, wird der globale Bedarf an Öl bis 2040 – wenn auch nur leicht – weiter steigen. Die am stärksten wachsenden Abnehmer sind die Petrochemie und der Gütertransport durch LKW, Luftfracht und Schiffe [1]. Zusammenfassend werden fossile Energieträger bis 2040 weiterhin sowohl den größ-

ten Anteil an der Primärenergie als auch an der Bereitstellung elektrischer Energie haben. Dadurch bleibt die Verbrennung von hauptsächlich fossilen Energieträgern auch für die kommenden Jahrzehnte der weltweit wichtigste Prozess zur Umwandlung von chemisch gebundener Energie in technisch nutzbare Wärme.

Um dennoch globale Umwelt- und Klimaziele beispielsweise zur Reduktion des anthropogenen Treibhauseffektes einhalten zu können, ist die Verbrennung möglichst effizient und bezogen auf Luftschadstoffe emissionsarm zu gestalten. Bezüglich der Emissionen stehen hier vor allem Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) und Ruß im Fokus. In einem aktuellen Bericht der *European Environment Agency* (EEA) wurde die vorzeitige Sterblichkeit durch Stickoxide und Feinstaub innerhalb der Mitgliedsstaaten der *Europäischen Union* (EU) für das Jahr 2014 untersucht. Darin werden fast 500000 Todesfälle auf die Auswirkungen von Feinstaub und  $\text{NO}_x$  zurückgeführt<sup>1</sup> [3]. Weltweit gehen Schätzungen zufolge sogar 3 Millionen Todesfälle jährlich auf Luftschadstoffe zurück, wobei die Zahl bis 2040 voraussichtlich auf bis zu 4 Millionen weiter ansteigen wird [1]. Obwohl derartige Studien keine belastbaren Vorhersagen darstellen und die Luftschadstoffbelastung in Deutschland über die Jahre sogar gesunken ist [4], besteht global gesehen dennoch weiterhin Handlungsbedarf. Neben der Investition in erneuerbare Energien müssen daher insbesondere vorhandene Verbrennungskonzepte optimiert und neue Verbrennungstechnologien mit hohem Wirkungsgrad und gleichzeitig geringen Schadstoffemissionen entwickelt werden.

Eine innovative Möglichkeit, diese Anforderungen zu erfüllen, besteht durch die Prozessführung der Verbrennung unter Zugabe von Wasser. Heutige gas- oder ölbetriebene Gasturbinen in Kraftwerksanlagen regulieren die Temperatur der Verbrennung durch einen Luftüberschuss, sodass die Werkstoffe der Brennkammer und der Turbine den Belastungen standhalten. Durch die immer noch hohen Temperaturen wird bei dem vorliegenden Luftüberschuss jedoch die Bildung von thermischen Stickoxiden begünstigt. Eine bessere

---

<sup>1</sup> Berücksichtigt wurden die Auswirkungen bei Feinstaub durch  $\text{PM}_{2.5}$  abzüglich eines normalen Hintergrundwertes von  $2,5 \mu\text{g m}^{-3}$  und bei  $\text{NO}_x$  nur die Auswirkungen für Konzentrationen größer  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Regulierung der Temperatur kann bei gleichzeitig effizienter Prozessführung auch durch die Zufuhr von Wasser erfolgen. Dabei existieren verschiedene Konzepte, bei denen das Wasser in Form von Spray, Dampf oder feuchter Luft dem Kompressor zugeführt [5–7] oder direkt in die Brennkammer geleitet wird [5, 8, 9]. Erfolgt die Wasserzufuhr beispielsweise direkt in die Brennkammer, wird ein kleinerer und dadurch günstigerer Kompressor benötigt, während durch den durch Wasser erhöhten Massenstrom zusätzlich Arbeit geleistet wird, sodass der thermische Wirkungsgrad der Gasturbine steigt [8]. Dazu muss jedoch die Rückgewinnung von Energie aus dem Abgas für die Vorwärmung des Wassers erfolgen [5]. Durch die Zufuhr von Wasser kann der Prozesswirkungsgrad den des *Combined Cycle* bei gleichzeitig vertretbaren Kosten übersteigen [5, 7]. Für eine effiziente Stickoxidreduktion ist nach Jonsson et al. [5] ein Verhältnis von flüssigem Wasser zu Brennstoff von ca. 50 % notwendig, während bei Dampf bis zu 200 % benötigt werden. Auch bei der Anwendung von Wasser in Dieselmotoren besteht das Potenzial, durch vorteilhafte Betriebsbedingungen infolge niedrigerer Temperaturen die Stickoxid-Emissionen zu senken [10, 11]. Gleichzeitig wird auch die Bildung von Ruß durch die schlagartige Zerstäubung von überhitztem Wasser in den Emulsionstropfen und die dadurch bessere Vermischung von Luft und Brennstoff reduziert [11]. Obwohl diese Konzepte bereits existieren, erfolgt deren Realisierung bisher nur in Einzelfällen.

Für die Auslegung solcher Prozesse ist unter anderem das Verständnis über die sowohl thermische als auch chemische Wirkung von Wasser auf die Verbrennung notwendig. Vor allem Simulationen – die bereits heute und auch in Zukunft ein unverzichtbares Werkzeug für die Auslegung von Verbrennungssystemen darstellen – müssen in der Lage sein, die Wärmefreisetzungsraten der Verbrennung von Brennstoff-Wasser-Mischungen korrekt beschreiben zu können. Für einfache Brennstoffe wie Wasserstoff, Synthesegas oder Methan existieren in der Literatur bereits einige Untersuchungen über den Wassereinfluss auf die Verbrennung [12–18]. Neben Methan wird jedoch auch Heizöl in Gasturbinen als Brennstoff eingesetzt. In ölbefeuerten Gasturbinen ist daher besonders der Einsatz von Brennstoff-Wasser-Emulsion interessant. Im Idealfall führt die Überhitzung des Wassers im

Emulsionstropfen auch hier zu einer schlagartigen Zerstäubung [11, 19–22]. Dieser Effekt unterstützt die Mischung von Brennstoff und Luft, sodass im Idealfall eine homogene (magere) Vormischung die Verbrennung bei niedrigerer Temperatur und damit geringen Schadstoffemissionen garantiert.

Für langkettige Brennstoffe wie beispielsweise Heizöl existieren Untersuchungen bezüglich des Wassereinflusses auf die Verbrennung jedoch kaum, da solche Brennstoffe sowohl experimentell als auch numerisch schwer zu charakterisieren sind. Dabei steigen die an der Oxidation beteiligten Elementarreaktionen und chemischen Spezies mit der Kettenlänge der Brennstoffe überproportional an. Während sich die Verbrennung von Methan durch eine Reaktionskinetik mit 53 Spezies und 325 Reaktionen beschreiben lässt [23], erfordert die detaillierte Oxidation<sup>2</sup> eines langkettigen Brennstoffs wie n-Hexadecan ( $C_{16}H_{34}$ ) bereits 798 Spezies und 6664 Reaktionen [24]. Dabei ist  $C_{16}H_{34}$  ein Reinbrennstoff, während Heizöl ein kompliziertes Gemisch aus verschiedenen langkettigen Kohlenwasserstoffen ist, dessen Zusammensetzung in bestimmten Grenzen auch variieren kann. Entsprechend komplex ist damit die Modellierung der Oxidationskinetik eines solchen Brennstoffgemischs. Erschwerend kommt hinzu, dass ein wichtiger Parameter zur Validierung der Eignung einer Reaktionskinetik zur Beschreibung der Wärmefreisetzungsrate – die laminare Brenngeschwindigkeit – für langkettige Brennstoffe selbst für atmosphärische Drücke nur unter großem Aufwand bestimmt werden kann. Da die Verbrennungsluft im Kompressor der Gasturbine jedoch auf hohen Druck verdichtet wird, sind vor allem diese Betriebsbedingungen für die Charakterisierung der Wärmefreisetzungsrate von Brennstoff-Wasser-Mischungen relevant, was die Komplexität der Experimente nochmals deutlich erhöht.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit auch unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur ist die Methode der sphärisch expandierenden Flamme. Die Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit erfolgt dabei über die zeitliche Erfassung der sphärischen Expansion einer Vormischflamme nach der im Zentrum eines geschlossenen

---

<sup>2</sup> Detaillierte Kinetik, bei der nur die Hochtemperaturreaktionen berücksichtigt werden.

Behälters erfolgten Zündung der Brennstoff-Luft-Mischung. Die Methode hat den Vorteil, dass keine kontinuierliche Brennstoff-Luft-Zufuhr erforderlich ist, sondern die Mischung mit weniger Aufwand in Batch-Versuchen eingestellt werden kann. Allerdings ist die Anwendung für langkettige Gemischbrennstoffe auch hier eine Herausforderung, da eine präzise Menge Brennstoff unter erhöhtem Druck und Temperatur verdampft und in ein exakt definiertes Brennstoff-Luft-Verhältnis überführt werden muss. Um den Wassereinfluss auf die Verbrennung bestimmen zu können, muss der Mischung zusätzlich Wasserdampf zugeführt werden. Daher existieren in der Literatur nur wenige Daten laminarer Brenngeschwindigkeiten für derartige Flüssigbrennstoffe bei atmosphärischem Druck und ohne Wassereinfluss [25, 26]. Dementsprechend sind auch nur für einfache langkettige Brennstoffe wie n-Hexadecan Reaktionskinetiken vorhanden, die jedoch im Allgemeinen für die Eignung zur Modellierung der Wärmefreisetzungsrate einer Verbrennung nicht validiert sind.

## **Zielsetzung und Vorgehensweise**

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, eine Methode zur Charakterisierung der Wärmefreisetzungsrate von komplexen Flüssigbrennstoff-Wasser-Emulsionen für die Anwendung in Simulationen zur Modellierung der Verbrennung derartiger Emulsionen zu entwickeln. Im Fokus der Untersuchung steht das in ölbefeuerten Gasturbinen zum Einsatz kommende Heizöl. Die Charakterisierung bezieht sich dabei rein auf die Gasphase. Zerstäubung und Verdampfung stellen jeweils eigene Themenbereiche dar und sind nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Das Erreichen des Ziels bedarf der Kombination aus einer *experimentellen* und einer *numerischen* Vorgehensweise. Auf experimenteller Seite wird zunächst eine Methodik zur Bestimmung laminarer Brenngeschwindigkeiten von langkettigen Flüssigbrennstoff-Wasser-Mischungen aufbauend auf der am Teilinstitut für Verbrennungstechnik des Engler-Bunte-Instituts am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) vorhandenen Methode der sphä-

risch expandierenden Flamme entwickelt. Dazu muss in erster Linie die bestehende Anlage um ein geeignetes Injektionssystem für Flüssigbrennstoffe und Wasser erweitert werden. Für die präzise Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit sind zudem die in großen Teilen notwendige Erneuerung der Messtechnik sowie die theoretische Überarbeitung der physikalischen Prinzipien der Auswertemethodik durchzuführen und zu validieren. Da die Anwendung dieser Messmethode die thermodynamische Charakterisierung des jeweiligen Brennstoffs voraussetzt, muss für komplexe Flüssigbrennstoffe eine geeignete – auf einfach zugänglichen Messdaten wie Heizwert und Elementarzusammensetzung basierende – Modellierung der Gasphase (insbesondere der Gleichgewichtszustände) erfolgen. Des Weiteren sind für die Quantifizierung des Wasseranteils in der Mischung geeignete Bezugsgrößen zu definieren, da in der Literatur hier keine einheitliche Quantifizierung des Wasseranteils im Frischgas existiert. Die anschließend bei verschiedenen Drücken erhobenen Messdaten unterschiedlicher Flüssigbrennstoff-Wasser-Mischungen (u. a. Heizöl) werden für die Untersuchung der Eignung von verfügbaren Reaktionskinetiken von Modellbrennstoffen für Heizöl aus der Literatur verwendet. Die Bandbreite möglicher Modellbrennstoffe, für die eine Reaktionskinetik in der Literatur verfügbar ist, wird dabei durch eine möglichst hohe chemische Ähnlichkeit zu Heizöl bei gleichzeitig vertretbarem numerischen Aufwand in der Anwendung von Verbrennungssimulationen beschränkt. Die für die laminare Brenngeschwindigkeit von Heizöl-Wasser-Mischungen validierten Reaktionskinetiken dienen im weiteren Verlauf der numerischen Untersuchung des sowohl chemischen als auch thermischen Wassereinflusses auf laminare Vormischflammen, wodurch im Vergleich zu bekannten Brennstoffen (Methan) der Wassereinfluss insbesondere für langkettige Flüssigbrennstoffe identifiziert werden kann. Der Vergleich erfolgt wegen der sehr unterschiedlichen Oxidationskinetiken nicht anhand von Elementarreaktionen, sondern als Funktion einer Art Reaktionslaufzahl und der Mischungszusammensetzung, wodurch ein Zustand innerhalb einer Flamme eindeutig und vergleichbar auch für sehr unterschiedliche Brennstoffe definiert werden kann. Um den Einfluss von Wasser durch diffusive Mischung beschreiben zu können, werden zudem numerische Untersuchungen des Wassereinflusses

ses auf eine Diffusionsflamme in Abhängigkeit der Verdünnung von jeweils Luft und Brennstoff durchgeführt. Abschließend wird die Modellierung der Verbrennung in der CFD-Simulation einer realen Brennergeometrie sowohl für reinen als auch emulgierten Brennstoff durchgeführt und qualitativ diskutiert.

## **Aufbau der Arbeit**

Im Kapitel *Grundlagen* wird zunächst eine kurze Einführung in die Fluidodynamik und die Verbrennung gegeben. Hierbei ist insbesondere die Phänomenologie der laminaren und turbulenten sphärischen Flamme von Bedeutung. Zudem wird eine Literaturübersicht bezüglich des Einflusses der Zugabe von Wasser auf die Verbrennung dargestellt.

Im Kapitel *Experimentelle Methodik* liegt der Schwerpunkt auf der Entwicklung und Validierung der für die experimentelle Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeiten eingesetzten Methode der sphärisch expandierenden Flamme. Dazu wird ein vollständig überarbeitetes Modell der sowohl druckbasierten als auch optischen Messtechnik entwickelt und validiert. Neben der Messtechnik steht auch die thermodynamische Charakterisierung komplexer Flüssigbrennstoffmischungen im Vordergrund. Zudem werden für die Verbrennung mit Wasser neue Mischungsgrößen definiert und bilanziert.

Im Kapitel *Numerische Methodik* wird zunächst die Grobstruktursimulation (Large-Eddy-Simulation, LES) eingeführt und die notwendigen Transportgleichungen definiert, die im Verlauf der Arbeit für die LES einer Drallflamme mit Wasser verwendet werden. Besonders die Kopplung zwischen Simulation und Verbrennung durch tabellierte Chemie wird detailliert dargestellt. Die für die Verbrennungsmodellierung notwendigen Modellflammen sowie weitere für die Numerik relevante Definitionen werden ebenfalls beschrieben.

Im Kapitel *Ergebnisse und Diskussion* werden Messergebnisse der laminaren Brenngeschwindigkeit für die Entwicklung eines Modells der Wärme-freisetzungsrates von Flüssigbrennstoff-Wasser-Mischungen dargestellt. Dazu werden verschiedene Modellbrennstoffe für Heizöl sowohl experimentell als auch numerisch untersucht. Für die validierten Reaktionskinetiken aus der Literatur wird insbesondere der thermische und der chemische Einfluss von Wasser durch verschiedene Methoden quantifiziert. Abschließend wird die LES einer am Institut verwendeten Brennkammergeometrie einer drallstabilisierten Flamme mit und ohne Wasser qualitativ diskutiert.

Die Arbeit schließt mit einer kurzen *Zusammenfassung* der wichtigsten Ergebnisse ab.

## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen für das weitere Verständnis der Arbeit prägnant dargestellt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den fluiddynamischen Grundlagen, der Phänomenologie sphärischer Flammen sowie dem Einfluss von Wasser auf die Verbrennung.

### 2.1 Fluiddynamische Grundlagen

#### 2.1.1 Transportansatz für eine Eigenschaft der Masse

Grundlegend für das Aufstellen von Transportgleichungen ist zunächst ein Ansatz (im Allgemeinen ein Postulat) über die Physik der Wechselwirkungen der beteiligten Größen. Im Falle der Navier-Stokes-Gleichungen liegt das zweite Newton'sche Axiom zugrunde, das die totale (hier substanzielle) Änderung des Impulses  $\vec{I}$  auf die Summe der wirkenden Kräfte  $\vec{F}_i$  zurückführt.

$$\frac{D}{Dt} \vec{I} = \sum \vec{F}_i \quad (2.1)$$

Grundsätzlich lassen sich allen Größen, die proportional zur Masse  $m$  sind (Masse selbst, Energie, Impuls, Stoff etc.) durch eine Transportgleichung beschreiben. Für die verallgemeinerte Bilanzgröße  $\Phi = m\phi = \rho\phi V$  ist in Gleichung (2.2) deren substanzielle Änderung durch das Transporttheorem nach Reynolds [27], bezogen auf ein Bilanzvolumen  $V(t)$ , dargestellt. Dies entspricht der Zerlegung in eine lokale zeitliche Änderung der Bilanzgröße innerhalb des Volumens und deren Flüsse über die Oberfläche  $A(t)$  des Volumens in Normalenrichtung mit der Geschwindigkeit  $\vec{u}$ .

$$\frac{D}{Dt}\Phi = \frac{D}{Dt} \int_{V(t)} (\rho\phi) dV = \int_{V(t)} \frac{\partial}{\partial t} (\rho\phi) dV + \int_{A(t)} (\rho\phi) \vec{u} \vec{n} dA \quad (2.2)$$

Mit dem Integralsatz nach Gauß in Gleichung (2.3) lässt sich das Oberflächenintegral ebenfalls in ein Volumenintegral überführen. Dieser Satz ist sowohl für skalare als auch für vektorielle Größen gültig und kann als Äquivalenz zwischen der Divergenz einer Größe und deren Flüssen in das Kontrollvolumen beschrieben werden.

$$\int_V \nabla \cdot (\phi \rho \vec{u}) dV = \int_A (\rho \phi) \vec{u} \vec{n} dA \quad (2.3)$$

In Indexschreibweise (Einstein-Notation) lautet der Satz:

$$\int_V \frac{\partial (\phi \rho u_j)}{\partial x_j} dV = \int_A (\phi \rho) u_j n_j dA \quad (2.4)$$

Dadurch kann die totale Änderung der Transportgröße (als linke Seite der Transportgleichung) durch einen Speicherterm und einen Transportterm dargestellt werden.

Die rechte Seite der Transportgleichung wird dann gemäß dem Postulat als Ursache der Änderung durch Quellterme beschrieben. So wirken auf den Impuls sowohl Oberflächenkräfte wie Druck und Reibung als auch Massenkräfte wie Gravitation und Auftrieb sowie ggf. weitere Quellterme. Der Diffusionsterm wird üblicherweise auch auf die rechte Seite gestellt. Beim Stofftransport lässt sich dieser Term anschaulich aus der Vorstellung der Überlagerung von  $\vec{u}$  durch Konvektion und Diffusion herleiten, aber auch in der Navier-Stokes-Gleichung besteht zwischen dem Spannungsterm und molekularer (diffusiver) Übertragung von Impuls die Analogie, was vor allem in der inkompressiblen Darstellung (2.16) deutlich wird. Durch das Differenzieren nach  $dV$  erhält man schließlich eine differenzielle Transportgleichung.

## 2.1.2 Herleitung der Navier-Stokes-Gleichungen

Dieser Ansatz wird im Folgenden für die Darstellung der Navier-Stokes-Gleichungen in Indexnotation verwendet, wobei der Index  $i = 1, 2, 3$  die Bilanzrichtung bezeichnet und alle drei Raumrichtungen annimmt (entsprechend auch  $j$ ). Die linke Seite bilden die lokale zeitliche Änderung sowie die konvektiven Flüsse gemäß dem Transporttheorem (2.2), die rechte Seite der Gleichung (2.5) bilden Oberflächen- und Massenkkräfte. Der thermodynamische Druck geht zunächst als Normalspannungsanteil mit in den Spannungstensor  $\sigma_{ij}$  ein,  $f_i$  bezeichnet eine volumenspezifische Massenkraft.

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i u_j)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \sigma_{ij} + f_i \quad (2.5)$$

Die Verknüpfung zwischen Spannung und Impuls basiert darauf, dass eine Kraftwirkung als Änderung der Spannung der Oberfläche aufgefasst werden kann, auf die die Kraft wirkt. Der erste Index in  $\sigma_{ij}$  bezeichnet hier die Wirkrichtung, der zweite die Bezugsfläche. Der Tensor ist symmetrisch ( $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ) und besitzt daher sechs unabhängige Komponenten. Dabei setzt sich der Tensor allgemein aus dem thermodynamischen Druck  $p$ , der entgegen den Flächennormalen senkrecht auf der jeweiligen Hauptachse steht, und den anisotropen Anteilen  $\tau_{ij}$  wie folgt zusammen:

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + \tau_{ij} \quad (2.6)$$

Die anisotropen Anteile des Spannungstensors heben sich in Summe auf, sodass nur noch der thermodynamische Druck mit  $\sigma_{ii} = -3p$  besteht, wobei die Wirkrichtung entlang der jeweiligen Hauptachse entgegen der Flächennormalen zeigt. Damit bildet die Spur des Tensors eine Invariante und kann daher als eigenständiger Term geschrieben werden. Der Schubspannungstensor  $\tau_{ij}$  enthält dann, vom Druck befreit, nur noch die anisotropen Anteile ( $\tau_{ii} = 0$ ) und wird fortan als eigenständiger Term der Navier-Stokes-Gleichungen (2.7) formuliert.

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i u_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \tau_{ij} + f_i \quad (2.7)$$

Die Beschreibung des Spannungstensors  $\tau_{ij}$  erfolgt für Newton-Fluide über deren Wirkung, nämlich der Deformation des Bilanzraumes. Diese kann über Geschwindigkeitsgradienten beschrieben werden und bildet damit einen Bezug zum Lösungssatz der in der Gleichung erhaltenen Variablen  $u_i$ . Dabei wird eine Analogie zwischen der Schubspannung und der Scherrate ähnlich wie bei der Auslenkung einer Feder gezogen. Der energetische Anteil der Deformation eines Kontrollvolumens durch Scherung geht jedoch verloren, was sich an der Energiegleichung (2.22) zeigt. Die Proportionalitätskonstante zwischen Schubspannung und Scherrate ist die dynamische Viskosität  $\mu$ . Dieses Modell wird auch als Boussinesq-Ansatz [28] bezeichnet und ist für ein kompressibles Fluid durch Gleichung (2.8) definiert.

$$\tau_{ij} = 2\mu \left[ S_{ij} - \frac{1}{3} \left( \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) \delta_{ij} \right] \quad (2.8)$$

Der erste Term in Gleichung (2.8) bildet die Verknüpfung zwischen Spannung und Scherrate, wobei diese durch den Deformationstensor  $S_{ij}$  gemäß Gleichung (2.9) eingeht. Die Definition von  $S_{ij}$  beruht dabei auf dem physikalischen Prinzip, dass eine Bewegung allgemein als Überlagerung von Translation, Rotation und Deformation aufgefasst werden kann. Aus der Geschwindigkeitsgradientenmatrix lassen sich daher die Deformation ( $S_{ij}$ ) und die Rotation als eigenständige Anteile darstellen.

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.9)$$

Der zweite Term der Gleichung (2.8) bildet den Stokes'schen Ansatz. Dieser erfüllt die Bedingung, dass die Spur des Tensors nach dem Herausziehen des Drucks null ergibt. Ohne den zweiten Term wäre dies nur dann erfüllt, wenn für die Divergenz  $S_{ii} \stackrel{!}{=} 0$  gilt, was der Definition einer inkompressiblen Strömung entspricht. Zusammen mit Gleichung (2.8) erhält man durch

die Navier-Stokes-Gleichungen (2.7) eine für Newton'sche Fluide gültige Formulierung.

Eine häufige Darstellung erfolgt auch durch das Herausziehen der Kontinuitätsgleichung (2.10), die implizit in den Navier-Stokes-Gleichungen enthalten ist.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j)}{\partial x_j} = 0 \quad (2.10)$$

Diese kann nach dem oben beschriebenen Ansatz für eine Transportgleichung mit  $\phi = 1$  erhalten werden. Dabei treten wegen der Massenerhaltung weder Quellterme noch Senken auf. Auch ein Diffusionsterm ist nicht enthalten, da ein absoluter Fluss von Masse als Konvektion definiert ist. Aus diesem Grund kann Diffusion hier in Summe nicht zum Gesamtmassentransport beitragen. Unter Verwendung von Gleichung (2.10) kann die linke Seite der Navier-Stokes-Gleichung (2.7) umgeformt werden, wodurch die folgende Darstellung erhalten wird:

$$\rho \left( \frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \tau_{ij} + f_i \quad (2.11)$$

Diese Umformung beinhaltet nur die Massenerhaltung und ist daher sowohl für kompressible als auch für inkompressible Strömungen gültig und kann generell für alle Transportgrößen  $\phi$  verallgemeinert werden. Das Differenzial im letzten Term in Gleichung (2.12) wird als substantielle Ableitung von  $\phi(t, x_i)$  bezeichnet und dient häufig als Kurzschreibweise der linken Seite von Transportgleichungen. Die differenzielle Formulierung mit der Dichte im Differenzial (links) wird als konservative Darstellung bezeichnet.

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j\phi)}{\partial x_j} \stackrel{\text{Konti}}{=} \rho \left( \frac{\partial\phi}{\partial t} + u_j \frac{\partial\phi}{\partial x_j} \right) = \rho \frac{D\phi}{Dt} \quad (2.12)$$

Mit der Erhaltung der Masse kann auch das Reynolds'sche Transporttheorem in Verbindung mit dem Gauß'schen Integralsatz durch die folgende Identität zusammengefasst werden:

$$\frac{D}{Dt}\Phi = \frac{D}{Dt} \int (\rho\phi) dV = \int \rho \frac{D\phi}{Dt} dV \quad (2.13)$$

Weitere Umformungen der Navier-Stokes-Gleichungen sind nur durch vereinfachende Annahmen möglich. Eine solche ist, dass die dynamische Viskosität  $\mu$  konstant ist und daher in Gleichung (2.11) aus dem Differenzial gezogen werden kann. Innerhalb einer Flamme kommt es jedoch ortsabhängig zu großen Temperatur- und Spezieskonzentrationsunterschieden, wobei  $\mu$  selbst temperaturabhängig ist, weshalb diese Annahme nicht allgemein gültig ist.

Im Fall von Strömungen mit konstanter Dichte entfällt der zweite Teil von Gleichung (2.8), da die Divergenz für  $\rho = \text{const.}$  durch das Fehlen von Quelltermen (Masse bleibt erhalten) in Gleichung (2.10) gleich null sein muss. Der Spannungstensor für Strömungen mit konstanter Dichte lautet daher unter Verwendung der kinematischen Viskosität  $\nu = \mu/\rho$ :

$$\tau_{ij} = 2\nu\rho S_{ij} \text{ und } \frac{\partial}{\partial x_j} \tau_{ij} = \nu\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j^2} \quad \text{für } \rho = \text{const.} \quad (2.14)$$

Die Kontinuitätsgleichung der inkompressiblen Strömung (2.15) genügt nun der Bedingung, dass die Strömung divergenzfrei sein muss.

$$\frac{1}{\rho} \frac{D\rho}{Dt} + \frac{\partial u_j}{\partial x_j} = 0 \quad (2.15)$$

Schließlich lässt sich die Navier-Stokes-Gleichung für ein inkompressibles Fluid formulieren durch:

$$\frac{D}{Dt} u_i = \frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j^2} + \frac{f_i}{\rho} \quad (2.16)$$

Eine einfachere Notation, wie sie auch in [29] zu finden ist, kennzeichnet das partielle Ableiten einer Größe  $\phi_i$  durch den tiefgestellten Index der Ableitung, der durch ein Komma von dem zu  $\phi$  gehörenden Index getrennt wird  $\frac{\partial \phi_i}{\partial x_j} = \phi_{i,j}$ . Höhere Ableitungen werden entsprechend durch mehrere Indizes rechts des Kommas dargestellt. Das Differenzial nach der Zeit wird abgekürzt durch  $\frac{\partial}{\partial t} = \partial_t$ , wodurch eine bessere Unterscheidung zwischen den Indizes ermöglicht wird. Ein durch Komma getrennter Index in dieser Arbeit beschreibt daher grundsätzlich (mit wenigen, eindeutig gekennzeichneten Ausnahmen) eine partielle räumliche Ableitung in Indexnotation. Mit dieser Schreibweise lauten die kompressible (konservativ formulierte) und die inkompressible Navier-Stokes-Gleichung wie folgt:

$$\partial_t(\rho u_i) + (\rho u_j u_i)_{,j} = -p_{,i} + \left( 2\mu \left[ S_{ij} - \frac{1}{3} u_{k,k} \delta_{ij} \right] \right)_{,j} + f_i \quad (2.17)$$

$$\partial_t u_i + u_j u_{i,j} = -\frac{1}{\rho} p_{,i} + \nu u_{i,jj} + \frac{f_i}{\rho} \quad \mu, \rho = \text{const.} \quad (2.18)$$

Durch die entdimensionierte Darstellung, die auf dem Buckingham'schen  $\Pi$ -Theorem basiert, lässt sich die Relation zwischen den Impulstermen und den Reibungstermen durch die sogenannte *Reynoldszahl* beschreiben. Dazu müssen neben den in der inkompressiblen Formulierung (2.16) enthaltenen Größen zusätzlich die Parameter  $u_0$  und  $L_0$  eingeführt werden, die bekannten Randbedingungen entsprechen. Dadurch werden letztlich fünf  $\Pi$ -Produkte erhalten, die die dimensionslose Geschwindigkeit  $u^* = u/u_0$ , den dimensionslosen Druck  $p^* = p/(u_0^2 \rho)$ , die dimensionslose Ortskoordinate  $x^* = x/L_0$ , die dimensionslose Zeit  $t^* = tu_0/L_0$  und zusätzlich das als Reynoldszahl bekannte  $\Pi$ -Produkt definieren.

$$\text{Re} = \frac{u_0 L_0}{\nu} \quad (2.19)$$

Dadurch lassen sich die inkompressiblen Navier-Stokes-Gleichungen (2.18) (hier ohne die Massenkraft) dimensionslos darstellen durch:

$$\partial_t u_i^* + u_j^* u_{i,j}^* = -p_{,i}^* + \frac{1}{\text{Re}} u_{i,jj}^* \quad \mu, \rho = \text{const.} \quad (2.20)$$

Die Bedeutung der Reynoldszahl wird deutlich, wenn man die Geschwindigkeit sehr groß oder die Viskosität sehr klein wählt. In diesem Fall überwiegt der konvektive Impulstransport den Reibungskräften, sodass diese letztlich vernachlässigt werden können. Damit kann die Reynoldszahl auch als Verhältnis zwischen Impuls- und Reibungskräften interpretiert werden.

### 2.1.3 Bilanzgleichung für den Speziestransport

Der skalare Transport von  $\phi$  lässt sich ebenfalls durch den in Abschnitt 2.1.1 dargestellten Transportansatz beschreiben. Die lokale zeitliche Änderung sowie die Konvektion der Größe entsprechen der linken Seite der Gleichung gemäß dem Transporttheorem von Reynolds. Überlagert dem konvektiven Transport findet diffusiver Transport statt, der linear über den Gradienten von  $\phi$  beschrieben werden kann, was besonders anschaulich für Stofftransport dargestellt werden kann. In diesem Fall entspräche  $\phi$  dem Massen- oder Molenbruch einer Spezies. Der gesamte Fluss setzt sich zusammen aus einer Überlagerung von Konvektion und Diffusion durch  $(\rho u_j \phi) = (\rho u_j \phi)_{\text{konvektiv}} + (\rho v_j \phi)_{\text{diffusiv}}$  mit  $(\rho v_j \phi)_{\text{diffusiv}} = -\rho \Gamma \phi_{,j}$  wobei  $\Gamma$  einen den Diffusionskoeffizienten darstellt. Die formale Geschwindigkeit der Diffusion wird hier durch  $v_j$  separiert. Die Dichte darf dabei nicht im Gradienten stehen (wie es bei der ursprünglichen Formulierung des Fick'schen Gesetzes der Fall ist), da ein absoluter diffusiver Transport von Masse in der Massentransportgleichung (2.10) nicht vorgesehen ist.

In Gleichung (2.21) stellt der Flussterm auf der linken Seite jetzt nur noch den konvektiven Teil des Gesamtflusses dar, auf eine explizite Kennzeichnung wird dabei verzichtet. Der Quellterm  $s_\phi$  berücksichtigt die Produktion und den Abbau von  $\phi$  in einer chemischen Reaktion. Für eine Spezies  $i$  als Teilmasse  $m_i$  in der Gesamtmasse  $m$  definiert  $\phi$  entsprechend den Massenbruch  $y_i = \frac{m_i}{m}$ . Oft werden chemische Quellterme dabei zunächst molar definiert, wobei die Umrechnung auf die Produktion von Masse dann über die Molmasse  $W_i$  der Spezies erfolgt. Entsprechend stellt der Quellterm  $\rho s_{y_i}$  in einer Speziestransportgleichung die (volumenspezifische) Produktion (den

Abbau) von Masse der Spezies  $i$  dar und wird im Folgenden auch mit  $\dot{\omega}_i$  (in  $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) bezeichnet. Um den doppelten Index zu vermeiden wird vereinfachend auch  $\dot{\omega}_i$  für den Speziesmassenquellterm verwendet.

$$\rho \frac{Dy_i}{Dt} = \partial_t(\rho y_i) + (\rho u_j y_i)_{,j} = -J_{i,j} + \underbrace{\rho s_{y_i}}_{\dot{\omega}_i} \quad (2.21)$$

Der diffusive Massenfluss  $J_i$  einer Spezies  $i$  wird in der Literatur häufig durch  $J_i = \rho v_i y_i = -\rho \frac{W_i}{W} \Gamma_{x_i} x_{i,j}$  über die Diffusionsgeschwindigkeit  $v_i$  und diese dann über den Gradienten des Molenbruchs  $x_{i,j}$  beschrieben. Zwar lässt sich die Diffusion auch über den Massenbruch darstellen. Allerdings ist der molare Bezug physikalisch sinnvoller, da der Austausch ein molekulares Transportphänomen darstellt. Die Approximation des Flusses über den Gradienten basiert auf der Formulierung nach Hirschfelder [30]. Die Transportgröße steht als Index am Diffusionskoeffizienten, sodass entsprechend der Molbezug eindeutig ist. Detailliertere Ansätze führen zusätzlich zur Hirschfelder-Approximation eine Korrekturgeschwindigkeit ein, die formal zu  $u_j$  addiert wird und sicherstellt, dass Diffusion integral keinen Massentransport bewirken kann.

## 2.1.4 Herleitung der Energiegleichung

Die Energiegleichung der Strömung bilanziert die durch sie transportierten Energieformen, wobei nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik eine Wandelbarkeit untereinander vorausgesetzt wird. Der folgende Bilanzansatz berücksichtigt nur die von der Navier-Stokes-Gleichung und damit durch Impulsaustausch verbundene Energie für den inkompressiblen Fall durch Bilanzierung der kinetischen Energie  $E_k$ .

Die Energiegleichung ist dabei keine unabhängige Gleichung, da sie durch Multiplikation der Impulsgleichung (2.5) mit  $u_i$  und damit einer in ihrem Lösungssatz bereits vorhandenen Variablen erhalten wird. Zieht man  $u_i$  dann im zeitlichen Term mit in das Differenzial, erhält man  $E_k = \frac{1}{2} u_i u_i$ , was

der Definition der kinetischen Energie entspricht, sodass diese als neue Bilanzgröße resultiert. Der durch Spannungen verrichtete Anteil der Arbeit  $u_i \sigma_{ij,j}$  der in Wechselwirkung mit der kinetischen Energie der Strömung steht, besitzt in dieser Formulierung noch den Anteil des thermodynamischen Drucks. Nach der Produktregel der Differenzialrechnung lässt sich der Term umformen zu  $u_i \sigma_{ij,j} = (\sigma_{ij} u_i)_{,j} - \sigma_{ij} u_{i,j}$ . Dieser lässt sich interpretieren als die gesamte durch Spannungen verrichtete Energie  $(\sigma_{ij} u_i)_{,j}$  abzüglich des Anteils  $\sigma_{ij} u_{i,j}$ , der die Dissipation (und zunächst auch noch die Druckerarbeit) beinhaltet. Zieht man den thermodynamischen Druck nach Gleichung (2.6) aus dem Spannungstensor, erhält man den folgenden Ausdruck:  $(\sigma_{ij} u_i)_{,j} - \sigma_{ij} u_{i,j} = -u_i p_{,i} + (\tau_{ij} u_i)_{,j} - \tau_{ij} u_{i,j}$ . Vom thermodynamischen Druck befreit, bildet  $\tau_{ij} u_{i,j}$  jetzt den rein dissipativen Anteil. Dieser kommt dadurch zustande, dass in einer Strömung die Arbeit, die in die Deformation  $u_{i,j}$  des Volumenelements fließt, nicht gespeichert wird, sondern auf molekularer Ebene in Form von Reibung dissipiert und damit in die innere Energie übergeht, die nicht mehr in kinetische Energie zurückgewandelt werden kann und somit für die  $E_k$ -Gleichung einen Verlustterm darstellt.

Für inkompressible Strömungen erhält man mit dem Ausdruck (2.14) durch das Ersetzen von  $\tau_{ij}$  und geschickter Umformung schließlich die folgende Form [31]:

$$\partial_t E_k + u_j E_{k,j} + \frac{1}{\rho} u_i p_{,i} = 2\nu (u_i S_{ij})_{,j} - 2\nu S_{ij} S_{ij} \quad (2.22)$$

Der letzte Term auf der rechten Seite entspricht der beschriebenen Deformationsarbeit und hat durch den quadratischen Einfluss immer einen positiven Wert, weshalb der Term in jedem Fall einen Verlust kinetischer Energie darstellt.

Im Kontext der Verbrennung stellt die thermische Energie der Strömung ebenfalls eine wichtige Bilanzgröße dar. Dabei findet zumeist eine getrennte Bilanzierung von kinetischer Energie  $E_k$  und der spezifischen inneren Energie  $e$  statt, da diese sich um Größenordnungen unterscheiden. In diesem Fall

stellt die Summe aus kinetischer Energie  $E_k$  und innerer Energie  $e$  die totale Energie des Systems bestehend aus innerer und mechanischer (kinetischer) Energie  $e_t = E_k + e$  dar. Durch die Bilanzierung von  $e_t$  wird entsprechend die differenzielle Formulierung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik erhalten. Für die Darstellung der  $e$ -Gleichung wird daher aus praktischen Gründen ausgehend von der  $e_t$ -Gleichung begonnen.

Für die innere Energie  $e$  allein lässt sich eine Transportgleichung nach bisherigem Muster aufstellen, wobei die linke Seite durch die substanzielle Ableitung und die rechte Seite über die Quellen definiert ist. Dabei sind allgemeine Quellen im Sinne des ersten Hauptsatzes gemeint und damit auch die Umwandelbarkeit verschiedener Energieformen innerhalb der Strömung. Da hier jedoch *nicht* die totale Energie bilanziert wird, sondern  $e = e_t - E_k$ , muss der in  $E_k$  auftretende Anteil ausgehend von der Gesamtenergiebilanz  $e_t$  abgezogen werden, was formal auch durch Subtraktion der Transportgleichungen voneinander erreicht werden kann. Daraus folgt, dass der Term  $u_i \sigma_{i,j}$  der  $E_k$ -Gleichung (bzw. der mit  $u_i$  multiplizierten Impuls-gleichung (2.5)) von der zuvor beschriebenen totalen, durch Spannungen verrichteten Leistung  $(\sigma_{ij} u_i)_{,j}$  in Gleichung (2.23) subtrahiert werden muss.

$$(\sigma_{ij} u_i)_{,j} - u_i \sigma_{i,j} = \sigma_{ij} u_{i,j} = \tau_{ij} u_{i,j} - p u_{i,i} \quad (2.23)$$

Hierbei wird deutlich, dass der dissipative Anteil der  $E_k$ -Gleichung  $\tau_{ij} u_{i,j}$  jetzt als Quellterm für innere Energie  $e$  auftritt. Der durch den thermodynamischen Druck verursachte Anteil stellt die Volumenarbeit  $p u_{i,i}$  dar, die bekanntlich aus innerer Energie gewonnen bzw. in diese (reversibel) umgewandelt werden kann.

Der diffusive Austausch von innerer Energie wird durch Wärme  $q_i$  bewirkt, die hier zunächst allgemein formuliert ist und per Konvention auf der rechten Seite von Gleichung (2.24) steht. Da im Rahmen dieser Arbeit nur adiabate Betrachtungen durchgeführt werden, ist in Gleichung (2.24) kein Quellterm für Wärme  $\dot{Q} = 0$  definiert. Ebenfalls vernachlässigt werden eingeprengte Kräfte, die sonst sowohl auf den konvektiven Anteil (in der  $E_k$ -Gleichung)

als auch auf den diffusiven Fluss jeder Spezies (hier) einen Beitrag durch einen zusätzlichen Term leisten würden.

$$\rho \frac{De}{Dt} = \partial_t(\rho e) + (\rho u_i e)_{,i} = -q_{i,i} + \tau_{ij} u_{i,j} - p u_{i,i} \quad (2.24)$$

Bei durchströmten Systemen ist die Formulierung über die Enthalpie sinnvoller, da diese die Verschiebearbeit der Stoffströme beinhaltet. Durch die Definition der Enthalpie  $h = e + \frac{p}{\rho}$  lässt sich die substanzielle Änderung von  $e$  umformen durch die Identität:

$$\rho \frac{De}{Dt} = \rho \frac{Dh}{Dt} - \frac{Dp}{Dt} - p u_{i,i} \quad (2.25)$$

Aus der Energiegleichung (2.24) lässt sich dann eine  $h$ -Gleichung (2.26) herleiten, indem  $e$  durch (2.25) ersetzt wird. Durch die Definition der Enthalpie steht die Volumenarbeit jetzt nicht mehr als expliziter Term in der Gleichung. Stattdessen muss die substanzielle Änderung des Drucks als zusätzlicher Term berücksichtigt werden. In der bekannten integralen Formulierung des ersten Hauptsatzes bedingt die Einführung der Enthalpie analog dazu die Umformung der Volumenarbeit in die technische Arbeit.

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = \partial_t(\rho h) + (\rho u_i h)_{,i} = \frac{Dp}{Dt} - q_{i,i} + \tau_{ij} u_{i,j} \quad (2.26)$$

Die gesamte Enthalpie ist über die Massenanteile der jeweiligen Spezies definiert durch  $h = \sum_k y_k h_k$ . Häufig wird die Darstellung der fühlbaren (thermischen) Enthalpie bevorzugt, die sich von der Enthalpie durch die chemische Bildungsenthalpie (siehe auch Abschnitt 4.2.1) unterscheidet. Die Darstellung der Standardbildungsenthalpie erfolgt in Anlehnung der Nomenklatur von [32], dabei kennzeichnet der Index  $\theta$  den Standardzustand. Die Enthalpie der Spezies  $i$  bezieht sich auf die thermische Enthalpie<sup>1</sup>  $h_i^s = \int_{T^\theta}^T c_{pi} dT$  bzw. deren Summe  $h^s = h - \sum_{k=1}^K \frac{\Delta_f H_k^\theta}{W_k} y_k$ , die sich von der totalen Enthalpie durch die Standardbildungsenthalpie unterscheidet. Da die Standardbildungsenthalpien molbezogen sind, erfolgt die Division durch die jeweili-

<sup>1</sup> Die Kennzeichnung durch den hochgestellten Buchstaben  $s$  bezieht sich auf den englischen Ausdruck *sensible enthalpy*.

ge Molmasse  $W_i$ . Dadurch entsteht für die Gleichung der thermischen Enthalpie (2.27) durch Einbezug der Speziesgleichung (2.21) ein zusätzlicher Quellterm.

$$\rho \frac{Dh^s}{Dt} = \partial_t(\rho h^s) + (\rho u_i h^s)_{,i} = \frac{Dp}{Dt} - q_{i,i} + \tau_{ij} u_{i,j} - \sum_{k=1}^K \dot{\omega}_{y_k} \frac{\Delta_f H_k^\theta}{W_k} \quad (2.27)$$

Durch Annahme konstanter Wärmekapazität der Mischung  $c_p$  (perfekte Gase) lässt sich daraus eine Temperaturgleichung formulieren [33]. Der Wärmestrom  $q_i$  beinhaltet dabei sowohl den Fourier'schen Anteil als auch die Enthalpie, die durch molekulare Diffusion transportiert wird, da mit dem diffusiven Fluss einer Spezies auch deren Energie (Enthalpie) transportiert wird.

$$q_i = -kT_{,i} + \sum_{k=1}^K h_k^s J_k \quad (2.28)$$

## 2.2 Thermische Theorie laminarer Vormischflammen

Eine der ersten mathematischen Beschreibungen von laminaren vorgemischten Flammen geht auf Mallard und Le Chatelier im Jahre 1883 zurück. Dieser Ansatz der eindimensionalen thermischen Theorie führt die wesentlichen Abhängigkeiten der laminaren Brenngeschwindigkeit auf wenige anschauliche Parameter zurück, weshalb er noch heute von Bedeutung ist. Grundsätzlich wird innerhalb dieser Arbeit der Terminus *Brenngeschwindigkeit* immer auf den Betrag der Geschwindigkeit bezogen. Die Richtung der Brenngeschwindigkeit ist dabei als normal zur jeweiligen Flammenfläche in Richtung des Frischgases definiert. Die Weiterentwicklung dieses Modells durch detailliertere Diffusionsterme, der Einfluss von Radikaldiffusion auf das Zeitmaß der Wärmefreisetzung sowie die exakte Beschreibung der Oxidationskinetik durch eine Vielzahl an Elementarreaktionen erfordern schließlich numerische Lösungsmethoden, sodass das thermische Modell,

insbesondere durch seine Einfachheit, Aussagen in erster Näherung möglich macht.

## 2.2.1 Herleitung der Brenngeschwindigkeit laminarer planarer Vormischflammen

Abbildung 2.1 zeigt schematisch die durch eine Linearisierung approximierte Temperaturkurve einer laminaren planaren Vormischflamme.<sup>2</sup> Die Strömung wird dabei als eindimensional und verlustfrei betrachtet und die Stoffwerte sind durch repräsentative Mittelwerte definiert. Wärme- und Stofftransport werden über lineare Ansätze beschrieben, wobei der Lewis-Analogie entsprechend Wärme- und Stofftransport als vergleichbar angenommen werden. Die Breite des linearen Anstiegs definiert die Flammendicke  $\delta_{Fl} = \delta_V + \delta_R$ , wobei  $\delta_V$  die Breite der Vorwärmzone kennzeichnet und  $\delta_R$  die Breite der Reaktionszone. Daraus leitet sich auch eine Berechnungsvorschrift mit praktischer Relevanz ab, mit der sich aus eindimensionalen Simulationen die Flammendicke aus der Linearisierung des steilsten Gradienten der Temperatur nach Gleichung (2.29) bestimmen lässt [30]. Dabei bezeichnet  $T_b$  die Abgastemperatur und  $T_u$  die Temperatur des Frischgases.

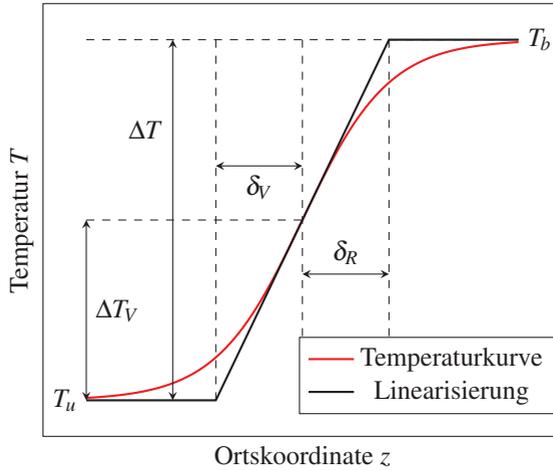
$$\delta_{Fl} = \frac{T_b - T_u}{\max(\partial T / \partial z)} \quad (2.29)$$

Der Übergang von der Vorwärmzone zur Reaktionszone wird idealisiert als Punktkoordinate der Zündung nach einem Temperaturanstieg von  $\Delta T_V$  definiert. Tatsächlich existiert in der Realität jedoch kein definierter Zündpunkt.

Die für das Erreichen der Zündtemperatur notwendige Enthalpie wird über Wärmeleitung (entgegen der Strömung) aus der Reaktionszone in die Vorwärmzone übertragen, was in Gleichung (2.30) bilanziert wird. Dabei entspricht die linke Seite der Gleichung der kalorischen Zustandsänderung der Enthalpie idealer Gase. Diese wird durch den Transport von Wärme nach

---

<sup>2</sup> Ein im Vergleich dazu realistischer Temperaturverlauf sowie die Reaktionszone sind in Abbildung 4.4 dargestellt.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der eindimensionalen thermischen Theorie einer laminaren planaren Vormischflamme

dem Fourier'schen Ansatz (rechte Seite) bewirkt, was der Formulierung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik entspricht. Die Flamme ist aus Sicht des mitbewegten Beobachters ortsfest und hat daher den Betrag der Geschwindigkeit  $w_{Fl} = 0$ . Der flächenspezifische Frischgasmassenstrom  $\rho_u w_u$  strömt daher aus Sicht des in der Flamme befindlichen Beobachters auf diese zu.

$$\rho_u w_u c_p \Delta T_V = k \frac{\Delta T}{\delta_{Fl}} \quad (2.30)$$

Bei der differentiellen Formulierung der Energiegleichung der Strömung (siehe [34]) zeigt sich, dass an dieser Stelle die Lewis-Analogie getroffen werden muss. Da die spezifische Masse entlang der Stromlinie, die sich aus der Dichte  $\rho$  und dem Betrag der Geschwindigkeit  $w_u$  zusammensetzt, über die Flamme erhalten bleibt, kann der bekannte Ausgangszustand (Index  $u$ ) vor der Beeinflussung durch die Flamme verwendet werden. Wärmekapazität  $c_p$  und die Wärmeleitfähigkeit  $k$  sind als temperaturabhängige Größen bei Zündtemperatur zu wählen. In [34] wird dafür die mittlere Bezugstemperatur  $\bar{T} = \frac{T_b - T_u}{2}$  definiert. Der Gradient der Temperatur ist durch die Linea-

risierung des gesamten Temperaturanstiegs  $\Delta T = T_b - T_u$  über die Breite der Flamme  $\delta_{Fl}$  konstant und beschreibt mit der Wärmeleitfähigkeit  $k$  den Fourier'schen Transport der für das Erreichen der Zündtemperatur notwendigen Wärme aus der Reaktionszone in die Vorwärmzone. Gleichung (2.30) kann dabei unter Verwendung der Definition der Temperaturleitfähigkeit  $a = \frac{k}{\rho_u c_p}$  wie folgt nach  $w_u$  aufgelöst werden:

$$w_u = \frac{a}{\delta_{Fl}} \frac{\Delta T}{\Delta T_V} \stackrel{!}{=} S \quad (2.31)$$

Dabei muss der Betrag der Geschwindigkeit des Frischgases  $w_u$  der laminaren Brenngeschwindigkeit  $S$  entsprechen, wobei das Frischgas normal zur Oberfläche der Flamme in diese eintritt. Damit ist für die freibrennende, eindimensionale Flamme die Bedingung einer stationären Flammenfront gewährleistet.

Die Dicke der Flammenfront kann über eine Enthalpiebilanz der Flamme ausgedrückt werden, wobei der gesamte Anstieg der Temperatur  $\Delta T$  aus der volumetrische Abbaurate  $\dot{\omega}_{Br}$  von Brennstoffmasse und der damit verbundenen Freisetzung der im Heizwert  $\Delta h_u$  gebundenen chemischen Enthalpie innerhalb der Länge  $\delta_{Fl}$  gemäß der Bilanz (2.32), resultiert.

$$\rho_u w_u c_p \Delta T = -\Delta h_u \delta_{Fl} \dot{\omega}_{Br} \quad (2.32)$$

Ebenfalls richtig wäre die alternative Bilanzierung der Reaktionszone  $\delta_R$  nach gleichem Schema, allerdings würde sich der Temperaturanstieg auf der linken Seite von Gleichung (2.32) dann auf  $\Delta T - \Delta T_V$  beschränken. Der Heizwert  $\Delta h_u$  kann dabei durch eine integrale Enthalpiebilanz ausgedrückt werden, wobei die Änderung der thermischen Enthalpie des Gesamtsystems der im Brennstoff gebundenen chemischen Enthalpie entspricht. Die auf die Brennstoffmasse normierte Gesamtmasse des Systems  $(1+x)$ , bestehend aus einem Teil Brennstoff und  $x$  Teilen Verbrennungsluft, erfährt demnach eine Änderung der thermischen Enthalpie von  $\Delta h_u = (1+x)c_p \Delta T$ .

Dadurch kann der Heizwert  $\Delta h_u$  in Gleichung (2.32) ersetzt werden, woraus die folgende Abhängigkeit für die Flammendicke erhalten wird:

$$\delta_{Fl} = \frac{1}{1+x} \underbrace{\frac{-\rho_u}{\dot{\omega}_{Br}}}_{\tau_R} w_u \sim \tau_R S \quad (2.33)$$

Aus dimensionsanalytischen Überlegungen lässt sich die Dicke der Flamme  $\delta_{Fl}$  auch durch das charakteristische Zeitmaß  $\tau_R$  der chemischen Reaktion und damit der Wärmefreisetzung sowie einer zugehörigen charakteristischen Geschwindigkeit (der laminaren Brenngeschwindigkeit  $S$ ) ausdrücken, was auf der rechten Seite von Gleichung (2.33) dargestellt wird.

Aus den Bilanzen (2.31) und (2.33) kann somit die laminare Brenngeschwindigkeit  $S$  durch die Gleichung (2.34) in erster Näherung beschrieben werden.

$$S = \left[ a(1+x) \underbrace{\frac{-\dot{\omega}_{Br}}{\rho_u}}_{\tau_R^{-1}} \frac{\Delta T}{\Delta T_V} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.34)$$

Das Temperaturverhältnis benötigt zur Auswertung die Abschätzung der fiktiven Zündtemperatur. In Grundlagenarbeiten wie [35] sind Weiterentwicklungen des Modells gezeigt, wo unter anderem auch die Zeldovichzahl  $\beta$  eingeführt wird, die basierend auf dem Arrheniusansatz das Temperaturverhältnis ersetzt.

$$\frac{1}{\beta} = \frac{\Delta T}{\Delta T_V} = \frac{\mathbf{R} T_b^2}{E_A (T_b - T_u)} \quad (2.35)$$

Dabei bezeichnet  $E_A$  die Aktivierungsenergie und  $\mathbf{R}$  die universelle Gaskonstante.

## 2.2.2 Proportionalitäten und Abhängigkeiten der Parameter

Aus der Gleichung (2.34) lassen sich wichtige Proportionalitäten für die Abhängigkeit der laminaren Brenngeschwindigkeit in Form der Gleichungen (2.36), (2.37) und (2.38) ableiten.

$$S \sim \sqrt{\frac{a}{\tau_R}} \quad (2.36)$$

$$\delta_{Fl} \sim \sqrt{a\tau_R} \quad (2.37)$$

$$\delta_{Fl} \sim \frac{a}{S} \quad (2.38)$$

Demnach lassen sich zwei wesentliche Abhängigkeiten durch die Transporteigenschaft  $a$  und das charakteristische Zeitmaß der Wärmefreisetzung  $\tau_R$  erkennen. So kann beispielsweise die Abhängigkeit der laminaren Brenngeschwindigkeit von Druck und Temperatur auf die jeweiligen Abhängigkeiten von  $a$  und  $\tau_R$  zurückgeführt werden. Ähnliche Ansätze der Herleitung können in den Grundlagenarbeiten [34] und [30] gefunden werden. Die Druck- und Temperaturabhängigkeit des Zeitmaßes der Reaktion  $\tau_R$  und der Temperaturleitfähigkeit  $a$  zur Brenngeschwindigkeit  $S$  werden im Folgenden dargestellt.

Über die kinetische Gastheorie können allgemein die kinematische Viskosität  $\nu$ , der Diffusionskoeffizient  $\Gamma$  und die Temperaturleitfähigkeit  $a$  auf denselben molekularen Transportmechanismus zurückgeführt werden, da der jeweils mit den Größen verbundene Austausch an den Transport von Masse gebunden ist. Auf molekularer Ebene hängt die Reichweite von diffusivem Transport proportional von zwei Größen ab: der mittleren freien Weglänge  $l$  und der mittleren Molekülgeschwindigkeit  $c$ .

$$a \approx \nu \approx \Gamma \sim lc \quad (2.39)$$

Die mittlere freie Weglänge definiert den Weg, den ein Teilchen zwischen zwei Stößen im Mittel zurücklegt. Nach der kinetischen Gastheorie kann die

mittlere freie Weglänge über die Moleküldimension  $r$  und die Teilchendichte  $n_V = nN_A/V$  berechnet werden [36], die sich aus der Anzahl der Moleküle in  $n$  Mol entsprechend der Avogadro-Konstanten  $N_A$  pro Volumen  $V$  zusammensetzt.

$$l = \frac{1}{4\pi r^2 n_V} \quad (2.40)$$

Die temperaturabhängige Moleküldimension kann durch  $r(T) = r_\infty \sqrt{1 + \frac{T_V}{T}}$  mit  $T_V$  der Sutherland-Konstanten [36] beschrieben werden. Die mittlere Molekülgeschwindigkeit  $c$  hängt von Temperatur und Masse eines Teilchens  $m = \frac{W}{N_A}$  ab. Die Masse eines Gasteilchens lässt sich aus der Molmasse des entsprechenden Gases  $W$  und der Avogadro-Konstanten  $N_A$  bestimmen. In dem vereinfachten Ausdruck (2.41) nach [36] beschreibt  $k_B$  die Boltzmann-Konstante.

$$c = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (2.41)$$

Die mittlere freie Weglänge ist durch die Abhängigkeiten der thermischen Zustandsgleichung idealer Gase in der (reziproken) Teilchendichte gemäß  $1/n_V \sim V/n \sim T/p$  antiproportional zum Druck und proportional zur Temperatur. Für die mittlere Molekülgeschwindigkeit besteht eine Wurzelabhängigkeit zur Temperatur, allerdings keine Druckabhängigkeit [36], was in Gleichung (2.42) zusammengefasst ist.

$$\left. \begin{array}{l} l \sim p^{-1} T^1 \\ c \sim p^0 T^{0,5} \end{array} \right\} lc \sim p^{-1} T^{1,5} \quad (2.42)$$

Das Zeitmaß der chemischen Reaktion  $\tau_R$  besitzt ebenfalls eine Druck- und Temperaturabhängigkeit. Die Kinetik der Brennstoffabbaurate kann in Abhängigkeit der Konzentrationen der Edukte durch einen globalen Ansatz formuliert werden. Dadurch ergibt sich eine Gesamtordnung der Reaktion  $n$ , die den resultierenden Exponenten der Molkonzentration  $c^n$  (bzw. hier durch den Massenbezug, also die Dichte  $\rho^n$  formuliert) definiert. Über die thermische Zustandsgleichung idealer Gase ist die Dichte linear mit dem Druck  $\rho \sim p$  verknüpft, sodass die Druckabhängigkeit der Reaktion durch

$\dot{\omega}_{\text{Br}} \sim p^n$  beschrieben wird. Da das Reaktionszeitmaß  $\tau_R$  durch die Brennstoffabbaurate und die Frischgasdichte definiert wird, folgt für die Druckabhängigkeit des Zeitmaßes insgesamt  $\frac{1}{\tau_R} \sim \frac{\dot{\omega}_{\text{Br}}}{\rho_u} \sim p^{n-1}$ .

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion geht über die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante gemäß einem Arrheniusansatz in Gleichung (2.43) ein. Der antiproportionale Zusammenhang zwischen Temperatur und Dichte kann im Vergleich zum Arrhenius-Term vernachlässigt werden. Auch der Temperatureinfluss auf den präexponentiellen Faktor innerhalb der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten kann in erster Näherung vernachlässigt werden [37].

$$\frac{1}{\tau_R} \sim p^{n-1} \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (2.43)$$

Zusammenfassend kann so der Druck- und Temperatureinfluss auf die laminare Brenngeschwindigkeit in erster Näherung beschrieben werden.

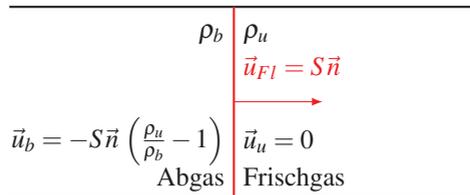
### 2.2.3 Brenn- und Gasgeschwindigkeit isobarer planarer Flammen

Um die Bewegung der Flammenfront in einem geschlossenen Volumen zu verstehen, werden zunächst die Geschwindigkeiten von Flamme, Frischgas und Abgas in einem abgasseitig offenen und einem abgasseitig geschlossenen Rohr sowohl für den mitbewegten als auch den ortsfesten Beobachter hergeleitet. Dabei wird eine planare Flamme sowie eine verlustfreie Strömung mit Kolbenprofil angenommen.

#### Abgasseitig offenes Rohr

Die Flammenausbreitung ist für das abgasseitig offene Rohr aus Sicht des ruhenden Beobachters in Abbildung 2.2 dargestellt. Durch die Richtungsabhängigkeit wird eine vektorielle Betrachtung der Geschwindigkeiten durchgeführt. Der Normalenvektor im Ausdruck der Brenngeschwindigkeit  $S\vec{n}$  zeigt dabei in Richtung Frischgas. Die Geschwindigkeit  $\vec{u}$  wird als die vom

ruhenden Beobachter wahrgenommene Geschwindigkeit definiert, während  $\vec{w}$  (nicht dargestellt) von einem mit der Flamme bewegten Beobachter gesehen wird. Die Flamme wird als Diskontinuität mit sprunghafter Änderung der Dichte betrachtet. Die Flammenfront bewegt sich aus Sicht des ruhenden Beobachters mit Flammenfrontgeschwindigkeit gleich Brenngeschwindigkeit  $\vec{u}_{Fl} = S\vec{n}$ , während das Frischgas selbst ruht  $\vec{u}_u = 0$ . Bei der Bilanzierung des Massenflusses über die Flamme wird der Bilanzraum als ein mit der Flamme bewegtes Kontrollvolumen interpretiert, was durch eine Transformation auf  $\vec{w}_{Fl} = \vec{u}_{Fl} - S\vec{n} = 0$  und  $\vec{w}_u = 0 - S\vec{n}$  führt. Der Betrag der Geschwindigkeit des Abgases  $w_b$  ergibt sich dann aus der Massenbilanz  $\rho_u S = \rho_b w_b$  über die Flammenfront. Dadurch kann  $\vec{w}_b$  im mitbewegten Kontrollvolumen über die mit dem Dichteverhältnis multiplizierte Brenngeschwindigkeit durch  $\vec{w}_b = \vec{u}_b - S\vec{n} = -S\vec{n}(\rho_u/\rho_b)$  ausgedrückt werden, woraus dann entsprechend ein Ausdruck für  $\vec{u}_b = -S\vec{n}(\rho_u/\rho_b - 1)$  folgt.



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der Ausbreitung einer planaren Flamme in einem abgasseitig offenen Rohr aus Sicht des ruhenden Beobachters

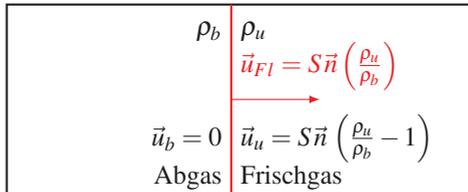
Die Geschwindigkeiten sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

**Tabelle 2.1:** Beträge der Geschwindigkeiten für das abgasseitig offene Rohr

ruhender Beobachter	mitbewegter Beobachter
$\vec{u}_u = 0$	$\vec{w}_u = -S\vec{n}$
$\vec{u}_b = -S\vec{n} \left( \frac{\rho_u}{\rho_b} - 1 \right)$	$\vec{w}_b = -S\vec{n} \frac{\rho_u}{\rho_b}$
$\vec{u}_{Fl} = S\vec{n}$	$\vec{w}_{Fl} = 0$

## Abgasseitig verschlossenes Rohr

Die Flammenausbreitung ist für das abgasseitig verschlossene Rohr aus Sicht des ruhenden Beobachters in Abbildung 2.3 dargestellt.



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung der Ausbreitung einer planaren Flamme in einem abgasseitig verschlossenen Rohr aus Sicht des ruhenden Beobachters

Für das abgasseitig verschlossene Rohr stagniert das Abgas aus Sicht des ruhenden Beobachters nach dem Verlassen der Flammenfront sofort, weshalb überall hinter der Flamme  $\vec{u}_b = 0$  gilt. Der Impuls des Abgases wird mit entgegengesetztem Vorzeichen  $\vec{u}_u = S\vec{n}(\rho_u/\rho_b - 1)$  auf das Frischgas übertragen. Da die Brenngeschwindigkeit in gleicher Richtung wirkt, ist die Geschwindigkeit der Flammenfront  $\vec{u}_{Fl} = S\vec{n} + \vec{u}_u$  eine Superposition aus der Frischgasgeschwindigkeit  $\vec{u}_u$  und der Brenngeschwindigkeit  $S\vec{n}$ . Die Transformation der Geschwindigkeit beträgt daher für den mitbewegten Beobachter  $\vec{w}_{Fl} = \vec{u}_{Fl} - S\vec{n}(\rho_u/\rho_b) = 0$  sowie  $\vec{w}_b = 0 - S\vec{n}(\rho_u/\rho_b)$ . Aus der Massenbilanz folgt für  $\vec{w}_u = \vec{u}_u - S\vec{n}(\rho_u/\rho_b) = \vec{w}_b(\rho_b/\rho_u) = -S\vec{n}$ .

Die Geschwindigkeiten sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

**Tabelle 2.2:** Beträge der Geschwindigkeiten für das abgasseitig geschlossene Rohr

ruhender Beobachter	mitbewegter Beobachter
$\vec{u}_u = S\vec{n} \left( \frac{\rho_u}{\rho_b} - 1 \right)$	$\vec{w}_u = -S\vec{n}$
$\vec{u}_b = 0$	$\vec{w}_b = -S\vec{n} \frac{\rho_u}{\rho_b}$
$\vec{u}_{Fl} = S\vec{n} \frac{\rho_u}{\rho_b}$	$\vec{w}_{Fl} = 0$

Da es für den mitbewegten Beobachter unerheblich ist, ob das Frischgas (infolge der Stagnation des Abgases) und damit auch die Flammenfront eine zusätzliche Geschwindigkeitskomponente erhält, sind die Beziehungen in den Tabellen 2.1 und 2.2 identisch. Entsprechend kann die laminare Brenngeschwindigkeit daher unabhängig vom Standpunkt des Betrachters allgemein als *der Betrag der Geschwindigkeit der Propagation der Flammenfront relativ zum Frischgas* bezeichnet werden.

Der Fall des ruhenden Beobachters der abgasseitig verschlossenen Flammenausbreitung hat im experimentellen Kontext der Bestimmung der Brenngeschwindigkeit sphärischer Flammen in einem geschlossenen Behälter Relevanz (siehe dazu auch Abschnitt 2.3.1). Die Annahme einer quasi-isobaren Flammenausbreitung ist in einem sowohl abgasseitig als auch frischgasseitig geschlossenen Volumen jedoch nur dann gültig, wenn das Abgasvolumen zum Zeitpunkt der Betrachtung viel kleiner ist als das Behältervolumen.

## **2.3 Laminare sphärische Vormischflammen**

Laminare sphärische Vormischflammen bilden in dieser Arbeit die Grundlage für die experimentelle Bestimmung der Brenngeschwindigkeit. Bedingt durch die sphärische Gestalt der Flammen entstehen einige Besonderheiten, auf die im folgenden Abschnitt eingegangen wird.

### **2.3.1 Definition der Brenngeschwindigkeit**

Ein Ausdruck für die laminare Brenngeschwindigkeit von sphärisch expandierenden Flammen wird in der Literatur in der Regel als Funktion des Flammenradius dargestellt, da dieser durch verschiedene Messmethoden zugänglich ist. Dabei können verschiedene Ansätze zur Definition des Radius gewählt werden.

**Definition über die Umsatzrate**

In Gleichung (2.44) wird die totale zeitliche Änderung der verbrannten Frischgasmasse  $m_b$ , die auch als Volumenintegral darstellbar ist, über den Fluss von Frischgas durch die Oberfläche des Volumens  $A$  bilanziert. Da das Abgasvolumen einer sphärischen Flamme die Gestalt einer Kugel hat, wird  $A$  im Folgenden als Kugeloberfläche definiert. Der Massenanteil  $y_b = \frac{m_b}{m}$  definiert den Anteil von Abgas, bezogen auf die Gesamtmasse im Volumen.

$$\frac{d}{dt}m_b = \frac{d}{dt} \int_0^\infty \rho y_b dV = {}^c S \rho_u A \quad (2.44)$$

Dabei wird die Geschwindigkeit des Frischgases, die den Transport von Masse (mit der Dichte  $\rho_u$ ) durch die Kugeloberfläche  $A$  in das Abgasvolumen der Flamme bewirkt, als Brenngeschwindigkeit  ${}^c S$  definiert, was eine Anlehnung an den Ansatz der planaren laminaren Brenngeschwindigkeit darstellt. Der Index  $c$  steht für *consumption* und gibt den Bezug zur Bilanzierung über die Umsatzrate an. Für die Auswertung der laminaren Brenngeschwindigkeit ist nach dem Ansatz (2.44) die Kenntnis des lokalen Abgasmassenbruchs, die lokale Dichte  $\rho$  sowie die Definition der Bezugsfläche  $A$  notwendig.

Vereinfachend kann das Integral in Gleichung (2.44) für eine sphärische Flamme mit infinitesimaler Dicke ausgewertet werden, da sich in diesem Fall die Dichte im Kugelvolumen zu  $\rho = \rho_b$  ergibt und der Massenbruch von Abgas den Wert  $y_b = 1$  annimmt. Die Geometrie der Kugel ist dann durch den Flammenradius  $r_{Fl}$  eindeutig definiert. Dadurch lässt sich die Masse des Abgases vereinfachend durch Gleichung (2.45) darstellen.

$${}_0 m_b = \rho_b \frac{4}{3} \pi r_{Fl}^3 \quad (2.45)$$

Die tiefgestellte *Null* kennzeichnet den Ansatz der Vernachlässigung der Flammendicke für die Bilanzierung der Abgasmasse. Damit stellt die Kugeloberfläche eine sprunghafte Änderung zwischen verbrannter Masse im Inneren und unverbrannter Masse außerhalb dar. Mit der Formulierung der

Masse  $m_b$  nach Gleichung (2.45) kann die Bilanz (2.44) vereinfacht werden, sodass mit Gleichung (2.47) ein Ausdruck für die laminare Brenngeschwindigkeit  ${}^c_0S$  gewonnen wird. Die Bezugsfläche für die Brenngeschwindigkeit entspricht dann ebenfalls der zum Radius  $r_{Fl}$  gehörenden Kugeloberfläche. Die Geschwindigkeit der Flammenfront ist dabei eine Überlagerung aus Brenngeschwindigkeit und der Geschwindigkeit des heißen Abgases analog zur Betrachtung in Tabelle 2.2 und wird auch als abgasbezogene Brenngeschwindigkeit  $S_b$  bezeichnet.

$${}^c_0S_b \equiv u_{Fl} = \frac{d}{dt} r_{Fl} \quad (2.46)$$

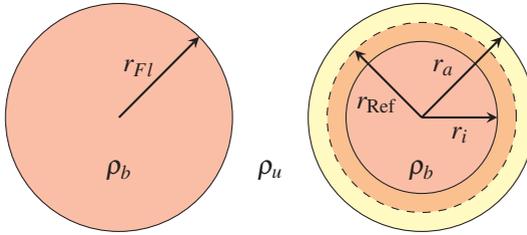
Die Umrechnung auf den Frischgasbezug erfolgt gemäß der Massenbilanz in Abschnitt 2.2.3.

$${}^c_0S_u \equiv \frac{\rho_b}{\rho_u} \frac{d}{dt} r_{Fl} = \frac{\rho_b}{\rho_u} u_{Fl} \quad (2.47)$$

Ohne einen expliziten Index, der sich auf Abgas ( $b$ ) oder Frischgas ( $u$ ) bezieht, wird im Folgenden immer der Bezug zum Frischgas vorausgesetzt. Diese Formulierung hat durch ihre Einfachheit erhebliche praktische Relevanz. Dabei kann über die messtechnische Erfassung des Flammenradius  $r_{Fl}$  über der Zeit und der über Gleichgewichtsthermodynamik berechenbaren Dichten von Frischgas und Abgas die laminare Brenngeschwindigkeit  ${}^c_0S$  bestimmt werden. Allerdings ist zu beachten, dass die Betrachtung streng genommen nur für isobare Flammenausbreitung gilt. Wenn die Verbrennung innerhalb eines sowohl abgasseitig als auch frischgasseitig verschlossenen Behälters stattfindet, muss die Druckerhöhung durch die Volumenzunahme des Abgases bei konstantem Behältervolumen  $V_B = \text{const.}$  miteinbezogen werden. Die Gleichung gilt daher nur für  $r_{Fl} \ll r_B$ , wobei  $r_B$  einem dem Behältervolumen äquivalenten Kugelradius entspricht.

Wenn zusätzlich die endliche Dicke der Flamme in die Bilanz bei der Auswertung des Integrals in Gleichung (2.44) mit einfließt, sind zusätzliche Kenntnisse über  $y_b$  und  $\rho$  innerhalb der Flammenfront notwendig. Abbildung 2.4 stellt schematisch eine Flamme mit vernachlässigter Dicke (links) und endlicher Dicke (rechts) dar. Der innere Radius  $r_i$  im rechten Bild mar-

kiert den Bereich, für den das Abgas den Massenanteil  $y_b = 1$  annimmt. Der Bereich der Flammendicke  $\delta_{Fl}$  zwischen  $r_i$  und dem Außenradius  $r_a$  zeichnet sich durch einen kontinuierlichen Übergang der lokalen Zusammensetzung aus, der am Außenradius die Werte  $y_b(r = r_a) = 0$  und  $\rho(r = r_a) = \rho_u$  aufweist.



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung sphärischer Flammen mit vernachlässigter Dicke (links) und endlicher Dicke (rechts)

Entsprechend erfolgt die Formulierung der Gleichung (2.48), wobei die tiefgestellte *Eins* den Bezug zur endlichen Flammendicke bedeutet.

$${}_1m_b = \rho_b \frac{4}{3} \pi r_i^3 + \int_{V_{Fl}} \rho y_b dV \quad (2.48)$$

Das Integral bezieht sich dabei nur noch auf das Volumen der Flammenfront ( $V_{Fl}$ ). Mit der Definition der Flammendicke  $\delta_{Fl} = r_a - r_i$  und der Formulierung von für die innerhalb der Flammendicke repräsentativen mittleren Größen  $\bar{\rho}_{Fl}$  und  $\bar{y}_b$  lässt sich das Integral wie folgt darstellen:

$$\int_{V_{Fl}} \rho y_b dV = \bar{\rho}_{Fl} \bar{y}_b \frac{4}{3} \pi \left( (r_i + \delta_{Fl})^3 - r_i^3 \right) \quad (2.49)$$

Damit kann auch für den Fall endlicher Flammendicke die zeitliche Änderung der Abgasmasse nach den Gleichungen (2.48) und (2.49) verwendet werden, um einen Ausdruck für die Brenngeschwindigkeit  ${}^c_1S$  gemäß Gleichung (2.44) (in Anlehnung an die planare Flamme) herzuleiten. Dazu wird die zur Brenngeschwindigkeit  ${}^c_1S$  gehörende Bezugsfläche mit dem Radius  $r_{Ref}$  gebildet, der theoretisch die gesamte Abgasmasse beinhaltet und da-

mit zwischen dem äußeren und inneren Radius liegt mit  $r_i < r_{\text{Ref}} < r_a$ . Die Dicke der Flammenfront wird dabei als zeitlich invariant angenommen. Dadurch kann der folgende Ausdruck für die laminare Brenngeschwindigkeit einer Flamme mit endlicher Flammendicke hergeleitet werden [38]:

$$\zeta_1 S = \zeta_0 S \left[ \left( \frac{r_i}{r_{\text{Ref}}} \right)^2 + \bar{y}_b \frac{\bar{\rho}_{Fl}}{\rho_b} \frac{\delta_{Fl}(\delta_{Fl} + 2r_i)}{r_{\text{Ref}}^2} \right] \quad (2.50)$$

Für die Definition von  $\zeta_0 S$  innerhalb von Gleichung (2.50) wird der Radius  $r_i$  verwendet, wobei die Wahl eines Bezugsradius für die Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit einer Flamme mit vernachlässigter Dicke unerheblich ist [38].

Ähnliche Ansätze zur Bilanzierung des Einflusses der Flammendicke finden sich in [30, 38, 39]. Da die mittleren Größen  $\bar{y}_b$  und  $\bar{\rho}_{Fl}$  sowie die Radien  $r_{\text{Ref}}$  und  $r_i$  experimentell nicht zugänglich sind, findet der Ansatz bisher keine praktische Anwendung. Der Unterschied zwischen  $\zeta_0 S$  und  $\zeta_1 S$  wirft jedoch die Frage auf, inwieweit eine Vernachlässigung der Flammendicke ohne relevanten Einfluss bleibt und ob eine nach Gleichung (2.47) gewonnene laminare Brenngeschwindigkeit ohne Weiteres mit der laminaren planaren Brenngeschwindigkeit verglichen werden kann. Bei der planaren Flamme liegt zwar ebenfalls eine endliche Dicke vor, innerhalb derer die volumenspezifische Abbaurrate von Brennstoffmasse stattfindet, jedoch ändert sich dort während der Reaktion die Fläche, durch die der Massenstrom tritt, nicht. Dementsprechend ist für die sphärische Flamme auch die Wahl der Bezugsfläche für die Brenngeschwindigkeit entscheidend. Unabhängig von der Definition eines Bezugsradius wird dabei deutlich, dass sich  $\zeta_1 S$  und  $\zeta_0 S$  bisweilen merklich unterscheiden können. Generell ist das Verhältnis  $\zeta_1 S / \zeta_0 S$  größer eins, gleicht sich jedoch mit zunehmendem Flammenradius an.

Durch eine Vereinfachung der Gleichung (2.50) ist eine Abschätzung des Einflusses der Flammendicke auf die laminare Brenngeschwindigkeit möglich. Dazu kann durch die Annahme des Abgasmassenanteils  $\bar{y}_b = 0,5$ , einer mittleren Dichte von  $\bar{\rho}_{Fl} = (\rho_u + \rho_b)/2$  sowie einem entsprechenden Referenzradius  $r_{\text{Ref}} = r_i + \delta_{Fl}/2 = (r_i + r_a)/2$  ein Ansatz für die Beschreibung

des Einflusses der Flammendicke formuliert werden. Die Flammendicke selbst kann dabei in erster Näherung gemäß der Linearisierung durch Gleichung (2.29) beschrieben werden. Durch die Vernachlässigung von Termen, die die Flammendicke in höherer Ordnung ( $\delta_{Fl}^2/r_i^2 \approx 0$ ) enthalten, kann der folgende Ausdruck hergeleitet werden:

$$\frac{{}_i^c S}{{}_0^c S} \approx 1 + \frac{\delta_{Fl}}{2r_i} \left( \frac{\rho_u}{\rho_b} - 1 \right) \quad (2.51)$$

Dieser Ansatz wurde im Rahmen dieser Arbeit [38] mit denselben Annahmen durch experimentelle und numerische Methoden validiert.

### Definition der Displacement-Brenngeschwindigkeit

Eine weitere Definition der Brenngeschwindigkeit unter Vernachlässigung der Flammendicke erhält man aus dem Vergleich zwischen der Flammenfrontgeschwindigkeit und der Frischgasgeschwindigkeit für den ruhenden Beobachter, was als *displacement* bezeichnet wird. Dabei entspricht  ${}_0^d S$  für sphärische Flammen der über die Umsatzrate des Frischgases definierten Brenngeschwindigkeit  ${}_0^c S$ , was hier für eine sphärische Flamme mit vernachlässigter Flammendicke gezeigt wird [30]. Der Betrag der Geschwindigkeit der Frischgasströmung  $u(r_{Fl})$  hängt von der Position  $r$  ab, wobei gilt, dass  $u(r < r_{Fl}) = 0$  (das Abgas stagniert) und  $u(r \geq r_{Fl}) > 0$ . In der Massenbilanz für ein das Abgas umschließendes Kugelvolumen mit Radius  $r > r_{Fl}$  nach Gleichung (2.52) entspricht das durch die Expansion der Flamme mit  $u(r)$  geschobene Frischgas durch die zu  $r$  gehörende Kugeloberfläche der Abnahme der Masse innerhalb des Volumens. Dabei stellt die rechte Seite der Gleichung den Frischgasmassenfluss dar, der die zeitliche Änderung der Masse im Kugelvolumen mit Radius  $r$  bewirkt [30].

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{4}{3} \pi \rho_b r_{Fl}^3 + \frac{4}{3} \pi \rho_u (r^3 - r_{Fl}^3) \right) = -4 \pi r^2 \rho_u u(r) \quad (2.52)$$

Dies führt zu einem Ausdruck für  $u(r)$  in Gleichung (2.53).

$$u(r) = \left(\frac{r_{Fl}}{r}\right)^2 \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_u}\right) \frac{d}{dt} r_{Fl} \quad (2.53)$$

Für den Betrag der Brenngeschwindigkeit  $\frac{d}{dt} S$  wird dann der zu  ${}^c S$  äquivalente Ausdruck durch Einsetzen von  $u(r)$  in Gleichung (2.58) erhalten.<sup>3</sup> Gleichung (2.53) geht dabei für  $r = r_{Fl}$  in den Ausdruck für  $u_u$  in Tabelle 2.2 über.

$$\frac{d}{dt} S = u_{Fl} - u(r_{Fl}) = \frac{\rho_b}{\rho_u} u_{Fl} = {}^c S \quad (2.54)$$

Entsprechend kann durch das Messen der Frischgasgeschwindigkeit  $u(r_{Fl})$  (beispielsweise durch PIV) sowie der Flammenfrontgeschwindigkeit  $u_{Fl}$  die Brenngeschwindigkeit nach Gleichung (2.54) auch ohne die Kenntnis des Dichteverhältnisses bestimmt werden.

Bei den Herleitungen wurde jedoch allgemein vorausgesetzt, dass die sphärische Flamme frei brennt. Innerhalb eines geschlossenen Volumens, das nicht nur abgasseitig, sondern auch frischgasseitig verschlossen ist, kann das Frischgas nicht isobar verdrängt werden. Die Bewegung des Frischgases wird wegen der Gesamtvolumenerhaltung durch eine Rückkompression kompensiert, weshalb die Frischgasgeschwindigkeit  $u_u$  reduziert wird. Daher gilt Gleichung (2.54) nur dann, wenn auch hier der Einfluss durch Kompression für  $r_{Fl} \ll r_B$  vernachlässigt werden kann. Die Beeinflussung der Flamme durch ein sowohl abgasseitig als auch frischgasseitig verschlossenes Volumen wird in Gleichung (3.26) unter Verwendung der Energiegleichung bilanziert.

### 2.3.2 Flammenstreckung

Die Beschreibung der Flammenstreckung geht ursprünglich auf Karlovitz [40] zurück. Durch Flammenstreckung hervorgerufene Effekte wirken sich

<sup>3</sup> Es gilt zu beachten, dass sich  $\vec{w}$  hier auf die Flammenfläche mit der Geschwindigkeit  $\vec{w} = \vec{u}_{Fl}$  bezieht und nicht den mitbewegten Beobachter charakterisiert.

auf die Brenngeschwindigkeit aus und können auch das Verlöschen bewirken, da Streckung auch als Energieaustrag aus der Flammenfront wirken kann. Eine ausführliche Herleitung findet sich in [40] und wird im Folgenden auszugsweise wiedergegeben.

### Allgemeine Definition der Flammenstreckung

Die allgemeine Definition der Flammenstreckung  $K$  lautet:

$$K = \frac{1}{A} \frac{d}{dt} A \quad (2.55)$$

Dabei bezeichnet  $A(t)$  ein beliebiges Flächenelement der Flamme, das durch zwei krummlinige Koordinaten beschrieben wird und durch eine tangentielle Projektion als ebenes Parallelogramm approximiert werden kann. Die zeitliche Änderung des Flächenelements  $A(t + \delta t)$  hängt von dessen Geschwindigkeit  $\vec{w}$  ab. Um die Geschwindigkeit des Flächenelements von der Geschwindigkeit der Strömung zu unterscheiden, wird  $\vec{w}$  in diesem Kontext der Fläche zugeschrieben, während die Strömung weiterhin durch  $\vec{u}$  beschrieben wird.<sup>4</sup> Die Bildung des Grenzwertes der Flächenänderung über der Zeit führt dann auf den folgenden Ausdruck:

$$K = \frac{1}{A} \frac{d}{dt} A = \frac{1}{A} \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{A(t + \delta t) - A(t)}{\delta t} = \underbrace{\nabla_t \cdot \vec{w}_t}_{\text{totale tangentielle Streckung}} + \underbrace{(\vec{w} \cdot \vec{n}) \nabla \cdot \vec{n}}_{\text{totale normale Streckung}} \quad (2.56)$$

In Gleichung (2.56) besteht daher nur noch eine Abhängigkeit von der Geschwindigkeit  $\vec{w}$  und der Flächennormalen  $\vec{n}$ , die per Definition in Richtung Frischgas zeigt. Der Index  $t$  bezieht sich im Teilausdruck  $\nabla_t \cdot \vec{w}_t$  auf die tangentielle Divergenz der Tangentialkomponente der Flächengeschwindigkeit  $\vec{w}$ . Zusammen bildet der Ausdruck die tangentielle Streckung. Der Tangentialanteil eines Vektors ist dabei definiert als der Vektor selbst, abzüglich des normalen Anteils durch  $\vec{w}_t = \vec{w} - (\vec{w} \cdot \vec{n})\vec{n}$ . Da sich eine Flamme stets

<sup>4</sup> Die bisherige Bedeutung von  $\vec{w}$  als Geschwindigkeit des mitbewegten Beobachters gilt in diesem Kontext nicht mehr.

normal zu ihrer Fläche ausbreitet, kann ein tangentialer Anteil nur durch die Bewegung des Fluides  $\vec{u}$  hervorgerufen werden, weshalb gilt:

$$\vec{w}_t = \vec{u}_t \quad (2.57)$$

Der zweite Ausdruck in Gleichung (2.56) beinhaltet die Divergenz des Flächennormalenvektors  $\nabla \cdot \vec{n}$ , was der Definition der Krümmung einer Fläche  $A$  im dreidimensionalen Raum entspricht. Durch die Darstellung von  $K$  in Gleichung (2.56) lässt sich also physikalisch zwischen den durch das Fluid verursachten und den durch die Krümmung der Flamme verursachten Anteilen von Streckung unterscheiden.

Eine andere häufig verwendete Formulierung der Streckung wird erhalten, wenn die Geschwindigkeit der Fläche jeweils anteilig dem Fluid und einer Brenngeschwindigkeit (displacement flame speed)  ${}^dS$  zugewiesen wird [41]. Diese ist definiert als die Geschwindigkeit der Fläche  $A$  relativ zur Fluidgeschwindigkeit  $\vec{u}$ .

$${}^dS = \vec{w} \cdot \vec{n} - \vec{u} \cdot \vec{n} = (\vec{w} - \vec{u}) \cdot \vec{n} \quad (2.58)$$

Der Ausdruck (2.56) kann mit der Brenngeschwindigkeit  ${}^dS$  auch wie folgt dargestellt werden, wobei sich der Normalanteil der Streckung dann in zwei Anteile zerlegt:

$$K = \underbrace{\nabla_t \cdot \vec{u}_t}_{\text{hydrodynamische tangentielle Streckung}} + \overbrace{\underbrace{(\vec{u} \cdot \vec{n}) \nabla \cdot \vec{n}}_{\text{hydrodynamische normale Streckung}} + \underbrace{{}^dS \nabla \cdot \vec{n}}_{\text{normale durch } {}^dS \text{ verursachte Streckung}}}^{\text{totale normale Streckung}} \quad (2.59)$$

Bei der Zerlegung der totalen normalen Streckung in einen hydrodynamischen und einen normalen Anteil wie in Gleichung (2.59) muss zu dem Begriff *hydrodynamisch* jeweils der Kontext (*normal* oder *tangential*) hinzugefügt werden.

## Definition der Flammenstreckung bei sphärischen Flammen

Für eine nach außen brennende laminare ideal sphärische Flamme existiert innerhalb der Flammenfront kein tangentialer Geschwindigkeitsgradient und damit keine hydrodynamische tangentielle Streckung. Dadurch wird die Formulierung von  $K$  nach Gleichung (2.56) auf den Krümmungsanteil der Streckung reduziert.

$$K = \frac{1}{A} \frac{d}{dt} A = \underbrace{\nabla_t \cdot \vec{u}_t}_{=0} + \overbrace{\underbrace{(\vec{u} \cdot \vec{n}) \nabla \cdot \vec{n}}_{\text{hydrodynamische normale Streckung}} + \underbrace{dS \nabla \cdot \vec{n}}_{\text{normale durch } dS \text{ verursachte Streckung}}}^{\text{totale normale Streckung}} \quad (2.60)$$

Analytisch kann sowohl über die Transformation von  $\nabla \cdot \vec{n}$  in Kugelkoordinaten bei einem Radius  $r_{Fl}$ , als auch durch das Differenzieren von  $A = 4\pi r_{Fl}^2$  ein Ausdruck für  $K$  hergeleitet werden, wobei im Folgenden der zweite Weg veranschaulicht ist:

$$K = \frac{1}{A} \frac{d}{dt} A = \frac{1}{4\pi r_{Fl}^2} \frac{d}{dt} (4\pi r_{Fl}^2) = \frac{2}{r_{Fl}} \frac{d}{dt} r_{Fl} = \frac{2}{r_{Fl}} u_{Fl} \quad (2.61)$$

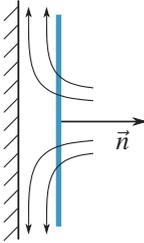
Die Streckung der ideal sphärisch expandierenden laminaren Flamme ist daher stets positiv und (entsprechend der Krümmung) antiproportional zum Flammenradius. Dadurch lässt sich die Streckung einer laminaren sphärischen Flamme mit der Kenntnis des zeitabhängigen Flammenradius  $r_{Fl}(t)$  einfach analytisch berechnen.

## Wirkung von Flammenstreckung

Die Wirkung von Flammenstreckung lässt sich für tangentielle und normale Streckung auf diffusionsbedingte Veränderungen zurückführen.

**Tangentiale Streckung** Bei hydrodynamischer tangentialer Streckung liegt ein Gradient der Strömungsgeschwindigkeit in tangentialer Richtung

und damit parallel zur Flammenfront vor. Dadurch kommt es, wie hier in Abbildung 2.5 beispielhaft dargestellt, zu einer Divergenz zwischen

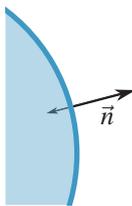


**Abbildung 2.5:** Hydrodynamische Streckung nach [42]

dem Normalenvektor der Flammenfront und den Stromlinien, die durch die Flammenfront hindurchtreten. Da die Diffusion unabhängig von der Konvektion immer normal auf die Flammenfront gerichtet ist, findet der Transport von Edukten in die Flamme bzw. der Transport von Wärme in die Vorwärmzone nicht mehr parallel zu den Stromlinien statt, die der Richtung des konvektiven Transports entsprechen. Die Auswirkungen diffusiver Veränderungen werden im nächsten Abschnitt im Kontext sphärischer Flammen ausführlich diskutiert und sind abgesehen von Krümmungseffekten auch für tangentielle Flammenstreckung relevant.

Zusätzlich bewirkt der Anteil tangentialer Streckung (2.56) einen Austrag von Energie aus der Flammenfront (was für turbulente Streckung in Gleichung (2.120) bilanziert wird). Durch diesen Austrag kann es zum Verlöschen der Flamme kommen. Hydrodynamische tangentielle Streckung tritt bei der ideal sphärischen Flamme nicht auf. Sie wird jedoch relevant, sobald diese instabil wird oder sich in einem turbulenten Strömungsfeld befindet.

**Normale Streckung** Die sphärische Flamme erfährt nur den Normalanteil der Streckung, da in einer ideal sphärischen Flamme die Stromlinien und der



**Abbildung 2.6:** Darstellung normaler Streckung

Normalenvektor an jedem Punkt parallel verlaufen, wie in Abbildung 2.6 angedeutet. Dadurch verlaufen Diffusion und Konvektion zwar parallel, jedoch hat auch hier die Streckung einen Einfluss auf den diffusiven Transport. Allgemein sind der Transport von Edukten und die Vorwärmung des Frischgases diffusive Prozesse. Dabei fließt ein Wärmestrom von der Reaktionszone in das Frischgas, wodurch dieses auf Zündtemperatur vorgewärmt wird. In ent-

gegengesetzter Richtung verläuft der diffusive Strom von Brennstoff und Sauerstoff aufgrund des Konzentrationsgradienten in die Reaktionszone. Der Transport von Wärme aus der Reaktionszone erfolgt in die bei größerem Radius  $r > r_{Fl}$  befindliche Vorwärmzone. Die Energie wird daher auf ein größeres Volumen übertragen, woraus nach der Energieerhaltung eine geringere Temperatur resultiert als bei einer vergleichbaren planaren Flamme. Man spricht hierbei von Defokussierung von Wärme. Im Gegensatz dazu gelangt der vom Frischgas kommende Stoffstrom in die Reaktionszone auf einen kleineren Radius, was einer Fokussierung entspricht. Da der diffusive Fluss von Stoff gleichzeitig einen Transport von Enthalpie bedingt, kann zunächst keine grundsätzliche Aussage über den resultierenden Wärmefluss getroffen werden. Mit der Lewiszahl  $Le = a/\Gamma$  lässt sich die gegensätzliche Wirkung der jeweiligen Anteile in Gleichung (2.28) jedoch abschätzen. Da der Wärmestrom als Divergenz  $\nabla \cdot \vec{q}$  in die Energiegleichung (2.24) eingeht, bildet vereinfacht die thermische Diffusivität  $a$  der Mischung den für den defokussierten Verlustwärmestrom relevanten Parameter. Für den durch den diffusiven Stoffstrom bedingten Enthalpietransport wird in der Literatur der Diffusionskoeffizient der Mangelkomponente zur Bildung der Lewiszahl definiert [42, 43].

$$Le = \frac{a_{\text{Mischung}}}{\Gamma_{\text{Mangelkomponente}}} \quad (2.62)$$

Die Mangelkomponente definiert sich über die Luftzahl  $\lambda$ , wobei im mageren Bereich bei  $\lambda > 1$  der Brennstoff und im fetten Bereich bei  $\lambda < 1$  der Sauerstoff die Mangelkomponente bildet.

Wenn  $Le > 1$  vorliegt, dann überwiegt demnach für die sphärisch expandierende Flamme die Defokussierung von Wärme in Gleichung (2.28), während bei  $Le < 1$  die durch Fokussierung von Stoff bedingte Enthalpiezunahme dominiert. Die mit dem daraus resultierenden Netto-Wärmestrom verbundene Temperaturänderung in der Vorwärmzone bedingt eine Änderung der Reaktionsrate, sodass für  $Le < 1$  durch eine höhere Temperatur die Brenngeschwindigkeit (nur bezogen auf den Temperatureffekt) steigt, während sie für  $Le > 1$  entsprechend der niedrigeren Temperatur sinkt.

Neben den Energieflüssen ist jedoch auch der Stofftransport durch bevorzugte Diffusion und dessen Auswirkung auf die Änderung der lokalen Luftzahl (und damit auf die Brenngeschwindigkeit) relevant. Bei der Wirkung der fokussierten Diffusion von Edukten in die Flammenfront sind die jeweiligen Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff und Brennstoff entscheidend. Dabei kommt es für im Vergleich zu Sauerstoff leichtere Brennstoffe wie Wasserstoff oder Methan ( $\frac{\Gamma_{Br}}{\Gamma_{O_2}} > 1$ ) zu einer bevorzugten Diffusion von Brennstoff, was zu einer lokalen Anreicherung vor der Flammenfront führt. Umgekehrt findet für schwerere Brennstoffe die Anreicherung von Sauerstoff statt. Allgemein ausgedrückt ändert sich dabei im Falle der Anreicherung der Mangelkomponente die lokale Luftzahl vor der Flammenfront in Richtung der Stöchiometrie, was im Allgemeinen zu einer Erhöhung der Flammentemperatur und damit auch der Brenngeschwindigkeit führt.

Da die Temperaturleitfähigkeit im Zähler der Lewiszahl die globale Mischung repräsentiert, während sich der Diffusionskoeffizient im Nenner nur auf die Mangelkomponente bezieht, werden Lewiszahlen, die stark von eins abweichen, oft maßgeblich durch den Diffusionskoeffizienten der Mangelkomponente dominiert. Da der Anteil der Überschusskomponente in die Temperaturleitfähigkeit der Mischung einfließt, gilt für stark von eins abweichende Lewiszahlen neben einem Rückschluss auf den Wärmestrom oft auch qualitativ  $Le \sim \frac{\Gamma_{\text{Überschuss}}}{\Gamma_{\text{Mangel}}}$ . Für kleine Lewiszahlen ( $Le < 1$ ) sind bei positiver Streckung daher erhöhte Brenngeschwindigkeiten charakteristisch, während für große Lewiszahlen ( $Le > 1$ ) bei positiver Streckung eher eine Abnahme der Brenngeschwindigkeit zu erwarten ist. Eine exaktere Aussage bedarf jedoch sowohl der Betrachtung der Lewiszahl der Mischung bezüglich des resultierenden Wärmestroms als auch des Verhältnisses der Diffusionskoeffizienten von Brennstoff und Sauerstoff unter Berücksichtigung der Mangelkomponente bezüglich der Wirkung von bevorzugter Diffusion auf die lokale Änderung der Luftzahl.

## Quantifizierung schwacher Streckungseinflüsse

Ein Ansatz für die Quantifizierung der durch Flammenstreckung bedingten Auswirkung durch Änderung der lokalen Energie und stofflichen Zusammensetzung auf die Brenngeschwindigkeit kann durch eine Taylorentwicklung erster Ordnung erfolgen, wobei  $S_b(K)$  um  $S_b^0 = S_b(K=0)$  entwickelt wird. Dabei ist  $S_b$  die abgasseitig definierte Brenngeschwindigkeit, die der Flammenfrontgeschwindigkeit  $S_b = u_{Fl}$  gemäß Gleichung (2.46) entspricht. Diese stellt die ursprüngliche, aus dem zeitlichen Radiusverlauf bestimmte abgasbezogene Brenngeschwindigkeit dar, weshalb diese zunächst im Fokus steht. Der Bezug zur frischgasbezogenen Brenngeschwindigkeit wird anschließend definiert. Die aus der Taylorentwicklung erhaltene Proportionalitätskonstante  $L_b$  in Gleichung (2.63) ist als Marksteinlänge in der Literatur bekannt.

$$S_b = S_b|_{K=0} + \left. \frac{\partial S_b}{\partial K} \right|_{K=0} K = S_b^0 - L_b K \quad (2.63)$$

Setzt man für die Streckung  $K$  den Ausdruck (2.61) ein und formuliert die Gleichung um, dann erhält man folgenden Ausdruck:

$$\frac{S_b}{S_b^0} \left[ 1 + \frac{2L_b}{r_{Fl}} \right] = 1 \quad (2.64)$$

Die ursprüngliche Formulierung des linearen Ansatzes geht mit Bezug zum Abgas auf [44] zurück. Die Linearisierung (2.63) um den Entwicklungspunkt  $K = 0$  gibt für sehr schwache Streckung den Einfluss auf die abgasbezogene Brenngeschwindigkeit  $S_b$  wieder. Der Frischgasbezug kann theoretisch über die Taylorentwicklung von  $S_u(K)$  erfolgen. Allerdings kann  $S_u$  aus  $S_b$  nur implizit über die theoretische Berechnung eines Dichteverhältnisses nach Gleichung (2.47) oder die zusätzliche Messung von  $u(r)$  des Frischgases in Gleichung (2.54) bestimmt werden, wobei jeweils auch die Flammendicke vernachlässigt wird. Dies schafft zusätzliche Unsicherheiten, sodass die Basis für die Bestimmung von Marksteinlängen zunächst immer den Bezug zum Abgas darstellt. Allerdings ist der praktische Nutzen

abgasbezogener Größen deutlich geringer. Die Umrechnung in frischgasbezogene Größen erfordert daher eine gesonderte Diskussion. Setzt man die Gültigkeit für die mit der Gleichung (2.47) bestimmte Brenngeschwindigkeit  $S_u$  auch hier voraus, dann lautet die Beziehung zwischen abgasseitiger und frischgasseitiger Marksteinlänge wie folgt:

$$\frac{L_b}{L_u} = \frac{\rho_u}{\rho_b} \quad (2.65)$$

Der Bezug zur Brenngeschwindigkeit für die zugehörige Marksteinlänge ist entscheidend für die Interpretation. Das Thema einer konsistenten Definition von Brenngeschwindigkeit und Marksteinlängen wird auch in [41] adressiert.

Eine dimensionslose Darstellung der Marksteinlänge erfolgt über die Flammendicke, wodurch die Marksteinzahl (in Gleichung (2.66) zunächst allgemein ohne Bezug zu Frischgas oder Abgas mit  $L$  formuliert) erhalten wird. Physikalisch bezieht die Marksteinzahl die Wirklänge der diffusiven Effekte auf die Dimension der Flammendicke  $\delta_{Fl}$ .

$$\text{Ma} = \frac{L}{\delta_{Fl}} \quad (2.66)$$

Zur dimensionslosen Darstellung des linearen Marksteinmodells kann die Flammenstreckung  $K$  ebenfalls entdimensioniert als Karlovitzzahl  $\text{Ka}$  dargestellt werden, wobei die Normierung über das Zeitmaß der von Streckung befreiten Flamme erfolgt. Eine gängige Definition ist das Verhältnis des Zeitmaßes der Streckung zu dem chemischen Zeitmaß der Flamme (2.36), wobei die thermische Diffusivität nach der kinetischen Gastheorie meist durch die kinematische Viskosität  $\nu$  ersetzt wird. Die Normierung über die ungestreckte Brenngeschwindigkeit erfolgt hier ebenfalls, je nach Bezug, entweder über  $S_b^0$  oder  $S_u^0$  und ist hier allgemein mit  $S_0$  definiert.

$$\text{Ka} = K \tau_R = \frac{K}{\frac{(S_0)^2}{\nu}} \quad (2.67)$$

Tatsächlich wird auch  $Ka$  nach Gleichung (2.67) in der Literatur teilweise sehr unterschiedlich definiert, weshalb der Vergleich von Marksteinzahlen sowohl den Bezug zum Frischgas oder Abgas voraussetzt, ebenso wie die Definition der Flammenstreckung. Ein Vergleich ist damit zumeist äußerst schwierig. Mit den Gleichungen (2.66) und (2.67) lässt sich der Ausdruck (2.64) dimensionslos darstellen, wobei  $S$  und  $S_0$  sowie  $Ma$  und  $Ka$  entweder frischgas- oder abgasbezogen sind.

$$\frac{S}{S_0} = 1 - MaKa \quad (2.68)$$

Dieser einfache Zusammenhang (2.68) findet eine sehr breite Anwendung in der Literatur [45], allerdings in der Formulierung mit Abgasbezug. Durch den Entwicklungspunkt um  $K = 0$  ist die Aussagekraft jedoch beschränkt. Durch die zahlreichen Einflussfaktoren auf  $S$ , wobei neben der Lewiszahl und den Diffusionskoeffizienten der Edukte auch die Flammendicke entscheidend ist, ist die Bestimmung von Marksteinzahlen oft nicht eindeutig.

Eine Diskussion weiterer Ansätze zur Korrektur der durch Flammenstreckung beeinflussten Brenngeschwindigkeit findet sich in [46]. Neuere Ansätze aus der Literatur berücksichtigen teilweise nicht-lineare Effekte und gehen dabei über die Taylorapproximation erster Ordnung hinaus [45–49]. Kritische Arbeiten zur Extrapolation der Brenngeschwindigkeit als Funktion der Streckung auf Basis nulldimensionaler Ansätze für die laminare Brenngeschwindigkeit (2.47) werden in [39] diskutiert. Die wichtigsten Modelle sind im Folgenden kurz zusammengefasst:

**Frankel und Sivashinsky (1983)** Die ursprüngliche Formulierung des Ansatzes geht mit Bezug zum Abgas ebenfalls auf [44] zurück, wird jedoch von Frankel und Sivashinsky in [50] erneut vorgestellt.

$$\frac{S_b}{S_b^0} = 1 - \frac{2L_b}{r_{FL}} \quad (2.69)$$

Im Unterschied zur Formulierung (2.64) wird hier nicht mit der Streckung, sondern mit dem Krümmungsradius der Flamme korreliert. In [45] wird vor allem die Anwendbarkeit für Gemische mit großen Lewiszahlen (entsprechend positiven Marksteinzahlen) hervorgehoben.

**Ronney und Sivashinsky (1989)** Ein weiterer Ansatz, der über die einfache Linearisierung der Abhängigkeit  $S(K)$  hinausgeht, wurde von Ronney und Sivashinsky [47] vorgestellt. Dieser beinhaltet neben dem Krümmungseinfluss auch den Lewiszahl-Effekt und vor allem den Wärmeverlust der Flamme während der Expansion. Dieser geht als eigener Wärmeverlust-Parameter in die Formulierung ein. Das Modell selbst ist praktisch zwar wenig relevant, bildet jedoch die Basis für die Entwicklung weiterer Modelle. Die Gültigkeit des Ansatzes ist auf Flammen mit großen Radien und damit schwachen Streckungsraten beschränkt.

**Kelley und Law** Der lineare Zusammenhang zwischen Brenngeschwindigkeit und Streckung wurde von Kelley und Law durch den Logarithmus der Brenngeschwindigkeit erweitert. Der Ansatz (2.70) aus dem Jahr 2009 beruht auf einer asymptotischen Betrachtung des Modells von Ronney und Sivashinsky, wobei die Flamme als adiabat und quasi-statisch angenommen wird.

$$\left(\frac{S_b}{S_b^0}\right)^2 \ln\left(\frac{S_b}{S_b^0}\right)^2 = -\frac{2L_b K}{S_b^0} \quad (2.70)$$

In [45] wird gezeigt, dass die Genauigkeit des Modells stark von der Lewiszahl abhängt und eher für kleine Lewiszahlen geeignet ist. Eine Erweiterung des Modells von 2009 ist in Gleichung (2.71) dargestellt. Dabei werden thermodynamische Einflüsse höherer Ordnung berücksichtigt. Formal ist hier die Analogie zur Gleichung (2.63) zu erkennen, wobei entsprechend mehr Glieder der Reihe berücksichtigt werden.

$$\frac{S_b}{S_b^0} \left[ 1 + \frac{2L_b}{r_{Fl}} + \frac{4L_b^2}{r_{Fl}^2} + \frac{16L_b^3}{r_{Fl}^3} + \mathcal{O}^4\left(\frac{L_b}{r_{Fl}}\right) \right] = 1 \quad (2.71)$$

Auch bei diesem Modell besteht nach wie vor eine Mischungsabhängigkeit für die Anwendung der Gleichung [46].

**Wu (2015)** In [46] werden die bisher dargestellten Modelle bezüglich ihrer Genauigkeit diskutiert und ein eigenes Modell vorgestellt. Es wird festgestellt, dass vor allem Gemische, deren Lewiszahlen ungleich eins sind, von keinem der untersuchten Ansätze korrekt erfasst werden, was als Hauptgrund für die Diskrepanz zu anderen Messmethoden oder Simulationen angesehen wird. Es wird ein eigenes Modell vorgeschlagen, das zwar auf der Gleichung (2.72) basiert, jedoch einen zusätzlichen freien Fit-Parameter  $C$  beinhaltet, der in einen Term höherer Ordnung einfließt.

$$\frac{S_b}{S_b^0} = 1 - \frac{2L_b}{r_{Fl}} + \frac{C}{r_{Fl}^2} \quad (2.72)$$

Im Unterschied zu Gleichung (2.71) werden nur Terme bis zur zweiten Ordnung berücksichtigt, wobei mit  $C$  dafür ein zusätzlicher freier Parameter hinzukommt. Dadurch wird die Beziehung zwischen Brenngeschwindigkeit und Krümmung zu einem Teil aus den Messdaten abgeleitet.

Zusätzlich wird eine Empfehlung gegeben, die Extrapolation nur im Bereich  $-0,05 < \frac{L_b}{r_{Fl}} < 0,15$  durchzuführen, um Extrapolationsfehler auf ein vertretbares Maß zu reduzieren.

### **Beschreibung starker Streckungseinflüsse**

Für die Korrektur starker Streckungseinflüsse existieren bis heute keine allgemeingültigen Modelle. Problematisch bei hoher Streckung ist die bisher getroffene Annahme, dass die Flammenfront auf die durch Streckung hervorgerufenen Effekte unmittelbar reagieren kann. Tatsächlich ist das Zeitmaß der Flamme durch die chemische Reaktion festgelegt, während das Zeitmaß der Strömung und der damit verbundenen Effekte deutlich kleiner ausfallen kann. Ausgedrückt durch ein Zeitmaß der Strömung  $\tau_S$ , kann

mit dem Zeitmaß der chemischen Reaktion  $\tau_R$  eine Damköhlerzahl gebildet werden, wodurch eine weitere Abhängigkeit entsteht.

$$Da = \frac{\tau_S}{\tau_R} \quad (2.73)$$

Einen ähnlichen Ansatz hat Weiß für turbulente Flammen über die Definition eines Stokes-Parameters<sup>5</sup> verwendet [51]. In anderen Quellen erfolgt die Quantifizierung der Frequenzabhängigkeit alternativ über die Definition einer Strouhalzahl [42]. Dabei zeigt sich eine Abnahme des Einflusses der Marksteinzahl auf die Brenngeschwindigkeit mit zunehmender Frequenz der turbulenten Schwankungsgeschwindigkeit [42, 51]. Die Flamme kann dann nicht mehr schnell genug auf die turbulenten Strömungsbedingungen reagieren, was einer Dämpfung gleichkommt. Wie folgendes Beispiel zeigt, bestehen jedoch bereits bei der laminaren sphärischen Flamme mit einer Damköhlerzahl  $Da < 1$  ähnliche Bedingungen, wobei das Zeitmaß der Reaktion  $\tau_R$  über die Brenngeschwindigkeit  ${}^c_0S$  gebildet wird und das Zeitmaß der Strömung über die Geschwindigkeit des Frischgases  $u_u(r_{Fl})$  nach Gleichung (2.53) definiert ist. Das zur Bildung eines Zeitmaßes notwendige Längenmaß für beide Geschwindigkeiten wird dazu als der im Zeitschritt zurückgelegte Weg definiert. Unter Verwendung von Ausdruck (2.47) für  ${}^c_0S$ , lässt sich die Damköhlerzahl dann auf folgende Dichteabhängigkeit zwischen Abgas und Frischgas reduzieren:

$$Da = \frac{{}^c_0S}{u_u(r_{Fl})} = \frac{1}{\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1} = 0,13 \dots 0,25 \text{ (für Kohlenwasserstoffe)} \quad (2.74)$$

Nach dieser Darstellung ist die Damköhlerzahl einer laminaren sphärischen Flamme immer kleiner eins. Der durch die Expansion zurückgelegte Weg ist also immer deutlich größer als der durch die Reaktion zurückgelegte Weg, weshalb auch hier fraglich ist, ob die Flamme entsprechend schnell auf die Änderung ihrer Umgebung reagieren kann. Bei der Interaktion mit turbulenten Wirbeln, wo zusätzlich hydrodynamische Streckung auftritt und

<sup>5</sup> Darin wird die Frequenz der turbulenten Schwankungsbewegung auf das Zeitmaß der Flammenstreckung bezogen.

durch Wirbel-Flammen-Interaktion lokal sehr kleine Krümmungsradien der Flammenfront auftreten, sind entsprechend noch kleinere Damköhlerzahlen zu erwarten.

Die mit der Extrapolation der Brenngeschwindigkeit verbundenen Ungenauigkeiten bei sphärischen Flammen werden in [46] ausführlich diskutiert.

### **2.3.3 Verbrennungsinstabilitäten**

Grundsätzlich gibt es verschiedene Mechanismen, deren Wirkung alleine oder in Kombination zu einer Destabilisierung der Flammen führen können. Eine instabile Flammenfront ist in Abbildung 3.24 dargestellt.

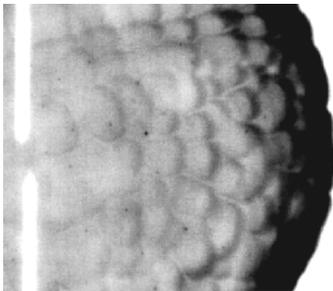
#### **Thermisch-diffusiver Einfluss auf die Stabilität**

Die Stabilität der instationären sphärischen Flammenfront hängt maßgeblich von den durch Streckung verursachten Effekten ab. Dabei sind die für die globale Flammenfront getroffenen Überlegungen, wo durch den Einfluss der Lewiszahl die Brenngeschwindigkeit erhöht oder erniedrigt werden kann, ebenfalls lokal gültig. Durch lokale Änderung der Brenngeschwindigkeit kann die Flammenfront instabil werden [52]. Geht man nämlich statt von einer perfekt sphärischen Flamme von einer punktuell gestörten Flamme aus, dann findet in Abhängigkeit des Vorzeichens der lokalen Krümmung an der Störstelle dort ebenfalls ein Einfluss auf die Brenngeschwindigkeit statt. Die Krümmung geht dabei über Gleichung (2.56) mit dem zugehörigen Vorzeichen in die Streckung  $K$  ein.

Die (vom Frischgas aus betrachtete) konvexe sphärische Flammenfläche hat bezüglich der Streckung ein global positives Vorzeichen. Lokal kann es an einer als Einbuchtung gedachten konkaven Störstelle der Flamme jedoch auch zu einer negativen Streckung kommen. Nach dem linearen Marksteinmodell (2.63) ist der Effekt auf die Brenngeschwindigkeit dann lokal gegensätzlich, da sich dort das Prinzip der Fokussierung von Edukten und

der Defokussierung von Wärme umkehrt. Hingegen bleibt bei einer lokalen konvexen Ausbuchtung das Vorzeichen dem der globalen Krümmung – und damit auch die Wirkung – gleich. In beiden Fällen ist die Wirkung an den Störstellen durch den im Vergleich zur sphärischen Flamme kleineren lokalen Krümmungsradius stärker ausgeprägt als der durch globale Flammenstreckung verursachte Effekt.

Störstellen treten bereits bei der Zündung auf und sind daher von Beginn an vorhanden. Ein Abklingen der Störstellen erfolgt dann, wenn eine lokal konvexe Störstelle (Ausbuchtung) verlangsamt und eine lokal konkave Störstelle (Einbuchtung) beschleunigt wird, sodass beide sich letztlich wieder in die Flammenfront einfügen. Im umgekehrten Fall, wenn also eine Ausbuchtung weiter beschleunigt oder eine Einbuchtung verlangsamt wird, führt dies zu einem Anwachsen der Störstelle. Die Flammenfront wird dadurch instabil und bildet sogenannte zelluläre Strukturen aus. Nach dem linearen Marksteinmodell (2.63) gilt bei negativer Marksteinzahl für positive Streckung (Ausbuchtung) eine Erhöhung der Brenngeschwindigkeit und für negative Streckung (Einbuchtung) eine Verringerung. Dies führt dazu, dass beide Arten von Störstellen für negative Marksteinzahlen anwachsen, was zu einer Destabilisierung der Flammenfront führen kann. Umgekehrt stabilisiert eine positive Marksteinzahl die Flamme.



**Abbildung 2.7:** Zelluläre Strukturen einer n-Hexadecan-Luft-Flamme bei  $\lambda = 0,7$ , 2 bar, 473 K des Frischgases

Die Aufnahme des Eigenleuchtens einer instabilen Flammenfront ist in Abbildung 2.7 zu sehen. Die Elektroden, die als weiße Stäbe im linken Teil zu erkennen sind, haben dabei einen Durchmesser von 1 mm. Durch die Strukturen nimmt die Oberfläche im Vergleich zu einer ideal sphärischen Flamme gleichen Volumens zu und lässt sich bezüglich der lokalen Flammenstreckung nicht mehr durch den auf das Abgasvolumen bezoge-

nen Radius beschreiben. Das Auftreten von Flammenfrontinstabilitäten limitiert daher die Anwendbarkeit der Methode der sphärisch expandierenden Flamme.

Dabei wachsen vorhandene Störstellen in der Flammenfront in der Regel nicht kontinuierlich mit dem Radius an, sondern bilden ab einem bestimmten Radius verstärkt zelluläre Strukturen aus. Ein semitheoretischer Ansatz nach [53] erlaubt die Bestimmung von kritischen Flammenradien. Ein stetiges Anwachsen der zellulären Strukturen wird dadurch limitiert, dass benachbarte Einbuchtungen mit fortlaufender Propagation der Flamme zusammenwachsen, während Ausbuchtungen durch die in gleiche Richtung expandierende sphärische Flamme zunehmend abflachen. Daraus resultiert ab einem gewissen Radius ein quasi-stationäres Muster an zellulären Strukturen auf der Flammenoberfläche. Es existiert dann ein Gleichgewicht zwischen der Bildung und dem Abbau von Instabilitäten.

### **Hydrodynamische Destabilisierung**

Neben thermisch diffusiven Einflüssen wirken auch hydrodynamische Effekte an Störstellen destabilisierend. Dieser Effekt geht auf Darrieus und Landau zurück und wurde später auch von Markstein [44] beschrieben. Eine Veranschaulichung und Diskussion findet sich bei Manton et al. [54].

Der Effekt kann auf eine lokale Schubänderung der Impulsströme von Frischgas und Abgas an der Störstelle zurückgeführt werden. Durch die Kontinuitätsbedingung erfolgt für das Abgas direkt hinter der Flamme an konvexen Störstellen (Ausbuchtungen) das Konvergieren der Stromlinien, wohingegen die Stromlinien des Abgases hinter konkaven Störstellen (Einbuchtungen) divergieren.

Das Konvergieren von Stromlinien hinter Ausbuchtungen sorgt für eine lokale Erhöhung der Impulsstromdichte, wodurch eine Schubkraft die Ausbuchtung in Richtung Frischgas beschleunigt und dadurch vergrößert. Das Divergieren von Stromlinien hinter konkaven Einbuchtungen hat hingegen

eine geringere Impulsstromdichte zur Folge, wodurch die Einbuchtung im Vergleich zur ungestörten Flammenfront verlangsamt wird und sich dadurch ebenfalls weiter ausdehnt. Dieser Mechanismus sorgt daher grundsätzlich für das Anwachsen von Störstellen, was in [42] für beliebige Störstellenwellenlängen hergeleitet wird. Eine anschauliche Darstellung findet sich auch in der Arbeit von Leisenheimer [55] sowie in [56].

Daneben kann auch die sogenannte Rayleigh-Taylor-Instabilität eine Rolle spielen, wenn Auftriebseffekte bei niedrigen Brenngeschwindigkeiten relevant werden. Dieser Effekt tritt immer dann auf, wenn ein heißes Fluid unter einem kalten Fluid geschichtet wird.

Bemerkenswert ist die große Abhängigkeit der Destabilisierung der Flamme zum Vordruck. Dabei kann eine Abnahme der Marksteinzahl mit zunehmendem Druck beobachtet werden, was durch Experimente in [57–59] sowie durch numerische Studien [60] gezeigt wurde. Der Effekt wird unter anderem auch auf die Reduktion der Flammendicke mit dem Druck zurückgeführt. Entsprechend neigen Mischungen mit negativer Marksteinzahl unter Druck zu einer verstärkten Ausbildung von Instabilitäten.

## 2.4 Turbulente Strömung und Verbrennung

Turbulente Strömungen sind aus der Alltagserfahrung bekannt. So kann man beispielsweise vom Ufer aus, auf einen Fluss blickend, unregelmäßige Strukturen an der Oberfläche sehen. Auch der Rauch einer Zigarette bewegt sich selten mehr als wenige Zentimeter gleichförmig nach oben. Für den Ingenieur sind solche Strömungen relevant, da sie den Transport von Impuls, Energie und Masse maßgeblich beeinflussen. Eine große Herausforderung stellt jedoch nach wie vor das physikalische Verständnis und die mathematische Beschreibung derartiger Strömungen dar. Weil es bisher keine geschlossene Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen gibt, wird auf statistische und deterministische Ansätze zurückgegriffen.

## 2.4.1 Eigenschaften turbulenter Strömungen

Die Definition von Turbulenz ist durch das fehlende Verständnis schwierig, weshalb anstelle einer Definition in der Literatur zumeist Eigenschaften aufgelistet und hier in Anlehnung an [61] wiedergegeben werden:

- **Irregulär** Die instantan auftretenden Profile von Geschwindigkeit und Druck sind nicht reproduzierbar. Eine statistische Beschreibung ist jedoch möglich.
- **Wirbelstrukturen** Eine Charakteristik der Turbulenz ist das Auftreten komplexer Wirbelstrukturen. Erst durch die Interaktion von Wirbelklassen ist der Energietransport über die großen auftretenden Längenskalen möglich.
- **Dreidimensional** Der Transport von turbulenter kinetischer Energie innerhalb der Wirbelkaskade verläuft maßgeblich über Wirbelstreckung. Diese kann nur dann auftreten, wenn die Strömung dreidimensional ist.
- **Breites Längenskalenspektrum** Ausgehend von den durch die Geometrie bedingten Längenskalen findet sich in einer turbulenten Strömung eine immer feiner werdende Kaskade von Längenmaßen.
- **Erhöhte Transportrate** Durch die erhöhte Interaktion von Wirbeln findet auch ein verstärkter Austausch von Masse und den damit verbundenen Eigenschaften (Energie, Impuls, Stoff etc.) statt.
- **Erhöhte Dissipation** Durch große lokale Geschwindigkeitsgradienten kommt es verstärkt zur Produktion von turbulenter kinetischer Energie, die letztlich von den kleinsten Wirbeln auf molekularer Ebene dissipiert (und damit in innere Energie umgewandelt) wird.

Grundlegend für alle turbulenten Strömungen ist das Auftreten von irregulären komplexen Strukturen, weswegen teilweise auch von *Chaos* gesprochen wird. Tatsächlich lassen sich jedoch statistische Ansätze anwenden, wobei die resultierenden Mittelwerte charakteristisch für die turbulente Strömung sind. Die instantanen Werte der lokalen Geschwindigkeit sind dagegen nicht vorhersagbar. Bereits eine infinitesimale Änderung der Anfangsbedingungen

gen eines Experiments führen bei dessen Wiederholung zu einem instantan völlig anderen Geschwindigkeitsfeld.

Die Ursache für dieses stark nicht-lineare Verhalten liegt in der Natur der Navier-Stokes-Gleichungen. Dabei geht die Geschwindigkeit im konvektiven Term quadratisch ein. Dies bedeutet, dass die Ursache der Turbulenz bereits im nicht-linearen Term der Navier-Stokes-Gleichungen (2.18) verankert ist. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich anschaulich im logistischen Wachstum der Populationsdynamik (Räuber-Beute<sup>6</sup>)  $y'(t) = sy(t)(y(t) - 1)$ . Dabei bezeichnet hier  $y(t)$  die Beutepopulation und  $s$  den (kombinierten) Wachstumsfaktor. Auch hier geht die Lösungsvariable quadratisch ein. Ab  $s = 3,54$  verhält sich die Lösung chaotisch. Dazu ist der Populationsverlauf für eine geringfügige Änderung der Anfangsbedingungen durch eine kleine Störung  $\delta$  über 100 Zeitschritte in Abbildung 2.8 dargestellt. Der Verlauf beginnt dabei nach kurzer Zeit zu divergieren.

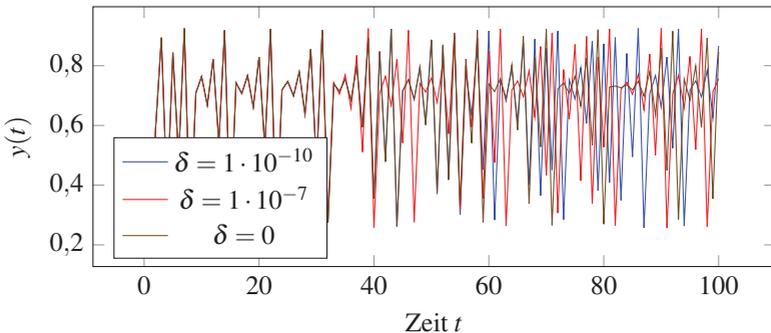
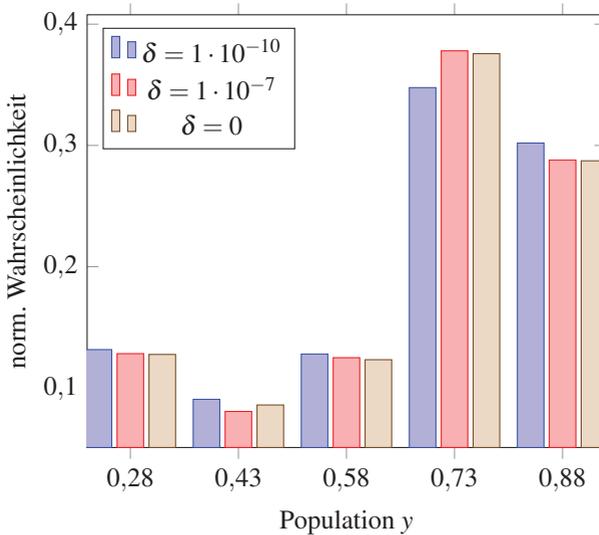


Abbildung 2.8: Populationsverlauf

Das zugehörige Histogramm in Abbildung 2.9, das die Wahrscheinlichkeit des Auftretens innerhalb verschiedener Wertebereiche beschreibt, zeigt bereits über die Dauer von 3000 Zeitschritten ein statistisch ähnliches Bild.

<sup>6</sup> Die Gleichung des Räuber-Beute-Modells fasst in dieser Darstellung die Wachstumsfaktoren und maximale Populationsgröße zu  $s$  zusammen und normiert die maximale Kapazität des Biotops auf eins.



**Abbildung 2.9:** Histogramm, unterteilt in 5 Wertebereiche der Population mit zugehöriger Wahrscheinlichkeit für  $y(t=0) = 0,2 + \delta$  und  $s = 3,7$

Dies zeigt, dass trotz der unterschiedlichen Verläufe statistisch gesehen gleiche Werte resultieren. Die Eigenschaft nicht-linearer Differenzialgleichungen zur Ausbildung von irregulärem (jedoch statistisch beschreibbarem) Verhalten ist auch für die Navier-Stokes-Gleichungen repräsentativ.

## 2.4.2 Statistische Beschreibung

Die statistische Beschreibung der Turbulenz beruht auf der Auffassung der jeweiligen Strömungsgrößen als Zufallsvariablen, wobei hier die Variable  $u$  als solche betrachtet wird. Die folgende Herleitung erfolgt auszugsweise in Anlehnung an [31].

### Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion

Wenn  $u$  eine im Intervall  $\{V_a \leq u \leq V_b\}$  befindliche Zufallsvariable ist, dann kann eine Funktion  $F(V)$  definiert werden, die die Wahrscheinlichkeit  $P\{u < V\}$  angibt als:

$$F(V) \equiv P\{u < V\} \quad (2.75)$$

Durch Ableitung dieser Summenverteilung (2.75) erhält man die Wahrscheinlichkeitsdichte  $f(V)$  (probability density function, PDF).

$$f(V) = \frac{dF(V)}{dV} \quad (2.76)$$

Die Wahrscheinlichkeit  $P$ , mit der  $u$  im Intervall  $\{V_a \leq u \leq V_b\}$  liegt, definiert sich dann als:

$$P\{V_a \leq u < V_b\} = \int_{V_a}^{V_b} f(V) dV \quad (2.77)$$

### Erwartungswert und Schwankungswert

Der Erwartungswert der Variablen  $u$  ist definiert als der integrale, mit der PDF gewichtete gesamte Wertebereich von  $V$ .

$$\bar{u} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} V f(V) dV \quad (2.78)$$

Daraus lässt sich aus der Größe  $u$  durch Subtraktion des Erwartungswertes  $\bar{u}$  der Schwankungsanteil darstellen:

$$u' = u - \bar{u} \quad (2.79)$$

Allgemein sind die statistischen Momente der Zufallsvariablen der Ordnung  $n$  wie folgt definiert:

$$(\overline{u^n}) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} (V - \bar{u})^n f(V) dV \quad (2.80)$$

Dabei gilt  $\overline{u'} = 0$  per Definition. Für  $n = 2$  erhält man mit Gleichung (2.80) die Varianz der Größe als mittlere quadratische Abweichung, die häufiger als quadratisches Mittel (root mean square, RMS) dargestellt wird.

$$u'_{\text{RMS}} = \sqrt{u'^2} \quad (2.81)$$

### Joint Probability Density Function - JPDF

Wenn mehrere Zufallsvariablen in einem Problem auftreten, sind diese in der Regel nicht unabhängig voneinander. Die Abhängigkeit kann durch eine gemeinsame Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (joint probability density function, JPDF) beschrieben werden. Dafür wird zunächst die Summenwahrscheinlichkeit  $F_{12}$  definiert gemäß:

$$F_{12}(V_1, V_2) \equiv P\{u_1 < V_1, u_2 < V_2\} \quad (2.82)$$

Analog zu der Betrachtung einer Variablen lässt sich hier für  $u_1$  und  $u_2$  eine gemeinsame JPDF  $f_{12}(V_1, V_2) \equiv \frac{\partial^2}{\partial V_1 \partial V_2} F_{12}(V_1, V_2)$  ableiten. Für die Wahrscheinlichkeit, dass für  $u_1$  und  $u_2$  gilt, dass beide jeweils im Intervall  $[V_{1a}, V_{1b}]$  und  $[V_{2a}, V_{2b}]$  liegen, ist:

$$P\{V_{1a} \leq u_1 < V_{1b}, V_{2a} \leq u_2 < V_{2b}\} = \int_{V_{1a}}^{V_{1b}} \int_{V_{2a}}^{V_{2b}} f_{12}(V_1, V_2) dV_2 dV_1 \quad (2.83)$$

Für den Erwartungswert erhält man den Ausdruck:

$$\overline{u_1 u_2} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} V_1 V_2 f_{12}(V_1, V_2) dV_1 dV_2 \quad (2.84)$$

Die sogenannte Kovarianz bildet das zweite Moment und wird entsprechend wie folgt formuliert:

$$\overline{u'_1 u'_2} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (V_1 - \bar{u}_1)(V_2 - \bar{u}_2) f_{12}(V_1, V_2) dV_1 dV_2 \quad (2.85)$$

Ein praktischer Nutzen besteht durch die Bildung des Korrelationskoeffizienten  $\rho_{12}$ , wodurch die Bestimmung der Korrelation der jeweiligen Größen quantifiziert wird.

$$\rho_{12} \equiv \frac{\overline{u'_1 u'_2}}{[\overline{u'^2_1} \overline{u'^2_2}]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.86)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der Variablen sind für reale Strömungen in der Regel nicht bekannt. Experimentell kann die Mittelung bzw. die Bildung der statistischen Momente jedoch aus Messgrößen oder ergänzend durch Simulationen erhalten werden.

### Statistische Idealisierung turbulenter Strömungen

Für die Beschreibung turbulenter Strömungen werden die folgenden idealen Zustände definiert:

- **Homogen** Homogene Turbulenz bedeutet, dass jeweils die statistischen Eigenschaften der Strömung an jedem Punkt im Strömungsfeld identisch sind.
- **Isotrop** Ein isotropes Strömungsfeld zeigt keine Richtungsabhängigkeit der lokalen statistischen Größen.
- **Statistisch stationär** Die statistischen Größen der turbulenten Strömung können als stationär betrachtet werden. Im Gegensatz zu homogenen und isotropen Bedingungen kann ein statistisch stationärer Zustand in der Praxis erreicht werden.

### Reynoldszzerlegte inkompressible Gleichungen

Allgemein kann eine Größe  $\phi = \bar{\phi} + \phi'$  nach Reynolds in einen Erwartungswert  $\bar{\phi}$  und einen Schwankungswert  $\phi'$  zerlegt werden. Der statistische Ansatz zur Beschreibung turbulenter Strömungsgrößen über Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen wurde bereits im vorherigen Abschnitt eingeführt.

Dabei wurde davon ausgegangen, dass eine PDF existiert, die durch die Momente ihrer Verteilung vollständig charakterisiert werden kann. Die Bildung von Erwartungswerten und Schwankungsgrößen lässt sich jedoch auch aus der zeitlichen Filterung (i. d. R. als zeitliche Mittelung bezeichnet) erhalten. Dazu wird die Geschwindigkeit über einen bestimmten Zeitraum  $\Delta t$  gemittelt, der alle für die turbulente Strömung relevanten Zeitmaße abdeckt, sodass die resultierenden Gleichungen nicht zeitlich stationär sein müssen. Allgemein ist die Zerlegung nach Reynolds dabei zwar nicht auf die Art der Filterung beschränkt, wird jedoch wie hier zumeist im Kontext zeitlicher Mittelung betrachtet, mit  $u_i \equiv \bar{u}_i + u'_i$ .

$$\bar{u}_i = \frac{1}{\Delta t} \int u_i dt \quad (2.87)$$

$$u'_i = u_i - \bar{u}_i \quad (2.88)$$

$$\bar{u}'_i = \frac{1}{\Delta t} \int (u_i - \bar{u}_i) dt = \bar{u}_i - \bar{u}_i \equiv 0 \quad (2.89)$$

$$u'_{\text{RMS}} = \sqrt{u_i'^2} \quad (2.90)$$

Die Reynoldszerlegung ist grundsätzlich unabhängig von der physikalischen Bedeutung der Filterung (zeitlich oder räumlich). In Abschnitt 4.1.2 wird die Filterung im Vergleich dazu für einen räumlichen Kontext der Large-Eddy-Simulation eingeführt. Die Zerlegung bleibt prinzipiell zwar formal gleich, hat dann jedoch eine physikalisch andere Bedeutung.

Das Prinzip der Anwendung zeitlich gefilterter Strömungsgrößen lässt sich auf die Navier-Stokes-Gleichungen übertragen. Dadurch kann die Dynamik der zeitlich mittleren Hauptströmung  $\bar{u}_i$  von der Schwankungsbewegung  $\bar{u}'_i$  getrennt und eine Gleichung für die mittlere Strömung erhalten werden. Auch hier wird keine stationäre Hauptströmung vorausgesetzt. Das Zeitmaß der Mittelung muss lediglich alle turbulenten Zeitmaße umfassen. Dazu wird am Beispiel der Navier-Stokes-Gleichungen (2.7) für inkompressible Strömungen der zeitliche Mittelungsoperator auf jeden einzelnen Term der

Gleichung angewendet. Massenkräfte werden in dabei in der folgenden Darstellung nicht berücksichtigt:

$$\rho \left( \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial t} + \frac{\partial \bar{u}_i \bar{u}_j}{\partial x_j} \right) = -\frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + 2\nu\rho \frac{\partial}{\partial x_j} \bar{S}_{ij} \quad (2.91)$$

Die Geschwindigkeit  $u_j$  ist hier mit in das Differenzial gezogen, was gemäß der inkompressiblen Kontinuitätsgleichung  $u_{j,j} = 0$  keinen Beitrag liefert. Dabei darf der Mittelungsoperator in das jeweilige Differenzial gezogen werden, weil die Reihenfolge unerheblich ist. Durch die Zerlegung in einen mittleren Anteil und Schwankungsanteil gemäß Gleichung (2.79) ergeben sich die folgenden Größen:

$$\bar{u}_i = \overline{\bar{u}_i + u'_i} = \bar{\bar{u}_i} + \overline{u'_i} = \bar{u}_i \quad (2.92)$$

$$\overline{u_i u_j} = \overline{(\bar{u}_i + u'_i)(\bar{u}_j + u'_j)} = \bar{u}_i \bar{u}_j + \overline{u'_i u'_j} \quad (2.93)$$

Des Weiteren wird dazu die gemittelte Kontinuitätsgleichung gebildet:

$$\overline{u_{i,i}} = \overline{(\bar{u}_i + u'_i)_{,i}} = \bar{u}_{i,i} + \overline{u'_{i,i}} = 0 \quad (2.94)$$

Die gemittelte Kontinuitätsgleichung entspricht daher der Divergenz der mittleren Strömung  $\bar{u}_{i,i} = 0$ . Durch den nicht-linearen konvektiven Term in der Navier-Stokes-Gleichung steht durch das Mitteln ein neuer symmetrischer Tensor (siehe auch Gleichung (2.85)) mit sechs Unbekannten. Dabei wirken die Terme  $\rho \overline{u'_i u'_j}$  wie Spannungen, da sie den Fluss von Impuls in und aus dem Kontrollvolumen bewirken. Bezogen auf ein differenzielles Flächenelement beschreibt  $\rho \overline{u'_x u'_y} \delta_z \delta_x$  so den Transport (in y-Richtung) von Impuls (in x-Richtung) durch die Fläche  $\delta_z \delta_x$ . Die Wirkrichtung des Impulses liegt damit in der Fläche, was der Definition einer Spannung entspricht. Physikalisch lässt sich der neue Tensor als turbulenter Spannungstensor auffassen, der als Reynoldsspannungstensor in der Literatur bekannt ist. Die Dichte wird dabei üblicherweise nicht in den Tensor gezogen, sodass sich  $\tau_{ij}^R$  von  $\tau_{ij}$  von den SI-Einheiten unterscheidet.

$$\tau_{ij}^R = \overline{u'_i u'_j} \quad (2.95)$$

Eine häufige Darstellung der Reynoldsspannungen erfolgt durch die Definition der anisotropen Anteile  $b_{ij}$  (2.96), die man durch Subtraktion eines Drittels der Spur ( $\frac{1}{3}\overline{u'_k u'_k} = \frac{2}{3}k$ ) erhält, da dieser Anteil im Vergleich zum molekularen Spannungstensor physikalisch eher einem Druck entspricht (siehe auch Gleichung (2.6)) und deshalb diesem zugeordnet wird. Die Größe  $k$  entspricht der turbulenten kinetischen Energie gemäß Gleichung (2.99).

$$b_{ij} \equiv \frac{\tau_{ij}^R}{2k} - \frac{1}{3}\delta_{ij} \quad (2.96)$$

Die reynoldsgemittelten inkompressiblen Navier-Stokes-Gleichungen lassen sich dann ausgehend von Gleichung (2.91) unter Berücksichtigung der Gleichungen (2.93) und (2.95) wie folgt schreiben:

$$\partial_t \bar{u}_i + \bar{u}_j \bar{u}_{i,j} = -\frac{\bar{p}_{,i}}{\rho} + [2\nu \bar{S}_{ij} - \tau_{ij}^R]_{,j} \quad (2.97)$$

Die Bedeutung der Reynoldsspannungen gegenüber den viskosen Spannungen lässt sich durch dimensionsanalytische Zusammenhänge bezogen auf bekannte Rand- und Anfangswerte ( $L_0, u_0$ ) abschätzen:

$$\frac{\rho \tau_{ij}^R}{\bar{\tau}_{ij}} = \frac{\rho \overline{u'_i u'_j}}{\nu \rho 2\bar{S}_{ij}} \sim \frac{u_0 L_0}{\nu} = \text{Re} \quad \text{mit } \bar{S}_{ij} \sim \frac{u_0}{L_0} \text{ und } \overline{u'_i u'_j} \sim u_0^2 \quad (2.98)$$

Damit verlieren die viskosen Spannungen mit zunehmender Reynoldszahl an Bedeutung und können gegenüber den Reynoldsspannungen für vollturbulente Strömungen sogar vernachlässigt werden.

### Energie der Hauptströmung und der Schwankungsbewegung

Analog liefert die Mittelung der kinetischen Energie eine Zerlegung in den Anteil der mittleren Strömung und einen Schwankungsanteil. Die Anwendung der Zerlegung (2.92) auf  $E_k = \frac{1}{2}u_i u_i$  liefert gemäß der Mittelung eines Produkts (2.93) auch hier einen zusätzlichen Term:

$$\overline{E}_k = \frac{1}{2} \overline{u_i u_i} = \frac{1}{2} \overline{u_i} \overline{u_i} + \frac{1}{2} \overline{u_i' u_i'} = \overline{E} + k \quad (2.99)$$

Dabei bezeichnet  $\overline{E}$  die Energie der mittleren Strömung und  $k$  die turbulente kinetische Energie. Eine Gleichung für  $\overline{E}$  erhält man aus der Multiplikation der Reynoldsgleichung (2.97) mit  $\overline{u_i}$ , was dem gleichen Vorgehen wie bei der Herleitung der  $E_k$ -Gleichung entspricht [31].

$$\overbrace{\partial_i \overline{E} + \left( \overline{u_j E} + \overline{u_i u_j' u_i'} + \frac{\overline{p u_j}}{\rho} - 2\nu \overline{u_i S_{ij}} \right)_{,j}}^{\text{Flussterme (Divergenz-Terme)}} = \underbrace{+\overline{u_{i,j}} \overline{u_i' u_j'}}_{-P} - \underbrace{2\nu \overline{S_{ij} S_{ij}}}_{\overline{\varepsilon}} \quad (2.100)$$

Der Term  $\overline{\varepsilon}$  bezeichnet den Verlust durch Deformation durch die mittlere Strömung. Der Term  $P$  stellt zwar eine Senke dar, tritt jedoch als Produktionsterm in der Transportgleichung der turbulenten kinetischen Energie  $k$  auf. Diese kann hergeleitet werden, indem die Reynoldsgleichung von der Navier-Stokes-Gleichung abgezogen wird, um so eine Transportgleichung für  $u_i'$  zu erhalten, die anschließend mit  $u_i'$  multipliziert wird [31].

$$\overbrace{\partial_i k + \left( \overline{u_j k} + \frac{\overline{u_i' u_i' u_j'}}{2} + \frac{\overline{u_j' p'}}{\rho} - 2\nu \overline{u_i' S_{ij}'} \right)_{,j}}^{\text{Flussterme (Divergenz-Terme)}} = \underbrace{-\overline{u_{i,j}} \overline{u_i' u_j'}}_{+P} - \underbrace{2\nu \overline{S_{ij}' S_{ij}'}}_{\varepsilon} \quad (2.101)$$

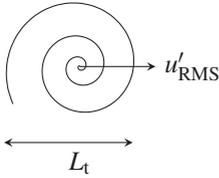
Dabei ist  $\varepsilon$  die Dissipationsrate turbulenter kinetischer Energie. Sowohl  $\varepsilon$  als auch  $\overline{\varepsilon}$  sind dabei stets positiv und ergeben in Summe die gesamte Dissipation durch die Hauptströmung und die Schwankungsbewegung. Der Term  $P$  tritt in Gleichung (2.101) als Produktionsterm auf und bezeichnet daher den reinen Austausch zwischen Hauptströmung und Schwankungsbewegung. Die Flussterme sorgen für den konvektiven Transport und die Umverteilung der Energie. Ausführlichere Herleitungen sowie weiterführende Interpretationen finden sich in den Werken [31, 62, 63], die für diese Arbeit herangezogen wurden.

## Modellierung des Reynoldsspannungstensors

Durch die infolge der Mittelung entstandenen neuen Größen  $\tau_{ij}^R$  besteht jetzt ein Schließungsproblem für das Lösen der Gleichung. Für die Modellierung des Tensors werden in der Literatur zumeist drei verschiedene Wege verfolgt. Bei den sogenannten Modellen erster Ordnung wird durch die Definition einer Wirbelviskosität (in Anlehnung an die molekulare Viskosität) der Reynoldsspannungstensor über ein Skalar  $\nu_t$  linear mit dem Deformationstensor verknüpft  $\bar{S}_{ij}$ . Das der Wirbelviskosität zugrunde liegende Längenmaß (Mischungsweg) wird dann beispielsweise über ein Zweigleichungsmodell wie  $k$ - $\epsilon$  bestimmt.

Komplexer ist die Formulierung sogenannter Reynoldsspannungstransportgleichungen (Reynolds Stress Models, RSM), bei denen die Spannungen selbst durch Transportgleichungen modelliert werden, die den turbulenten Transport unabhängig von der Hauptströmung beschreiben. Allerdings verlagert sich durch solche Modelle höherer Ordnung auch das Schließungsproblem, sodass neue unbekannte Terme entstehen, die selbst wieder modelliert werden müssen. Daneben gibt es noch algebraische Ansätze (Algebraic Stress Models, ASM), die aus den RSM-Modellen hergeleitet werden können. Diese enthalten den wichtigen *pressure strain* Tensor des RSM-Modells. Allerdings wird dabei angenommen, dass der turbulente Transport zwar anisotrope Anteile  $\overline{u'_j u'_i}$  hat, diese jedoch nicht nennenswert am Transport beteiligt sind, was oft gerechtfertigt ist (*weak equilibrium*). Formal stellt ein ASM ein nicht-lineares Boussinesq-Modell dar und liegt in seiner Aussagekraft damit zwischen RSM und dem linearen Boussinesq-Ansatz [64, 65].

Der einfachste Ansatz der Einführung einer Wirbelviskosität basiert auf der physikalischen Vorstellung des sogenannten Prandtl'schen Mischungsweges. Das Vorbild dafür ist der molekulare Impulstransport in der



**Abbildung 2.10:** Skizze eines turbulenten Makrowirbels

Navier-Stokes-Gleichung (2.8), wo die viskose Spannung eines Newton-Fluids der Scherrate proportional ist. Physikalisch lässt sich in Gleichung (2.39) die Wirkung der Viskosität auf den molekularen Austausch von Impuls durch die Brown'sche Bewegung der Moleküle zurückführen, die sich mit der mittleren Molekülgeschwindigkeit  $c$  bewegen und dabei den Weg  $l$  zurücklegen (siehe auch Gleichung (2.39)). Auf makroskopischer Ebene kann turbulenten Wirbeln ebenfalls eine Geschwindigkeit  $u'_{\text{RMS}}$  (RMS-Schwankungsgeschwindigkeit (2.81)) und eine Mischungsweglänge  $l_M$  zugewiesen werden, wobei die Weglänge den durch den Wirbel während seiner Lebensdauer zurückgelegten Weg beschreibt, der in der Größenordnung seiner eigenen Größe  $L_t$  liegt. Der Impulsaustausch, den dieser Wirbel dann mit seiner Umgebung vornimmt, lässt sich über eine analoge turbulente Wirbelviskosität  $\nu_t$  ausdrücken.

$$\nu_t \sim u'_{\text{RMS}} L_t \quad (2.102)$$

Damit kann nach molekularem Vorbild der Reynoldsspannungstensor mit  $\nu_t$  (im Folgenden durch  $\nu_{\text{RANS}}$  bezeichnet) über den Gradienten der Hauptströmung beschrieben werden, dessen Skalen ebenfalls durch  $u'_{\text{RMS}}$  und  $L_t$  bestimmt werden.

$$\tau_{ij}^R = \overline{u'_i u'_j} = - \underbrace{2\nu_{\text{RANS}} \bar{S}_{ij}}_{2kb_{ij}} + \frac{2}{3} k \delta_{ij} \quad (2.103)$$

Der zweite Term der Gleichung ist notwendig, weil die Spur des Deformationstensors der Hauptströmung für eine inkompressible Strömung null ergibt und dadurch sonst nur die anisotropen Anteile erfasst würden. Durch Gleichung (2.96) kann auch der Bezug zum anisotropen Spannungstensor  $b_{ij}$  hergestellt werden. Der wesentliche Unterschied zwischen der molekular-

laren Viskosität und der Wirbelviskosität ist der Austausch innerhalb extrem unterschiedlicher (hier entdimensioniert dargestellter) Zeitskalen:

$$\frac{l}{c} S_{ij} = \mathcal{O}(10^{-10}) \quad (2.104)$$

$$\frac{L_t}{u'_{\text{RMS}}} \bar{S}_{ij} = \mathcal{O}(1) \quad (2.105)$$

Während der molekulare Impulstransport (2.104) quasi sofort auf den Gradienten der Strömung reagiert und damit immer ein Gleichgewicht besteht, gilt diese Voraussetzung für den turbulenten Impulstransport (2.105) nicht, was ein physikalisches Problem darstellt. Daher erfordert die Beschreibung von  $v_{\text{RANS}}$  bzw. des Mischungsweges  $l_M$  eine Modellierung, wie sie z. B. durch das  $k$ - $\varepsilon$ -Modell erfolgt.

### Favrezerlegung und -filterung

Die Annahme konstanter Dichte ist für Verbrennungsvorgänge allgemein nicht zulässig. Die Zerlegung von Strömungsgrößen in Erwartungswerte und Schwankungswerte wurde unter dem Aspekt veränderlicher Dichte von A. Favre durch die Formulierung dichtegewichteter Mittelwerte eingeführt. Dabei steht  $\phi$  im Folgenden für eine allgemeine Bilanzgröße. Auch diese Zerlegung sagt formal zunächst nichts über die Art der Mittelung bzw. Filterung aus. Die Zerlegung von  $\phi$  erfolgt gemäß Gleichung (2.106) ähnlich der Reynoldszerlegung in einen Mittelwert und einen Schwankungswert. In Gleichung (2.107) wird deutlich, dass die Filterung und damit die Bildung von  $\tilde{\phi}$  dichtegewichtet erfolgt. Der Favre-Schwankungswert in Gleichung (2.108) resultiert aus der Differenz der Gleichungen (2.106) und (2.107).

$$\phi \equiv \tilde{\phi} + \phi'' \quad (2.106)$$

$$\tilde{\phi} \equiv \frac{1}{\bar{\rho}} \overline{\rho \phi} \quad (2.107)$$

$$\phi'' \equiv \phi - \tilde{\phi} \quad (2.108)$$

Die Bildung des Erwartungswertes  $\tilde{\phi}$  einer favregefilterten Größe erfordert, wie auch bei der Reynoldszerlegung, die Definition der Art der Filterung. Diese kann sowohl zeitlich als auch räumlich erfolgen. Hier wird zunächst die zeitliche Filterung dargestellt, während die räumliche Filterung im Kontext der Large-Eddy-Simulation in Abschnitt 4.1.2 gesondert eingeführt wird. Entsprechend wird in Gleichung (2.109) ausgehend von Gleichung (2.107) die dichtegewichtete Filterung von  $\phi$  durch eine zeitliche Mittelwertbildung repräsentiert (siehe dazu den Vergleich mit Gleichung (2.87)).

$$\tilde{\phi} = \frac{1}{\bar{\rho}} \underbrace{\frac{1}{\Delta t} \int \rho \phi dt}_{\bar{\rho}\tilde{\phi}} \quad (2.109)$$

Ebenso wie bei der Reynoldszerlegung ist hier der zeitlich favregefilterte Schwankungswert  $\tilde{\phi}'' \equiv 0$ . Allerdings hat die zeitliche Reynoldsfilterung des Favre-Schwankungswertes  $\overline{\tilde{\phi}''} \equiv \bar{\phi} - \tilde{\phi} \equiv \bar{\phi} - \frac{1}{\bar{\rho}}\overline{\rho\phi} \equiv -\frac{1}{\bar{\rho}}\overline{\rho'\phi'} \neq 0$  einen Wert ungleich null. Obwohl ein formaler Zusammenhang zwischen Reynoldszerlegung und Favrezerlegung besteht, gibt es keine einfache Relation zwischen den Verfahren. Dazu müsste eine Modellierung der Dichtefluktuationen in  $\overline{\rho'\phi'}$  erfolgen, die in der Favrefilterung durch Reynoldszerlegung von  $\overline{\rho\phi}$  entsprechend  $\overline{\rho\tilde{\phi}} = \overline{\rho\phi} = \overline{\bar{\rho}\phi} + \overline{\rho'\phi'}$  enthalten sind. Auch der Vergleich zwischen experimentellen Daten und favregefilterten Werten aus Simulationen sind nicht unbedingt gegeben, da die meisten Messverfahren (z. B. Thermoelementmessungen) eher Reynoldsmitelwerten gleichen [30].

Bei der zeitlichen Mittelung (bzw. Filterung) der Navier-Stokes-Gleichungen nach Favre [66] ergibt sich ein ähnliches Schließungsproblem wie bei der Zerlegung nach Reynolds. Der zeitlich favregefilterte Konvektionsterm kann dabei mit  $\tilde{u}_i'' \equiv 0$  wie folgt umgeformt werden. Dadurch entsteht wie auch bei der Reynoldszerlegung (formal ähnlich zu Gleichung (2.93)) ein zusätzlicher Tensor:

$$\overline{\rho u_i u_j} \equiv \overline{\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{u}_j} = \overline{\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{u}_j} + \overline{\bar{\rho} \tilde{u}_i'' \tilde{u}_j''} \quad (2.110)$$

In der Literatur wird der neu entstandene Tensor durch Umformung nach Gleichung (2.107) auch wie folgt formuliert:  $\overline{\rho u_i'' u_j''} = \overline{\rho u_i'' u_j''}$ . Bei der weiteren Herleitung der Gleichung für die Hauptströmung werden die viskosen Terme und damit der Dissipationsanteil der Hauptströmung bei der Filterung zumeist vernachlässigt. Diese Annahme ist für vollturbulente Strömungen gerechtfertigt, da der Großteil der Dissipation dann durch Produktion turbulenter kinetischer Energie von der Hauptströmung in die Schwankungsbewegung übertragen und dort auf molekularer Ebene dissipiert wird. Deshalb gilt in diesem Fall, dass  $\varepsilon \gg \bar{\varepsilon}$ . Dadurch wird formal ein ähnlicher Satz Gleichungen erhalten wie zuvor die Reynoldsgleichungen (2.97), wobei der neu entstandene Tensor  $\tau_{ij}^R$  hier definiert ist durch:

$$\tau_{ij}^R = \overline{u_i'' u_j''} \quad (2.111)$$

Ebenso wie für die Reynoldsgleichungen ergibt sich ein Schließungsproblem, das eine physikalisch sinnvolle Modellierung des Spannungstensors erfordert.

### 2.4.3 Turbulente Vormischflammen

Die Beschreibung turbulenter Verbrennung beruht vor allem auf dimensionsanalytischen Ansätzen. Dabei werden aus den statistischen Gleichungen die den jeweiligen Größen zugrunde liegenden Längen- und Zeitmaße abgeleitet. Daraus lassen sich physikalische Kennzahlen und deren Proportionalitäten aufstellen. Im Folgenden werden einige für die Verbrennung wichtige Kennzahlen und deren physikalische Interpretation beschrieben.

#### Skalen der Turbulenz

Die Skalen turbulenter Wirbel  $L_t \geq L_{\text{Wirbel}} \geq \eta$  liegen zwischen den Makrowirbeln – die in ihrer Größenordnung der durchströmten Geometrie entsprechen – und den Skalen, auf denen die Dissipation stattfinden, die durch die

Viskosität bestimmt werden. Letztere werden als Kolmogorov-Wirbel mit dem zugehörigen Längenmaß  $\eta$  bezeichnet. Dimensionsanalytisch lassen sich dem Deformationstensor der mittleren Hauptströmung  $\bar{S}_{ij}$  (2.97) die Schwankungsgeschwindigkeit  $u'_{\text{RMS}}$  sowie  $L_t$  als charakteristische Größen gemäß  $\bar{S}_{ij} \sim u'_{\text{RMS}}/L_t$  zuweisen. Die viskosen Terme der Schwankungsbewegung, die letztlich für die Dissipation in Gleichung (2.101) verantwortlich sind, entsprechen den dissipativen Skalen  $S'_{ij} \sim \nu/\eta$ . Dabei stellt  $\nu$  die Geschwindigkeit der Kolmogorov-Wirbel dar.

Der Zusammenhang zwischen den Wirbelklassen kann über eine globale Energiebilanz gezogen werden. Die Erzeugung turbulenter kinetischer Energie findet durch Interaktion der Reynoldsspannungen gegen den Gradienten der Hauptströmung in Gleichung (2.100) statt. Diese wird in die Schwankungsbewegung (2.101) übertragen und dort letztlich durch  $\varepsilon$  dissipiert. Der Mechanismus der Dissipation ist die molekulare viskose Reibung  $\nu$ . Das zugehörige Längenmaß der sogenannten Kolmogorov-Wirbel  $\eta$  ist entsprechend viel kleiner als das durch  $L_t$  definierte Längenmaß der Wirbel der Hauptströmung mit der charakteristischen Geschwindigkeit  $u'_{\text{RMS}}$ .

Der turbulente Energiefluss der Hauptströmung kann dabei abgeschätzt werden durch  $u'_{\text{RMS}}{}^3/L_t$ , wobei die Energie der großen Wirbel  $\sim u'_{\text{RMS}}{}^2$  eingeht und das zugehörige Zeitmaß durch deren Lebensdauer bzw. deren Umdrehungsdauer  $L_t/u'_{\text{RMS}}$  abgeschätzt wird. Die Dissipationsrate durch die turbulente Schwankung erfolgt gemäß dem Term  $\varepsilon = 2\nu S'_{ij}S'_{ij} \sim \nu \frac{v^2}{\eta^2}$ . (Der kurssive Buchstabe  $\nu$  für die Geschwindigkeit ist hierbei von dem griechischen Buchstaben  $\nu$  für die Viskosität zu unterscheiden.) Da sich Impulskräfte und Reibungskräfte dort im Gleichgewicht befinden, hat die Reynoldszahl der kleinsten Wirbel den Wert  $\text{Re}_\eta = \nu\eta/\nu \sim 1$ . Unter der Annahme, dass zwischen der Erzeugung der Wirbel und der Dissipation reiner Transport über die dazwischenliegenden Längenskalen stattfindet, lässt sich eine Beziehung zwischen den Wirbelklassen herleiten, wobei hier bereits die Definition der turbulenten Reynoldszahl (2.117) verwendet wird.

$$\eta \sim \text{Re}_t^{-\frac{3}{4}} L_t \sim \left( \frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.112)$$

Eine Relation für die Geschwindigkeiten erhält man analog:

$$v \sim \text{Re}_t^{-\frac{1}{4}} u'_{\text{RMS}} \sim (v\varepsilon)^{\frac{1}{4}} \quad (2.113)$$

Teilweise wird die Geschwindigkeit der Kolmogorov-Wirbel auch mit der Geschwindigkeit  $u'_{\text{RMS}}$  der Makrowirbel korreliert, was jedoch die Definition eines zugehörigen Längenmaßes, das sogenannte Taylor-Mikromaß  $\lambda_t$ , erfordert. Damit können die dissipativen Skalen ausgedrückt werden durch:

$$S'_{ij} \sim \frac{v}{\eta} \sim \frac{u'_{\text{RMS}}}{\lambda_t} \quad (2.114)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Taylor-Mikromaß und dem turbulenten Längenmaß folgt aus der Berechnung der Dissipationsrate  $\varepsilon$  in Gleichung (2.101) für isotrope Turbulenz durch:

$$\varepsilon = 15v \overline{S'_{ij} S'_{ij}} \quad (2.115)$$

Für homogene stationäre Turbulenz entfallen zudem die Divergenzterme und die Zeitabhängigkeit  $\partial_t$  in Gleichung (2.101), sodass die Produktion turbulenter Energie der Dissipation  $P = \varepsilon$  entspricht. In diesem Fall kann die direkte Beziehung zwischen dem Taylor-Mikromaß und dem turbulenten Längenmaß bestimmt werden durch:

$$\frac{\lambda_t}{L_t} = \sqrt{15} \text{Re}_t^{-0,5} \quad (2.116)$$

### Turbulente Reynoldszahl

Die turbulente Reynoldszahl  $\text{Re}_t$  in Gleichung (2.117) wird aus dem quadratischen Mittel der Schwankungsgeschwindigkeit (2.81)  $u'_{\text{RMS}}$  und dem zugehörigen makroskopischen Längenmaß  $L_t$  gebildet. Beide Größen sind charakteristisch für die Hauptströmung (Makroturbulenz).

$$\text{Re}_t = \frac{u'_{\text{RMS}} L_t}{v} \sim \frac{u'_{\text{RMS}} L_t}{S \delta_{F1}} \quad (2.117)$$

Dabei kann über Gleichung (2.38), unter Ausnutzung der Beziehung (2.39), ein Bezug zur laminaren Brenngeschwindigkeit  $S$  hergestellt werden. Demnach wird eine Flamme von einem turbulenten Wirbel dann beeinflusst, wenn  $Re_t > 1$  gilt. Physikalisch ist dann die Lebensdauer des Wirbels (bis dieser verbrannt ist) mit  $t_{\text{Wirbel}} = L_t/S$  groß genug, um eine Auslenkung der Flammenfront von  $\delta_x = u'_{\text{RMS}} t_{\text{Wirbel}}$  zu verursachen, für die  $\delta_x > \delta_{Fl}$  gilt.

### Turbulente Damköhlerzahl

Auch für die turbulente Damköhlerzahl wird das Zeitmaß der Strömung als das der Makrowirbel definiert. Das Zeitmaß der Reaktion lässt sich gemäß der Abhängigkeiten (2.37) und (2.38) formulieren.

$$Da_t = \frac{\tau_{\text{Wirbel}}}{\tau_R} = \frac{\left(\frac{L_t}{u'_{\text{RMS}}}\right)}{\left(\frac{\delta_{Fl}}{S}\right)} \quad (2.118)$$

Demnach beschreibt die Damköhlerzahl nach der Definition (2.118) für  $Da_t < 1$  eine turbulente Flammeninteraktion, bei der das Zeitmaß der Flamme größer ist als das der Strömung. Dadurch wird die Flammenfront als solche delokalisiert, was im Extremfall bis hin zur Modellvorstellung des homogenen Reaktors führt.

### Turbulente Karlovitzzahl

Die turbulente Karlovitzzahl stellt ebenfalls einen Vergleich zweier Zeitmaße dar. Allerdings wird hier das Zeitmaß der Reaktion auf das der kleinsten in der Strömung auftretenden Wirbel mit der höchsten Streckung, den sogenannten Kolmogorov-Wirbeln, bezogen:

$$Ka_t = \frac{\tau_R}{\tau_{\text{Kol}}} \sim \frac{\left(\frac{\delta_{Fl}}{S}\right)}{\left(\frac{\eta}{v}\right)} \sim \left(\frac{u'_{\text{RMS}}}{S}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{L_t}{\delta_{Fl}}\right)^{-\frac{1}{2}} \sim \left(\frac{u'_{\text{RMS}}}{S}\right)^2 Re_t^{-0,5} \quad (2.119)$$

Die Umformung basiert auf den Beziehungen (2.112) bzw. (2.113), wobei für  $\delta_{Fl}$  die Abhängigkeiten (2.38) sowie (2.39) eingesetzt werden. Physikalisch kann bei  $Ka_t > 1$  ein Mikrowirbel während seiner Lebensdauer in die Flammenfront eindringen und diese dadurch aufdicken.

Innerhalb der Turbulenzkaskade nimmt die Streckung von Wirbelklasse zu Wirbelklasse zu, da beim Zerfall der Wirbel die Streckung gegenüber der Stauchung dominiert. Daher wird die Streckung für die Kolmogorov-Wirbel maximal. Die Wirkung der Streckung auf die Flamme kann dabei als Energieaustrag aus der Flammenfront (in tangentialer Richtung) interpretiert werden. Dem entgegen wirkt der Energieeintrag durch die Zufuhr von Frischgas in die Flammenfront. Wenn die Streckung überwiegt, verlöscht die Flamme. Daher kann die turbulente Karlovitzzahl auch durch die Bilanzierung des Energieaustrags durch Wirbelstreckung, bezogen auf den Energieeintrag in die Flammenfront interpretiert werden als:

$$Ka_t = \frac{\text{Energietransport tangential}}{\text{Energietransport normal}} \sim \frac{\nabla_t \cdot \vec{u}_t \delta_{Fl}}{\vec{u}_n} \quad (2.120)$$

Die tangentielle Divergenz wird entsprechend über die Deformationsgeschwindigkeit der Kolmogorov-Wirbel  $\nabla_t \cdot \vec{u}_t \sim \frac{v}{\eta}$  ausgedrückt. Daraus erhält man unter Verwendung der Beziehungen (2.112) und (2.113) den gleichen Ausdruck für  $Ka_t$  wie in Gleichung (2.119).

Der Vergleich von  $Ka_t$ , der turbulenten Flamme, mit  $K$  in Gleichung (2.59) verdeutlicht die Wirkung turbulenter Streckung als hydrodynamischer Anteil in Form eines Energieaustrags. Die Krümmung der Flammenfront geht in dieser Darstellung nicht explizit mit in die Kennzahl ein. Allerdings ist diese für turbulente Flammen ebenfalls von Bedeutung.

Ein Ausdruck für die turbulente Streckung sphärischer Flammen kann über die RMS-Schwankungsgeschwindigkeit  $u'_{RMS}$  erhalten werden. In [67] wird dazu die turbulente Karlovitzzahl analog zum Ausdruck (2.119) hergeleitet und für die Proportionalität der Faktor 0,157 gewählt. Diese Beziehung wird sowohl in [67] als auch [68] in experimentellen Studien verwendet. Später wird der Faktor in [69] auf 0,25 angehoben. Diesen Koeffizienten er-

hält man auch aus der Herleitung der Gleichung (2.119) unter Verwendung der Annahme homogener isotroper stationärer Turbulenz mit der daraus resultierenden Beziehung (2.116) zwischen Taylorlängenmaß und Makrolängenmaß mit  $1/\sqrt{15} = 0,2582$ .

Die mit der Krümmung verbundene Streckung kann nach Aussage von Bradley et al. [69] vernachlässigt werden, da die Effekte sich, global gesehen, aufheben [70]. Lokal gesehen dominieren jedoch Krümmungseinflüsse die Flammenstruktur [71]. In der Dissertation von Weiß [51] wird die Streckung ebenfalls nach Gleichung (2.119) berechnet.

### **Klassifizierung nach Borghi**

Über die turbulenten Kennzahlen bzw. deren abgeleitete Beziehungen kann eine Klassifizierung von turbulenten Vormischflammen nach Borghi vorgenommen werden. In Abbildung 2.11 sind die jeweiligen Bereiche in Abhängigkeit der Kennzahlen dargestellt.

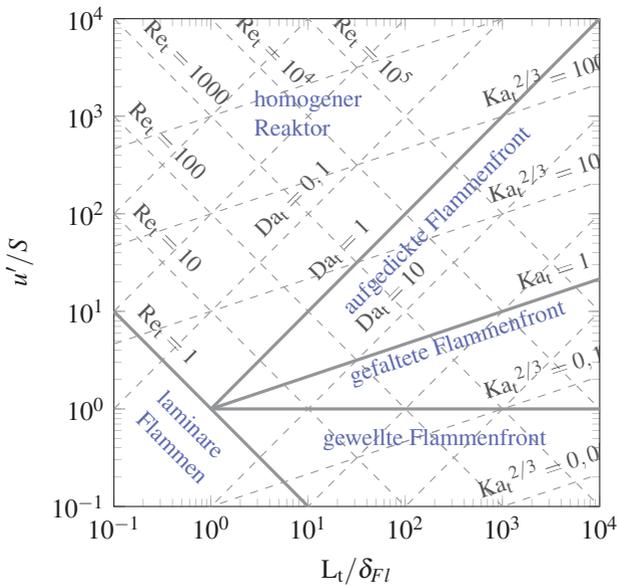
Für das Messen turbulenter Brenngeschwindigkeiten nach der Methode der sphärisch expandierenden Flammen sind vor allem die Bereiche der gewellten und gefalteten Flammenfront relevant.

## **2.4.4 Turbulente Brenngeschwindigkeit**

Die Brenngeschwindigkeit turbulenter Vormischflammen kann über empirische Ansätze dargestellt werden. Dabei hängt der Ansatz von der Art der Interaktion der Turbulenz mit der Flamme zusammen.

### **Gewellte und gefaltete Flammen**

Im Bereich der gewellten und gefalteten Flamme findet zwar eine Auslenkung der Flammenfront durch Wirbel statt, jedoch interagieren diese



**Abbildung 2.11:** Klassifizierung turbulenter Vormischflammen nach Borghi in der Darstellung nach Peters [72], gezeichnet und freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Dr. Peter Habisreuther

nicht mit der Flammenfront selbst. Daher beruht die Erhöhung der Brenngeschwindigkeit auf der Zunahme der mit der Auslenkung verbundenen Oberflächenvergrößerung.

$$\frac{S_t}{S} = \frac{A_t}{A} = \frac{A + \Delta A}{A} = 1 + \frac{\Delta A}{A} \sim 1 + \frac{\delta_x}{L_t} \sim 1 + \frac{u'_{RMS}}{S} \quad (2.121)$$

Dabei wird ausgenutzt, dass die Oberflächenzunahme proportional zu der Auslenkung der Flammenfront  $\frac{\Delta A}{A} \sim \frac{\delta_x}{L_t}$  durch die Makrowirbel erfolgt, die bereits bei der Interpretation von  $Re_t$  proportional zu  $u'_{RMS}/S$  gesetzt wurde.

Gefaltete sphärische Flammen zeigen unter (im Mittel positivem) Streckungseinfluss ebenfalls ein lewiszahlabhängiges Verhalten [69]. Dabei sorgen negative Marksteinzahlen für eine Zunahme der turbulenten Brennge-

schwindigkeit. Die turbulente Aufwellung und Faltung von Vormischflammen wird auch in [73] und bezüglich der Lewiszahl diskutiert und in [74] experimentell untersucht.

### Verdickte Flammen

Wenn turbulente Wirbel für  $Ka_t > 1$  mit der Flammenfront interagieren, überwiegt ein anderer Mechanismus. Dabei kann eine zum laminaren Fall analoge Betrachtung durchgeführt werden, bei der die Brenngeschwindigkeit von der Temperaturleitfähigkeit entsprechend der Beziehung (2.36) abhängt. Durch turbulenten Austausch erhöht sich der Transport von Wärme in die Flammenfront, weshalb die effektive Temperaturleitfähigkeit durch  $a_{\text{eff}} = a + a_t$  um den turbulenten Anteil ergänzt werden muss. Mit der Definition einer Wirbelviskosität (2.103) (über den Mischungsweg nach Prandtl) kann  $a_t$  über die Beziehung  $a_t \sim L_t u'_{\text{RMS}}$  abgeschätzt und so durch  $Re_t$  beschrieben werden. Dafür wird für  $\bar{S}_{ij}$  in Gleichung (2.103) entsprechend die Proportionalität zu  $u'_{\text{RMS}}/L_t$  ausgenutzt sowie mit Bezug auf Gleichung (2.39) hier  $a \approx v$  gesetzt, woraus die folgende Abhängigkeit resultiert:

$$\frac{S_t}{S} \sim \sqrt{1 + \frac{a_t}{a}} \sim \sqrt{1 + \frac{L_t u'_{\text{RMS}}}{a}} \sim \sqrt{1 + Re_t} \sim \sqrt{Re_t} \text{ für } Re_t \gg 1 \quad (2.122)$$

## 2.5 Verbrennung von Wasser-Brennstoff-Mischungen

Der Einsatz von Wasser in technischen Verbrennungssystemen (wie Dieselmotoren oder Gasturbinen) kann verschiedene Vorteile bei der Reduktion von Schadstoffen im Abgas oder der Erhöhung des Prozesswirkungsgrades sowie der Brennstoff- und Betriebsflexibilität bedeuten [5–10].

## 2.5.1 Technische Anwendung

Ein effizienter Einsatz von Brennstoff in technischen Verbrennungssystemen zur Umwandlung chemischer Energie in Nutzarbeit erfordert die Prozessführung mit möglichst hohem Wirkungsgrad. Für Gasturbinen wird der thermische Wirkungsgrad für die jeweilige Einlasstemperatur der Luft und der maximalen Temperatur am Ende der Brennkammer nur durch das nach dem Verdichten erreichte Druckverhältnis bestimmt. Ein hoher Enddruck führt dabei zwar zu einer Carnotisierung des Kreisprozesses, reduziert jedoch auch durch einen immer größer werdenden Kompressor die resultierende Nutzarbeit. Hingegen sorgt eine Steigerung der Maximaltemperatur für eine höhere spezifische Leistung der Maschine. Die maximal mögliche Temperatur am Ende der Brennkammer wird jedoch durch die Temperaturbeständigkeit der Werkstoffe limitiert. Da bei hohen Temperaturen durch Luftkühlung der Werkstoffe die Bildung von thermischem Stickoxid begünstigt wird, ist hier ein Optimum zwischen thermischem Wirkungsgrad (und damit effizientem Brennstoffeinsatz), Nutzarbeit und Stickoxidemissionen zu definieren. Eine Möglichkeit, den Prozesswirkungsgrad steigern zu können, besteht durch die Verwendung der Energie des heißen, expandierten Gases aus der Turbine für einen Dampfturbinenprozess, was als *Combined Cycle* bezeichnet wird.

Anstelle eines nachgeschalteten Dampfprozesses kann die Energie des Abgases jedoch auch vorteilhaft innerhalb des Gasturbinenprozesses unter Verwendung von Wasser als Arbeitsmedium rückgeführt werden. Es existieren verschiedene Konzepte, bei denen das Wasser als Dampf oder Spray vor oder während der Kompression zugeführt [5–7] oder direkt in die Brennkammer [5, 8, 9] geleitet wird. Durch die Energierückführung lässt sich der Prozesswirkungsgrad im Vergleich zu dem des *Combined Cycles* bei gleichzeitig reduzierten Investitionskosten sogar steigern [5, 7, 9]. Eine allgemeine Aussage über den Wirkungsgrad und die Investitionskosten ist jedoch stark von der Realisierung der Energierückgewinnung (Rekuperation, Überhitzung etc.) sowie der Wasserzuführung (vor oder während der Kompression, in die Brennkammer, sowie Kombinationen) abhängig und daher nicht ein-

fach möglich. Mit dem Fokus auf der Reduktion von Stickoxidemissionen ist die Zufuhr von Wasser in die Brennkammer zur Reduktion der Temperatur zu favorisieren [5]. Der pro Masse Brennstoff bezogene Wasseranteil liegt für eine effektive Reduktion von Stickoxidemissionen in der Größenordnung von 50 % für nicht vorgewärmtes flüssiges Wasser, während bei Dampf entsprechend bis zu 200 % notwendig sind [5].

Um das Wasser möglichst effizient einsetzen zu können, sind Emulsionen eine Möglichkeit, da hier Wasser und Brennstoff bereits vor der Zerstäubung optimal gemischt vorliegen. Für den Einsatz von Wasser-Brennstoff-Emulsionen ist die Herstellung einer stabilen Mischung erforderlich. Die Verwendung von Emulgatoren senkt dabei die Grenzflächenspannung von Wasser und Flüssigbrennstoff, wodurch der Entmischung entgegengewirkt wird. Experimente zur Stabilität von Wasser-Öl-Emulsionen wurden in [75] durchgeführt. Ein hoher Wasseranteil erfordert dabei gleichsam einen hohen Anteil eines Emulgators, der außer dem hohen Kostenfaktor auch einen Einfluss auf die Viskosität der Mischung hat. Durch geeignete Homogenisierungsverfahren lassen sich Emulsionen jedoch auch erst kurz vor der Verbrennung im Prozess erzeugen, sodass auf Emulgatoren verzichtet werden kann. Verschiedene Verfahren werden unter anderem in [21, 76, 77] vorgestellt.

Sowohl die Zerstäubung als auch die Verdampfung einer Wasser-Brennstoff-Emulsion werden durch die Eigenschaften der Emulsion beeinflusst. Insbesondere die Viskosität und die Oberflächenspannung der Emulsion haben einen entscheidenden Einfluss auf die Zerstäubung [77, 78]. Bei der anschließenden Verdampfung von Emulsionstropfen kann es unter bestimmten Voraussetzungen zu einer explosionsartigen Verdampfung von überhitztem Wasser im Tropfen kommen, was zu einer Sekundärzerstäubung des Emulsionstropfens führt. Diesen Effekt bezeichnet man als Mikroexplosion [11, 19–22].

In der Gasphase erfolgt schließlich die Verbrennung, wobei Wasser einen Einfluss auf die Thermodynamik und die Kinetik der Reaktion ausübt. Die thermischen und chemischen Eigenschaften der Verbrennung mit Wasser

betreffen vor allem die Wärmefreisetzungsrates, die Verbrennungstemperatur und die Emissionen. In der Literatur werden zur Untersuchung verschiedene Modellsysteme verwendet (Vormischflamme, homogener Reaktor, Diffusionsflamme etc.), sodass ein Vergleich verschiedener Ergebnisse oft vom Bezugssystem abhängig ist. Zudem entstehen durch die Definition der Mischung (in Verbindung mit Wasser) und die Randbedingungen verschiedene Freiheitsgrade.

## 2.5.2 Definition der Frischgasmischung und der Betriebsbedingungen

Die Zugabe von Wasser stellt keinen unabhängigen Freiheitsgrad dar, weil die zusätzliche Spezies den Molanteil mindestens einer anderen Spezies reduziert. Der Vergleich mit einer unverdünnten Flamme erfordert jedoch die Einhaltung einer ausreichend großen Ähnlichkeit, sodass möglichst spezifische Aussagen getroffen werden können.

### Ähnlichkeit der Frischgasmischung

Für die Definition der Mischung mit Wasserverdünnung werden im Folgenden Kriterien für Vormisch- und Diffusionsflammen dargestellt.

- **Vormischflamme** Die Luftzahl muss im Kontext von Wasser neu definiert werden, wobei eine wasserfreie Luftzahl, die nur von Brennstoff und verfügbarem Sauerstoff (bzw. Luft) abhängt, als sinnvoll zu erachten ist. Des Weiteren ist zu definieren, ob die Wasserzugabe sowohl Brennstoff als auch Sauerstoff entweder nicht (durch Ersetzen von Luftstickstoff durch Wasser) oder gleichermaßen reduziert, sodass die Chemie (Luftzahl) der Verbrennung vergleichbar bleibt. Zudem ist zu definieren, ob und wie die Wasserkonzentration mit der Luftzahl variiert wird. Bei einer Emulsion ist der Wasseranteil fest mit dem Brennstoffanteil verbunden. Bei feuchter Luft besteht eine

festen Beziehung zum Luftanteil. Ebenfalls möglich ist ein konstanter, von der Luftzahl unabhängiger Wasseranteil im Frischgas.

- **Diffusionsflamme** Die Zugabe von Wasser kann jeweils als Bestandteil des Brennstoffs oder der Luft erfolgen. Bei Luftzugabe ist zu definieren, ob Sauerstoff und Stickstoff gleichsam reduziert werden, oder ob Stickstoff anteilig (oder vollständig) durch Wasser ersetzt wird.

Quantitative Aussagen sind immer vom untersuchten System abhängig, da zwischen verschiedenen Studien in der Literatur die Wasserzugabe selten identisch erfolgt. Wenn die Zugabe von Wasser den Anteil von Brennstoff und Luft nicht gleichermaßen reduziert, ändert sich zudem die Stöchiometrie der Flamme, was vor allem Rückschlüsse auf den chemischen Wassereinfluss erschwert. Zusätzlich erfordert das Variieren der Luftzahl eine Bedingung an die Menge zugeführten Wassers, während für nicht vorge-mischte Verbrennung die diffusive Mischung entscheidend ist.

### Ähnlichkeit der Randbedingungen

Neben der Mischung in Vormisch- und Diffusionsflamme, sind weitere Randbedingungen für die Interpretation der Ergebnisse entscheidend. Auch hier steht die Vergleichbarkeit zwischen (zumeist) unverdünnter und verdünnter Flamme im Vordergrund, wobei, abhängig von dem untersuchten System, immer eine entsprechende Ähnlichkeit zur unverdünnten Flamme bestehen soll.

- **Konstantes Volumen** Das Volumen des Frischgases, das zunächst aus Brennstoff und Luft besteht, wird bei Wasserzugabe konstant gehalten. Da Wasser dann einen Teil der Masse von Brennstoff und Luft ersetzt, wird absolut weniger Reaktionsenthalpie freigesetzt und das Wasser wirkt zudem als thermischer Ballast, wodurch die adiabate Flammentemperatur sinkt. Ein Beispiel dafür ist die Methode der sphärisch expandierenden Flamme (konstantes Behältervolumen).

- **Konstante thermische Leistung** Der Massenstrom des wasserverdünnten Frischgases wird erhöht, sodass die thermische Leistung und damit die Masse des umgesetzten Brennstoffs konstant bleibt. Die freigesetzte Reaktionsenthalpie ist dadurch identisch. Allerdings wirkt Wasser auch hier als thermischer Ballast und reduziert die Temperatur der wasserverdünnten Flamme. Im Falle von emulgierten Flüssigbrennstoffen bedingt ein höherer Spraymassenstrom zudem eine Temperaturreduktion infolge der für die Verdampfung notwendigen Energie.
- **Konstante adiabate Verbrennungstemperatur** Um den thermischen Einfluss zu eliminieren, kann die Flammentemperatur der wasserverdünnten Flamme (auf die der unverdünnten Flamme) erhöht werden. Dazu muss (bei gleicher Luftzahl) die Vorwärmtemperatur des wasserverdünnten Frischgases erhöht werden. Dadurch werden Aussagen bezüglich der Reaktionskinetik bzw. der Konzentrationen der Radikale und Emissionen vereinfacht.
- **Konstantes Zeitmaß** Die Verweilzeit ist besonders im Hinblick auf die Emissionen von Stickoxiden wichtig. In durchströmten Systemen ändert sich die Verweilzeit mit dem (durch Wasserzugabe ggf. veränderten) Massenstrom und dadurch ggf. das Zeitmaß der Mischung. Zudem hat Wasser einen Einfluss auf das Zeitmaß der chemischen Reaktion und die Struktur der Flamme, sodass insgesamt ein Einfluss auf die Damköhlerzahl besteht.
- **Gleiche Verdünnung** Anstelle eines Vergleichs zwischen einer wasserverdünnten und einer unverdünnten Flamme, kann ein Vergleich zwischen zwei Flammen auch bei gleichem Verdünnungsanteil erfolgen. Der Unterschied liegt dann in den Spezies begründet, mit denen verdünnt wird. Dieser Weg wird vor allem in Simulationen mit *inertem Wasser* beschritten, da hier eine Unterscheidung zwischen thermischen und chemischen Eigenschaften möglich ist.

Da die Wasserzugabe eine entsprechende Festlegung der Frischgasmischung und der Randbedingungen erfordert, müssen im Vorfeld die relevanten, konstant zu haltenden Parameter definiert werden.

### 2.5.3 Thermischer Einfluss von Wasser

Durch die Definition der Mischung und der Randbedingungen ergibt sich eine Vielzahl von möglichen Parametern, sodass quantitative Aussagen nur spezifisch getroffen werden können. Dennoch lassen sich die grundsätzlichen thermischen Einflüsse auf die Verbrennung bei gasförmigem Wasser im Frischgas wie folgt beschreiben.

In erster Linie stellt Wasser ein Verbrennungsprodukt dar und verhält sich entsprechend als thermischer Ballast. Dadurch sinkt die adiabate Flammentemperatur für die Verbrennung mit Wasser [12–18], da die Wärmekapazität von Wasser im Vergleich zu Stickstoff bei 2000 K um Faktor 2,2 größer ist. Zusätzlich werden durch Wasserzugabe bei gleicher Luftzahl anteilig Brennstoff und Sauerstoff reduziert, was sich verlangsamend auf die chemische Reaktion auswirkt. Durch Wasserzugabe kommt es dadurch thermisch bedingt zu einer Abnahme der Reaktionsrate, wodurch auch die Konzentrationen der für die Kettenverzweigung und Kettenfortpflanzung wichtigen Radikale H, O und OH reduziert werden [13, 14, 79]. Für die thermisch bedingte Abnahme der laminaren Brenngeschwindigkeit werden in [80–82] und [83] empirische Korrelationen dargestellt. In [83] wird unter Vernachlässigung chemischer Einflüsse eine semi-empirische Abhängigkeit über die Wärmekapazität und weitere Fitparameter verwendet, die dem Verlauf der Messdaten mit einer gewissen Abweichung folgt. Einen untergeordneten Einfluss hat nach [83] auch die Temperaturleitfähigkeit der Mischung, die hauptsächlich durch verschiedene Molekülmassen von Wasser und Brennstoff resultiert. Auch in [80] wird ein rein auf thermischen Abhängigkeiten basierendes theoretisches Modell für die Abnahme der Brenngeschwindigkeit von Methan (Oxyfuel) durch Wasser beschrieben. Dabei zeigt sich die Abnahme der Brenngeschwindigkeit durch den thermischen Ballast von

Wasser quasi-linear mit dem Molanteil von Wasser. Die wesentlichen thermischen Effekte sind im Folgenden zusammengefasst:

- **Verdünnung** Die Zugabe von Wasser als (hauptsächlich) inertes Molekül reduziert den Molanteil von Sauerstoff (in der Verbrennungsluft) und Brennstoff (bei konstanter Luftzahl) und sorgt dadurch für eine Abnahme der Umsatzrate der chemischen Reaktion. Eine vereinfachte Reaktionskinetik für Methan  $\dot{\omega} \sim [\text{CH}_4]^{-0,3}[\text{O}_2]^{1,3}$  nach [84] verdeutlicht den Einfluss der Konzentration der Edukte. Dabei bewirkt letztlich die Reduktion der Sauerstoffkonzentration durch Wasserzugabe die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Dem Verdünnungseffekt kann entgegengewirkt werden, indem das Wasser den entsprechenden Anteil von Luftstickstoff ersetzt.
- **Thermischer Ballast** Wasser wirkt als thermischer Ballast, da es bei 2000 K eine um Faktor  $c_{p\text{H}_2\text{O}}/c_{p\text{N}_2} = 2,2$  größere Wärmekapazität als Stickstoff besitzt. Dadurch wird die adiabate Verbrennungstemperatur für eine wasserverdünnte Flamme reduziert. Der Temperatureinfluss wirkt sich entsprechend dem Arrheniusansatz (4.39) reduzierend auf die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion aus. Der thermische Ballast wird allgemein als dominanter Einflussfaktor von Wasser gewertet [79, 83].
- **Änderung der Dichte** Die Dichte der Frischgasmischung nimmt mit dem Wasseranteil ab, da Wassermoleküle nur ca. 60 % der Masse von Luft besitzen. Ausnahmen bestehen, wenn Brennstoffe mit niedriger Molmasse in Verbindung mit kleinen Luftzahlen die mittlere Molmasse der Mischung dominieren. In diesem Fall kann Wasser auch eine Zunahme der Dichte bewirken, was praktisch jedoch nur bei Wasserstoff relevant ist. Die Abnahme der Dichte der Gasmischung bedeutet einen Anstieg der spezifischen Arbeit bei isentroper Kompression.

Diese Faktoren werden im Folgenden als *thermischer Einfluss* von Wasser bezeichnet. Daneben tritt Wasser jedoch zu einem geringen Teil als Reaktionspartner in chemischen Reaktionen in der Flamme auf und verursacht

eine zusätzliche Verschiebung des Radikalpools, was im Folgenden dargestellt wird. Der chemische Effekt wirkt dem thermischen Einfluss teilweise entgegen. Allerdings dominiert der thermische Einfluss den chemischen Effekt in der Regel deutlich [13, 14, 79, 80].

### 2.5.4 Chemischer Einfluss von Wasser

Der chemische Einfluss von Wasser lässt sich nicht streng vom thermischen Einfluss unterscheiden, da die Reduktion der Temperatur selbst einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Kinetik hat. Zudem wirkt Wasser in vielen Reaktionen als effizienter Stoßpartner, ohne selbst an der Reaktion teilzunehmen. Zusätzlich reagiert ein kleiner Teil des Wassers selbst und beeinflusst so ebenfalls den Radikalpool von O, H und OH. Um dennoch den chemischen Einfluss von Wasser isolieren zu können, werden in der Literatur numerische Simulationen mit einer künstlichen Wasser-Spezies durchgeführt, die hier als *inertes Wasser* bezeichnet wird. Dieses inerte Wasser besitzt zwar die zu Wasser identischen thermodynamischen und Transporteigenschaften, verhält sich chemisch gesehen jedoch völlig inert. Die Stoßeffizienz des inerten Wassers wird dazu meist mit der Effizienz von Stickstoff gleichgesetzt [79]. Oft findet jedoch auch keine Erwähnung der Stoßeffizienz statt [18, 85]. Durch Vergleiche von Simulationen mit herkömmlichem und inertem Wasser lassen sich so die chemischen Unterschiede definieren und von den rein thermodynamischen Effekten trennen. Der chemische Einfluss von Wasser bezieht sich im Folgenden hauptsächlich auf den Brennstoff Methan (teilweise in Verbindung mit Wasserstoff oder Synthesegas), wobei die Reaktionskinetik der dargestellten Elementarreaktionen Großteils auf dem GRI-Mechanismus [23] basiert. Grundsätzlich sind derartige Analysen daher nicht nur abhängig vom Brennstoff, sondern auch von der Reaktionskinetik, mit der die Verbrennung modelliert wird. Neben dem Einführen von inertem Wasser, besteht durch den Vergleich bei konstanter Flammentemperatur (durch Anheben der Frischgastemperatur der wasserverdünnten Flammen) die Möglichkeit, den chemischen Wassereinfluss ohne zusätzliche Spezies zu untersuchen [14, 15, 86, 87].

## Radikalreaktionen

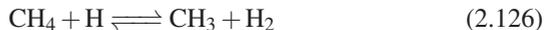
Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen nehmen brennstoffunabhängig die Radikale O, H und OH einen besonderen Stellenwert ein, da sie durch Kettenverzweigung bzw. Kettenfortpflanzung die chemische Reaktion und damit den Brennstoffabbau bewirken. Da neben der Temperatur auch die Dissoziation von Wasser einen Einfluss auf diesen Radikal-Pool hat, lässt sich über die Konzentration dieser Radikale im direkten Vergleich mit inertem Wasser ein Rückschluss auf den chemischen Einfluss von Wasser ziehen. Insgesamt nehmen integral durch Überlagerung von thermischem und chemischem Effekt der Wasserzugabe sowohl O, H als auch OH-Radikale ab [13, 14, 17, 79]. Der rein chemische Einfluss bewirkt zusätzlich eine Reduktion der Radikale H und O, während die Konzentration der OH-Radikale (bei moderatem Wasseranteil) steigt [13–15, 79]. Folgende Elementarreaktionen dominieren die Reduktion von O- und H-Radikalen durch den chemischen Einfluss von Wasser:



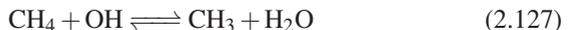
Dabei hat insbesondere die Stoßpartner-Effizienz ( $M = \text{H}_2\text{O}$ ) von Wasser einen hohen Beitrag in Reaktion (2.124) [17, 79, 88, 89]. In [90] wird zudem die Reduktion von H-Radikalen durch die Reaktion mit Wasser gemäß der Elementarreaktion  $\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{OH}$  hervorgehoben. Reaktion (2.123) wird zusätzlich von [13, 14, 18, 82] als wesentlicher Beitrag zur Produktion von OH hervorgehoben. Dabei steht die Rekombinationsreaktion (2.124) bezüglich der H-Radikale in Konkurrenz zur Kettenverzweigung  $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$ , wodurch deren Rate reduziert wird. Insgesamt überwiegt dabei der Abbau von O und H, während verstärkt OH-Radikale gebildet werden [13, 79]. Die weniger reaktiven  $\text{HO}_2$ -Radikale reagieren im Verlauf durch  $\text{HO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH}$  ebenfalls teilweise zu OH-Radikalen [17]. Allerdings steht diese Reaktion auch in Konkurrenz um die O-Radikale mit Reaktion (2.123). Nach [79] und [80] ist der chemische Einfluss auf den

Radikalpool für magere Flammen ausgeprägter. Eine Anreicherung von molekularem Sauerstoff sorgt hingegen für eine Abnahme des chemischen Einflusses von Wasser [80], weil dadurch die Konzentration von O-Radikalen wieder erhöht wird. Hohe Wasseranteile reduzieren den chemisch bedingten Anstieg der OH-Radikale jedoch wieder [17]. In [14] werden weitere Radikalreaktionen diskutiert, deren Zusammenwirken letztlich den Anteil von OH-Radikalen erhöht. Zusammenfassend wirkt Wasser bei moderater Zugabe durch chemische Wechselwirkungen reduzierend auf O und H, während der Anteil von OH steigt.

Der Abbau von Brennstoff (Methan) wird dabei maßgeblich von O und H beeinflusst, deren Reduktion letztlich die Abbaurate von Methan gemäß den Reaktionsgleichungen (2.125) und (2.126) reduziert [79].



Damit reduziert  $\text{H}_2\text{O}$  chemisch zunächst den Abbau von Methan. Dieser Effekt wird nur teilweise durch die Zunahme der OH-Radikale nach Reaktion (2.127) kompensiert [79,90].



Allerdings wird teilweise in der Literatur unter bestimmten Umständen auch eine geringfügig gesteigerte Abbaurate festgestellt. Für hohe Vorwärmtemperaturen wird in [90] eine Steigerung des  $\text{CH}_4$ -Abbaus beobachtet, was auf die Stoßeffizienz von Wasser zurückgeführt wird. Allerdings wird dabei der Vergleich zu Stickstoffverdünnung gezogen und nicht wie hier der Bezug zu Inertwasserverdünnung hergestellt. Bei Synthesegas wird abhängig von der Zusammensetzung durch Wasser in [17] zum Teil ebenfalls eine gering gesteigerte Abbaurate festgestellt. Für die meisten der untersuchten Zusammensetzungen des Synthesegases und den verwendeten Wasseranteil wird jedoch auch hier überwiegend eine reduzierte Brennstoffabbaurate festgestellt.

Die Eignung des GRI-Mechanismus für die Quantifizierung des chemischen Einflusses von  $\text{H}_2\text{O}$  wurde in [91] durch einen experimentellen Vergleich untersucht. Der chemische Einfluss von Wasser auf die Methanverbrennung im GRI-Mechanismus wird demnach unterschätzt, während die OH-Profile jedoch eine gute Übereinstimmung zu den Experimenten zeigen [91]. Da in numerischen Studien oft verschiedene Reaktionsmechanismen zum Einsatz kommen, ist dieser Faktor bei dem Vergleich verschiedener Ergebnisse zu berücksichtigen.

### **Adiabate Flammentemperatur**

Mit der Abnahme der chemisch bedingten Reaktionsrate durch Wasserzugabe ist im Allgemeinen eine Abnahme der adiabaten Flammentemperatur zu erwarten. In der Literatur wird jedoch teilweise durch den chemischen Einfluss von Wasser für geringe Wasseranteile eine (relative) Zunahme der Flammentemperatur beobachtet.

In einer simulierten Methan-Luft-Gegenstromdiffusionsflamme wird vor allem bei wasserverdünntem Brennstoff ein chemisch bedingter geringfügiger Anstieg der Flammentemperatur beobachtet und dies auf den Anstieg der OH-Radikale (durch Reaktion (2.123)) zurückgeführt, obwohl auch hier eine Abnahme der Kettenverzweigungsreaktion beobachtet wird [13]. Bei dieser Arbeit besteht jedoch das Problem, dass der Wasseranteil in den Edukten bei der Interpretation der Ergebnisse nicht auf den tatsächlich in der Reaktionszone wirkenden Wasseranteil bezogen wird (siehe dazu die Diskussion in Abschnitt 5.6.1).

Auch in [18] wird ein chemisch bedingter Temperaturanstieg durch Wasser vermutet, was durch den Vergleich zur Verdünnung mit Kohlenstoffdioxid (dessen spezifische Wärmekapazität geringer ist als die von Wasser) mit jedoch größerer resultierender Temperaturreduktion zurückgeführt wird. Die Ursache wird ebenfalls durch den Anstieg der OH-Radikale erklärt.

In [92] wird ebenfalls in einer sowohl numerisch als auch experimentell untersuchten Gegenstromdiffusionsflamme ein durch Wasser bedingter chemischer Anstieg der Temperatur und OH-Radikale als Ursache beschrieben. Der gemessene Temperaturanstieg beträgt hingegen nur ca. 2 %, was auch als Messunsicherheit interpretiert werden kann. Berechnete Temperaturprofile werden in diesem Zusammenhang nicht dargestellt.

Im Gegensatz dazu zeigen [93] und [12] die kontinuierliche Abnahme der Temperatur von wasserverdünnten vorgemischten Flammen.

### **Laminare Brenngeschwindigkeit**

Der Großteil der Untersuchungen konzentriert sich auf die Brennstoffe Wasserstoff und Methan. Daneben gibt es Untersuchungen zu Synthesegas [17, 88, 93] sowie zu Methanol [81, 94].

Durch Wasserzugabe im Frischgas wird die laminare Brenngeschwindigkeit durch den chemischen Einfluss zumeist gesenkt [12, 79, 80, 83]. Dabei hängt die laminare Brenngeschwindigkeit gemäß dem Ausdruck (2.36) vom Zeitmaß der chemischen Reaktion ab, das durch Reduktion der Radikale O und H reduziert wird und infolgedessen auch die laminare Brenngeschwindigkeit. Entsprechend wird auch durch den relativen Anstieg der OH-Radikale keine vollständige Kompensation erreicht, was mit der zuvor diskutierten integralen Abnahme der Reaktionsrate einhergeht. In Einzelfällen kann es jedoch auch zu einer chemisch bedingten Zunahme der Brenngeschwindigkeit kommen, was von [17] sowie [93] für geringe Wasseranteile in einer Synthesegasmischung mit geringer Wasserstoffkonzentration beobachtet wurde. Hierbei ist insbesondere die Wassergas-Shift-Reaktion (2.136) durch den großen Kohlenstoffmonoxidanteil relevant.

Weiterhin sei der chemische Einfluss für fette Flammen ( $\lambda < 1$ ) im Gegensatz zu mageren Flammen ( $\lambda > 1$ ) größer, weil die Hemmung der für magere Flammen schwächeren Kettenverzweigung gewichtiger ist [80]. Für Synthesegas führt [17] den chemischen Einfluss von Wasser hauptsächlich

auf dessen Effizienz als Stoßpartner zurück. Allgemein wird für den GRI-Mechanismus eine gute Übereinstimmung für die numerische Berechnung von Brenngeschwindigkeiten von wasserverdünnten Flammen (für  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ , Synthesegas) erreicht [12, 80, 83, 93, 95].

Neben der Brenngeschwindigkeit selbst wird auch deren Maximum durch den Einfluss von Wasser mit Bezug auf die Luftzahl verschoben. Dieser Effekt ist in einigen Literaturstudien zwar erkennbar, wird jedoch kaum diskutiert. So zeigen Holborn et al. [96] in wasserverdünnten Wasserstoffflammen eine Verschiebung des Maximums zu einer magereren Luftzahl. Auch in einer experimentellen und numerischen Studie für  $\text{CO}_2$ -Verdünnung [97] ebenso wie in [81] ist die Verschiebung sichtbar. In [94] wird die Verschiebung ebenfalls für Methanol-Wasser-Mischungen zwar erwähnt, jedoch nicht erklärt.

## 2.5.5 Emissionen

Unter Emissionen werden in der Regel nur die Spezies verstanden, die neben den Verbrennungsprodukten  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  als Schadstoffe im Abgas auftreten. Neben  $\text{CO}$  bei unvollständiger Verbrennung ist hier besonders  $\text{NO}$  zu nennen.

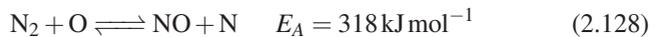
### Stickoxide

Unter den bei der Verbrennung entstehenden Emissionen nehmen Stickoxide einen besonderen Stellenwert ein. Unter dem Terminus *Stickoxide* ( $\text{NO}_x$ ) werden üblicherweise sowohl  $\text{NO}$ , das etwa 95 % der Emissionen ausmacht, als auch  $\text{NO}_2$  zusammengefasst. In der Atmosphäre wandelt sich  $\text{NO}$  unter Beteiligung von  $\text{O}_3$  zu  $\text{NO}_2$  um. Die Stickoxide haben einen direkten schädlichen Einfluss auf Mensch und Umwelt [3]. Auch die Rückreaktion von  $\text{NO}_2$  unter Bildung von  $\text{O}_3$  als ebenfalls gesundheitsschädliches Gas führt in der unteren Troposphäre zu gesundheitlichen Folgen [3]. Des Weiteren erfolgt durch die Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit Hydroxyl-Radikalen durch

$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{M}$  (sowie über einen anderen Reaktionspfad unter Beteiligung von  $\text{O}_3$ ) die Bildung von Salpetersäure, was dann als *saurer Regen* niedergeht.

Die Auswirkung von Wasser im Brennstoff auf die NO-Bildung bei der Verbrennung erfordert zunächst eine Unterscheidung der daran beteiligten Entstehungsmechanismen.

- **Thermisches NO** Dieses entsteht durch die Spaltung von Luftstickstoff, was hohe Temperaturen erfordert. Durch die Anwesenheit von Sauerstoff (magere Verbrennung) wird anschließend NO gebildet. Dieser thermische Mechanismus wird auch *Zeldovich-Mechanismus* genannt. Die Reaktionsrate des thermischen NO hängt in erster Linie von der Temperatur (hohe Aktivierungsenergie in Reaktion (2.128)) und in zweiter Linie von der Stickstoff- sowie der verfügbaren Sauerstoffmenge ab. Die Kinetik hat im Vergleich zu der typischen Verweildauer in Verbrennungssystemen ein relativ großes Zeitmaß, sodass der Beitrag von thermischem NO von der Verweilzeit abhängt [35] und im Allgemeinen nicht durch das Reaktionsgleichgewicht beschrieben werden kann [37]. Der sogenannte erweiterte Mechanismus umfasst im Wesentlichen die folgenden drei Reaktionen zur Bildung von thermischem NO:



Die Reaktion mit OH-Radikalen ist dabei insbesondere für magere Verbrennung relevant und im Gegensatz zu den anderen Reaktionen vollständig radikalisch und nur im *erweiterten* thermischen Mechanismus enthalten. Die Spaltung von Luftstickstoff in Reaktion (2.128) stellt insgesamt (durch die hohe Aktivierungsenergie) den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.

- **Prompt-NO** Promptes NO (auch Fenimore-NO genannt) wird ebenfalls aus Luftstickstoff gebildet; allerdings nicht durch dessen thermische Zersetzung, sondern durch einen radikalischen Angriff von Kohlenwasserstoffen. Die Initiierung der Reaktion erfolgt im Wesentlichen durch CH-Radikale [35, 98]. Der Mechanismus ist dabei für unterstöchiometrische Verbrennung ( $\lambda < 1$ ) ausgeprägter, da dort das  $C_2H_2$  als Vorstufe von CH vorkommt. Die Bildung erfolgt innerhalb eines kürzeren Zeitmaßes als das des thermischen NO. Die wesentlichen Reaktionen sind (auszugsweise) im Folgenden dargestellt:



Hingegen wird Reaktion (2.131) in der Literatur üblicherweise durch  $CH + N_2 \rightleftharpoons HCN + N$  definiert, stellt in dieser Form jedoch eine spinverbotene Reaktion dar. Eine detaillierte Reaktionspfadanalyse des NCN wird in [99] gegeben. Der radikalische Angriff von molekularem Stickstoff in Reaktion (2.131) durch CH bedarf einer niedrigeren Aktivierungsenergie im Vergleich zum thermischen NO in Reaktion (2.128), sodass der Mechanismus bereits ab 1000 K relevant wird [37]. Das dadurch gebildete CN reagiert im Verlauf weiter zu NO [35, 37]. Das NCN bildet zunächst Intermediate, die zu CN und  $N_2O$  reagieren [99]. Die Quantifizierung der NO-Produktion ist vergleichsweise komplex und daher in Reaktionsmechanismen mit größeren Unsicherheiten verbunden.

- **Brennstoff-NO** Im Brennstoff gebundener Stickstoff ist im Gegensatz zu molekularem Stickstoff einfach abzuspalten und geht deshalb nahezu vollständig in NO über. Brennstoffe, die bereits einen geringen Anteil von Stickstoff besitzen, führen bei der Verbrennung mitunter zu hohen NO-Werten. Bereits 0,5 % Pyridin in Öl führt zu einer Erhöhung der NO-Werte um eine Größenordnung [35]. Die wesentlichen,

den Umsatz bestimmenden Elementarreaktionen stehen in Konkurrenz um die N-Radikale [37].



Für diesen Mechanismus kann eine chemisch bedingte Zunahme von OH-Radikalen demnach eine erhöhte Produktion von NO bewirken. Daneben ist Reaktion (2.133) auch Bestandteil des erweiterten thermischen Mechanismus.

Zusammenfassend ist der thermische Mechanismus bei magerer Verbrennung ( $\lambda \geq 1$ ) und hoher Temperatur relevant, während promptes NO bei fetter Verbrennung bereits ab moderater Temperatur die Produktion bestimmt [98]. In [100] und [37] wird für mager vorgemischte Flammen und niedrige Temperatur ein weiterer Reaktionspfad über die Entstehung von Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ) als wesentlicher Beitrag der NO-Bildung als eigenständiger Mechanismus beschrieben. Das nach Reaktion (2.135) entstehende Lachgas zerfällt dabei anschließend gemäß  $\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}$ .



Durch die Effektivität eines Stoßpartners M (die unter Druck zunimmt), bedarf die Reaktion deutlich geringerer Aktivierungsenergie zur Spaltung des molekularen Stickstoffs als für das thermische NO in Reaktion (2.128). Dadurch wird dieser Pfad vor allem in mager vorgemischten Gasturbinen relevant [100]. Grundsätzlich ist die Reaktion mit  $\text{N}_2\text{O}$  auch Teil des prompten Mechanismus. Für magere Bedingungen (unter denen promptes NO weniger relevant ist) stellt sie hingegen einen eigenständigen Reaktionspfad dar.

**Wassereinfluss auf die NO-Bildung** Die experimentelle oder numerische Untersuchung der Stickstoffemissionen hängt stark vom Bezugssystem ab. Für Systeme mit geringer Verweilzeit und oder stöchiometrischer bis unterstöchiometrischer Verbrennung ist hauptsächlich der Prompt-Mechanismus

relevant, während das thermische NO entsprechend längere Verweilzeiten und stöchiometrische bis magere Bedingungen zur Bildung benötigt, wie sie beispielsweise im homogenen Reaktor [79] realisiert werden können. Die numerische Untersuchung basiert in der Literatur hauptsächlich auf dem GRI-Mechanismus. Dieser zeigt in [101] im Vergleich zu anderen Mechanismen für vorgemischte Verbrennung von Methan selbst für atmosphärische Drücke teilweise große quantitative Unterschiede. Auch in teilweise vorgemischten Flammen wird die NO-Produktion für  $\lambda < 0,5$  deutlich überschätzt, was in [102] gezeigt wird. Dies verdeutlicht die Komplexität der NO-Bestimmung selbst für die Verbrennung einfacher Kohlenwasserstoffe wie Methan. Reaktionsmechanismen für höherkettige Brennstoffe beinhalten zumeist keine Stickstoffchemie und sind daher für NO-Studien ungeeignet. Zusätzlich sind Mechanismen für langkettige Brennstoffe oft in ihrer Komplexität reduziert, sodass die Eignung zur Studie von Elementarreaktionen nicht mehr gegeben ist. Daher beschränken sich Untersuchungen des Wassereinflusses auf die mit der Verbrennung entstehenden NO-Emissionen in der Regel auf die Brennstoffe Wasserstoff und Methan sowie auf Synthesegas.

Für den thermischen Mechanismus bewirkt die Wasserzugabe vor allem die physikalische Reduktion der Temperatur, sodass Reaktion (2.128) verlangsamt wird. Durch die Reduktion der Radikale O und H durch thermische sowie chemische Effekte (gemäß der Reaktionen (2.123) und (2.124)) kommt es zu einer Reduktion des Beitrags sowohl durch den thermischen Mechanismus [13, 79], den  $N_2O$ -Mechanismus [15] als auch den prompten Mechanismus [13, 14]. Die jeweiligen Auswirkungen sind mit Bezug auf den Mechanismus der NO-Bildung im Folgenden dargestellt.

Die Abnahme der O-Radikale ist neben der Abnahme der Temperatur besonders für die Bildung von *thermischem* NO nach Reaktion (2.128) relevant [15]. Dabei zeigen besonders magere Systeme einen Einfluss von Wasser auf die O-Radikale. Deren Konzentration ist in mageren Flammen größer, sodass auch der Einfluss von Wasser auf die O-Radikale an Bedeutung zunimmt [15, 79]. Die (chemisch bedingte relative) Zunahme von

OH-Radikalen führt jedoch in Reaktion (2.130) zu einer Produktion von NO und hat damit einen gegenteiligen Effekt. In [14] zeigt diese Reaktion durch Wasserzugabe jedoch eine Abnahme, da durch die Reduktion des prompten Mechanismus weniger N-Radikale zur Verfügung stehen. Die Abnahme der N-Radikale überwiegt demnach gegenüber der Zunahme an OH-Radikalen. Auch in [13, 18] wird trotz der (ebenfalls relativen) Zunahme der OH-Radikale eine Abnahme der NO-Produktion durch Reaktion (2.130) in Verbindung mit dem prompten Mechanismus festgestellt. Der Beitrag durch den thermischen Mechanismus wird daher sowohl durch die Temperatur als auch durch die Abnahme der O-Radikale vermindert und in Kombination mit dem prompten Mechanismus auch durch die Abnahme der N-Radikale in Reaktion (2.130) [13, 14].

Für *brennstoffgebundenen Stickstoff* besteht hingegen durch chemisch erhöhte OH-Radikale möglicherweise eine ebenfalls erhöhte NO-Bildung durch Reaktion (2.133), was allerdings hier nicht durch Quellen belegt werden kann.

Der wesentliche Beitrag zur Reduktion von *promptem* NO basiert auf der Abnahme von CH-Radikalen, die gemäß der Reaktion (2.131) zur Bildung von N und NCN führen [13–15, 18]. Ursächlich für die Abnahme von CH sei unter anderem der durch das chemische Gleichgewicht (Le Chatelier) verstärkte Abbau durch die Rückreaktion von  $\text{OH} + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$ , wodurch zusätzlich OH gebildet wird [15, 18, 35]. Auch die Bildungsrate von  $\text{C}_2\text{H}_2$  (als Vorstufe von CH) wird durch Wasser gesenkt [16]. Der für die Reduktion des prompten Mechanismus relevante Wassereinfluss besteht demnach durch die Reduktion von CH.

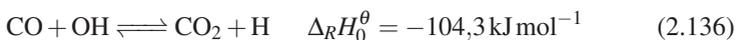
Der Einfluss von Wasser als Stoßpartner bei der *Lachgas-Bildung* (2.135) wird von [15] unter Gasturbinenbedingungen untersucht. Durch die Reduktion von O-Radikalen nimmt die Produktion von NO über  $\text{N}_2\text{O}$  ab. Ein möglicherweise gegenteiliger Einfluss von Wasser in Reaktion (2.135) als Stoßpartner überwiegt demnach nicht. Sowohl in [87] als auch in [79] bewirkt in mager vorgemischtem Systemen die Zugabe von Wasser eine Reduktion der NO-Emissionen. In [101] wird ebenfalls integral die Abnahme von

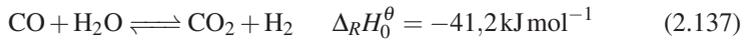
N<sub>2</sub>O gezeigt. Allerdings wird dort mit Abgas (H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) verdünnt und der thermische und chemische Effekt sind überlagert. Daraus folgt, dass der Beitrag durch den N<sub>2</sub>O-Pfad ebenfalls sowohl thermisch als auch chemisch (durch die Reduktion von O-Radikalen) reduziert wird.

Zusammenfassend lassen sich durch Wasserzugabe die NO-Emissionen sowohl thermisch als auch chemisch reduzieren. Der chemische Einfluss von Wasser (zusätzliche Abnahme von O, H, relative Zunahme von OH) ist im Vergleich zu den physikalischen Effekten (reduzierte Temperatur, Verdünnung, absolute Abnahme von O, H und OH) meist zwar deutlich geringer [79], wird jedoch nicht grundsätzlich als vernachlässigbar bewertet [87] und ist in [15] unter Gasturbinenbedingungen ebenfalls als relevant beschrieben. Unter bestimmten Bedingungen kann Wasser jedoch chemisch auch eine Zunahme von NO bewirken. So wird in [79] für eine stöchiometrische Mischung unter Gasturbinenbedingungen eine (geringe relative) Zunahme der NO-Emissionen auf chemische Effekte zurückgeführt.

## Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid entsteht bei unvollständiger Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Bei geeigneter Prozessführung mit Luftüberschuss spielen CO-Emissionen meist eine untergeordnete Rolle. Wenn die Verbrennung, wie beispielsweise in einer Gasturbine, zusätzlich unter erhöhtem Druck stattfindet, sorgt der Druckeinfluss auf das chemische Gleichgewicht zusätzlich zu einem Abbau von CO. Allerdings können besonders mager vorgemischte Verbrennungssysteme oder die Zugabe hoher Wasseranteile wieder zur Bildung von CO neigen, da ein vorzeitiges Verlöschen (Quenchen) die Bildung von CO wieder begünstigt. Die Zugabe moderater Anteile von Wasser kann die CO-Emissionen durch die Förderung der exothermen Wassergas-Shift-Reaktionen (2.136) und (2.137) senken [15, 103]. Vor allem Reaktion (2.136) hat einen bedeutenden Einfluss auf den Abbau von CO [17, 79, 89, 90, 92].





Dadurch begünstigen sowohl  $\text{H}_2\text{O}$  als auch  $\text{OH}$  die Oxidation von  $\text{CO}$  zu  $\text{CO}_2$ . In [17] wird der Anstieg der  $\text{CO}$ -Oxidation zu  $\text{CO}_2$  durch Wasser mit dem chemischen Gleichgewicht begründet. Allerdings besteht durch die Parallelreaktion  $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$  auch die Möglichkeit einer wasserbedingten Zunahme von  $\text{CO}$ . In [18] kommt es dadurch in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Frischgases (aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ) zu einer Zunahme. Ein von den Betriebsbedingungen abhängiger Anstieg der  $\text{CO}$ -Emissionen wird auch in [89] beobachtet.

## 2.5.6 Diffusive Mischung

Bei Diffusionsflammen ist besonders der Einfluss der diffusiven Mischung in Verbindung mit Wasser von Interesse. Als Modellsystem eignet sich die Gegenstrom-Diffusionsflamme, da sich hier sowohl die Stabilität [104–106] als auch die Emissionen der Flamme im Kontext diffusiver Mischung in Verbindung mit Wasser in Brennstoff oder Luft untersuchen lassen. Die  $\text{NO}$ -Emissionen entstehen durch die stöchiometrische Reaktionszone maßgeblich durch den prompten Mechanismus [98]. Die Beurteilung des Wassereinflusses hängt dabei von der Bilanzierung ab. Dabei wird in [13] gezeigt, dass die Zugabe von Wasser in Luft deutlich effektiver auf die Reduktion der maximalen Streckung und der  $\text{NO}$ -Emissionen ist, als für die Zugabe von Wasser zum Brennstoff (Methan). Dabei wird jedoch die stöchiometrische Mischung innerhalb der Flamme nicht berücksichtigt, sondern nur die Konzentrationen von Wasser im jeweiligen Edukt als Referenz verglichen. In [107] wird deshalb eine Bilanzierung verwendet, die das Verhältnis der Edukte im Frischgas in Relation zur stöchiometrischen Zusammensetzung berücksichtigt, wodurch sich die Effizienz der Verdünnung angleicht. Für einen technischen Prozess entscheidet daher in erster Linie die globale Luftzahl, die aus den Edukten gebildet wird, über die Effizienz der Verdünnung. Die effektive Nutzung von Wasser erfordert entsprechend die Zugabe zum Brennstoff für unterstöchiometrische Verbrennung, während überstöchio-

metrische Verbrennung die Zugabe zur Luft erfordert. Allerdings basiert die Bilanzierung [107] auf der theoretischen Annahme einer stöchiometrischen Mischung in der Reaktionszone, der Vernachlässigung der Dissoziation des zugegebenen Diluenten sowie der Vernachlässigung eventueller bevorzugter Diffusion. Ebenfalls wurde der chemische Einfluss auf den Abbau von (Edukt-)Wasser nicht quantifiziert.

## 3 Experimentelle Methodik

Die Weiterentwicklung der experimentellen Methodik zur Bestimmung der Brenngeschwindigkeit von Flüssigbrennstoff-Wasser-Mischungen stellt einen Kernpunkt der Arbeit dar. Die sowohl technischen als auch theoretischen Aspekte werden im Folgenden detailliert erläutert.

### 3.1 Anlagen- und Messtechnik-Setup

#### 3.1.1 Versuchsanlage

Die Versuchsanlage zur Messung der Brenngeschwindigkeit nach der Methode der sphärisch expandierenden Flamme (im Folgenden als Anlage bezeichnet), umfasst einen druckfesten Behälter, Peripheriegeräte sowie die zugehörige Messtechnik, mit der letztlich die Brenngeschwindigkeit bestimmt wird. Der druckfeste Behälter ist im Schnittbild in Abbildung 3.1 in der Draufsicht gezeigt.

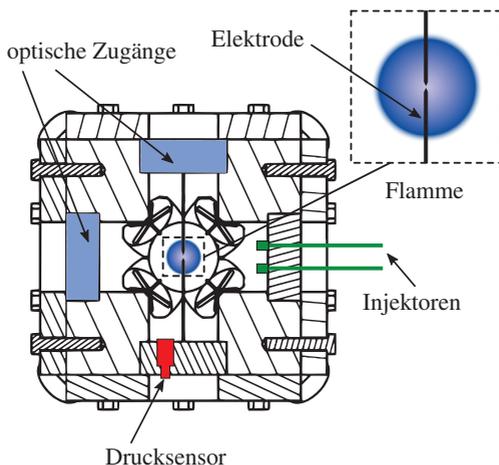
Die Konstruktion geht auf Weiß [51] zurück und wurde von Vukadinovic [108, 109] durch den Einbau von Turbulenzgeneratoren, Heizpatronen zur Vorwärmung und einem ersten Ansatz für die Flüssigbrennstoffinjektion erweitert.

In der Vorbereitung eines Versuchs wird der Behälter zunächst auf einen Restdruck von  $\leq 1$  mbar evakuiert und dann mit einer definierten Brennstoff-Luft-Menge gefüllt. Dazu kann der Partialdruck der einzelnen Komponenten (Brenngas, Sauerstoff, Stickstoff) beim Befüllen gemessen werden. Dazu kommt ein statischer Drucksensor zum Einsatz, der sich außerhalb der

Kammer befindet. Das Totvolumen der Rohrleitung zum Sensor ist dabei vernachlässigbar. Die Messgenauigkeit des Partialdrucks beträgt 1 mbar, was einem Volumenanteil (Gesetz von Dalton) von 0,1 % entspricht.

Das Gasgemisch wird durch zwei 1 mm dicke Elektroden durch einen Funken im Zentrum des Behälters gezündet. Die Elektroden sowie eine schematische Darstellung einer sphärischen Flamme sind in der Vergrößerung als Ausschnitt gezeigt.

Die sphärische Ausbreitung der Flamme kann über zwei optische Zugänge verfolgt werden. Diese werden für den Eintritt einer Laserlichtebene verwendet, auf die eine Hochgeschwindigkeitskamera in einem Winkel von  $90^\circ$  gerichtet ist. Der Druckanstieg während der Verbrennung wird durch zwei dynamische Drucksensoren aufgenommen, von denen einer in der Abbildung dargestellt ist. Die Verwendung optischer Zugänge wirkt auf den maximalen Behälterdruck limitierend. Eine konservative Abschätzung des maximal zulässigen Drucks in Kombination mit entsprechender Vorwärmung führt auf 6 bar Anfangsdruck.



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der Versuchsanlage im Schnittbild in der Draufsicht. Die Elektroden im Zentrum sowie eine angedeutete sphärische Flamme sind im Ausschnitt vergrößert dargestellt [51, 108].

Durch in den Behälter eingelassene Heizpatronen [108] können Temperaturen bis 530 K erreicht werden. Allerdings besteht dabei eine Inhomogenität der Behälterinnenwandtemperatur mit  $\pm 25$  K, was durch den Beginn der Kondensation eines flüssigen Reinbrennstoffs (n-Hexadecan) aus dem gemessenen Partialdruck und der dem Dampfdruck entsprechenden Temperatur bestimmt werden konnte.

Durch acht Turbulenzgeneratoren, die auf das Zentrum gerichtet sind, kann ein turbulentes Strömungsfeld eingestellt werden. Spezifikationen der Turbulenzgeneratoren und statistische Daten zu dem einstellbaren turbulenten Strömungsfeld finden sich in [57].

Für die Anwendung flüssiger Brennstoffe stehen zwei piezoelektrische Injektoren (Bosch Motorsport) zur Verfügung. Diese erlauben jeweils eine feindosierbare Zerstäubung von Flüssigbrennstoff und Wasser. Die injizierte Stoffmenge kann über den Partialdruckanstieg nach der Verdampfung quantifiziert werden. Im Gegensatz zu dem in [108] verwendeten Injektor können die hier verwendeten Düsen ohne Kühlung bis zu einer Vorwärmtemperatur von 530 K verwendet werden. Die Injektoren werden durch Kolbenspeicher versorgt, in denen die jeweiligen Flüssigkeiten durch einen Kolben von der druckbeaufschlagten Gasphase getrennt sind. Dadurch wird das Lösen von Gas (Stickstoff) in die Flüssigkeit verhindert. Die injizierte Masse kann stufenlos über ein Potentiometer eingestellt werden. Für einen Kolbenspeichervordruck von 10 bar erreicht man dadurch pro Injektion eine Masse von ca. 4 mg bis 10 mg. Für beispielsweise Heizöl werden bei 500 K und 1 bar 130 mg Brennstoff bei  $\lambda = 1$  benötigt, was durch eine Serie von Injektionen ermöglicht wird. Die Anzahl der Injektionen kann als Funktion des Potentiometerwertes immer auf eine ganze Zahl eingestellt werden. Die Genauigkeit der Partialdruckeinstellung wird durch die Kalibrierengenauigkeit der Injektoren definiert und erreicht einen Wert von mindestens 3 mg absolut, sodass die Luftzahl von beispielsweise Heizöl theoretisch auf  $\lambda = 1,000 \pm 0,025$  genau eingestellt werden kann. Die Kalibrierung der Injektoren im Millibar-

Bereich stellt dabei eine hohe Anforderung an die Dichtigkeit des Behälters, was durch die zahlreichen Schnittstellen in Kombination mit den hohen Vorwärmtemperaturen eine Herausforderung an das Dichtungskonzept ergibt.

Die Zündung erfolgt durch einen elektrischen Funken, wobei eine im Vergleich zu [51] weniger leistungsstarke, am Institut konfigurierte Zündelektronik verwendet wurde. Die genaue Energie der Zündung ist nicht bekannt. Sie kann jedoch mit  $W_{el} \sim 1 \text{ mJ}$  abgeschätzt werden. Weitere Einzelheiten über die Spezifikationen der Anlage finden sich in [109] und [51].

### **Bestimmung des Behältervolumens**

Das Volumen des Behälters ist für die spätere Bestimmung der Brenngeschwindigkeit aus dem Druck ein wichtiger Parameter. Nach baulichen Veränderungen der Anlage in der Vergangenheit, wurde das Volumen im Rahmen dieser Arbeit neu bestimmt. Dazu wurde die Druckänderungsmethode gewählt, wobei ein definiertes Ausströmen von Gas eine Druck- und Temperaturänderung im Inneren bewirkt, wodurch über das ideale Gasgesetz das Behältervolumen bestimmt werden kann.

Die Kalibrierung des zur Messung der ausgeströmten Masse verwendeten Massenflussmessers (MFC) vom Typ *EL-FLOW Select* ( $10 \text{ L min}^{-1} \text{ N}_2$ ) wurde mit einer Kalibriereinrichtung (BIOS-Definer) mit einer Abweichung von weniger als 1 % überprüft. Der Behälterdruck wurde im Experiment entsprechend dem Betriebsbereich des Massenflussmessers von 6,5 bar auf 3,5 bar reduziert, wobei der ausfließende Normvolumenstrom durch den Regler des MFC eingestellt und aufgezeichnet wurde. Das der vernachlässigbaren Leckagerate des Behälters über die Dauer des Ausströmens entsprechende Volumen wurde abgeschätzt und mit in die Bilanz einbezogen.

Bei der Positionierung des Massenflussmessers am Behälter wurde kein neues Volumen (durch etwaige zusätzliche Rohrleitungen) erzeugt. Während der Messungen wurde der Massenstrom als auf Normalbedingungen umgerechneter Volumenstrom über der Zeit erfasst und später numerisch

integriert. Die Druckdifferenz vor und nach dem Ausströmen wurde über den statischen Drucksensor bestimmt und die Temperaturänderung über ein Thermoelement im Behälter erfasst. Es wurden insgesamt sechs Messungen mit reinem Stickstoff durchgeführt. Die Berechnung des Behältervolumens  $V_B$  erfolgte nach Gleichung (3.1).

$$V_B = \frac{\left(\frac{p_{\text{norm}}}{T_{\text{norm}}}\right) \Delta V_{\text{MFC, norm}}}{\left(\frac{p_0}{T_0}\right) - \left(\frac{p_1}{T_1}\right)} \quad (3.1)$$

Dabei bezeichnen  $p_{\text{norm}}$  und  $T_{\text{norm}}$  den Druck und die Temperatur bei Normalbedingungen (1,013 25 bar, 273,15 K). Der Index 0 kennzeichnet die Werte vor dem Ausströmen, der Index 1 steht für Werte direkt nach dem Ausströmen. Das ausgeströmte Volumen (bezogen auf Normalbedingungen) geht als integraler Wert  $\Delta V_{\text{MFC, norm}}$  in die Gleichung ein. Der dadurch erhaltene Mittelwert für das Behältervolumen beträgt  $V_B = (2,750 \pm 0,001)$  L. Dies stellt ein um ca. 20 % größeres Volumen dar als bisher mit 2,28 L angenommen.<sup>1</sup> Für die Auswertung der Brenngeschwindigkeit nach der Druckmethode wurde im Rahmen dieser Arbeit das neu bestimmte Volumen verwendet.

### 3.1.2 Druckmesstechnik

Das System zur Aufnahme des Drucksignals während der Verbrennung wurde im Rahmen der Arbeit optimiert. Zu dem vorhandenen piezoelektrischen Sensor wurde ein zweiter verbaut, Ladungsverstärker und Oszilloskop wurden durch leistungsfähigere Komponenten getauscht. Die Spezifikationen der einzelnen Komponenten werden im Folgenden erläutert.

<sup>1</sup> In die durch die Druckmethode bestimmte Brenngeschwindigkeit geht das Behältervolumen nur mit der dritten Wurzel ein, sodass der Einfluss entsprechend gering ausfällt.

## Empfindlichkeit und Diskretisierung der Drucksignalaufnahme

Die verwendeten Druckaufnehmer vom Typ *PCB 116B* weisen einen Kompromiss zwischen Auflösung und Robustheit auf. Die Temperaturbeständigkeit bis 345 °C ist vor allem bei der Untersuchung von Flüssigbrennstoffen erforderlich. Der Sensor ist für einen maximalen Druckanstieg von 6,9 bar ausgelegt, wobei eine Ladungserzeugung von (sensorabhängig) ca. 0,1 pC/mbar erfolgt.

Der bisher zum Einsatz gekommene Ladungsverstärker vom Typ *PCB-422E03* weist eine zu geringe Entladezeitkonstante (discharge time constant, DTC) auf, was insbesondere für langsame Brenngeschwindigkeiten zu Genauigkeitsverlusten führt. Die DTC gibt an, wie schnell die im Ladungsverstärker befindlichen Kondensatoren die vom Sensor abgegebene Ladung wieder verlieren. Für die anliegende Spannung gilt entsprechend in Abhängigkeit der Zeit  $V(t) = V_0 \exp(-t/DTC)$ . Dabei gilt in erster Näherung, dass das Abklingen des Signals während der ersten 10 % der DTC zu dieser direkt proportional ist. Durch die Berechnung des Ladungsverlustes nach einem bekannten Druckanstieg, konnte die Entladezeitkonstante des bisherigen Systems auf ca.  $DTC = 1$  s geschätzt werden, was selbst für moderate Brenngeschwindigkeiten zu niedrig ist. Diese Abschätzung stimmt auch mit den Angaben in [51] überein. Um das Abklingen des Signals unter 5 % zu halten, beträgt das untere Limit für die zu untersuchende Brenngeschwindigkeit damit 0,2 m/s. Durch den Austausch gegen ein kompensiertes Modell vom Typ *PCB-421A25* konnte die effektive DTC des Systems um ca. drei Größenordnungen erhöht werden, wodurch auch langsame Druckanstiege und damit kleine Brenngeschwindigkeiten keine Limitierung mehr darstellen. Der Ladungsverstärker bietet ein variables Übersetzungsverhältnis zwischen Ladung und Spannung, wobei im Rahmen dieser Arbeit nur Einstellungen zwischen 10 pC/V und 20 pC/V verwendet wurden. Da das Signal am Ausgang des Ladungsverstärkers immer maximal 10 V beträgt, legt die Wahl des Übersetzungsverhältnisses zugleich den maximal erfassbaren Druckbereich fest. Dabei ist der Wert immer so zu wählen, dass möglichst nur der für die Auswertung interessante Druckanstieg erfasst

wird, sodass im Idealfall ein maximales Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) erzielt wird. Dabei zeigen sich die verwendeten Hochtemperatur-Sensoren mit einer ungefähren Verstärkung von  $0,1 \text{ pC/mbar}$  als limitierend, da weniger als  $100 \text{ mbar}$  Druckanstieg bei atmosphärischem Ausgangsdruck für die Auswertung ausreichend sind. Dadurch können unter Verwendung der Hochtemperatur-Drucksensoren nur ca.  $10 \%$  des Verstärkungsbereiches genutzt werden. In der praktischen Anwendung beträgt die Standardabweichung des Rauschens  $\sigma_{\text{Rauschen}} = 15 \text{ mV}$ , was umgerechnet für den Druck ein Rauschen von  $2 \text{ mbar}$  bedeutet. Durch Filterung kann letztlich eine Auflösung von ca.  $1 \text{ mbar}$  erreicht werden. Für Messungen bei Raumtemperatur kann die Auflösung durch empfindlichere Sensoren deutlich gesteigert werden. Bei Messungen unter erhöhtem Vordruck nimmt das SNR proportional zu, da in diesem Fall ein dem Gleichgewicht entsprechender höherer Druckverlauf aufgezeichnet wird und der Verstärkungsbereich dadurch besser ausgenutzt werden kann, während das Signalrauschen konstant bleibt.

Die Diskretisierung der am Ladungsverstärker abgegriffenen Spannung erfolgt mit einem Zweikanal-Oszilloskop, das über eine vertikale Auflösung von  $15 \text{ Bit}$  verfügt. Dadurch kann der gesamte Messbereich von  $10 \text{ V}$  ausreichend genau diskretisiert werden.

Durch die Kombination zweier Sensoren lässt sich durch den Vergleich der Signale eine Untergrenze für die Verwertbarkeit des Drucksignals ermitteln. Laminare Flammen können dadurch ab einem Flammenradius von mindestens  $18 \text{ mm}$  zuverlässig erfasst werden.

### 3.1.3 Optische Messtechnik

Das optische Messsystem besteht aus einem Laser *Litron LDY304-PIV*, der mit einem Nd:YLF-Kristall eine Wellenlänge von  $527 \text{ nm}$  (1. Harmonische) liefert. Die Pulsenergie liegt maximal bei bis zu  $30 \text{ mJ}$  ( $1 \text{ kHz}$ ) und nimmt mit zunehmender Frequenz (bis maximal  $20 \text{ kHz}$ ) kontinuierlich ab. Der Laserstrahl wird direkt am Austritt durch eine Laser-Sheet-Optik in ein ca.  $0,3 \text{ mm}$  dickes Laserband aufgefächert. Durch das Passieren des optischen

Zugangs der Anlage und der damit verbundenen Streuung wird die tatsächliche resultierende Laser-Sheet-Dicke jedoch auf ca. 0,5 mm verbreitert.

Die optischen Zugänge haben einen Durchmesser von 80 mm und sind aus temperatur- und druckbeständigem Glas mit hoher optischer Reinheit.

Die verwendete Hochgeschwindigkeitskamera vom Typ *FASTCAM APRX RS* (siehe auch [109] und [51]) bietet eine Auflösung von 1024x1024 Pixeln bei 3 kHz. Dies entspricht einer räumlichen Auflösung in der verwendeten Konfiguration von 85  $\mu\text{m}$ /Pixel. Aufnahmen oberhalb der Frequenz von 3 kHz wurden bei einer Auflösung von 512x512 Pixel durchgeführt.<sup>2</sup>

## **3.2 Erweiterung der Druckmethode zur Bestimmung von Brenngeschwindigkeiten**

Aus dem transienten Drucksignal kann über thermodynamische Beziehungen die Abbaurrate des Frischgases bestimmt werden. Daraus lässt sich eine Differenzialgleichung zur Bestimmung der Brenngeschwindigkeit herleiten. Das thermodynamische Modell zur Verknüpfung von Druckänderung und Umsatzrate hat dabei einen wichtigen Einfluss auf die Ergebnisgenauigkeit.

### **3.2.1 Bilanzierung der Umsatzrate als Funktion des Drucks**

Bei der thermodynamischen Bilanzierung können verschiedene Ansätze gewählt werden, wodurch sich unterschiedlich komplexe Modelle ergeben. Im Folgenden wird zunächst das Ein-Zonen-Modell eingeführt, das in der Literatur weit verbreitet ist und auch in bisherigen Arbeiten am Institut verwendet wurde. Eine Erweiterung stellt das Zwei-Zonen-Modell dar, wobei hier zwischen der Kompressibilität von Frischgas und Abgas differenziert wird.

---

<sup>2</sup> Die durch *Binning* erhöhte Aufnahmerate erfordert die Reduzierung der Auflösung.

Bei dem sogenannten Multi-Zonen-Modell wird zusätzlich die Kompressionsvergangenheit der einzelnen Gasschichten miteinbezogen.

Da es sich um ein abgeschlossenes System handelt, stellen sowohl das Volumen als auch die innere Energie Erhaltungsgrößen dar. Die innere Energie wird in diesem Kontext als totale innere Energie (chemisch und thermisch) bilanziert. Auf eine Kennzeichnung durch den Index  $t$  wird jedoch verzichtet. Ausgehend von diesem Grundsatz werden im Folgenden die einzelnen Modelle erläutert. Eine Übersicht der verschiedenen Ansätze findet sich unter anderem in [110, 111].

Folgende Annahmen liegen allen betrachteten Modellen zugrunde:

- Die einzelnen Bilanzvolumen werden als adiabat betrachtet. Auch eine Energieabgabe (z. B. durch Strahlung) an den Behälter wird vernachlässigt.
- Der Druck wird für jeden Zeitpunkt als räumlich unabhängig betrachtet, was für Flammenfrontgeschwindigkeiten, die deutlich unterhalb der Schallgeschwindigkeit (gemäß  $u_{Fl} \ll a = \sqrt{\kappa RT}$ ) liegen, gerechtfertigt ist.
- Die Kompression des Frischgases wird als isentrop betrachtet.
- Die Temperaturabhängigkeit der Stoffgrößen fließt ebenfalls nicht mit ein. Es müssen daher jeweils für den Temperaturbereich gemittelte Größen verwendet werden.
- Der Einfluss der Flammendicke wird vernachlässigt, sodass Frischgas und Abgas durch jeweils getrennte thermodynamische Zustände beschrieben werden können.

Im Vergleich zu anderen Messmethoden ist der thermodynamische Bezug der Druckänderung physikalisch gesehen sehr nahe an der Formulierung der Massenänderung des Abgases und damit an der Definition der Brenngeschwindigkeit nach Gleichung (2.44). Dadurch, dass die Berechnung von  $y_b = f(p)$  jedoch nicht ohne die Modellierung getrennter Zonen auskommt,

ist der Einfluss der Flammendicke auf die Brenngeschwindigkeit nicht mehr enthalten.

### Ein-Zonen-Modell

Ausgehend von einer Volumenbilanz, wobei das Gesamtvolumen des Behälters eine Erhaltungsgröße darstellt, setzt sich in Gleichung (3.2) das Behältervolumen  $V_B$  während der Verbrennung aus dem Abgasvolumen  $V_b$  (mit Index  $b$  für *burnt*) und dem Frischgasvolumen  $V_u$  (mit Index  $u$  für *unburnt*) zusammen.

$$V_B = V_b + V_u = \text{const.} \quad (3.2)$$

Mit der Definition des Massenbruchs von Abgas  $y_b = \frac{m_b}{m}$ , lässt sich Gleichung (3.2) auch über das spezifische Volumen  $v = \frac{V}{m}$  ausdrücken.

$$v_B = y_b v_b + (1 - y_b) v_u = \text{const.} \quad (3.3)$$

Diese Bilanz kann über die thermische Zustandsgleichung idealer Gase als Funktion von Druck und Temperatur wie folgt dargestellt werden, wobei  $R$  die spezifische Gaskonstante der jeweiligen Phase darstellt. Da zwischen Abgas und Frischgas im Folgenden nicht unterschieden wird, gilt  $R_b = R_u = R_0$ . Abgas und Frischgas werden bezüglich ihrer thermodynamischen Eigenschaften dadurch gleichgesetzt.

$$\frac{R_0 T_0}{p_0} = y_b \frac{R_b T_b}{p} + (1 - y_b) \frac{R_u T_u}{p} \quad (3.4)$$

Analog zu Gleichung (3.3) kann die spezifische innere Energie des Systems  $e_B$  bilanziert werden, was in Gleichung (3.5) dargestellt ist.

$$e_B = y_b e_b + (1 - y_b) e_u = \text{const.} \quad (3.5)$$

Über die kalorische Zustandsgleichung *perfekter Gase*<sup>3</sup> kann die innere Energie von verbranntem Gas mit Bezug auf einen Referenzzustand (Index 0)

---

<sup>3</sup> Gase, deren Wärmekapazität weder druck- noch temperaturabhängig ist.

über die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen  $c_{vb}$  als Funktion der thermodynamischen Temperatur gemäß Gleichung (3.6) dargestellt werden.

$$e_b = c_{vb}(T_b - T_0) \quad (3.6)$$

Analog dazu wird in Gleichung (3.7) die totale innere Energie des Frischgases formuliert, wobei hier die chemisch gebundene Energie  $\Delta e_0$  der Reaktion mit einbezogen werden muss.

$$e_u = c_{vu}(T_u - T_0) + \Delta e_0 \quad (3.7)$$

Die totale innere Energie der Gasphase im Behälter  $e_B$  in Gleichung (3.5) kann durch den Erhaltungssatz ihrerseits durch den bekannten Ausgangszustand vor der Reaktion (Index 0,  $y_b = 0$ ) durch  $e_B = e_u(y_b = 0)$  ausgedrückt werden. Da somit der Referenzzustand der inneren Energie (Index 0) per Definition mit dem Ausgangszustand vor der Reaktion (also dem Zustand bei Zündung) gleichgesetzt wird, kann die linke Seite von Gleichung (3.5) durch  $e_B = e_u(T_u = T_0) = \Delta e_0$  ersetzt werden. Eine wesentliche Vereinfachung stellt dabei im Folgenden die Annahme dar, dass die spezifische Wärmekapazität für Frischgas und Abgas in den Bilanzen (3.6) und (3.7) mit  $c_{vb} = c_{vu} = c_v$  als identisch angenommen wird. Zusammen mit den Gleichungen (3.6) und (3.7) lässt sich daraus ein Ausdruck für die Temperatur  $T_b$  des Abgases formulieren.

$$T_b = T_0 + \frac{\Delta e_0}{c_v} - \frac{1 - y_b}{y_b}(T_u - T_0) \quad (3.8)$$

Die Wärmekapazität  $c_v$  stellt in diesem Zusammenhang eine mittlere Wärmekapazität dar. Der letzte Term trägt der Energieerhaltung durch die Kompression des Frischgases Rechnung. In der Formulierung der Volumenbilanz (3.4) kann die Temperatur des Abgases  $T_b$  mittels Gleichung (3.8) ersetzt werden, wodurch diese dann nur noch den Druck und den Massenanteil von Abgas  $y_b$  als funktionelle Abhängigkeit beinhaltet. Hier fließt auch die

Vereinfachung des Ein-Zonen-Modells ein, bei der die Gaskonstanten für Frischgas und Abgas in Gleichung (3.4) jeweils gekürzt werden.

$$\frac{p}{p_0} = 1 + y_b \frac{\Delta e_0}{c_v T_0} \quad (3.9)$$

In Gleichung (3.9) kann die chemisch gebundene innere Energie  $\Delta e_0$  über den Grenzfall totalen Umsatzes  $y_b = 1$  durch den zugehörigen Enddruck  $p_1 = p(y_b = 1)$  mit Gleichung (3.10) ersetzt werden.

$$\frac{p_1}{p_0} = 1 + \frac{\Delta e_0}{c_v T_0} \quad (3.10)$$

Daraus resultiert für den Abgasmassenbruch  $y_b$  eine lineare Beziehung zum Druck  $p$ , der sich in den Grenzen  $p(y_b = 0) = p_0$  und  $p(y_b = 1) = p_1$  bewegt, was als Ein-Zonen-Modell bekannt ist.

$$y_b^{\text{EZM}} = \frac{p - p_0}{p_1 - p_0} \quad (\text{Ein-Zonen-Modell}) \quad (3.11)$$

Durch die Annahme, dass Frischgas und Abgas die gleiche Wärmekapazität  $c_v$  besitzen, entfällt letztlich in Gleichung (3.11) der Einfluss der unterschiedlichen Kompressibilität von Frischgas und Abgas, sodass daraus ein einfacher linearer Ansatz resultiert, der jedoch in der Literatur weit verbreitet ist. Diese Formulierung geht ursprünglich auf Lewis und van Elbe zurück [112]. Anwendung findet der Ansatz in den bisherigen Arbeiten von Nastoll [113], Brutscher [114], Weis [51] und Vukadinovic [109].

## Zwei-Zonen-Modell

Die Unterscheidung der spezifischen Wärmekapazitäten von Frischgas  $c_{v,u}$  und Abgas  $c_{v,b}$  führt auf das Zwei-Zonen-Modell, das in [110] beschrieben wird. Bei der sonst zum Ein-Zonen-Modell identischen Herleitung bleiben die verschiedenen Gaskonstanten in Gleichung (3.4) erhalten. Auch in dem Ausdruck (3.12) für die Abgastemperatur  $T_b$  bleiben durch Einsetzen der

Ausdrücke (3.6) und (3.7) in die Energiebilanz (3.5) die verschiedenen Wärmekapazitäten erhalten.

$$T_b = T_0 + \frac{\Delta e_0}{c_{vb}} - \frac{1 - y_b}{y_b} (T_u - T_0) \frac{c_{vu}}{c_{vb}} \quad (3.12)$$

Durch das Ersetzen von  $T_b$  in Gleichung (3.4) bleibt dann die Frischgastemperatur  $T_u$  als Variable in der Gleichung für  $p(y_b, T_u)$  erhalten, die für das Ein-Zonen-Modell in Gleichung (3.9) entfällt. Diese ändert sich während der Expansion der Abgaskugel durch die Kompression des Frischgases für  $0 < y_b < 1$ . Über die Isentropengleichung kann die Temperatur  $T_u$  durch den jeweiligen Druck nach Gleichung (3.13) beschrieben und ersetzt werden.

$$T_u = T_0 \left( \frac{p}{p_0} \right)^{\frac{\kappa_u - 1}{\kappa_u}} \quad (3.13)$$

Entsprechend erhält man eine zur Gleichung (3.10) analoge Formulierung für den Enddruck  $p_1(y_b = 1)$ , wobei die Gaskonstanten für Frischgas und Abgas dann in Gleichung (3.14) erhalten bleiben.

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{R_b}{R_0} \left( 1 + \frac{\Delta e_0}{c_{vb} T_0} \right) \quad (3.14)$$

Über die Definition der Isentropenexponenten von Abgas  $\kappa_b = \frac{c_{pb}}{c_{vb}}$  und Frischgas  $\kappa_u = \frac{c_{pu}}{c_{vu}}$  lässt sich dann nach Gleichung (3.15) ein Ausdruck für den Abgasmassenbruch  $y_b(p)$  herleiten. Dabei wird die Reaktionsenergie analog zum Ein-Zonen-Modell für den Grenzfall  $p(y_b = 1) = p_1$  gemäß Gleichung (3.14) ersetzt.

$$y_b^{ZZM} = \frac{p - p_0 Z}{p_1 - p_0 Z} \quad (\text{Zwei-Zonen-Modell})$$

$$Z = \left[ \left( \frac{p}{p_0} \right)^{\frac{\kappa_u - 1}{\kappa_u}} \left( \frac{\kappa_u - \kappa_b}{\kappa_u - 1} \right) + \left( \frac{\kappa_b - 1}{\kappa_u - 1} \right) \right] \quad (3.15)$$

Der wesentliche Unterschied zum Ein-Zonen-Modell fließt über die unterschiedlichen Gaskonstanten für Frischgas und Abgas hier in Form der Isen-

tropenexponenten in die Bilanz ein. Da der Anfangszustand hier per Definition den thermodynamischen Bezugszustand (Index 0) und damit den Nullpunkt des thermischen Anteils der inneren Energie definiert, unterscheidet sich Gleichung (3.15) von der Darstellung in [110]. Die hier gewählte Darstellung ist vorteilhaft, da bei hohen Vorwärmtemperaturen sonst eine für den Temperaturbereich zwischen Referenzzustand und Zündtemperatur mittlere Wärmekapazität gewählt werden muss. Im Gegensatz dazu kann die temperaturabhängige Wärmekapazität für Zündtemperatur (und damit auch für kleine Flammenradien gültig) gewählt werden, wenn Referenzzustand und Zündzustand wie hier identisch sind.

Dieses Modell bildet die Grundlage für sämtliche in dieser Arbeit mit der Druckmethode bestimmten Brenngeschwindigkeiten. Da in die Gleichung (3.15) keine Temperaturabhängigkeit der Parameter eingeht, sind diese für den relevanten Messbereich zu definieren. Die Berechnung der zur Bildung der Isentropenexponenten notwendigen Wärmekapazitäten erfolgt dabei über die Bilanz der inneren Energie (3.5). Dabei wird  $\Delta e_0$  durch Gleichgewichtsthermodynamik bei  $T_0, V = \text{const.}$  berechnet und daraus mit  $c_{vb} \approx \frac{\Delta e_0}{T_1(p_1) - T_0}$  die für die Schließung der Energiebilanz korrekte Wärmekapazität gewonnen. Dadurch gilt die Wärmekapazität durch  $T_u = T_0$  exakt für den Zustand bei der Zündung, wobei der Ausdruck  $c_{vu}(T_u - T_0) \ll \Delta e_0$  auch für kleine Flammenradien vernachlässigt werden kann. Die Temperatur  $T_1(p_1)$  wird durch chemisches Gleichgewicht bei  $E, V_B = \text{const.}$  erhalten. Der Enddruck  $p_1$  wird entsprechend nach Gleichung (3.14) definiert, damit Konsistenz zu denen in der Herleitung getroffenen Annahmen besteht. Die weiteren Wärmekapazitäten bzw. Gaskonstanten stehen für Anfangs- und Endzustand über den Ausdruck (3.4) in Beziehung.

### **Multi-Zonen-Modell**

Ein weiterer Aspekt bei der Bilanzierung stellt die Kompressionsvergangenheit der einzelnen Abgasschichten dar. Diese Schichtung entsteht durch die Expansion des Abgasvolumens. Dabei erfährt das Abgas, das direkt nach

der Zündung in einer gedachten ersten Schicht beim Druck  $p_0$  das innere des Abgasvolumens bildet, eine höhere Kompressionsstufe (bis zum Erreichen des Enddrucks  $p_1$ ) als jene Abgasschicht, die entsteht, kurz bevor die Flamme die Behälterwand bei  $p_1$  erreicht. Nach Gleichung (3.13) entsteht durch die unterschiedliche Kompressionsvergangenheit der einzelnen Schichten ein Temperaturgefälle, das im Zentrum der Flamme maximal wird. Dadurch wird die Verteilung der inneren Energie  $e$  als Funktion der Temperatur abhängig von der Position in der Flamme. Zur Berechnung des Abgasmassenanteils muss in diesem Falle jede einzelne Abgasschicht gesondert bilanziert werden, wobei eine rekursive Abhängigkeit zwischen den Schichten entsteht. Theoretische Überlegungen zu einem solchen Ansatz finden sich auch bei Nastoll [113]. Die folgende Formulierung in Gleichung (3.16) geht auf [110] zurück. Dabei bezeichnet  $y_{bn}$  den zur jeweiligen Schicht  $n$  gehörenden Massenanteil, der sich zu  $y_b = \sum_{j=1}^n y_{bj}$  aufaddiert. Das hochgestellte  $n$  kennzeichnet die letzte Abgasschicht und damit die Position der Flamme, während sich  $j$  auf die jeweilige Schicht dahinter bezieht.

$$\begin{aligned}
 y_{bn} = & \left[ \frac{R_b}{R_u} - \frac{T_u}{T_0} + \frac{R_b}{R_u} \frac{e_u(T_u)}{T_0 c_{vb}} \right]^{-1} \\
 \times & \left\{ \frac{p}{p_0} - \left( 1 - \sum_{j=1}^{n-1} y_{bj} \right) \frac{T_u}{T_0} - \sum_{j=1}^{n-1} y_{bj} \frac{R_b}{R_u} \frac{T_{bj}^{(n)}}{T_0} - \frac{R_b}{R_u} \frac{1}{T_0 c_{vb}} \right. \\
 & \left. \times \left[ \Delta e_0 - \sum_{j=1}^{n-1} y_{bj} e_b \left( T_{bj}^{(n)} \right) - \left( 1 - \sum_{j=1}^{n-1} y_{bj} \right) e_u(T_u) \right] \right\} \quad (3.16)
 \end{aligned}$$

Im Gegensatz zu den vorherigen Modellen müssen hier in Abhängigkeit der betrachteten  $n$  Schichten demnach  $\frac{n(n-1)}{2} + 1$  Gleichungen für alle  $m$  Messwerte von  $p(t)$  gelöst werden. Durch den quadratischen Einfluss kann eine feine Auflösung der Schichtung rechenzeitaufwendig werden, sodass die Auswertung von optischer und Druckmethode dann unter Umständen nicht mehr im Zeitraum zwischen zwei Experimenten durchgeführt werden kann.

### 3.2.2 Definition der Brenngeschwindigkeit

Die Definition der umsatzratenbezogenen Brenngeschwindigkeit erfolgt nach dem Ansatz (2.44). Dabei kann das totale Differenzial der Abgasmasse  $m_b$  über die Änderung des Abgasmassenbruchs  $y_b$  in Gleichung (3.17) ausgedrückt werden.

$$\frac{d}{dt}m_b = \rho_0 V_B \frac{d}{dt}y_b \quad (3.17)$$

Der Bezugszustand für die Dichte der Masse im Behälter ist durch die Gesamtmasseerhaltung variabel und wird hier als Zustand vor der Zündung (Index 0) gewählt. Durch die Erweiterung  $\frac{dy_b}{dt} = \frac{dy_b}{dp} \frac{dp}{dt}$  lässt sich Gleichung (2.44) mit (3.17) dann wie folgt darstellen, wobei nach der Brenngeschwindigkeit  ${}^c S(A_V)$  aufgelöst wird.

$$S(A_V) \equiv {}^c S(A_V) = \frac{dy_b}{dp} \frac{dp}{dt} \frac{V_B}{A_V} \frac{\rho_0}{\rho_u} \quad (3.18)$$

Allgemein werden Brenngeschwindigkeiten hier immer mit Bezug auf die zugehörige Kugeloberfläche  $A$  angegeben, wobei der Index (hier  $V$  für das Volumen) die jeweilige Messgröße beschreibt. Dadurch ist  ${}^c S(A_V)$  die umsatzratenbezogene Brenngeschwindigkeit, deren Referenzkugeloberfläche  $A$  das gleiche Abgasvolumen  $V$  besitzt wie die Flamme. Da die über die Druckmethode bestimmte Brenngeschwindigkeit grundsätzlich eine umsatzratenbezogene Brenngeschwindigkeit darstellt, wird der Index  $c$  aus Gründen der Übersichtlichkeit im Folgenden weggelassen. Zudem bezeichnet  $S(A_V)$  ohne Kennzeichnung von Abgas- oder Frischgasbezug immer die frischgasbezogene Brenngeschwindigkeit  $S(A_V) \equiv S_u(A_V)$ . Die entsprechende Bezugsfläche  $A_V = A(r_V)$  wird der Kugeloberfläche einer ideal sphärischen Flamme zugewiesen, die das gesamte Abgasvolumen  $V = \frac{4}{3}\pi r_V^3$  beinhaltet und über den Radius  $r_V$  eindeutig beschrieben wird. Aus der Kenntnis des Abgasvolumens wird demnach der korrekte Referenzradius eindeutig abgeleitet. Der Bezug zur Messmethode ist ebenfalls eindeutig, da das Flammenvolumen nur über die Druckmethode bestimmt werden kann.

Dieser Referenzradius  $r_V$  wird im Folgenden durch eine Volumenbilanz als Funktion von  $y_b$  hergeleitet. Dazu wird für das Behältervolumen ein äquivalenter Radius  $r_B$  definiert, der zum Behältervolumen in der Beziehung  $V_B = \frac{4}{3}\pi r_B^3$  steht. Die Volumenbilanz für äquivalente Kugelvolumina lautet demnach:

$$\frac{4}{3}\pi r_B^3 = \underbrace{\frac{4}{3}\pi r_V^3}_{V_b} + V_u \quad (3.19)$$

Das Frischgasvolumen lässt sich dabei als Funktion des Abgasmassenbruchs gemäß Gleichung (3.20) definieren, wobei die Frischgasdichte  $\rho_u$  mit Bezug auf den Referenzzustand über isentrope Kompression formuliert wird.

$$V_u = \frac{m_u}{\rho_u} = \frac{m_0(1-y_b)}{\rho_0 \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1}{\kappa_u}}} = \frac{4}{3}\pi r_B^3 \frac{1-y_b}{\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1}{\kappa_u}}} \quad (3.20)$$

Daraus lässt sich der Flammenradius  $r_V$  definieren als:

$$r_V = r_B \left[ 1 - \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{1}{\kappa_u}} (1-y_b) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.21)$$

Der nur noch druck- und abgasmassenbruchabhängige Flammenradius nach Gleichung (3.21) kann nun in Gleichung (3.18) dazu verwendet werden, um die Bezugsfläche  $A_V = A(p, y_b) = 4\pi r_V^2$  zu definieren, was auf folgende Gleichung führt:

$$S(A_V) = \frac{dy_b}{dp} \frac{dp}{dt} \frac{r_B}{3} \left[ 1 - \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{1}{\kappa_u}} (1-y_b) \right]^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{1}{\kappa_u}} \quad (3.22)$$

Die Frischgasdichte wird dabei entsprechend durch die Isentropenbeziehung auf den Druck bezogen und das Behältervolumen  $V_B$  wird durch den kugeläquivalenten Radius  $r_B$  ersetzt. Damit ist durch (3.22) eine Differenzialgleichung definiert, die die Brenngeschwindigkeit als Funktion von  $p(t)$  und  $y_b(p)$  wiedergibt. Der Ausdruck  $dy_b/dp$  kann durch Differenzieren des jeweiligen Zonen-Modells (3.11), (3.15) und (3.16) ersetzt werden. Durch das

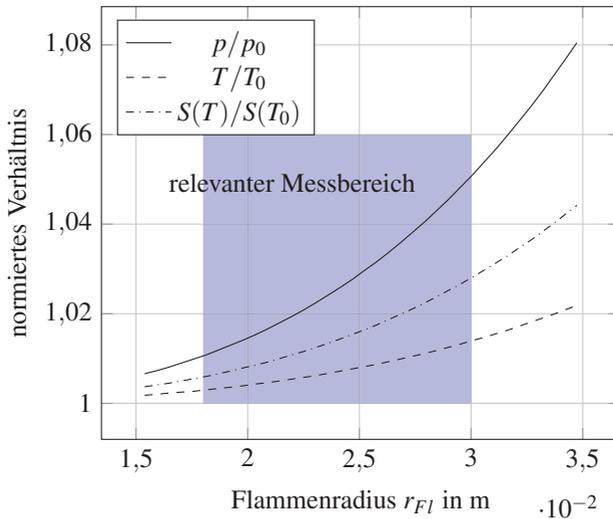
Ableiten des Ein- und Zwei-Zonen-Modells resultiert jeweils ein analytischer Ausdruck, während das Multi-Zonen-Modell numerisch differenziert werden muss.

Dabei ist die Brenngeschwindigkeit  $S(A_V)$  zwar formal über sphärische Volumina definiert. Tatsächlich gilt durch die globale thermodynamische Bilanzierung jedoch eine völlige Flammgeometrieunabhängigkeit, wodurch sowohl laminare als auch turbulente (gefaltete) Flammen ausgewertet werden können. Die Bezugsfläche bleibt jedoch stets die durch  $r_V$  (das Abgasvolumen) definierte Kugeloberfläche.

### 3.2.3 Implementierung und Beurteilung der Zonen-Modelle

Der Vergleich der eingeführten Zonen-Modelle erfolgt im Kontext des für die Messung relevanten Radiusbereichs. Der Flammenradius wird dazu nach Gleichung (3.21) berechnet, wobei für  $y_b$  das Zwei-Zonen-Modell (3.15) gewählt wird, um einen Zusammenhang zwischen Druck und Radius zu erhalten. Die dazu notwendigen Stoffwerte (Isentropenexponenten) entsprechen denen von  $\text{CH}_4$  bei 298 K, 1 bar und einer Luftzahl von  $\lambda = 0,95$ . Mit Gleichung (3.13) wird zusätzlich die Temperatur des Frischgases  $T_u$  berechnet und darauf basierend der temperaturbedingte Anstieg der Brenngeschwindigkeit nach  $S \sim T^2$  gemäß [34] abgeschätzt und in Abbildung 3.2 dargestellt.

Es zeigt sich, dass eine durch isentrope Kompression bedingte Zunahme der Brenngeschwindigkeit von 5 % bereits ab einem Flammenradius von ca. 0,035 m auftritt. Der maximale, dem Behältervolumen entsprechende theoretische Radius beträgt dabei 0,087 m. Um derartige Kompressionseinflüsse vernachlässigen zu können, wird die obere Radiusgrenze für die Brenngeschwindigkeit auf  $r_V = 0,03$  m beschränkt. Die untere Grenze wird durch das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) der Druckmethode definiert. In die Formel der Brenngeschwindigkeit nach Gleichung (3.22) geht der Druckgradient antiproportional ein, was für entsprechend bei kleinen Flammen



**Abbildung 3.2:** Normierter Anstieg des Drucks, der Frischgastemperatur und dem daraus resultierenden Anstieg der Brenngeschwindigkeit für Methan-Luft bei den initialen Frischgasbedingungen  $\lambda = 0,95$ , 298 K, 1 bar, aufgetragen über dem Flammenradius

auf tretende Druckgradienten in Verbindung mit einem Signalrauschen zu hohen Ungenauigkeiten führt. Die Druckänderungsrate ist jedoch ab einem Druckanstieg von 15 mbar im Allgemeinen ausreichend hoch, um das Drucksignal sicher vom Signalrauschen unterscheiden zu können. Die untere Radiusgrenze für atmosphärische Bedingungen liegt dadurch bei ca. 18 mm. Das Prinzip zweier Sensoren erlaubt durch den Vergleich der Messergebnisse eine Aussage über die Signalgüte und damit eine dynamische Bestimmung der unteren Radiusgrenze.

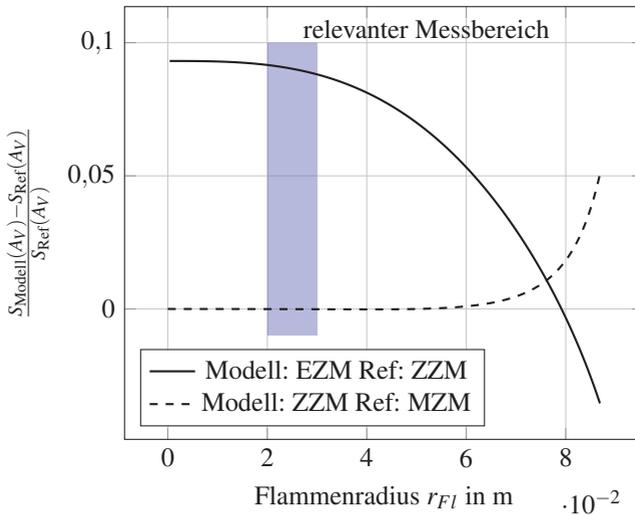
Die Aussagekraft der in Abbildung 3.2 gezeigten Kurven lässt sich durch die Normierung auf die Anfangsbedingung weitestgehend generalisieren. Geringfügige Abweichungen sind möglich, wenn die Stoffwerte (Isentropenexponenten) oder der Enddruck  $p_1$  stark von dem für stöchiometrienähe Methan-Luft-Mischungen dargestellten Fall abweichen, was jedoch in der Regel nicht signifikant ist. Der in Abschnitt 3.1.2 beschriebene zum Anfangsdruck proportionale Anstieg des SNR führt zu höherer Messgenau-

igkeit bei überatmosphärischen Messungen. Die Hochtemperaturdrucksensoren lassen sich allerdings erst ab ca. 10 bar voll ausreizen. Der durch die Druckmethode darstellbare Messbereich für den Radius beträgt daher 18 mm bis 30 mm, wobei die Untergrenze sich bei höheren Anfangsdrücken nach unten verschiebt. Durch die bisher am Institut verwendete Technik war eine Auswertung erst ab ca. 30 mm möglich, was den Vergleich beider Methoden gerade noch in einem Punkt ermöglicht hat.

Um die verschiedenen Zonen-Modelle für die am Institut verwendete Anlage vergleichen zu können, wurde die Differenzialgleichung (3.22) nach dem Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung numerisch integriert. Dabei wurde ebenfalls der Brennstoff  $\text{CH}_4$  bei 298 K, 1 bar und einer Luftzahl von  $\lambda = 0,95$  mit einer Brenngeschwindigkeit von  $S = 0,36 \text{ m/s}$  zugrunde gelegt. Die Auswertung der durch die Integration erhaltenen Druckkurven erfolgte dann für das jeweils nächst niedrigere Zonen-Modell, wodurch die erhaltene Brenngeschwindigkeit mit dem für die Integration vorgegebenen Wert verglichen werden kann. In Abbildung 3.3 ist die relative normierte Abweichung der Modelle dargestellt.

Die für das Zwei-Zonen-Modell (ZZM) integrierte und mittels Ein-Zonen-Modell (EZM) ausgewertete Brenngeschwindigkeit ist als durchgezogene Linie dargestellt. Dabei zeigt die relative normierte Abweichung eine um fast 10 % zu hohe Brenngeschwindigkeit für den als relevant gekennzeichneten Messbereich.

Die mit dem Multi-Zonen-Modell (MZM) (3.16) integrierte und nach dem Zwei-Zonen-Modell (ZZM) ausgewertete Druckkurve führt hingegen zu einem im relevanten Messfenster vernachlässigbaren Fehler. Lediglich für große Flammenradien, bei denen die Kompression der jeweiligen Abgasschichten signifikant wird, erhält man eine relevante Abweichung. Dadurch zeigt sich, dass der zusätzliche Aufwand für die Nutzung des Multi-Zonen-Modells nicht gerechtfertigt ist. Eine ähnliche Aussage wird auch in [110] getroffen.



**Abbildung 3.3:** Generischer Vergleich der normiert dargestellten Abweichung der Brenngeschwindigkeit der Zonen-Modelle untereinander für Methan-Luft bei den Frischgasbedingungen  $\lambda = 0,95$ , 298 K, 1 bar, aufgetragen über dem Flammenradius

Damit besticht das Zwei-Zonen-Modell durch seine Einfachheit und den deutlichen Gewinn an Genauigkeit gegenüber dem Ein-Zonen-Modell. Mit der Erweiterung des Messbereichs auf kleinere Radien und der Verwendung des Zwei-Zonen-Modells, lässt sich die laminare Brenngeschwindigkeit somit insgesamt um mindestens 10 % genauer bestimmen als bisher.

### 3.3 Erweiterung der optischen Methode zur Bestimmung von Brenngeschwindigkeiten

In diesem Abschnitt wird die optische Messmethode zur Bestimmung laminarer und turbulenter Brenngeschwindigkeiten vorgestellt. Das auf die Zugabe eines Seedings (Ruß) angewiesene Verfahren wurde dabei für laminare Flammen durch ein neues nicht-invasives Verfahren ersetzt. Für turbulente Flammen wird die Rußmethode zwar nach wie vor angewendet, jedoch um

eine Korrektur erweitert, sodass der Einfluss der mit dem Rauch eingetragenen Abgase auf die Brenngeschwindigkeit minimiert werden kann.

### 3.3.1 Definition der Brenngeschwindigkeit

Allgemein beruht die Bestimmung der Brenngeschwindigkeit hier auf der visuellen Erfassung der Flamme. Die verschiedenen Verfahren werden für laminare und turbulente Flammen im Folgenden diskutiert und die Erweiterungen dargestellt.

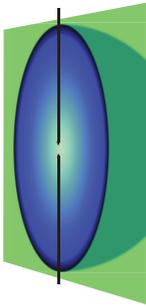
#### Laminare Flammen

Im Grundlagenteil 2.3.1 wurden zwei Definitionen der Brenngeschwindigkeit ideal sphärischer Flammen diskutiert. Bei der Bilanzierung der Umsatzrate erhält man  ${}^cS$  (consumption), mit der Bilanzierung der Geschwindigkeiten von Flammenfront und Frischgas erhält man  ${}^dS$  (displacement). Beide Möglichkeiten basieren auf der Kenntnis der Flammenfrontgeschwindigkeit  $u_{Fl}$ . Diese wird hier durch die Visualisierung der zeitlich aufgelösten Flammenfront erfasst. Der Bezug zur laminaren Brenngeschwindigkeit wird dann über das Dichteverhältnis  $\frac{\rho_b}{\rho_u}$  hergestellt, wobei dieses aus nulldimensionalen Simulationen mit *cantera* [115] gewonnen wird. Damit entspricht die laminare Brenngeschwindigkeit formal eher einer auf der Umsatzrate basierenden Brenngeschwindigkeit und wird im Folgenden mit  ${}^cS(A_S)$  bezeichnet. Dabei bezeichnet  $A_S$  die Referenzkugeloberfläche, deren Schnittfläche  $S$  identisch mit der im Laser-Licht-Schnitt-Verfahren visualisierten Schnittfläche der Flamme ist. Wie auch bei der Druckmethode wird die Flammendicke nicht berücksichtigt, wobei die Kennzeichnung der Vernachlässigung durch einen Index nach Abschnitt 2.3.1 nur kontextbasiert erfolgt. Der Index  $c$  wird im Folgenden aus Gründen der Übersichtlichkeit ebenfalls weggelassen, sodass gilt:  $S(A_S) \equiv {}^cS(A_S)$ . Da nur das Laser-Verfahren die Visualisierung der Schnittfläche der Flamme gewährleistet, ist auch hier durch den Bezug zu  $A_S$  das Messverfahren eindeutig zuzuordnen.

Die Berechnung der Flammenfrontgeschwindigkeit erfolgt über die zeitliche Änderung des Radius  $r_S$ , der aus der visualisierten Schnittfläche erhalten wird durch:

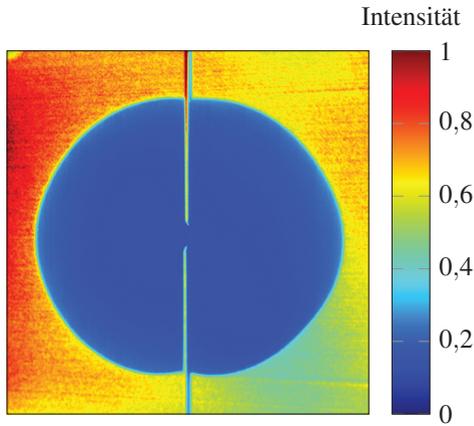
$$r_S = \left( \frac{A_S}{4\pi} \right)^{0,5} = \left( \frac{S_{Fl}}{\pi} \right)^{0,5} \quad (3.23)$$

Die Schnittfläche  $S$  wird dazu messtechnisch bestimmt und daraus die Kugeloberfläche  $A_S$  mit gleicher Schnittfläche definiert. Die Schnittfläche verläuft dabei exakt durch die Mitte der Sphäre, sodass die Ebene den Großkreis definiert. Das Verfahren wird schematisch in Abbildung 3.4 gezeigt.



**Abbildung 3.4:** Sphärische Flamme im Laser-Licht-Schnitt (Skizze)

Die Laserebene ist als grüne Fläche dargestellt. Diese schneidet die Flamme (hier als blaue Halbkugel gezeichnet) mittig auf Höhe der Zündelektroden. Durch die Zugabe von Rußpartikeln in das Frischgas wird das Laserband durch die an den Partikeln stattfindende Mie-Streuung sichtbar. Da der Ruß in der Flamme verbrennt, erhält man so einen Kontrast zwischen Frischgas und Abgas. Durch ein Falschfarbenbild dargestellt, zeigt Abbildung 3.5 beispielhaft ein solches einzelnes Rohbild. Die blaue Fläche mit wenig Intensität stellt das Abgas im Inneren der Flamme dar, während an den Rußpartikeln im Frischgas das Laserlicht mit hoher Intensität gestreut wird. Dazwischen besteht ein scharfer Kontrast, der das Frischgas vom Abgas trennt. Die Flammenfront selbst kann durch dieses Verfahren nicht visualisiert werden, sondern die Isolinie der Temperatur innerhalb der Flammenfront, bei der der Ruß verbrennt. Die von dieser Isolinie eingeschlossene (blaue) Fläche  $S_{Fl}$  (Schnittfläche) wird numerisch ausgewertet und einem der Fläche entsprechenden Kreisradius  $r_S$  in Gleichung (3.23) zugewiesen. Dementsprechend definiert sich die Flammenfrontgeschwindigkeit aus der zeitlichen Änderung des Flammenradius. Das Differenzial wird dabei über den Zentralfdifferenzenquotienten in Gleichung (3.24) ausgewertet.



**Abbildung 3.5:** Sphärische Flamme im Laser-Licht-Schnitt

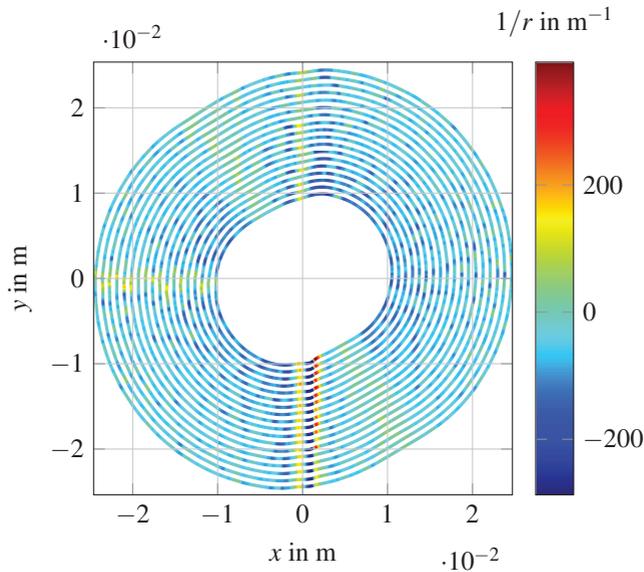
$$S_b(A_S) \equiv u_{Fl}(r_S(t)) = \frac{dr_S}{dt} \approx \frac{r_S(t + \Delta t) - r_S(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.24)$$

Der Bezug zur frischgasbezogenen Brenngeschwindigkeit  $S(A_S) \equiv S_u(A_S)$  erfolgt über das Dichteverhältnis entsprechend der Gleichgewichtsthermodynamik (EQ), wobei das Gleichgewicht unter der Bedingung konstanter Enthalpie und konstantem Druck (HP) eingestellt wird. Das Gasvolumen im Behälter wird dadurch implizit als adiabat betrachtet.

$$S(A_S) = \frac{\rho_b}{\rho_u} S_b(A_S) = \frac{\rho_b}{\rho_u} u_{Fl}(r_S(t)) \quad \text{mit } \rho_b = \rho \Big|_{EQ}^{HP} \quad (3.25)$$

Die Umfangslinien der Schnittebenen einer laminaren Flamme sind für mehrere Zeitpunkte in Abbildung 3.6 dargestellt.

Die durch die jeweilige Umfangslinie eingeschlossene Schnittfläche wird für die Bestimmung eines mittleren schnittflächenäquivalenten Kugelradius  $r_S$  verwendet. Farblich hervorgehoben sind die reziproken Werte der lokalen Krümmungsradien  $1/r$ . Besonders durch die Zündung und im Bereich der Elektroden entstehen kleine Störungen, die über den Verlauf der Pro-



**Abbildung 3.6:** Konturen der Flammenfront aus Einzelaufnahmen der Flamme für Methan-Luft bei den Frischgasbedingungen 298 K, 1 bar,  $\lambda = 0,95$ , aufgenommen über die Lumineszenz der Flamme. Die farbliche Darstellung entspricht den reziproken Werten der lokalen Krümmungsradien der Flamme  $1/r(x,y)$ .

pagation erhalten bleiben und bei instabilen Flammenfronten zu zellularen Strukturen anwachsen können.

**Diskussion der Annahme isobarer Propagation** Neben dem allgemeinen Einfluss durch kompressionsbedingte Temperaturerhöhung des Frischgases in Abbildung 3.2 gilt für die Anwendung von Gleichung (2.47) eine zusätzliche Beschränkung. Dabei ist die Brenngeschwindigkeit nur dann proportional (flammenradiusunabhängig) zur Flammenfrontgeschwindigkeit, wenn die Flamme isobar und damit frei brennt, was in Abschnitt 2.3.1 diskutiert wird. Die Abschätzung des Fehlers kann über die Berechnung der tatsächlichen Flammenfrontgeschwindigkeit bei  $V_B = \text{const.}$  über die Ableitung von Gleichung (3.21) erfolgen, wobei mit  $y_b = f(p)$  dann wiederum mit Gleichung (3.21) der zugehörige Flammenradius berechnet werden

kann. Dadurch lässt sich die tatsächliche Abhängigkeit zwischen Brenngeschwindigkeit und Flammenfrontgeschwindigkeit  $g$  als Funktion des Flammenradius in einem geschlossenen Behälter darstellen.

$$g(r_V) = \frac{dr_V}{dt} \frac{1}{S(A_V)} = \left( \frac{1-y_b}{dy_b} \right) \frac{dp}{p} \frac{1}{\kappa_u} + 1 = \left. \frac{\rho_u}{\rho_b} \right|_{r_S=0} \quad (3.26)$$

Der Ausdruck  $g(r_V)$  kann als *korrigiertes Dichteverhältnis* bei der Anwendung von Gleichung (3.25) zur Bestimmung der Brenngeschwindigkeit aus der Flammenfrontgeschwindigkeit einer sphärischen Flamme in einem geschlossenen Volumen interpretiert werden. Eine reine Abhängigkeit vom Behälterdruck erhält man durch die Wahl eines Zonen-Modells, was hier für das Ein-Zonen-Modell (EZM) (3.11) ausformuliert ist.

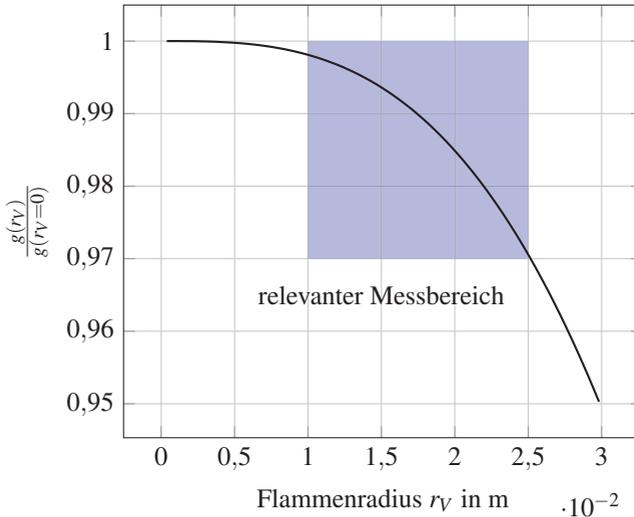
$$g(p)^{\text{EZM}} = \frac{1}{\kappa_u} \left( \frac{p_1}{p} - 1 \right) + 1 \quad (3.27)$$

Da das Ein-Zonen-Modell zwischen Kompression von Frischgas und Abgas nicht unterscheidet, eignet sich der Ausdruck (3.27) somit nicht zur Quantifizierung, sondern lediglich zur Abschätzung des Parameters  $g$ .

Mit dem Zwei-Zonen-Modell erhält man bereits wesentlich genauere Werte, sodass für  $p = p_0$  das Dichteverhältnis mit einer Genauigkeit von ca. 2 % Abweichung berechnet werden kann. Der angegebene Fehler bezieht sich auf die relative Differenz zu dem aus der Gleichgewichtsthermodynamik mittels GRI 3.0 berechneten Verhältnis von Frischgasdichte zu Abgasdichte und resultiert aus der Verwendung von (für den Temperaturbereich) mittleren Stoffgrößen. Allerdings kann ein Ausdruck für  $g(p)^{\text{ZZM}}$  nicht explizit dargestellt werden.

Die Flammenradiusabhängigkeit  $g(r_V)$  ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Dazu wird (wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben) der Druckverlauf nach dem Zwei-Zonen-Modell für ein stöchiometrienahes Methan-Luft-Gemisch bei Standardbedingungen integriert und aus der zeitlichen Änderung des Flammenradius dann die Flammenfrontgeschwindigkeit berechnet und durch die der Integration zugrunde liegende Brenngeschwindigkeit geteilt. Dabei wird

der abgasvolumenäquivalente Kugelradius  $r_V$  nach Gleichung (3.21) berechnet. Der dazu notwendige zeitliche Druckverlauf wird aus der Integration der Gleichung (3.22) numerisch generiert, wobei  $S$  hier für Methan-Luft bei  $\lambda = 0,95$  zu  $0,36$  m/s definiert wird.



**Abbildung 3.7:** Proportionalitätsfaktor (auf Basis des Zwei-Zonen-Modells) zwischen Brenngeschwindigkeit und Flammenfrontgeschwindigkeit im geschlossenen Volumen  $V_B = 2,75$  für Methan-Luft bei den Frischgasbedingungen  $\lambda = 0,95$ , 298 K, 1 bar, aufgetragen über dem Flammenradius und normiert für  $r_V = 0$ . Der relevante Messbereich bezieht sich auf die optische Methode.

Für den Grenzfall  $r_V = 0$  repräsentiert  $g$  das thermodynamische Dichteverhältnis  $g(r_V = 0) = \frac{\rho_u}{\rho_b}$ , das (in reziproker Form) dem einer freibrennenden sphärischen Flamme (siehe Gleichung (2.47)) entspricht. Mit zunehmendem Radius nimmt  $g(r_V)$  jedoch immer stärker ab. Der Verlauf hängt dabei nur schwach von den Eingangsparametern für die durch numerische Integration von Gleichung (3.22) generierten Daten ab und kann daher allgemein als repräsentativ für die Methode angesehen werden. Ab einem Flammenradius von  $r_S = 0,025$  m wird dadurch die methodisch bestimmte Brenngeschwindigkeit  $S(A_S)$  bereits um ca. 3 % unterschätzt. Insgesamt kompensieren sich jedoch die Auswirkungen der Temperaturerhöhung gemäß Abbildung 3.2

und die Abnahme des Proportionalitätsfaktors auf die durch die Methode bestimmte Brenngeschwindigkeit für den hier relevanten Radiusbereich weitestgehend. Dies bedeutet, dass die Nichtbeachtung beider Einflussfaktoren (durch Temperaturerhöhung sowie „Dichteverhältnisänderung“) zur Kompensation beider Fehler innerhalb des verwendeten Flammenradiusbereichs führt. Da die Effekte jeweils nicht-linear anwachsen, würde eine Erweiterung des Auswertebereichs dann jedoch die Quantifizierung beider Einflüsse erfordern.

Durch die theoretische Kopplung mit der optischen Methode ließe sich mittels des Zwei-Zonen-Modells (ZZM) und Gleichung (3.26) der Messbereich für zukünftige Arbeiten erweitern und zudem der Fehler bei der Extrapolation verringern, indem anstelle von (3.25) die Gleichung (3.28) verwendet wird. Dazu kann  $g = g(y_b, p)$  nach Gleichung (3.26) mittels  $y_b^{ZZM} = y_b^{ZZM}(p)$  entsprechend Gleichung (3.15) als Funktion des Drucks dargestellt werden, wodurch dann mit  $r_V = r_V(p, y_b)$  (3.21) implizit der numerisch zu lösende funktionale Zusammenhang  $g = g(r_V)$  in Abhängigkeit des Flammenradius ausgedrückt werden kann. Mit der Annahme, dass  $r_V \approx r_S$ , kann somit numerisch die Funktion  $g = g(r_S)$  für jeden Flammenradius der optischen Methode berechnet werden.

$$S(A_S) = \frac{1}{g(r_S)^{ZZM}} \frac{dr_S}{dr} \quad (\text{Zwei-Zonen-Modell}) \quad (3.28)$$

In diesem Fall sollte auch die Korrektur der durch Kompression des Frischgases bedingten Temperaturabhängigkeit der laminaren Brenngeschwindigkeit über die Simulation von Vormischflammen mit in die Auswertung einfließen, was jedoch geeignete Reaktionskinetiken für den jeweiligen Brennstoff voraussetzt.

Ein weiterer Einfluss auf die Messunsicherheit bedingt die Annahme einer adiabaten Flamme in der Berechnung des Dichteverhältnisses. Dabei können Strahlungsverluste zu einem Energieaustrag führen, der besonders unter Druck zu einem Messfehler führen kann. In [116] wird der Einfluss von Druck auf die Strahlungsverluste der Flamme je nach Bedingungen zwischen 1 % und 7 % (bei 25 bar) angegeben. In [117] wird dazu eine em-

pirische Korrelation für den Einfluss von Strahlungsverlusten angegeben. Der Strahlungsverlust kann für verdünntes Frischgas durch Moleküle wie  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  kompensiert werden, da die Strahlungsenergie dann zu einer Temperaturerhöhung des Frischgases führt und somit im System erhalten bleibt. Die Verdünnung des Frischgases mit einer Spezies, die eine hohe Absorption von Strahlung bedingt, wirkt dadurch dem Strahlungsverlust entgegen [117]. Verluste durch Wärmeleitung an die Wand sind dimensionsbedingt vollständig zu vernachlässigen, da der für die Auswertung der Methode herangezogene maximale Flammenradius um Faktor 3 kleiner ist als der äquivalente Kugelradius des Behältervolumens.

**Messbereich der optischen Methode** Der Messbereich wird durch jeweils eine untere und eine obere Schranke für den Radius limitiert. Durch die Vernachlässigung der Flammendicke muss gewährleistet sein, dass diese deutlich kleiner ist als der Flammenradius  $r_S \gg \delta_{FL}$ . Des Weiteren muss die Zündenergie gegenüber der bis zum Flammenradius  $r_S$  freigesetzten Energie vernachlässigbar sein, sodass ausgeschlossen werden kann, dass Zündeneinflüsse sich auf die Brenngeschwindigkeit auswirken. Der Zündenergieeinfluss kann dabei vollständig vernachlässigt werden, was an einem einfachen Beispiel deutlich wird. Die Freisetzung thermischer Energie einer stöchiometrischen Methan-Luft-Mischung beträgt  $|q| = 2,47 \text{ MJ/m}^3$  bei Standardbedingungen (1,01325 bar, 298 K). Bezogen auf einen Flammenradius  $r_S = 1 \text{ cm}$  entspricht die freigesetzte Wärme  $|Q|(r_S = 1 \text{ cm}) \approx 10 \text{ J}$ , was im Vergleich zu der aufgebrauchten Zündenergie von ca. 1 mJ um Faktor  $10^4$  größer ist. Dennoch wird die untere Grenze zur Gewährleistung von  $r_S \gg \delta_{FL}$  und der Vernachlässigung von Quencheffekten und Wärmeausttrag an die Elektroden auf  $r_{S|\text{min}} = 1 \text{ cm}$  festgelegt. In der Literatur finden sich ähnliche Überlegungen zum Mindestradius, der in [118] mit 0,6 cm definiert und auch in [51] verwendet wird.

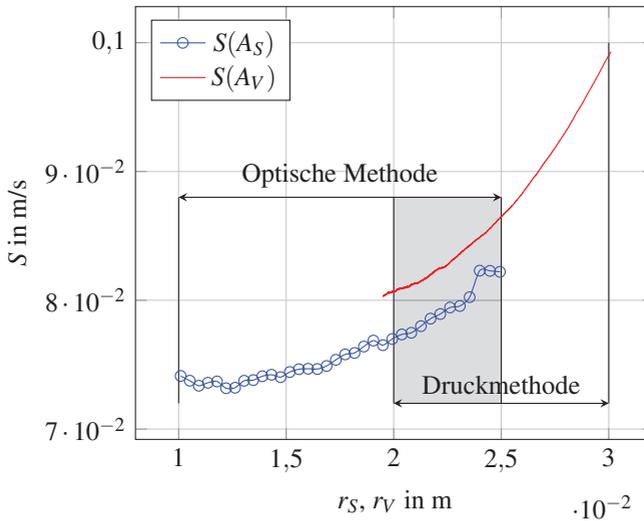
Die obere Grenze wird durch die mit dem Druckanstieg verletzte Bedingung eines konstanten Faktors zwischen Flammenfrontgeschwindigkeit und Brenngeschwindigkeit bestimmt. Gemäß Abbildung 3.7 ist die Verwendung

des aus der Gleichgewichtsthermodynamik (HP) bestimmten Dichteverhältnisses für isobare Verbrennung nur bis zu einem Radius von  $r_S|_{\max} = 2,5$  cm vertretbar, insbesondere weil die Methode für die Extrapolation der ungestreckten laminaren Brenngeschwindigkeit verwendet wird. Gleichzeitig bedingt die mit dem Druckanstieg verbundene Temperaturzunahme (Abbildung 3.2) des Frischgases innerhalb des Auswertebereichs eine Zunahme der Brenngeschwindigkeit. Innerhalb des Messbereichs kann der überlagerte Einfluss beider Effekte daher in guter Näherung vernachlässigt werden.

Der gemeinsame, für die Druckmethode und die optische Methode resultierende Messbereich ist am Beispiel der Messung einer mageren Methan-Luft-Flamme in Abbildung 3.8 dargestellt. Der Messbereich ist dabei unabhängig von den Anfangsbedingungen (Druck, Temperatur, Brennstoff) und kann für laminare Flammen im verwendeten Behälter zwischen 20 mm und 25 mm für alle Betriebsbereiche durch beide Messmethoden erfasst werden. Dadurch kann für alle Messbedingungen (sowohl laminar als auch turbulent) ein direkter Vergleich zwischen den beiden sowohl technisch als auch physikalisch unterschiedlichen Messmethoden gezogen werden.

#### **Turbulente Flammen**

Durch acht zentrierte Turbulenzgeneratoren kann ein turbulentes Strömungsfeld generiert werden, in dem die instationäre Flammenausbreitung stattfindet. Die Charakterisierung dieses Strömungsfeldes geht auf PIV-Messungen der kalten Strömung zurück [57]. Dadurch lässt sich eine maximale Schwankungsgeschwindigkeit von bis zu  $u'_{\text{RMS-max}} = 3$  m/s einstellen. Das turbulente Makrolängenmaß beträgt entsprechend der Geometrie der Ventilatoren  $L_t = 5$  mm.



**Abbildung 3.8:** Allgemeingültige Darstellung des möglichen Messbereichs für Druckmethode und optische Methode am Beispiel einer Methan-Luft-Flamme bei  $\lambda = 1,6$ , 1 bar, 298 K des Frischgases

**Definition des Referenzradius** Mittels der Laser-Licht-Schnitt-Methode kann auch hier die Schnittebene der Flamme visualisiert werden, was in Abbildung 3.9 dargestellt ist.<sup>4</sup>

Der skizzierte Kreis besitzt dabei den gleichen Flächeninhalt wie das Abgas (blaue Fläche). Auf diese Weise kann, wie auch bei laminaren Flammen, ein schnittflächenäquivalenter Kugelradius  $r_S$  gemäß (3.23) berechnet werden. Die Flammenfrontgeschwindigkeit  $u_{Fl}(r_S)$  kann demgemäß ebenfalls über Gleichung (3.24) bestimmt und über ein Dichteverhältnis nach Gleichung (3.25) eine (turbulente) Brenngeschwindigkeit  $S(A_S)$  definiert werden. Auf die Kennzeichnung *turbulent* wird bewusst verzichtet, da die physikalische Verknüpfung zwischen Brenngeschwindigkeit und zugehöriger Referenzkugeloberfläche eindeutig ist.

<sup>4</sup> Die Exzentrizität der Flamme resultiert aus der Flammen-Turbulenz-Interaktion und ist statistisch null.

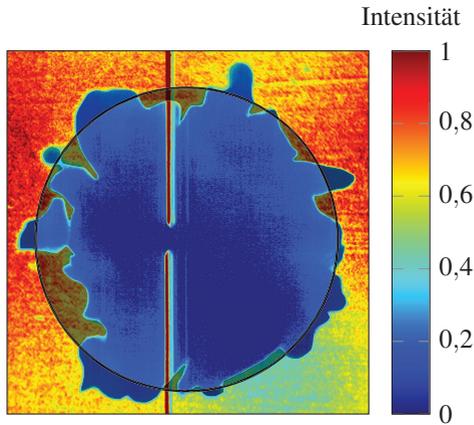


Abbildung 3.9: Turbulente sphärische Flamme im Laser-Licht-Schnitt

**Vergleichbarkeit turbulenter Brenngeschwindigkeiten** Um die Brenngeschwindigkeit  $S(A_S)$  in ihrer Aussagekraft einordnen zu können, wird ein Vergleich mit der Brenngeschwindigkeit  $S(A_V)$  aus der Druckmethode gemäß Abschnitt 3.2.2 herangezogen. Wie dort beschrieben, erfasst  $A_V$  immer das Abgasvolumen  $V_b$  als Kugelgeometrie und ist somit unabhängig von der tatsächlichen Form der Flamme. Bei der optischen Methode steht hingegen ein 2D-Schnittbild der Flamme zur Verfügung, dessen Flächeninhalt mit zugehörigem Kugelradius  $r_S$  formal ebenfalls die der Brenngeschwindigkeit  $S(A_S)$  entsprechende Referenzfläche als Kugeloberfläche definiert. Dabei findet jedoch eine Übertragung der Geometrie der 2D-Schnittebene auf das 3D-Flammenobjekt statt, was folgende Annahmen voraussetzt:

- Die für  $A(r_S)$  geltende Schnittflächengleichheit muss für das Volumen ebenfalls Gültigkeit haben, sodass die Kugeloberflächen für Schnittfläche und Volumen identisch sind  $A(r_S) = A(r_V)$  oder mit gleicher Geschwindigkeit wachsen. Dies setzt allgemein gering bis moderat gefaltete Flammen voraus.
- Die in der 2D-Schnittebene dargestellte Fläche muss bezüglich ihrer Faltung repräsentativ für die gesamte Flamme sein, was allgemein

eine ausreichende Wiederholung von Einzelmessungen voraussetzt, da Turbulenz nur statistisch stationär sein kann.

Demgemäß ist das optische Verfahren nur dann vergleichbar mit der Druckmethode, wenn die Flammenfaltung moderat ist und eine Mittelung über eine ausreichende Zahl von Einzelmessung erfolgt ist. In [119] sind Vergleiche der erhaltenen Brenngeschwindigkeit für unterschiedliche turbulente Referenzradien dargestellt.

**Definition der Flammenfaltung** Die in Abbildung 3.9 beispielhaft dargestellte Schnittebene einer turbulenten Flamme zeigt durch ihre gefaltete Flammenfront einen größeren Umfang als der schnittflächenäquivalente Kreisumfang. Mit der Definition einer dem Flammenumfang  $U_{Fl}$  entsprechenden Kugeloberfläche  $A_U$  wird der zugehörige Radius  $r_U$  beschrieben durch:

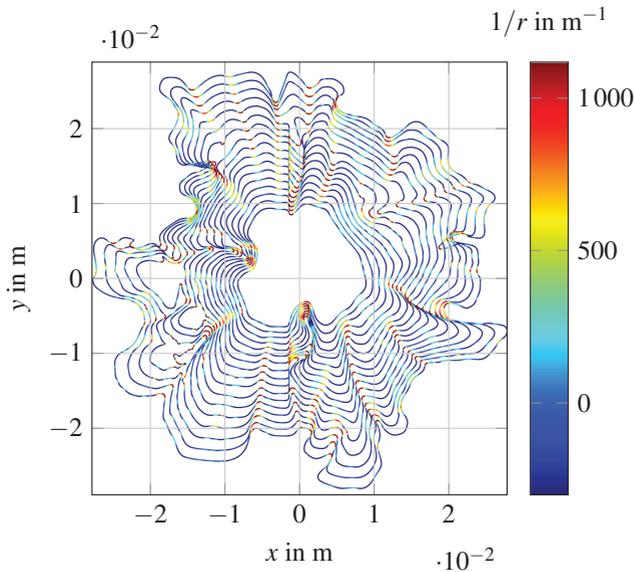
$$r_U = \left( \frac{A_U}{4\pi} \right)^{0,5} = \left( \frac{U_{Fl}}{2\pi} \right) \quad (3.29)$$

Auch über den Umfang  $U_{Fl}$  kann theoretisch eine Brenngeschwindigkeit wie folgt definiert werden:

$$S(A_U) = \frac{\rho_b}{\rho_u} S_b(A_U) = \frac{\rho_b}{\rho_u} u_{Fl}(r_U(t)) = \frac{\rho_b}{\rho_u} \frac{d}{dt} r_U \quad \text{mit } \rho_b = \rho \Big|_{EQ}^{HP} \quad (3.30)$$

Allerdings ergibt sich für sphärische Flammen gegenüber der Bestimmung der Schnittfläche  $S_{Fl}$  zur Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit in der Regel kein Mehrwert.

Die Erfassung des Umfangsradius kann jedoch im Laser-Licht-Schnitt-Verfahren für die Bestimmung der Flammengeometrie herangezogen werden. In Abbildung 3.10 sind dazu für eine turbulente Methan-Luft-Flamme die Umfangslinien der Schnittflächen für verschiedene Zeitpunkte während der Verbrennung dargestellt. Die lokalen Krümmungsradien spannen ein breites Band auf. Für  $r_U$  gilt dabei die gleiche Limitierung bezüglich dessen Repräsentation der turbulenten Flamme im Dreidimensionalen wie für den Schnittflächenradius  $r_S$ , da die Messmethode nur zweidimensional ist. Das



**Abbildung 3.10:** Konturen der Flammenfront der Einzelaufnahmen von Methan-Luft bei den Frischgasbedingungen 298 K, 1 bar,  $\lambda = 1, 1$ , 3500RPM, aufgenommen über das Laser-Licht-Schnitt-Verfahren. Die farbliche Darstellung entspricht den reziproken Werten der lokalen Krümmungsradien der Flamme  $1/r(x,y)$ .

Verhältnis von Umfangsradius  $r_U$  zu schnittflächenäquivalentem Radius  $r_S$  kann als Geometrieparameter  $W$  nach Gleichung (3.31) interpretiert werden. Der schnittflächenäquivalente Radius charakterisiert dabei eine vergleichbare sphärische Flamme mit entsprechend kleinstmöglicher Oberfläche bei gleicher Schnittfläche. Damit definiert  $W > 1$  die Abweichung der Flammengometrie von der ideal sphärischen Gestalt, was ähnlich einem Faltingsmaß interpretiert werden kann.

$$W = \frac{r_U}{r_S} \quad (3.31)$$

Durch die Korrelation zweier aus einer 2D-Schnittfläche erhaltenen Radien, ist eine direkte Übertragung auf die dreidimensionale Flamme zunächst fraglich. Die tatsächliche Flammenfaltung beschreibt ursprünglich nach

Gleichung (2.121) das Verhältnis zwischen turbulenter Oberfläche  $A_t$  und der ungestörten sphärischen Oberfläche  $A$ . Im Kontext sphärischer Flammen bezeichnet  $A_t$  die tatsächliche Oberfläche der Flamme, die durch die zur Verfügung stehende Messtechnik nicht zugänglich ist und entsprechend der bisherigen Nomenklatur als  $A_A = A(r_A)$  bezeichnet werden muss, wobei der Index  $A$  sich auf die reale Oberfläche  $A$  der Flamme bezieht. Die ungestörte Oberfläche wird durch die volumenäquivalente Kugeloberfläche  $A_V$  definiert, da diese die minimal mögliche Oberfläche darstellt. Im Unterschied zu  $A_S$  wird durch  $A_V$  das tatsächliche Volumen der dreidimensionalen turbulenten Flamme erfasst, weshalb nur  $A_V$  ohne zusätzliche Annahmen als Bezugsgröße verwendet werden kann. Es ist jedoch anzunehmen, dass für moderat gefaltete Flammen eine Vergleichbarkeit zwischen  $A_V$  und  $A_S$  gegeben ist, wodurch auch für den Geometrieparameter  $W$  ein funktionaler Zusammenhang zur Flammenstreckung postuliert werden kann:<sup>5</sup>

$$\frac{A_t}{A} = \frac{A_A}{A_V} = f_1\left(\frac{r_U}{r_V}\right) = f_2(W) \quad (3.32)$$

Mit der Flamelet-Beziehung (2.121), die die tatsächliche (turbulente) Flammenoberfläche mit der ungestörten Referenzoberfläche ins Verhältnis setzt und so die turbulente Brenngeschwindigkeit definiert, kann ein Ausdruck für die zu  $A_A$  gehörende Brenngeschwindigkeit  $S(A_A)$  nach Gleichung (3.33) definiert werden.

$$S(A_A) = S(A_V) \frac{A_V}{A_A} = \frac{S(A_V)}{f(W)} \quad (3.33)$$

Durch Kenntnis der Funktion  $f$  und Messung von  $S(A_V)$  kann durch  $S(A_A)$  die Brenngeschwindigkeit der Flamelets bestimmt werden. In [51] wurde  $f(W) = W^2$  definiert, wobei der Exponent entsprechend der Kugelgeometrie der sphärischen Flamme als Konstante verwendet wurde. Durch turbulente Flammenstreckung weicht  $S(A_A)$  in der Regel von der laminaren ungestreckten Brenngeschwindigkeit ab:  $S(A_A) \neq S^0(A_A)$ .

<sup>5</sup> Eine Diskussion und Verifizierung erfolgt in Abschnitt 3.5.2.

**Messbereich** Der Messbereich für turbulente Flammen beschränkt sich auf einen Messpunkt bei 20 mm. Diese Wahl gewährleistet, dass das turbulente Makrolängenmaß  $L_t = 5$  mm der großen Wirbel ausreichend oft in der Dimension der Flamme enthalten ist, sodass die turbulenten Strukturen der Flammenfront auch für dieses Längenmaß repräsentativ sind. Durch die Wellung der Flammenfront entstehen dabei für größere Radien Strukturen, die bereits das durch den optischen Zugang der Anlage definierte Sichtfenster überschreiten. Zudem nimmt die Homogenität der turbulenten Strömung mit zunehmender Entfernung vom Zentrum der Zündung ab. Aus diesem Grund werden alle hier dargestellten turbulenten Brenngeschwindigkeiten bei einem Radius von  $r_S = 20$  mm bestimmt.

### 3.3.2 Nomenklatur der Brenngeschwindigkeit und der Bezugsflächen

Zusammenfassend sind im Folgenden die Nomenklatur der Brenngeschwindigkeit und die zugehörigen Referenzkugeloberflächen  $A_{Fl}$  sowie die Messverfahren in Tabelle 3.1 dargestellt. Die Messgröße bezeichnet die mit der jeweiligen Methode bestimmte Geometrie der Flamme, für die dann ein äquivalenter Kugelradius mit zugehöriger Kugeloberfläche zur Definition der jeweiligen Brenngeschwindigkeit definiert wird. Dabei steht  $S_{Fl}$  für die *Laser-Schnittfläche*,  $P_{Fl}$  für die *Projektionsfläche*,  $U_{Fl}$  für den *Flammenumfang* und  $V_{Fl}$  für das *Abgasvolumen* der Flamme. Die Fläche  $A_{Fl}$  definiert die tatsächliche *Oberfläche* der dreidimensionalen Flamme, die gegenwärtig messtechnisch nicht erfasst werden kann. In Abbildung 3.11 sind entsprechend alle im Rahmen der Arbeit verwendeten Indizes und Abhängigkeiten zur vollständigen Definition der jeweiligen laminaren Brenngeschwindigkeit zusammengefasst.

**Tabelle 3.1:** Zusammenfassung der Brenngeschwindigkeiten und deren Referenzkugeloberflächen sowie die zugehörigen Bezugsgrößen (Messgrößen) und Messmethoden

Methode	Messgröße	Kugelradius	Kugeloberfläche	Bezeichnung	Definition
Laserschnitt	$S_{FI}$ in $m^2$	$r_S = \left(\frac{S_{FI}}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$	$A_S = 4S_{FI}$	$S(A_S)$	(3.25)
Laserschnitt <sup>a</sup>	$U_{FI}$ in m	$r_U = \frac{U_{FI}}{2\pi}$	$A_U = \frac{U_{FI}^2}{\pi}$	$S(A_U)$	(3.30)
Lumineszenz	$P_{FI}$ in $m^2$	$r_P = \left(\frac{P_{FI}}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$	$A_P = 4P_{FI}$	$S(A_P)$	(3.34)
Druckmethode	$V_{FI}$ in $m^3$	$r_V = \left(\frac{3V_{FI}}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$	$A_V = (6V_{FI}\pi^{\frac{1}{2}})^{\frac{2}{3}}$	$S(A_V)$	(3.22)
keine <sup>b</sup>	$A_{FI}$ in $m^2$	$r_A = \left(\frac{A_{FI}}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$	$A_A = A_{FI}$	$S(A_A)$	(3.33)

<sup>a</sup> Für ideal sphärische Flammen auch mit Lumineszenzmethode möglich, da die Projektionsfläche und die Schnittfläche dann identisch sind.

<sup>b</sup> Die Flammenoberfläche  $A_{FI}$  ist mit 2D-Verfahren nicht erfassbar.

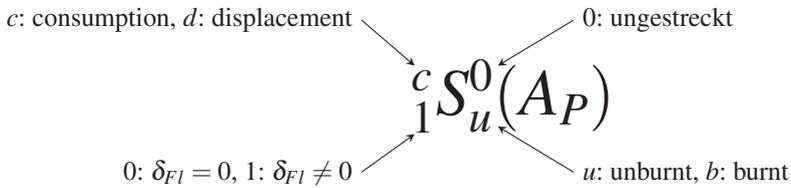


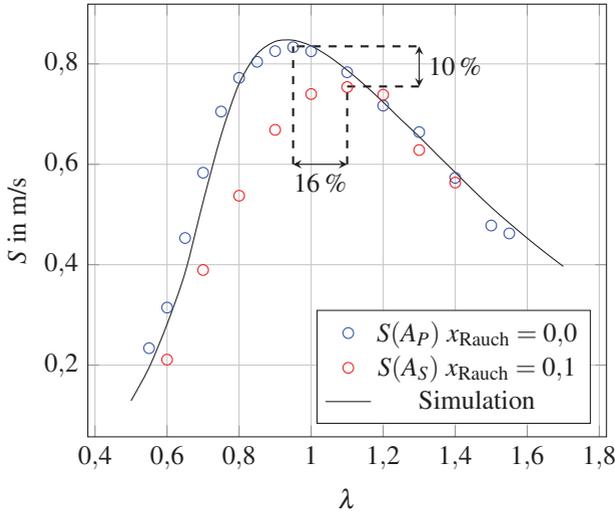
Abbildung 3.11: Nomenklatur der Brenngeschwindigkeit

### 3.3.3 Korrektur der Verdünnung des Frischgases bei der Rußmethode

Die Rußpartikeln, die für die Visualisierung des Frischgases im Laser-Licht-Schnitt-Verfahren verantwortlich sind, werden durch unvollständige Verbrennung einer Zigarette erzeugt. Der Abbrand der Zigarette erfolgt in einer speziellen Vorrichtung, die an den Behälter angeschlossen wird, sodass der Prozess reproduzierbar erfolgt. Das Trägergas der Rußpartikeln ist dabei das durch die unvollständige Verbrennung der Zigarette erzeugte *Abgas*. Dieses mit Rauchpartikeln angereicherte Abgas wird zusammen mit der Frischgasmischung (bestehend aus Brenngas und Luft) mit in den Behälter eingebracht. Der dafür notwendige Molenbruch von Trägergas<sup>6</sup> (äquivalent dem Volumenanteil) beträgt, bezogen auf die Gesamtmischung aus Brenngas/Luft/Trägergas, hier ca.  $x_{\text{Rauch}} = 0,05$  bei Standardbedingungen. Vor allem bei Experimenten mit Vorwärmung nimmt die Gesamtstoffmenge jedoch entsprechend dem idealen Gasgesetz mit der Temperatur (für konstantes Volumen und konstanten Druck) ab. Um die gleiche Rußkonzentration zu erreichen, muss daher mehr (mit Rußpartikeln versehenes) Trägergas (*Abgas*) in das Frischgas gegeben werden. Dadurch müssen bei Vorwärmtemperaturen von  $200\text{ °C}$  ca.  $x_{\text{Rauch}} = 0,1$  Molanteile Rauch in die Frischgasmischung. Abbildung 3.12 zeigt den Einfluss durch Rauchzugabe bei der Messung der Brenngeschwindigkeit von n-Hexadecan in Luft bei  $473\text{ K}$  und

<sup>6</sup> Das Trägergas der Rußpartikeln wird im Index als *Rauch* bezeichnet.

$x_{\text{Rauch}} = 0,1$  im Vergleich zu dem in Abschnitt 3.3.4 beschriebenen nicht-invasiven Verfahren, das ohne jegliche Zugabe von Additiven auskommt. Zusätzlich sind die Brenngeschwindigkeiten aus der Simulation einer laminaren eindimensionalen Flamme einer Kinetik von [120] gezeigt.

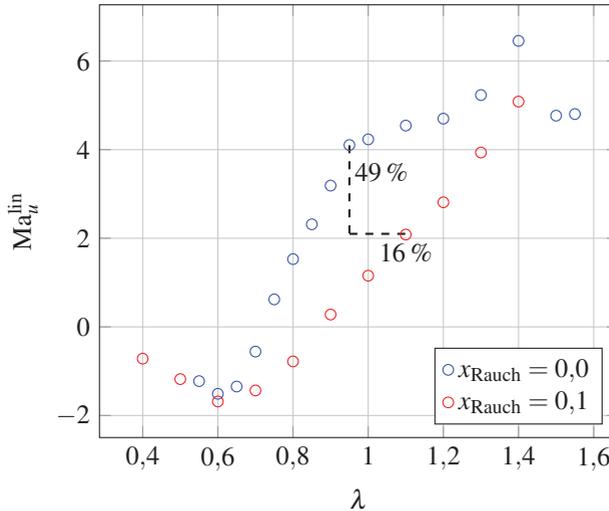


**Abbildung 3.12:** Raucheinfluss auf die laminare Brenngeschwindigkeit von n-Hexadecan-Luft bei Frischgas mit 1 bar, 473 K, gemessen mit dem Laser-Licht-Schnitt-Verfahren, sowie simulierte Brenngeschwindigkeiten unter Verwendung der Kinetik [120]

Ohne Rauchzugabe liegen die Messwerte für den dargestellten Luftzahlbereich sehr nahe an der Simulation. Auch für das Maximum der Brenngeschwindigkeit besteht sowohl bezüglich dessen Lage als auch Betrag eine hohe Übereinstimmung. Durch Rauchzugabe verschiebt sich das Maximum der Brenngeschwindigkeit jedoch um 16 % in den mageren Bereich und nimmt um 10 % ab. Auch die gemessenen frischgasbezogenen Marksteinzahlen nach dem linearen Ansatz  $Ma_u^{\text{lin}}$  weichen mitunter deutlich voneinander ab, was in Abbildung 3.13 gezeigt ist.

Bezogen auf die Position des jeweiligen Maximums der Brenngeschwindigkeit (siehe Abbildung 3.12), kann für diesen Punkt die Abweichung der Marksteinzahl mit 49 % angegeben werden. Allerdings stellt diese Differenz

den Extremfall des möglichen Messfehlers dar, weil bei hoher Vorwärmung ein entsprechend hoher Anteil von mit Ruß angereichertem Trägergas im Verhältnis zur gesamten Stoffmenge im Behälter benötigt wird. Der resultierende Fehler fällt daher ohne Korrektur vor allem bei Raumtemperatur deutlich geringer aus. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit einer Korrektur der durch die Rauchzugabe verursachten Einflüsse.



**Abbildung 3.13:** Raucheinfluss auf die frischgasbezogenen Marksteinzahlen nach dem linearen Ansatz von n-Hexadecan-Luft für Frischgas bei 1 bar, 473 K, gemessen mit dem Laser-Licht-Schnitt-Verfahren

Durch die GCMS-Analyse der Gaszusammensetzung des Trägergases der Rußpartikeln konnte dessen molarer Restsauerstoffgehalt zu  $x_{O_2}^{Rauch} = 0,11$  bestimmt werden. Der Rest setzt sich zusammen aus Stickstoff, Kohlenstoffdioxid sowie einer vernachlässigbaren Konzentration an Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff.

Wenn demnach ein Teil der notwendigen Luftmenge durch das mit Rußpartikeln angereicherte Trägergas ersetzt wird, wird die tatsächliche Menge an Sauerstoff im Gemisch reduziert. Dadurch verschiebt sich die tatsächliche

Luftzahl von der eingestellten Luftzahl, sodass das Maximum der Brenngeschwindigkeit scheinbar im Mageren liegt. Zudem hat die Reduktion der Sauerstoffkonzentration eine Abnahme des Maximums der Brenngeschwindigkeit von hier 10 % zur Folge.

Zur Korrektur dieses Effekts wird (anstelle von Luft) Sauerstoff und Stickstoff jeweils einzeln zugegeben. Die Menge an Sauerstoff wird dabei so eingestellt, dass die Sauerstoffkonzentration in der Mischung aus Rauch, Sauerstoff und Stickstoff dem Luftsauerstoffanteil von 20,95 % entspricht. Die Korrektur ist in den Gleichungen zur Berechnung der Partialdrücke im Behälter implementiert. Die Inertanteile des Trägergases bestehen zum größten Teil aus Stickstoff, sodass der Einfluss auf die Wärmekapazität der Mischung durch das Kohlendioxid vernachlässigt werden kann.

Die Validierung der Sauerstoff-Korrektur erfolgt für eine Methan-Luft-Mischung bei einer Luftzahl von  $\lambda = 0,95$  und Standardbedingungen, wobei die ungestreckte Brenngeschwindigkeit mit  $S^0 = 0,36 \text{ ms}^{-1}$  als Zielgröße vorausgesetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

**Tabelle 3.2:** Messwerte der ungestreckten laminaren Brenngeschwindigkeit von Methan-Luft bei  $\lambda = 0,95$  nach der optischen Methode im Laser-Licht-Schnitt-Verfahren mit korrigierter und nicht korrigierter Rauchzugabe mit  $x_{\text{O}_2}^{\text{Rauch}} = 0,14$  bei 298 K und 1 bar des Frischgases

$x_{\text{Rauch}}$	$S^0(A_S)$ in m/s	Fehler	Korrektur
0,00	0,36	0 %	–
0,05	0,355	–1 %	ja
0,05	0,34	–6 %	nein
0,10	0,37	3 %	ja
0,10	0,31	–17 %	nein

Dabei wird ein im Vergleich zur Analyse etwas höherer Restsauerstoffgehalt des Trägergases der Rußpartikeln von  $x_{\text{O}_2}^{\text{Rauch}} = 0,14$  verwendet, wodurch für die Korrektur sowohl für geringe als auch hohe Zugabe an Trägergas die Zielgröße der Brenngeschwindigkeit mit einer vertretbaren Ungenauigkeit

von maximal 3 % erreicht wird. Im Rahmen dieser Arbeit sind sämtliche mit dem Laser-Licht-Schnitt-Verfahren verbundenen Rauchzugaben korrigiert worden.

### 3.3.4 Entwicklung einer auf dem Flammeneigenleuchten basierenden Messmethode

Das Laser-Licht-Schnitt-Verfahren ist besonders für turbulente Flammen essenziell, weil es die Visualisierung einer Schnittebene erlaubt. Durch die Rauchkorrektur wird der negative Einfluss der Verdünnung minimiert, sodass die Methode brauchbare Ergebnisse liefert. Für ideal sphärische Flammen ist die Darstellung einer expliziten Schnittebene jedoch nicht nötig. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit ein auf dem Eigenleuchten der Flamme basierendes Messverfahren entwickelt, das gänzlich ohne Additive auskommt und damit im Gegensatz zum Laser-Licht-Schnitt-Verfahren nicht-invasiv ist. Dabei stellt die Detektion der Flamme durch ihr relativ schwaches Eigenleuchten eine Herausforderung dar. Die Flammenfrontgeschwindigkeit wird dabei ebenfalls aus der Projektionsfläche  $P$  der Flamme gebildet, die analog zu der Formulierung (3.25) über die zeitliche Änderung des Kugelradius  $r_P$  mit äquivalenter Kugeloberfläche  $A_P$  der Flamme erhalten wird. Das Dichteverhältnis wird wie bisher aus der Gleichgewichtsthermodynamik bestimmt. Durch die Kennzeichnung mit dem Index  $P$  ist auch hier der Bezug zur Messmethode eindeutig.

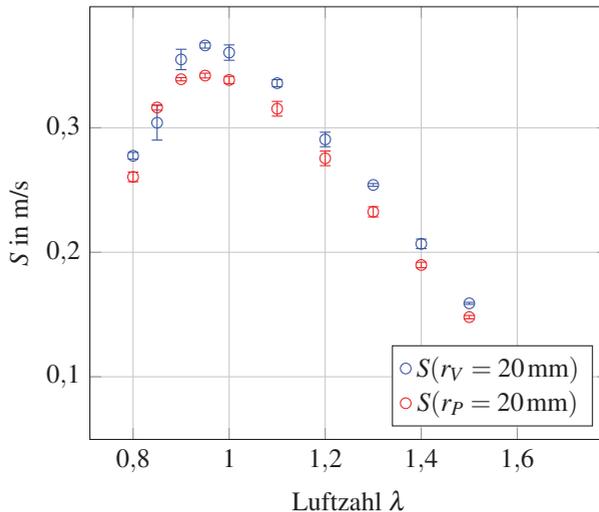
$$S(A_P) = \frac{\rho_b}{\rho_u} S_b(A_P) = \frac{\rho_b}{\rho_u} u_{Fl}(r_P(t)) = \frac{\rho_b}{\rho_u} \frac{d}{dt} r_P \text{ mit } \rho_b = \rho_{|EQ}^{HP} \quad (3.34)$$

Der Unterschied zwischen beiden Methoden ist im Wesentlichen der visualisierte Radius. Während im Laser-Licht-Schnitt-Verfahren der Radius durch die Isolinie der Temperatur, bei der die Rußpartikeln verbrennen, charakterisiert wird, bildet der Flammenradius des Eigenleuchtens die Zone hoher Lumineszenz ab. Dabei wird der gesamte Spektralbereich des Eigenleuchtens erfasst, da die Intensität der für die Reaktion charakteristischen Radikale wie  $\text{OH}^*$  oder  $\text{CH}^*$  eine intensivierete Kamera erfordert hätte, was jedoch

die mögliche Auflösung reduziert hätte. Das Eigenleuchten kann daher nicht direkt einer Position in der Reaktionszone zugeordnet werden.

Dadurch sind die resultierenden Radien nicht exakt definiert, sondern hängen von den Anfangsbedingungen ab. So verlagert sich beispielsweise die Isotemperatur der Rußverbrennung bei hohen Vorwärmtemperaturen weiter in die Vorwärmzone. Das Eigenleuchten wird für magere Flammen durch die Chemielumineszenz dominiert, während fette Flammen durch Strahlung der Rußpartikeln dominiert sind. Es lässt sich daher in beiden Fällen nicht eindeutig quantifizieren, wo der visualisierte Radius im Verhältnis zur Reaktionszone, die selbst auch eine Dicke  $\delta_{Fl}$  besitzt, liegt.

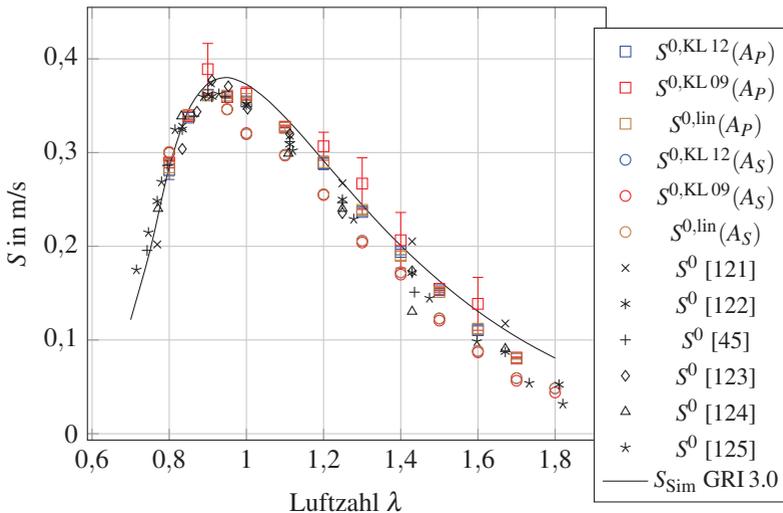
Die Validierung des Lumineszenzverfahrens erfolgt zunächst im Vergleich zur Druckmethode. Dazu werden die Brenngeschwindigkeiten  $S(A_P)$  aus dem Eigenleuchten mit denen aus der Druckmethode  $S(A_V)$ , bei einem Flammenradius von  $r_P = r_V = 0,02\text{m}$ , in Abbildung 3.14 verglichen.



**Abbildung 3.14:** Vergleich zwischen der Brenngeschwindigkeit aus Lumineszenzmethode und Druckmethode bei  $r_V = 20\text{ mm}$  für Methan-Luft bei 298 K, 1 bar des Frischgases

Die Fehlerbalken entsprechen dem t-verteilten Standardfehler des Mittelwertes der Einzelmessungen für ein Vertrauensintervall von 68 %. Die Werte der Lumineszenzmethode liegen dabei etwas tiefer als die Werte der Druckmethode. Sie zeigen insgesamt jedoch eine sehr gute Übereinstimmung.

Im nächsten Schritt erfolgt der Vergleich von  $S^0(A_P)$  mit der Laser-Licht-Schnitt-Methode (rauchkorrigiert)  $S^0(A_S)$  sowie Literaturdaten der ungestreckten laminaren Brenngeschwindigkeit nach der Methode der sphärisch expandierenden Flamme mit Frischgasbezug in Abbildung 3.15. Die Darstellung der Literaturwerte ist aus [45] entnommen. Die verwendeten Extrapolationsmodelle stellen das lineare Marksteinmodell (2.64) sowie das Modell nach Kelley und Law (2012) (2.71) dar. Zusätzlich sind mit dem GRI 3.0-Reaktionsmechanismus simulierte Brenngeschwindigkeiten dargestellt.

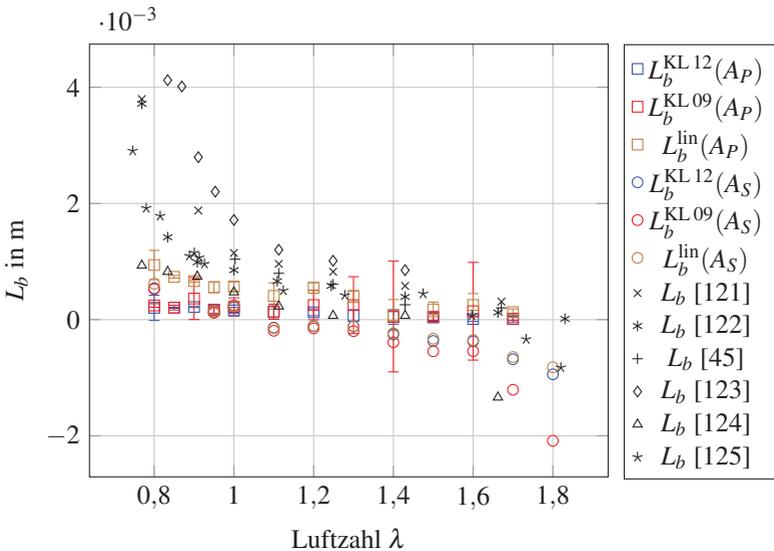


**Abbildung 3.15:** Vergleich zwischen der ungestreckten Brenngeschwindigkeit aus Lumineszenzmethode und Laser-Licht-Schnitt-Methode und Literaturdaten für Methan-Luft bei 298 K bis 303 K, 1 bar des Frischgases

Die neue Lumineszenzmethode zeigt dabei eine sehr gute Übereinstimmung mit den Simulationsdaten. Sowohl das Lumineszenz- als auch das Laser-

Licht-Schnitt-Verfahren liefern Ergebnisse, die innerhalb der in der Literatur zu findenden Breite der Brenngeschwindigkeiten liegen. Der Unterschied zwischen den Extrapolationsmethoden ist marginal.

Die Darstellung der Marksteinlängen erfolgt wegen der Vergleichbarkeit zu den Literaturdaten mit Bezug auf das Abgas  $L_b$  in Abbildung 3.16. Eine für das Frischgas äquivalente Darstellung ist über Gleichung (2.65) möglich.



**Abbildung 3.16:** Vergleich zwischen der abgasbezogenen Marksteinlänge  $L_b$  aus Lumineszenzmethode und Laser-Licht-Schnitt-Methode und Literaturdaten für Methan-Luft bei 298 K bis 303 K, 1 bar des Frischgases

Die mit der Lumineszenzmethode und damit über die projektionsflächen-äquivalente Oberfläche  $A_P$  erhaltenen Marksteinlängen liegen innerhalb der Streuung der Literaturdaten. Die aus der Laser-Licht-Schnitt-Methode und damit aus der schnittflächenäquivalenten Oberfläche  $A_S$  erhaltenen Daten sind im Vergleich zur Literatur durchgehend etwas niedriger. Im fetten Bereich zeigen die Literaturdaten eine starke Streuung, sodass eine Einordnung hier schwierig ist. Die Extrapolationsmethode ist innerhalb des Messverfahrens für die Marksteinlänge hier nur für magere Flammen relevant. Für sehr

magere Flammen liefert das Modell von Kelley und Law (2009) auffallend niedrigere Marksteinzahlen. Insbesondere für magere Methan-Flammen ist jedoch die Messmethode bzw. die für die Auswertung herangezogene Oberfläche der Flamme entscheidender als das Extrapolationsmodell. Zusammenfassend lässt sich das neue Lumineszenzverfahren als etwas akkurater als die rauchkorrigierte Laser-Licht-Schnitt-Methode bezeichnen, was sowohl der Vergleich mit der Simulation als auch mit Literaturdaten zeigt.

Die Verwendung der Lumineszenz-Methode ist jedoch ausschließlich auf ideal sphärische Flammen beschränkt. Die Hochgeschwindigkeitsaufnahme einer instabilen Flammenfront in Abbildung 2.7 auf Seite 51 verdeutlicht diese Einschränkung. Durch die Überlagerung der Strukturen auf dem Außenradius der Flamme erscheint diese vergleichsweise glatt, während die Oberfläche tatsächlich von vielen kleinen zellularen Strukturen bestimmt wird, was bereits als eine Art selbstinduzierte Turbulenz betrachtet werden kann. Der Vorteil der Methode ist jedoch eindeutig der Verzicht auf Additive zur Visualisierung der Flamme.

### **3.4 Streckungskorrektur der laminaren Brenngeschwindigkeit**

Literaturmodelle zur Korrektur der durch Flammenstreckung verursachten Änderung der Brenngeschwindigkeit wurden in Abschnitt 2.3.2 eingeführt. Die bisher am Institut verwendete Methode beschränkte sich auf die Verwendung des linearen Marksteinmodells (2.63). Darauf aufbauend wurden die Modelle von Kelley und Law (sowohl von 2009 (2.70) als auch der verbesserte Ansatz von 2012 (2.71)) implementiert. Diese eignen sich nach [45] vor allem für Gemische mit kleinen Lewiszahlen.

### 3.4.1 Formulierung der Modelle mit Frischgasbezug

Die Modelle sind im Folgenden für Frischgasbezug definiert. Dabei wird die Flammenfrontgeschwindigkeit  $S_b = u_{Fl}(r_{Fl})$  messtechnisch über das Laser-Licht-Schnitt-Verfahren (3.24) oder das Eigenleuchten (3.34) erfasst und durch das Dichteverhältnis zwischen Frischgas und Abgas in eine frischgasbezogene Brenngeschwindigkeit  $S_u$  umgerechnet. Die Brenngeschwindigkeit wird hier zunächst allgemein, ohne den Bezug zu einer Kugeloberfläche, dem Flammenradius  $r_{Fl}$ , zugeordnet. Die Eignung der Messmethoden zur Bestimmung und Extrapolation von Brenngeschwindigkeiten werden anschließend diskutiert. Die ungestreckte laminare Brenngeschwindigkeit ist für den Zustand  $K = 0$  definiert durch:  $S_u^0 = S_u(K = 0)$ . Die Dicke der Flamme wird dabei vernachlässigt, ebenso wie die Nichtkonstanz der Proportionalität zwischen Flammenfrontgeschwindigkeit und Brenngeschwindigkeit nach Gleichung (3.26) und Abbildung 3.7 im Messbereich. Die Umrechnung der Marksteinlängen für Frischgasbezug erfolgt nach (2.65).

Das lineare Marksteinmodell in Gleichung (2.64) wird mit Frischgasbezug unter Verwendung von Gleichungen (2.46), (2.47) und (2.65) wie folgt definiert:

$$\frac{S_u}{S_u^0} \left[ 1 + \frac{2L_u}{r_{Fl}} \left( \frac{\rho_u}{\rho_b} \right) \right] = 1 \quad (3.35)$$

Das Modell nach Kelley und Law (2009) nach Gleichung (2.70) ist in Gleichung (3.36) ebenfalls mit Frischgasbezug formuliert. Die Umrechnung von abgasbezogenen in frischgasbezogene Größen in Form des Dichteverhältnisses, kürzt sich für dieses Modell in jedem Term:

$$\left( \frac{S_u}{S_u^0} \right)^2 \ln \left( \frac{S_u}{S_u^0} \right)^2 = - \frac{2L_u K}{S_u^0} \quad (3.36)$$

Das erweiterte Modell von 2012 nach Gleichung (2.71) wird ebenfalls für Frischgasbezug definiert, dabei werden die Terme ab der vierten Ordnung in Gleichung (3.37) vernachlässigt. Das lineare Marksteinmodell ist selbst als Term erster Ordnung darin enthalten.

$$\frac{S_u}{S_u^0} \left[ \underbrace{1 + 2 \left( \frac{L_u \rho_u}{r_{Fl} \rho_b} \right)}_{\text{lineares Marksteinmodell}} + 4 \left( \frac{L_u \rho_u}{r_{Fl} \rho_b} \right)^2 + 16 \left( \frac{L_u \rho_u}{r_{Fl} \rho_b} \right)^3 \right] = 1 \quad (3.37)$$

Die Marksteinzahl und die Karlovitzzahl sind dementsprechend ebenfalls mit Frischgasbezug definiert. Anstelle der Temperaturleitfähigkeit wird die Flammendicke gemäß der Abhängigkeit (2.38) jedoch mit der kinematischen Viskosität des Frischgases  $\nu_u$  gebildet, was in der Literatur üblich ist.

$$Ka = K \tau_R = K \frac{\nu_u}{S_u^{0,2}} = \frac{2u_{Fl}}{r_{Fl}} \frac{\nu_u}{S_u^{0,2}} \quad (3.38)$$

$$Ma = \frac{L_u}{\delta_{Fl}} = \frac{L_u S_u^0}{\nu_u} \quad (3.39)$$

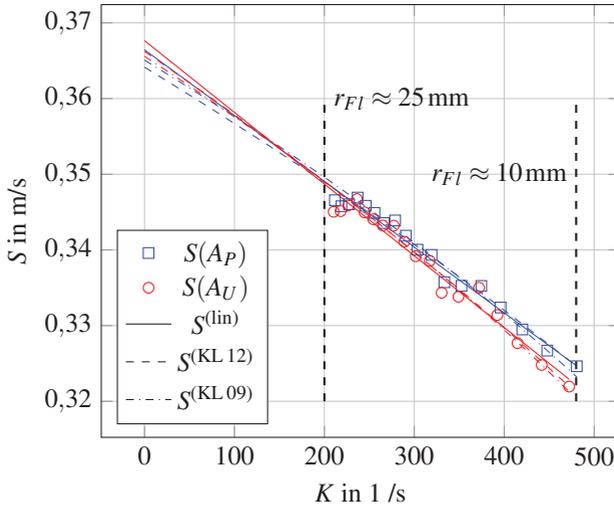
Da durch die Umrechnung (2.65) die eigentliche abgasbezogene Marksteinlänge (in den hier dargestellten Gleichungen) erhalten bleibt, hat die Formulierung der Gleichungen für Frischgasbezug keinen Einfluss auf die Extrapolation selbst, sodass bei Bedarf  $S_b^0$  und  $L_b$  nachträglich über Gleichung (2.65) bestimmt werden können.

Der Messbereich, der die Grundlage für die Extrapolation bestimmt, beschränkt sich auf den in Abschnitt 3.3 begründeten Radiusbereich von 10 mm bis 25 mm, sodass der Messfehler im Hinblick auf die Extrapolation vertretbar bleibt. Das Lösen der Gleichungen erfolgt numerisch durch die implizite Formulierung eines Minimierungsproblems.

Da im Folgenden der Frischgasbezug sowohl für die Brenngeschwindigkeit als auch die Marksteinlänge vorausgesetzt wird, entfällt die Kennzeichnung durch den Index  $u$ .

### 3.4.2 Validierung der Modelle durch Messdaten

In Abbildung 3.17 wird für einen Lumineszenz-Datensatz einer Methan-Luft-Mischung bei den Frischgasbedingungen 298 K, 1 bar,  $\lambda = 0,95$  die Extrapolation der Brenngeschwindigkeit unter Anwendung der Extrapolationsmodelle (3.35), (3.36) und (3.37) dargestellt.

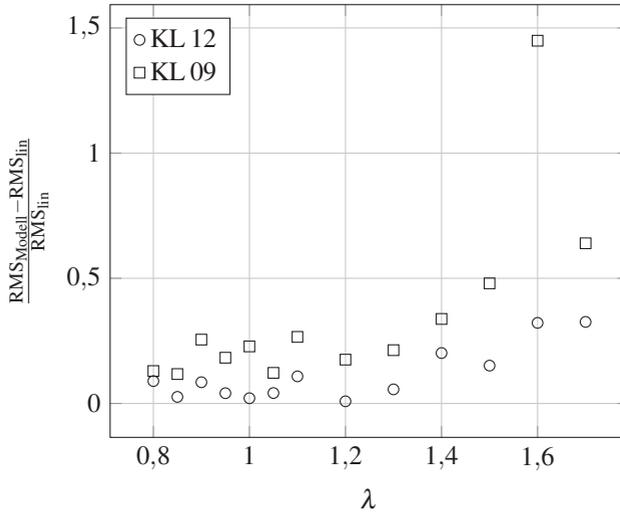


**Abbildung 3.17:** Anwendung verschiedener Extrapolationsmodelle auf einen Datensatz für Methan-Luft bei den Frischgasbedingungen 298 K, 1 bar,  $\lambda = 0,95$ , aufgenommen durch die Lumineszenz der Flamme für die Bezugsflächen  $A_P$  und  $A_U$

Die den jeweiligen Radien entsprechende Streckung und damit die Begrenzung des Messbereichs ist eingezeichnet. Es werden sowohl Brenngeschwindigkeiten, die auf dem Radius der Projektionsfläche ( $S(A_P)$ ) basieren, als auch Brenngeschwindigkeiten, die auf dem Radius des Umfangs der Flamme basieren ( $S(A_U)$ ), dargestellt, wobei hier  $A_U$  ebenfalls über die Lumineszenzmethode bestimmt wird. Beide Messdatensätze liefern nahezu identische Ergebnisse, was für sphärische Flammen eine Voraussetzung darstellt. Gleichzeitig wird verdeutlicht, dass die Erfassung der Flamme durch den verwendeten Algorithmus sehr akkurat ist, da mit  $r_U \sim (U_{Fl} + \Delta U_{\text{Fehler}})$

eine Proportionalität zum Umfang und gleichermaßen zum Messfehler des Flammenumfangs besteht, während  $r_P \sim (P_{Fl} + \Delta P_{\text{Fehler}})^{0,5}$  nur zur Wurzel des Fehlers der Projektionsfläche proportional und daher deutlich robuster ist. Dennoch liefern beide Radien nahezu identische Brenngeschwindigkeiten. Die Anwendung verschiedener Extrapolationsmodelle führt, trotz des durch die Steigung offensichtlichen Streckungseinflusses, zu nahezu identischen Ergebnissen.

In Abbildung 3.15 wurden bereits die verschiedenen Modelle bei der Validierung der Lumineszenzmethode über einen breiten Luftzahlbereich von Methan-Luft bei Standardbedingungen dargestellt. Gleiches gilt für die Marksteinzahlen in Abbildung 3.16, die dort wegen des Literaturvergleichs mit Abgasbezug definiert sind. Dabei kann festgestellt werden, dass innerhalb der Laser-Licht-Schnitt-Methode nahezu identische Brenngeschwindigkeiten für alle drei Verfahren erhalten werden. Die Marksteinzahlen unterscheiden sich teilweise für magere Mischungen, wobei sich das Modell von Kelley und Law 2009 deutlich von den anderen abhebt. Nach Aussage von [45] ist die Anwendung des Modells explizit für negative Marksteinlängen geeignet. Durch die breite Streuung von Literaturdaten ist dies jedoch nicht quantifizierbar. Auch das weiterentwickelte Modell von 2012 zeigt diesen Trend nicht. Innerhalb des Lumineszenzverfahrens hebt sich das Modell von Kelley und Law (2009) sowohl für die Brenngeschwindigkeit als auch die Marksteinzahlen deutlich von den anderen Modellen ab und besitzt bezüglich der Messunsicherheit des Mittelwertes eine höhere Schwankungsbreite. Diese lässt sich hauptsächlich auf die Steifigkeit des Lösens der impliziten logarithmischen Gleichung zurückführen, die auf eine leichte Streuung von Messpunkten der Brenngeschwindigkeit sehr stark reagiert und dadurch teilweise zu wenig repräsentativen Verläufen führt. Die Güte der jeweiligen Modelle wird in Form der RMS-Abweichungen quantifiziert. Da die Anpassung der Modelle an die Messdaten im Grundsatz einem Messdatenfit an eine vorgegebene Funktion gleicht, kann der RMS-Wert der Abweichungen zwischen Fitkurve und Messdaten die Fitgüte beschreiben, was in Abbildung 3.18 für Methan-Luft bei Standardbedingungen gezeigt ist. Die Werte sind dabei normiert auf das lineare Modell.



**Abbildung 3.18:** RMS-Abweichungen zwischen Messpunkten und Fitkurven der Extrapolationsmodelle (Kelley und Law 2009 / 2012), bezogen auf das lineare Marksteinmodell für Methan-Luft bei 298 K, 1 bar des Frischgases

Hierbei zeigt das logarithmische Modell (3.36) zumeist deutlich größere mittlere Abweichungen als das lineare Modell (3.35) bzw. das spätere Modell von Kelley und Law (3.37). Die Abweichungen nehmen für beide Modelle tendenziell mit der Luftzahl zu. Die Abweichung des logarithmischen Modells von 2009 sind dabei stets größer als die des Modells von 2012. Von diesem Standpunkt aus gesehen gibt das lineare Modell die Messdaten besser wieder.

Ein grundsätzlicher Punkt bei der Extrapolationsgenauigkeit ist die Größenordnung zwischen dem gemessenen und dem extrapolierten Streckungsbereich. Hier liegen der Messbereich und der Extrapolationsbereich in der gleichen Größenordnung. Nach der Empfehlung von [46] ergibt sich für einen dem Messbereich entsprechenden mittleren Radius eine Limitierung der Marksteinlängen innerhalb von  $-0,44 \text{ mm} \leq L_b \leq 1,3 \text{ mm}$ .

Durch das instabile Verhalten des Modells von Kelley und Law 2009 wird im Rahmen dieser Arbeit neben dem linearen Ansatz nur das erweiterte Modell von 2012 verwendet. Dadurch wird sichergestellt, dass etwaige nicht-lineare Effekte berücksichtigt werden.

### 3.4.3 Ideales Behältervolumen für die Extrapolation

Die Anwendbarkeit des linearen Marksteinmodells und dessen Erweiterungen sind auf schwach gestreckte Flammen beschränkt. Ein weiterer Aspekt, der sich auf die Genauigkeit der Ergebnisse auswirkt, ist das Verhältnis von gemessenem zu extrapoliertem Bereich. Dadurch lassen sich Qualitätsparameter definieren, mit denen sich ein ideales Behältervolumen für die Untersuchung sphärischer Flammen berechnen lässt.

Mit  $q_E$  wird ein Parameter definiert, der den extrapolierten Bereich von  $K$  in das Verhältnis setzt zu dem, der durch den Messbereich definiert wird. Dabei stellt  $r_0$  den kleinsten und  $r_1$  den größten für die Messung verwendeten Flammenradius dar. In Abbildung 3.17 entspricht  $r_1 = 25\text{ mm}$  und  $r_0 = 10\text{ mm}$ , sodass  $q_E \approx 0,42$  entspricht.

$$q_E = \frac{K(r_1)}{K(r_0)} \quad (3.40)$$

Mit  $q_E \rightarrow 0$  wird der Einfluss eines Marksteinmodells und damit auch dessen Modellfehler minimiert.

Ein weiteres Kriterium ist mit  $q_K$  gegeben, das den für die Extrapolation genutzten Bereich von  $K$ , in Relation zu dem möglichen Messbereich setzt. Dabei ist man bestrebt, die Extrapolation bei möglichst niedriger Flammstreckung durchzuführen, was eine Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Marksteinmodelle darstellt. Der kleinstmögliche Radius  $r_{\min}$  definiert

sich durch den Punkt, ab dem der Zünderinfluss sowie die Wärmeabfuhr an die Elektroden vernachlässigt werden können.

$$q_K = \frac{K(r_0)}{K(r_{\min})} \quad (3.41)$$

In Abbildung 3.17 wurde mit  $r_0 = r_{\min} = 10 \text{ mm}$  der kleinstmögliche Flammenradius für die Auswertung gewählt, was  $q_K = 1$  entspricht. Mit  $q_K \rightarrow 0$  wird relativ zur maximal messbaren Streckung der für die Extrapolation verwendete Bereich minimiert, sodass nur schwache Streckung verwendet wird. Damit ist der mögliche Messbereich durch den kleinsten untersuchbaren Radius  $r_{\min}$  definiert, während der größte messbare Radius  $r_{\max}$  durch die isentrope Kompression des Frischgases sowie die zuvor diskutierten Modellfehler beschränkt ist. Durch das Bestreben sowohl  $q_K$  als auch  $q_E$  zu minimieren, besteht für den Behälter die Anforderung an ein Mindestvolumen. Dieses wird als Funktion beider Parameter im Folgenden berechnet.

### Formel für den maximalen Flammenradius

Setzt man eine Annahme über die Temperaturabhängigkeit der Brenngeschwindigkeit voraus, lässt sich über isentrope Kompression ein maximal zulässiger Druckanstieg  $p(r_{\max}) = p(S(T))$  berechnen. Dieser Druckanstieg im Behälter begrenzt den maximalen zugehörigen Flammenradius  $r_{\max}$ . Dieser steht mit dem Behälterradius  $r_B$  über Gleichung (3.21) in Zusammenhang, wobei für die Berechnung des Massenanteils an Abgas  $y_b$  das Zwei-Zonen-Modell nach Gleichung (3.15) verwendet werden kann. Durch die Kenntnis einer Funktion  $r_{\max} = r_{\max}(q_K, q_E)$  lässt sich dann das ideale Behältervolumen  $r_B$  bestimmen. Wenn für den maximalen Flammenradius moderate Bedingungen bezüglich der durch das Abgasvolumen verursachten Kompression angenommen werden, kann  $r_1 = r_{\max}$  gesetzt werden.

Für die Berechnung von  $r_{\max}(q_K, q_E)$  muss zunächst ein Zusammenhang zwischen laminarer Brenngeschwindigkeit und der Streckung  $K$  über Gleichung (2.61) definiert werden. Aus den Definitionen der Qualitätsparame-

ter (3.41) und (3.40) kann schließlich ein Ausdruck für  $r_{\max}$  formuliert werden, wobei für die Dichteverhältnisse von Frischgas und Abgas jeweils die Isentropenbeziehungen verwendet werden.

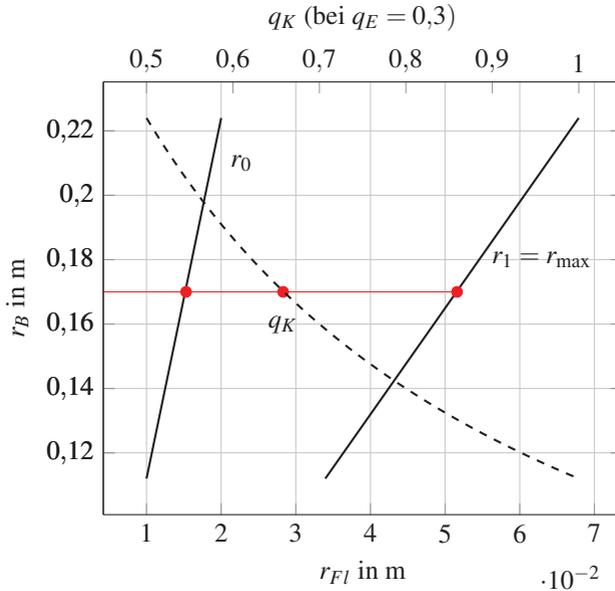
$$r_{\max} = \frac{r_{\min}}{q_K q_E} \frac{S(T(r_{\max}))}{S(T(r_{\min}))} \left( \frac{p(r_{\max})}{p(r_{\min})} \right)^{\frac{1}{\kappa_u} - \frac{1}{\kappa_b}} \quad (3.42)$$

Der Einfluss von Flammenstreckung auf  $S$  ist hierbei nicht relevant. Stattdessen fließt in Gleichung (3.42) der durch isentrope Kompression bei dem jeweiligen Flammenradius bedingte Temperatureinfluss auf die Brenngeschwindigkeit ein.

### Darstellung des erforderlichen Behältervolumens

Unter Verwendung der Gleichung (3.42) mit  $r_{\min} = 10\text{ mm}$  bei einem maximalen temperaturbedingten Anstieg der Brenngeschwindigkeit  $\frac{S(T)}{S} = 1,02$  und der Annahme der Abhängigkeit  $S(T) \sim T^2$  ist in Abbildung 3.19 der ideale Behälterradius berechnet und in Abhängigkeit der Qualitätsparameter  $q_K$  und  $q_E$  dargestellt.

Der Qualitätsparameter der Extrapolation ist dabei festgelegt auf  $q_E = 0,3$ , was sicherstellt, dass nicht über mehr als 30 % der maximalen gemessenen Streckung extrapoliert werden muss. Die maximal mögliche nutzbare Streckung  $q_K$  ist als Variable durch die gestrichelte Kurve geplottet. Die bei einem bestimmten  $q_K$  (ablesbar auf der oberen x-Achse) vorliegende Schnittebene der gestrichelten Kurve mit der Horizontalen definiert den zugehörigen Behälterradius  $r_B$  (auf der y-Achse) sowie die den Messbereich definierenden Radien  $r_0$  und  $r_1$  (auf der unteren x-Achse). Aus der Abbildung geht hervor, dass unter diesen Voraussetzungen selbst für  $q_K = 1$  das notwendige Behältervolumen (ausgedrückt durch  $r_B$ ) größer ist als das im Rahmen dieser Anlage verwendete Volumen ( $r_B = 0,087\text{ m}$ ). Dies bedeutet, dass selbst für volle Ausnutzung des gesamten messbaren Bereichs der Streckung  $q_K = 1$  die Extrapolation über  $K$  mit  $q_E \approx 0,4$  fast dieselbe Breite abdeckt wie der gemessene Bereich.



**Abbildung 3.19:** Darstellung des idealen Behältervolumens in Abhängigkeit von  $q_K$  bei festem  $q_E = 0,3$ . Die rote Horizontale visualisiert die Schnittpunkte mit  $r_0$ ,  $r_1$  und  $q_K$  für einen beispielhaften Behälterradius von  $r_B = 0,17$  m, was einem Volumen von 20 L entspricht.

Ein Kompromiss zwischen technischer Realisierung (Kompaktheit und Sicherheit) der Anlage und möglichst kleinen Werten für  $q_K$  und  $q_E$  wird mit einem dem Kugelradius von  $r_B = 0,17$  m entsprechenden Volumen von ca. 20 L erreicht. Dadurch würde mit  $q_E = 0,3$  die Nutzung von nur 65 % der maximal möglichen Streckung (entsprechend  $q_K = 0,65$ ) gewährleistet. Somit wird die Voraussetzung der Marksteinmodelle für die Anwendung bei niedriger Streckung gewährleistet. Dies entspräche der Messung innerhalb eines Radiusbereiches von ca. 1,5 cm bis 5 cm. Da Flammen für kleine Lewiszahlen bei bevorzugter Diffusion der Mangelkomponente (negative Marksteinzahlen) zu Instabilitäten neigen, ist eine weitere Ausdehnung des oberen Flammenradiusbereiches nicht zweckmäßig, da zündungsinduzierte Instabilitäten mit dem Flammenradius immer weiter anwachsen.

Der Einfluss des Enddrucks der Verbrennung ist dabei sehr gering. So ändert sich der Radius  $r_B$  nur um ca. 6 %, wenn sich das Druckverhältnis der Verbrennung zwischen Faktor 5 bis 9 bewegt, was hier nicht explizit dargestellt ist. Da auch die Isentropenexponenten sich nur geringfügig mit der Mischung ändern, stellt Abbildung 3.19 einen repräsentativen Zusammenhang auch für Kohlenwasserstoffe bei verschiedenen Luftzahlen dar.

## **3.5 Methodenbedingte Einflüsse auf die laminare Brenngeschwindigkeit**

### **3.5.1 Einfluss der Flammendicke auf die Brenngeschwindigkeit sphärischer Flammen**

Eine der wohl wichtigsten Annahmen bei der Bestimmung der Brenngeschwindigkeit nach den hier dargestellten Methoden ist die Vernachlässigung der Flammendicke gemäß der Nomenklatur  $\zeta_S$  in Gleichung (2.47). Ein Ansatz zur Abschätzung des Einflusses der Flammendicke findet sich bei Nastoll [113] mit dem Ergebnis, dass diese bei seinen Untersuchungen vernachlässigt werden kann. Der Einfluss der Dicke auf die Brenngeschwindigkeit wurde auch in [39] bilanziert. Der Ansatz wurde im Rahmen dieser Arbeit (siehe [38]) weiterentwickelt, was in Gleichung (2.50) formuliert ist. Eine praktische Anwendbarkeit ist jedoch zunächst sowohl durch die fehlende Kenntnis der Konzentrationsprofile innerhalb der Flammenfront als auch durch die Definition der zur Brenngeschwindigkeit gehörenden Bezugsfläche nicht möglich.

Durch detaillierte numerische Simulationen von sphärischen Flammen konnte dieser Einfluss berechnet werden, was eine entsprechende Annahme für die Referenzfläche erfordert [38]. Dazu wurden die exakten Bilanzgleichungen der reaktiven Strömung sowohl für Wasserstoff-Luft- als auch Methan-Luft-Flammen berechnet und durch Messdaten der laminaren Brenngeschwindigkeit validiert. Die Berechnung der Brenngeschwindigkeit mit

endlicher Flammendicke erfolgte dabei durch eine Volumenintegration der Brennstoffabbaurate  $\dot{\omega}_{Br}$ , die selbst völlig unabhängig von der Wahl einer Bezugsfläche ist. Der spezifische Massenstrom an Brennstoff  $\rho_u y_{Br} \dot{c}S$  tritt dabei mit der Brenngeschwindigkeit  $\dot{c}S$  durch die Kugeloberfläche  $4\pi r_{Ref}^2$ . Dabei steht  $y_{Br,u}$  in Gleichung (3.43) für den Massenanteil von Brennstoff im Frischgas und  $y_{Br,b}$  für den nach der Verbrennung noch vorhandenen Brennstoff, auf deren Differenz sich die Umsatzrate des Brennstoffs bezieht. Dadurch kann theoretisch auch jede andere reaktive Spezies für die Berechnung herangezogen werden [38].

$$\dot{c}S = \frac{\frac{d}{dt}m_b}{4\pi r_{Ref}^2 \rho_u} = \frac{-\int \dot{\omega}_{Br} dV}{4\pi r_{Ref}^2 \rho_u (y_{Br,u} - y_{Br,b})} \quad (3.43)$$

Dadurch lässt sich der Einfluss der Flammendicke bzw. auch deren Änderung sowie die damit verbundenen Auswirkungen auf die Brenngeschwindigkeit und davon abgeleitet auch auf die Marksteinzahl diskutieren. Allerdings beinhaltet der Ansatz dennoch ein grundsätzliches Problem. Für die Auswertung der Gleichung muss immer eine Referenzfläche gewählt werden, die sich innerhalb der Reaktionszone der sphärischen Flamme mit dem Radius ändert. Im Gegensatz dazu ist die flächenspezifische Massendichte bei der planaren Flamme ortsunabhängig konstant, wodurch die Brenngeschwindigkeit physikalisch richtig mit Bezug auf das Frischgas durch den Flux  $S\rho_u$  definiert werden kann, was jedoch bei der sphärischen Flamme nur in Abhängigkeit von der zugehörigen Referenzoberfläche möglich ist. Dadurch wird zwar theoretisch die zeitliche Änderung der Masse integral gesehen durch eine detaillierte numerische Simulation (DNS) der sphärisch expandierenden Flamme korrekt erfasst, die Wahl der Bezugsfläche bleibt jedoch ein Definitionsproblem.

Durch die detaillierte numerische Simulation sphärischer Flammen in [38] können im Folgenden zwei wesentliche Kritikpunkte an der Methode der sphärischen Flamme bewertet werden.

### **Einfluss des Referenzradius für den nulldimensionalen Ansatz**

Zunächst wird in [38] für den nulldimensionalen Ansatz gezeigt, dass die Wahl des Bezugsradius für die Bestimmung von  ${}_0^c S_b$  nach Gleichung (2.46) nicht von der Wahl des Radius abhängt, solange dieser jeweils immer dieselbe Isotemperatur beschreibt. Diese Beobachtung stimmt überein mit [126]. Dadurch ist gewährleistet, dass eine Messmethode nicht grundsätzlich einen bestimmten Radius innerhalb der Flammendicke abbilden muss, solange der jeweils abgebildete Radius über die zeitliche Entwicklung der Flamme immer dieselbe Isotemperatur repräsentiert und sich die Flammendicke in Bezug zum Flammenradius nicht wesentlich ändert. Allerdings kann die Extrapolation der Brenngeschwindigkeit  $S = S(K(S, r_{Fl}))$  mit der Streckung  $K$ , die selbst auch von der Brenngeschwindigkeit und dem reziproken Radius abhängt, für unterschiedliche Messmethoden zu unterschiedlichen Ergebnissen innerhalb des nulldimensionalen Ansatzes führen. Wenn demnach mit zwei Messmethoden die gleiche Flammenfrontgeschwindigkeit bei jedoch unterschiedlichen Radien gemessen wird, führt die Extrapolation über  $K \sim r_{Fl}^{-1}$  zu unterschiedlichen Ergebnissen. Dies stellt eine Ursache für die unterschiedlichen Marksteinlängen  $L_b$  in Abbildung 3.16 dar, wobei hier ebenfalls ein Einfluss der (korrigierten) Rauchzugabe im Laser-Licht-Schnitt-Verfahren möglich ist. Es ist allgemein davon auszugehen, dass insbesondere die Bestimmung der Marksteinzahl eine starke Abhängigkeit vom Setup hat. Der Fehler kann durch die Auswertung großer Flammenradien minimiert werden, was jedoch ein entsprechendes Anlagenvolumen voraussetzt. Dadurch würde auch der Einfluss der Flammendicke verringert werden. Eine Abschätzung des Einflusses der Flammendicke auf die Extrapolation gestreckter Brenngeschwindigkeiten kann mit der Formulierung (2.51) erfolgen und wurde in ähnlicher Form in [39] durchgeführt.

### **Definition der Referenzoberfläche für die Brenngeschwindigkeit**

Bei nulldimensionalen Ansätzen der Brenngeschwindigkeit (2.47) ist die Referenzoberfläche immer durch die Massenbilanz definiert. Bei der Wahl

der endlichen Dicke der Flamme ist dieser Bezug entkoppelt, da die Massenbilanz durch eine Volumenintegration repräsentiert wird, sodass die Bezugsoberfläche mit dem zugehörigen Radius  $r_{\text{Ref}}$  in Gleichung (2.50) einen freien Parameter bildet. Dennoch ist es zur Definition einer Brenngeschwindigkeit notwendig, den mit ihr verbundenen Fluss von Masse durch eine Bezugsfläche zu definieren. Damit die Vergleichbarkeit zur planaren Flamme gegeben ist, muss der Massenstrom durch die Bezugsfläche als Frischgasmassenstrom definiert sein. Daher bildet  $\rho_u \dot{c}_1 S$  hier den spezifischen Fluss von Masse in Gleichung (3.43). Dadurch wird die Bezugsfläche zu einem theoretischen Modell, deren Radius nicht definiert ist. Durch dieses Grundproblem kann der Vergleich zwischen  $\dot{c}_1 S$  und  $\dot{c}_0 S$  und damit der Einfluss der Flammendicke nur dann erfolgen, wenn  $r_{\text{Ref}}$  definiert werden kann. Die klassische Vorstellung der idealen Trennung zwischen Frischgas und Abgas durch den Radius  $r_{\text{Ref}}$  ist fraglich, da der Zustand während der Reaktion und damit innerhalb der Flammendicke weder eindeutig dem Abgas noch dem Frischgas entspricht. Die Wahl der Bezugsfläche wird deshalb hier zweckmäßig dem Radius innerhalb der Flammenfront zugeordnet, der den Ort der maximalen Wärmefreisetzungsrate  $r_{\text{Ref}} = r(\dot{q}_{\text{max}}) = r_{Fl}$  definiert. Diese Definition stellt einen eindeutigen und charakteristischen Punkt innerhalb der Flammenfront dar.

### Einfluss der Flammendicke

Durch den Vergleich zwischen  $\dot{c}_1 S$  und  $\dot{c}_0 S$  kann der Einfluss der Vernachlässigung der Flammendicke quantifiziert werden. Dieser stellt wie in Gleichung (2.50) einen funktionalen Zusammenhang zur Flammendicke dar. Die Definition der Flammendicke erfolgt dabei nach Gleichung (2.29). Für ein Verhältnis von  $\delta_{Fl}/r_{Fl} = 0,1$  beträgt die relative Abweichung  $\dot{c}_1 S/\dot{c}_0 S - 1$  zwischen 15 % bis 30 %. Sie nimmt jedoch mit Zunahme des Flammenradius quasi-linear ab und beträgt bei  $\delta_{Fl}/r_{Fl} = 0,02$  nur noch zwischen 5 % bis 10 %. Für eine typische stöchiometrische Methan-Luft-Flamme entspricht das Verhältnis einem Flammenradius von etwa 30 mm. Eine grafische Auf-

tragung ist in [38] dargestellt. Der Verlauf zeigt eine gute Übereinstimmung mit der vereinfachten Gleichung (2.51).

Dadurch wird deutlich, dass die Vernachlässigung der Flammendicke bei sphärischen Flammen nicht unerheblich ist. Da der Wert von der Wahl des Bezugsradius  $r_{\text{Ref}}$  abhängt, ist zu hinterfragen, ob sich dieser Ansatz für die Berechnung einer Korrektur eignet, um sphärische frischgasbezogene Brenngeschwindigkeiten besser mit planaren Brenngeschwindigkeiten vergleichen zu können. Das Grundproblem ist nach wie vor der Versuch, die Definition der laminaren Brenngeschwindigkeit der planaren Flamme auf eine sphärische Flamme zu übertragen, bei der der flächenspezifische Massenfluss durch die Flammenfront keine Konstante darstellt.

### 3.5.2 Vergleichbarkeit der gemessenen Radien

Durch die in bisherigen Arbeiten eingeschränkte Nutzbarkeit der Druckmethode zur Bestimmung von  $S(A_V)$  gemäß Gleichung (3.22) war eine direkte Vergleichbarkeit mit schnittflächenbezogenen bzw. jetzt auch projektionsflächenbezogenen Brenngeschwindigkeiten  $S(A_S)$  (3.25) und  $S(A_P)$  (3.34) nur eingeschränkt möglich. Da der Messbereich beider Methoden jetzt den Flammenradiusbereich von mindestens  $20 \text{ mm} \leq r_{Fl} \leq 25 \text{ mm}$  umfasst, ist diese Vergleichbarkeit nun uneingeschränkt gegeben.

Da die Brenngeschwindigkeit nur eine aus dem Radius abgeleitete Größe ist, wird der Vergleich der Radien als Grundlage für diese Studie gewählt. Der Radius hat dabei eine eindeutige Abhängigkeit von der Zeit, sodass diese ab der Zündung ( $t_{\text{ign}} = 0$ ) für beide Messmethoden als Vergleichsparameter genutzt werden kann. Der Zeitpunkt für den Vergleich wird definiert durch den Zeitpunkt  $t = t(r_V = 20 \text{ mm})$ , bei dem der Flammenradius, der das Volumen der Flamme beschreibt (Druckmethode), den Wert  $r_V = 20 \text{ mm}$  erreicht. Anstelle der Brenngeschwindigkeit wird die Flammenfrontgeschwindigkeit  $S_b = u_{Fl}$  berechnet, sodass die Nichtkonstanz des Dichteverhältnisses keinen Einfluss hat.

Der Zeitpunkt der Zündung ist in der optischen Methode aus der Aufnahme, in der der Zündfunke zu sehen ist, bestimmbar. Bei der Druckmethode wird der Zündzeitpunkt als Störsignal mit sehr kurzem, scharfem Peak identifiziert. Da die Auswertung auf bereits vorhandenen Messdaten beruht, in denen der Zündimpuls eindeutig identifiziert werden kann, ist der Umfang der hier dargestellten Daten beschränkt. Da die auf Zündung normierte Zeit für beide Methoden identisch ist, kann im Folgenden sowohl  $r_{FI}(t)$  als auch  $S_b(r_{FI}(t))$  verglichen werden.

Aus mehreren Einzelmessungen werden dabei Mittelwerte gebildet und der Standardfehler der Mittelwerte nach der t-verteiltern Varianzfortpflanzung definiert.

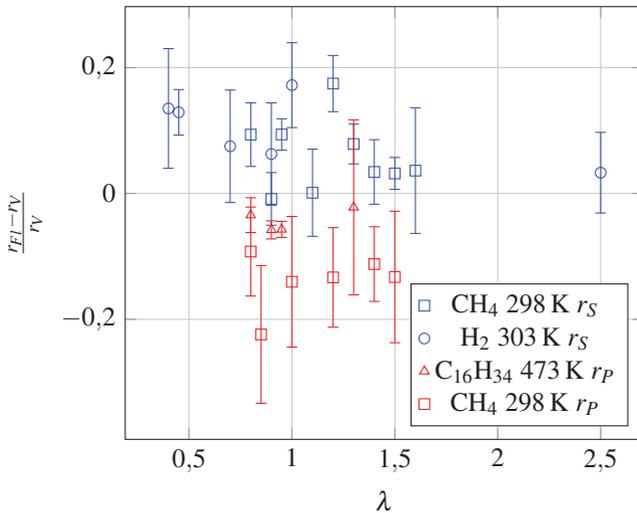
### Vergleich der Radian

Für laminare Flammen sind in Abbildung 3.20 die relativen Abweichungen der Flammenradien zum Zeitpunkt  $t(r_V = 20\text{mm})$  für verschiedene Brennstoffe und Referenzkugeloberflächen dargestellt. Der Vergleich erfolgt über der Luftzahl.

Während die Radian aus dem Laser-Licht-Schnitt-Verfahren ( $r_S$ ) generell größer sind als der volumenbezogene Radius aus der Druckmethode ( $r_V$ ), verhält es sich für das Lumineszenz-Verfahren ( $r_P$ ) umgekehrt. Die Abweichung für beide Verfahren beträgt dabei jeweils absolut im Mittel ca. 10 %. Dadurch wird deutlich, dass zum gleichen Messzeitpunkt, abhängig von der Methode, verschiedengroße Flammen detektiert werden.

Für turbulente Flammen ist der Vergleich für verschiedene Brennstoffe und Luftzahlen über dem Faltungsmaß  $W$  aufgetragen in Abbildung 3.21.

Da das Lumineszenzverfahren für turbulente Flammen nicht angewendet werden kann, werden hier die Druckmethode und das Laser-Licht-Schnitt-Verfahren einander gegenübergestellt. Auch hier liegt der Radius  $r_S$  für die meisten Betriebspunkte etwas oberhalb des volumenbezogenen Radius  $r_V$ .



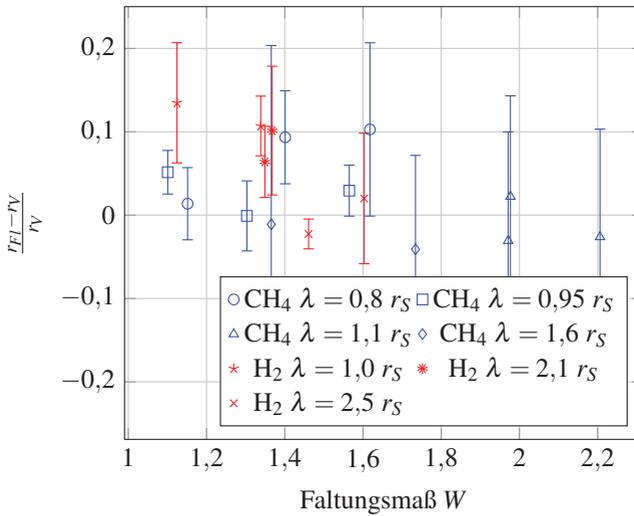
**Abbildung 3.20:** Relativer normierter Vergleich der Flammenradien für verschiedene Brennstoffe und Messverfahren unter laminaren Bedingungen, 1 bar. Die jeweiligen Referenzflammenradien  $r_{FI}$  zu den Messreihen sind in der Legende spezifiziert.

Die Abweichung nimmt bei gleicher Schwankungsbreite mit zunehmendem Faltungsmaß leicht ab.

### Vergleich der Brenngeschwindigkeiten

Die Auswirkung auf die Berechnung der abgasbezogenen Brenngeschwindigkeit aus den detektierten Radien ist für laminare Flammen in Abbildung 3.22 über der Luftzahl dargestellt, was, bezogen auf den jeweiligen Radius, dessen relative Änderung über der Zeit und damit dessen lokale Steigung beschreibt.

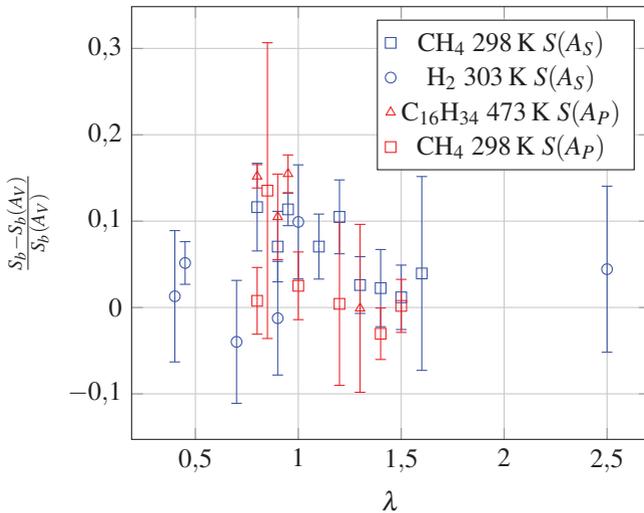
Die Änderung der Radien und die damit verbundene abgasbezogene Brenngeschwindigkeit zeigt keine direkte Abhängigkeit zu der jeweiligen optischen Messmethode und bewegt sich zwischen  $-5\%$  bis  $15\%$ , wobei der Mittelwert bei ca.  $6\%$  liegt. Grundsätzlich zeigt der Vergleich, dass der ab-



**Abbildung 3.21:** Relativer normierter Vergleich der Flammenradien für verschiedene Brennstoffe und Messverfahren unter turbulenten Bedingungen bei 1 bar, 298 K bis 303 K des Frischgases. Die jeweiligen Referenzflammenradien  $r_{FI}$  zu den Messreihen sind in der Legende spezifiziert.

absolute Unterschied der erhaltenen Radien bei der Bestimmung der Brenngeschwindigkeit eine untergeordnete Rolle spielt sowie dass die optischen Messmethoden eine ähnliche Verteilung und Streuung aufweisen und im Mittel eine absolute Abweichung zur Druckmethode von  $(6 \pm 4) \%$  liefern. Die Ursache für die im Mittel etwas größere Radiusänderung der optischen Methoden im Vergleich zur Druckmethode ist auf zwei mögliche Ursachen zurückzuführen. Zum einen können die dem Zwei-Zonen-Modell zugrunde liegenden Vereinfachungen ursächlich sein, zum anderen ist es möglich, dass die optischen Methoden nicht immer exakt die gleiche Isofläche der Temperatur visualisieren.

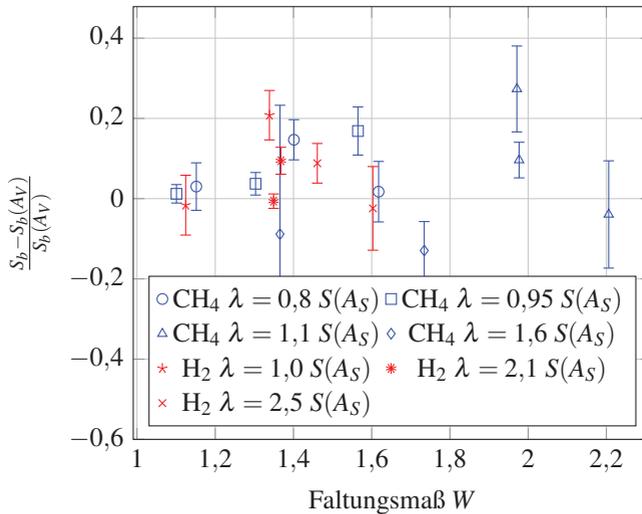
Bei turbulenten Brenngeschwindigkeiten ist für einen Vergleich in erster Linie die Anzahl der Einzelmessungen für die Bildung stabiler Mittelwerte entscheidend. Während hier teilweise nur drei Messungen für die Mittelung verwendet wurden, hat sich eine Untergrenze von fünf bis sieben Wie-



**Abbildung 3.22:** Relativer normierter Vergleich der abgasbezogenen Brenngeschwindigkeit für verschiedene Brennstoffe und Messverfahren unter laminaren Bedingungen, 1 bar. Die jeweiligen Referenzoberflächen zu den Messreihen sind in der Legende spezifiziert.

derholungen einer turbulenten Messung als sinnvoll erwiesen. Die mittlere absolute Abweichung beträgt dabei  $(8 \pm 10) \%$  und ist unabhängig vom Faltingsmaß in dem hier dargestellten Bereich von  $W$  in Abbildung 3.23.

Die methodenspezifischen Einflüsse, die für laminare Messungen zu Abweichungen untereinander führen, sind ebenfalls für turbulente Messungen vorhanden und treten daher überlagert zu den geometriebedingten Abweichungen auf. Während die Druckmethode völlig flammengemetrieunabhängig ist, kann die optische Methode nur ein 2D-Schnittbild erzeugen. Der Vergleich mit der Druckmethode stellt damit den Bezug zwischen der 2D-Schnittebene und deren Übertragung auf das Volumen der Flamme dar. Unter der Berücksichtigung, dass in der dargestellten Abweichung der Modellfehler der Druckmethode bereits enthalten ist, lässt sich durchaus eine Vergleichbarkeit von  $S(A_S)$  und  $S(A_V)$  feststellen. Unter der Voraussetzung ausreichender Wiederholungen der Messungen erhält man aus  $S(A_S)$  somit ebenfalls eine der volumenbezogenen Brenngeschwindigkeit  $S(A_V)$  ähnli-



**Abbildung 3.23:** Relativer normierter Vergleich der abgasbezogenen Brenngeschwindigkeit für verschiedene Brennstoffe und Messverfahren unter turbulenten Bedingungen bei 1 bar, 298 K bis 303 K des Frischgases. Die jeweiligen Referenzoberflächen zu den Messreihen sind in der Legende spezifiziert.

che Größe. Die theoretischen Voraussetzungen dafür wurden bereits als abhängig vom Faltungsmaß  $W$  diskutiert. Ein Faltungsmaß  $W = 2$  kann daher noch als moderat bezeichnet werden.

Der Vergleich der Brenngeschwindigkeiten für verschiedene Methoden erfolgt im Ergebnisteil dieser Arbeit zwar ebenso wie in bisherigen Arbeiten, jedoch nicht für den gleichen Zeitpunkt, sondern bei gleichem Radius. Die Begründung dafür wurde in [38] geliefert. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Wahl des Bezugsradius für die Bestimmung der Brenngeschwindigkeit unerheblich ist. Dies wurde zusätzlich durch Berechnung der in den Abbildungen 3.20 bis 3.23 dargestellten Differenzen auf Basis gleicher Radien überprüft. Ein Einfluss auf die Flammenstreckung und die Extrapolation der laminaren Brenngeschwindigkeit ist jedoch möglich.

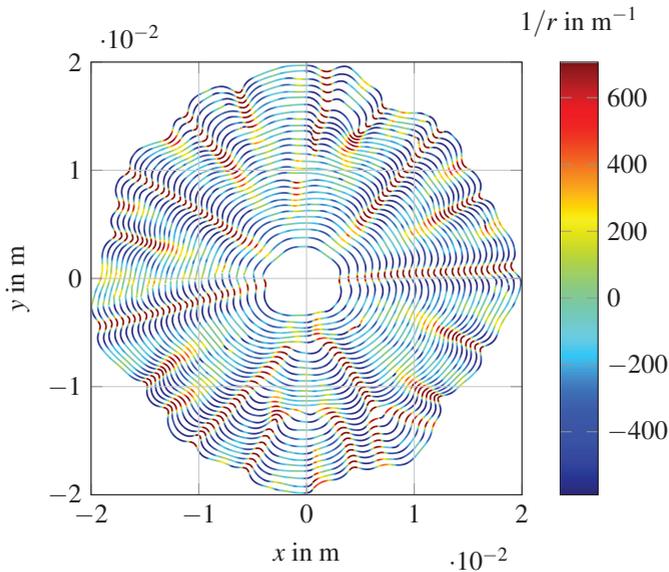
## 3.6 Extrapolationsmodell für turbulente Flammen

Das Auftreten von Flammenfrontinstabilitäten führt bei laminaren Flammen zur Ausbildung zellulärer Strukturen, wie sie in Abbildung 2.7 exemplarisch dargestellt sind. Sowohl die Flammenstreckung  $K$  als auch die Oberfläche der Flamme sind dann nicht mehr durch den Radius der Schnittfläche  $r_S$  definiert. Da die tatsächliche Flammenoberfläche  $A_A$  unbekannt ist, fehlt zudem die Bezugsfläche für die laminare Brenngeschwindigkeit  $S(A_A)$  in Gleichung (3.33). Für instabile Flammenfronten kann die Methode der sphärisch expandierenden Flamme zur Bestimmung ungestreckter laminarer Brenngeschwindigkeiten und Marksteinzahlen daher nicht ohne Weiteres verwendet werden.

Abbildung 3.24 zeigt die Umfangslinien einer solchen instabilen Flammenfront für eine magere Wasserstoff-Luft-Flamme, die nach den Kriterien in Abschnitt 2.3.3 stark zur Ausbildung von Instabilitäten neigt.

Hier kann nur sehr eingeschränkt für sehr kleine Flammenradien und wenige Messpunkte die laminare Brenngeschwindigkeit gemessen und dementsprechend vergleichsweise ungenau die ungestreckte laminare Brenngeschwindigkeit bestimmt werden. Neben den anfänglich, bereits durch die Zündung entstandenen Instabilitäten, entwickeln sich mit der Zeit weitere zelluläre Strukturen. In der Abbildung ist auch zu sehen, dass die Anzahl der Instabilitäten mit dem Radius zunimmt, wobei diese in ihren Ausmaßen selbst nicht weiter anwachsen. Dieses Verhalten wird zumeist auf nicht-lineare Effekte zurück geführt (s. a. [35]).

Anstelle von selbstinduzierten, durch die Instabilität der Flammenfront hervorgerufenen zellulären Strukturen kann die Form der Flammenfront auch durch ein turbulentes Strömungsfeld beeinflusst werden. Dieser Ansatz bildet die Grundlage für die Entwicklung eines Extrapolationsmodells, das auf turbulenten Flammen basiert. Die Herleitung und die Ergebnisse sind auch in [127] veröffentlicht. Für turbulente Flammen steht mit (2.119) ei-



**Abbildung 3.24:** Konturen der Flammenfront der Laser-Licht-Schnitt-Einzelaufnahmen für Wasserstoff-Luft bei den Frischgasbedingungen 303 K, 1 bar,  $\lambda = 2,5$ . Die farbliche Darstellung entspricht den reziproken Werten der lokalen Krümmungsradien der Flamme  $1/r(x,y)$ .

ne Gleichung zur Quantifizierung der Flammenstreckung zur Verfügung. Die Bestimmung der notwendigen tatsächlichen Flammenoberfläche erfolgt indirekt durch die Beschreibung eines funktionellen Zusammenhangs zwischen dem Geometrieparameter  $W$  und der Flammenfaltung durch  $f(W)$  in Gleichung (3.32). Dadurch lässt sich  $S(A_A)$  durch Gleichung (3.33) indirekt bestimmen und mittels des linearen Marksteinmodells (2.68) auf den ungestreckten Wert  $S^0(A_A)$  extrapolieren.

### 3.6.1 Herleitung des Extrapolationsmodells

Die Gültigkeit des linearen Marksteinmodells ist nur für schwach turbulent gestreckte Flammen möglich. Weiß [128] hat dazu den Effizienzparameter  $I$  definiert, der die Abnahme der Effektivität der Marksteinzahl beschreibt

und dadurch eine maximale Obergrenze für  $Ka_t$  gemäß Gleichung (2.119) festlegt, bis zu der die Marksteinzahl voll wirksam ist ( $I = 1$ ). Daneben sind noch weitere Voraussetzungen bzw. Annahmen nötig, die im Folgenden dargestellt sind:

- Die turbulente Flammenstreckung ist schwach, sodass der von Weiß eingeführte Effizienzparameter den Wert eins hat [128] und dadurch das lineare Marksteinmodell (2.68) Gültigkeit besitzt.
- Die implizite Bestimmung der turbulenten Flammenoberfläche  $A_A$  durch Anwendung der Beziehung (3.32) setzt die Kenntnis der Funktion  $f(W)$  gemäß (3.31) voraus.
- Die turbulenten Strukturen der Strömung dominieren die Form der Flammenfront, sodass selbstinduzierte Flammenfrontinstabilitäten einen untergeordneten Einfluss haben.
- Die Flammenstreckung kann über Gleichung (2.119) für isotrope stationäre homogene Turbulenz beschrieben werden.
- Die mit der optischen Methode bestimmte Brenngeschwindigkeit entspricht der auf die Volumenoberfläche bezogenen Brenngeschwindigkeit  $S(r_S)_{\text{gemessen}} \approx S(r_V)_{\text{theoretisch}}$ , was für moderate Flammenfaltung  $W$  erfüllt ist, siehe auch Abschnitt 3.5. Dadurch kann  $S(A_V)$  in Gleichung (3.33) durch  $S(A_S)$  ersetzt werden. Die Vergleichbarkeit wird in Abschnitt 3.5 diskutiert und ist für die hier relevanten Bedingungen zudem in [127] validiert.
- Die RMS-Schwankungsgeschwindigkeit  $u'_{\text{RMS}}$  der kalten Strömung ist auch repräsentativ mit Verbrennung und bestimmt die effektive, für die Faltung der Flammenfront repräsentative Geschwindigkeit, da die Flamme bei ausreichend großen Radien  $L_t = 5 \text{ mm} < r_S = 20 \text{ mm}$  ausgewertet wird [69].

Die Formulierung für die Extrapolation der Brenngeschwindigkeit stellt eine Kombination aus dem linearen frischgasbezogenen Marksteinmodell (2.68)

für (homogene isotrope) turbulente Streckung nach Gleichung (2.119) dar. Die Marksteinlänge  $L(A_A)$  ist über  $\text{Ma}(A_A)$  durch (2.66) definiert.

$$\frac{S(A_A)}{S^0(A_A)} = 1 - 0,25 \left( \frac{u'_{\text{RMS}}}{S^0(A_A)} \right)^2 \text{Re}_t^{-\frac{1}{2}} \text{Ma}(A_A) \quad (3.44)$$

Die Streckung durch globale Krümmung wird hierbei vernachlässigt. Dies ist gerechtfertigt, wenn die Gleichung bei einem großen Flammenradius von mindestens  $r_{Fl} = 20\text{mm}$  ausgewertet wird, sodass der Krümmungsradius der Flamme gegenüber der turbulenten Streckung einen vernachlässigbaren Beitrag leistet. Eine Fehlerabschätzung des t-verteilter Standardfehlers für  $S(A_A)$  durch Gauß'sche Fehlerfortpflanzung  $\sigma_t(S(A_A))$  wird durch die Streuung des Exponenten  $x$ , den Standardfehler des Faltungsmaßes  $W$  nach Gleichung (3.31) und dem Standardfehler von  $S(A_S)$  aus Gleichung (3.46) wie folgt erhalten:

$$\begin{aligned} \sigma_t(S(A_A)) = & [(W^{-x} \log(W) S(A_S) \sigma_t(x))^2 + \\ & (W^{-x} \sigma_t(S(A_S)))^2 + \\ & (x W^{-x-1} S(A_S) \sigma_t(W))^2]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (3.45)$$

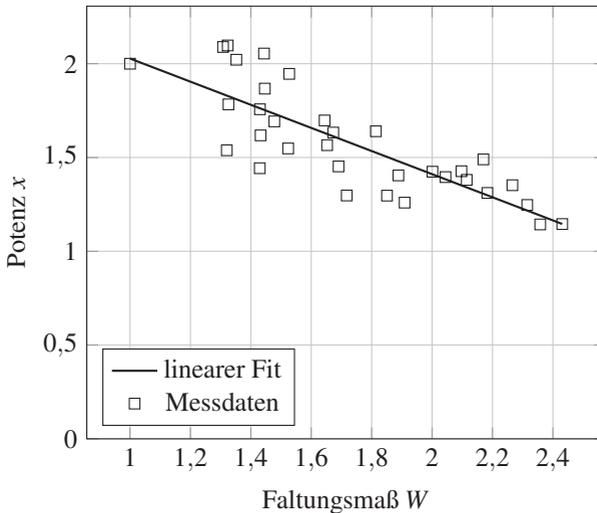
### 3.6.2 Bestimmung der turbulenten Flammenoberfläche

Die Bestimmung von  $S(A_A)$  erfordert die Bestimmung von  $f(W)$ . Dieser Zusammenhang wurde experimentell unter Ausnutzung der Flameletbeziehung (3.33) für ein Gemisch mit  $\text{Ma} \approx 0$  bestimmt. Dadurch gilt  $S(A_A) = S^0$ , sodass die Messung von  $S(A_S)$  und  $W$  den funktionalen Zusammenhang  $f(W)$  liefert. Dieser wird wie folgt als empirischer Potenzansatz definiert:

$$f(W) = W^x = \frac{S(A_S)}{S^0} \quad \text{mit } S(A_S) \approx S(A_V) \text{ und } \text{Ma} = 0 \quad (3.46)$$

Die Bestimmung der Potenz  $x$  ist in Abbildung 3.25 dargestellt. Dazu wird  $W$  für Methan-Luft bei 1 bar, 298 K und  $\lambda = 1,1$  – was einer Marksteinzahl von  $\text{Ma} \approx 0$  entspricht – für unterschiedliche Turbulenzgrade vermes-

sen und der Exponent  $x$  gemäß (3.46) bestimmt. Durch die Unsicherheit in der Bestimmung der Marksteinzahl (siehe Abbildung 3.16 sowie die weiteren Quellen [129–131]) ist eine eindeutige Bestimmung von  $Ma = 0$  nur für das verwendete Setup möglich.



**Abbildung 3.25:** Exponent  $x$  über der Flammenfaltung  $W$  für Methan-Luft bei den Frischgasbedingungen 298 K, 1 bar,  $\lambda = 1$ ,  $r_S = 20$  mm mit  $Ma \approx 0$

Für den Messbereich von  $W$  besteht eine Untergrenze, da für  $W \rightarrow 0$  in Gleichung (3.46) für  $x$  der Nenner null wird, was auch die zunehmende Streuung mit abnehmender Faltung erklärt. Allerdings ist der Bereich für  $W \rightarrow 0$  bekannt, da für ideal sphärische Flammen  $x = 2$  gelten muss, was auch durch den linearen Messdatenfit extrapoliert wird. Mit Zunahme von  $W$  sieht man eine eindeutige Abnahme des Exponenten  $x$ , sodass eine Abhängigkeit von  $W$  besteht, die durch den empirischen linearen Messdatenfit repräsentiert werden kann.

Die Übertragung der Abhängigkeit  $f(W)$  auf Gemische mit  $Ma \neq 0$  setzt voraus, dass entweder keine Lewiszahl-Abhängigkeit besteht oder dass der funktionale Zusammenhang zwischen  $x$  und  $W$  vergleichbar bleibt, sodass

eine lewiszahlunabhängige Ähnlichkeit zwischen der Oberfläche der Flamme und dem Faltungsmaß  $W$  besteht, was als Annahme vorausgesetzt wird. Allgemein wird in [67, 132] die Abhängigkeit der Marksteinzahl von der Lewiszahl diskutiert.

### Brennstoffe und Messbedingungen

Die Anwendung des turbulenten Extrapolationsmodells erfolgt für zwei verschiedene Mischungen mit unterschiedlichen Lewiszahlen, die in Tabelle 3.3 spezifiziert sind. Die Lewiszahl ist gemäß Gleichung (2.62) mit Bezug zur jeweiligen Mangelkomponente<sup>7</sup> definiert.

**Tabelle 3.3:** Brennstoffmischungen für die Anwendung des Extrapolationsverfahrens (berechnet mit Cantera, GRI 3.0)

Brennstoff	Luftzahl $\lambda$	Lewiszahl	$\Gamma_{Br}/\Gamma_{O_2}$
Methan	0,8	1,1	1,2
Wasserstoff	2,5	0,35	4,0

Entsprechend der Lewiszahl  $Le > 1$  überwiegt für fette Methan-Mischungen bei positiver Streckung nach Gleichung (2.28) eine Abfuhr von Wärme aus der Flammenfront, da die Wärmedefokussierung gegenüber dem Zufluss von Enthalpie durch bevorzugte Diffusion des fokussierten Stoffstroms dominiert. Gleichzeitig diffundiert die Mangelkomponente (Sauerstoff) langsamer als das Methan. Durch bevorzugte Diffusion reichert sich daher lokal zusätzlich Brennstoff vor der Flammenfront an. Beide Effekte führen zu einer Reduktion der Brenngeschwindigkeit, was einer Mischung mit positiver Marksteinzahl entspricht. Der Wasserstoff liegt hingegen in magerer Mischung vor, woraus im Vergleich zur fetten Methan-Mischung ein genau gegenteiliges Verhalten resultiert. Durch die Lewiszahl  $Le < 1$  kommt

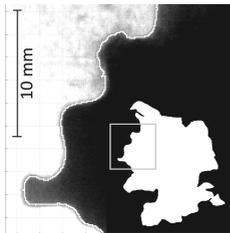
<sup>7</sup> In [127] wurde abweichend der Diffusionskoeffizient des Brennstoffs für die Definition der Lewiszahl verwendet, woraus geringfügige Unterschiede zu den hier dargestellten Lewiszahlen resultieren.

es dann zu einer Netto-Wärmezufuhr und gleichzeitig zu einer diffusiven Anreicherung der Mangelkomponente (Wasserstoff), sodass die Brenngeschwindigkeit steigt, was für eine Mischung mit negativer Marksteinzahl charakteristisch ist.

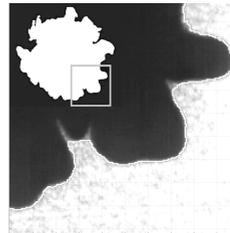
Es werden jeweils mindestens fünf Einzelmessungen für jede Mischung durchgeführt und daraus ein Mittelwert sowie die statistische Gaußfehlerfortpflanzung gebildet. Um eine Instabilität der Flammenfront zu erzielen, wird auch unter erhöhtem Vordruck gemessen. Daher werden für beide Messreihen sowohl Versuche bei 1 bar als auch 5 bar durchgeführt.

Der empirische Zusammenhang  $f(W)$ , der für Methan-Luft bestimmt wurde, wird ebenfalls für Wasserstoff angewendet. Dies setzt jedoch die Annahme voraus, dass der Zusammenhang für Mischungen unterschiedlicher Lewiszahl ähnlich ist.

Die Auflösung der Flammenfront beider Brennstoff-Mischungen ist für atmosphärische Bedingungen in Abbildung 3.26 dargestellt.



(a) Methan-Luft,  $\lambda = 0,8$ ,  
1 bar, 298 K



(b) Wasserstoff-Luft,  
 $\lambda = 2,5$ , 1 bar, 303 K

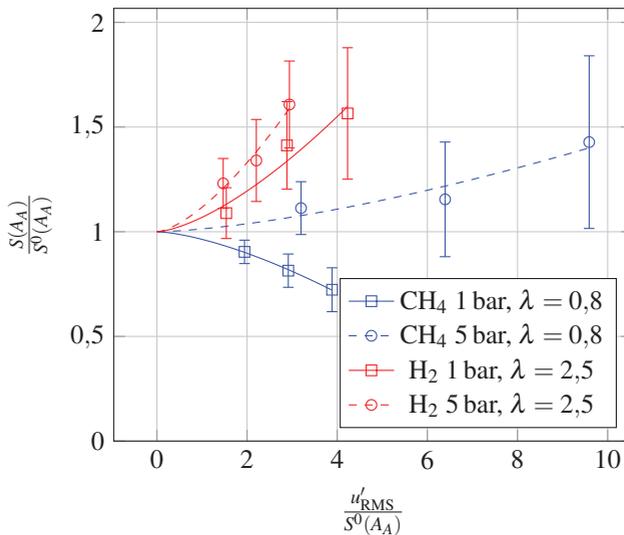
**Abbildung 3.26:** Ausschnitte der Laser-Licht-Schnitt-Aufnahmen der Flamme mit der vom Algorithmus erkannten Umfangslinie. Die gesamte Flamme sowie der gezeigte Ausschnitt sind in Klein dargestellt.

Die scharfe Trennung zwischen Frischgas und Abgas sowie die Auflösung der kleinsten Strukturen auf der Flammenfront sind in der Größenordnung des turbulenten Makrolängenmaßes. Die helle Konturlinie zeigt die vom Al-

gorithmus detektierte Flamme. In dem Ausschnitt innerhalb der Abbildung dargestellt, ist die gesamte Form der Flamme zu erkennen.

### 3.6.3 Ergebnisse und Validierung

Die Ergebnisse der Anwendung des turbulenten Extrapolationsmodells nach Gleichung (3.44) sind in Abbildung 3.27 dargestellt, wobei für die Extrapolation jeweils drei Mittelwerte verwendet werden.



**Abbildung 3.27:** Anwendung des Extrapolationsmodells (3.44) mit Gaußfehlerfortpflanzung der Größtfehlerabschätzung der Messwerte (3.45)

Sowohl für Methan als auch für Wasserstoff sind die Fehlerbalken durch die Formulierung als größter möglicher Fehler erster Ordnung vergleichsweise breit. Allerdings gibt das Modell den Verlauf der Messpunkte für jeden Datensatz in guter Übereinstimmung wieder. In beiden Fällen findet eine Abnahme der Marksteinzahl statt, was an der Zunahme der Steigung der Kurven für erhöhten Druck zu erkennen ist. Dieser Einfluss von Druck auf

die Abnahme der Marksteinzahl wurde auch von Vukadinovic [57] festgestellt sowie in [121] und [131] beobachtet.

Die Validierung erfolgt durch die in der Literatur vorhandene Streuung von Brenngeschwindigkeiten und Marksteinzahlen hier in erster Linie innerhalb des verwendeten Setups. Dazu steht mit  $S^0(A_S)$  die ungestreckte Brenngeschwindigkeit sowie die Marksteinzahl  $Ma(A_S)$  aus dem Laser-Licht-Schnitt-Verfahren durch lineare Extrapolation für die laminare Flamme zur Verfügung.

Die aus der Extrapolation erhaltenen Messwerte ( $S(A_A)$  und  $Ma(A_A)$ ) sind im Vergleich zu den aus laminaren Messungen bestimmten Marksteinzahlen und ungestreckten Brenngeschwindigkeiten in Tabelle 3.4 dargestellt. Bezüglich der Nomenklatur der Brenngeschwindigkeit wird auf Tabelle 3.1 verwiesen.

**Tabelle 3.4:** Ergebnisse der turbulenten Extrapolation für 1 bar

	$\lambda$	$p$	$T$	Le	$S^0(A_S)$	$Ma(A_S)$	$S^0(A_A)$	$Ma(A_A)$
	–	bar	K	–	$\text{ms}^{-1}$	–	$\text{ms}^{-1}$	–
H <sub>2</sub>	2,5	1	303	0,35	0,38	–4,62	0,35	–2,7
CH <sub>4</sub>	0,8	1	298	1,1	0,30	1,65	0,28	1,35

Für 1 bar zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den aus  $S(A_A)$  und den aus  $S(A_S)$  extrapolierten ungestreckten Brenngeschwindigkeiten  $S^0$  sowohl für Wasserstoff als auch für Methan in Tabelle 3.4. Die Marksteinzahl wird qualitativ richtig wiedergegeben, wobei die Streuung innerhalb der Literaturmessdaten eine eindeutige Bestimmung nicht ermöglicht. Literaturmessdaten für Methan-Luft stehen in den Abbildungen 3.15 und 3.16 sowie in [129–131, 133–135] zur Verfügung, wobei, wie bereits diskutiert, die Validierung in erster Linie durch das gleiche Setup erfolgen muss. Da Wasserstoff-Luft unter diesen Bedingungen bereits zu Instabilitäten neigt, zeigen Literaturdaten eine relativ breite Streuung der ungestreckten Brenn-

geschwindigkeit zwischen  $0,2 \text{ ms}^{-1}$  bis  $0,5 \text{ ms}^{-1}$  und ebenfalls entsprechend für die zugehörigen Marksteinzahlen [53, 136–138].

Bei erhöhtem Druck von 5 bar stehen durch die Flammenfrontinstabilitäten nur für Methan konventionell bestimmte Referenzmessdaten in Tabelle 3.5 zur Verfügung. Der Druckeinfluss auf die Brenngeschwindigkeit zeigt hier eine Abnahme. Die Messwerte der ungestreckten Brenngeschwindigkeit  $S^0(A_S)$  werden durch das turbulente Extrapolationsmodell  $S^0(A_A)$  ebenfalls in guter Übereinstimmung wiedergegeben und auch die Abnahme der Marksteinzahl wird qualitativ erfasst. Für Methan-Luft sind Literaturdaten für  $S^0$  und  $Ma$  in [131] veröffentlicht, die ebenfalls die Abnahme der Brenngeschwindigkeit und der Marksteinzahl mit dem Druck zeigen.

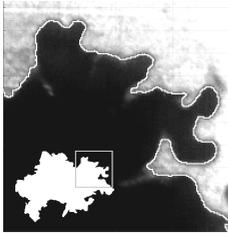
Für Wasserstoff wird zwar ebenfalls eine Abnahme der Marksteinzahl festgestellt, jedoch bleibt die ungestreckte Brenngeschwindigkeit fast konstant. Der Vergleich mit simulierten Brenngeschwindigkeiten mit der Kinetik von Burke [139], die auch den Druckeinfluss berücksichtigt [140], zeigt hingegen eine Reduktion um 75 %. In der Literatur finden sich in diesem Bereich wenig Messdaten. In [53] werden jedoch im Vergleich zu den simulierten Brenngeschwindigkeiten ebenfalls deutlich höhere Werte gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.5 zusammengestellt.

**Tabelle 3.5:** Ergebnisse der turbulenten Extrapolation für 5 bar

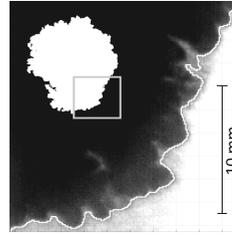
	$\lambda$	$p$	$T$	$Le$	$S^0(A_S)$	$Ma(A_S)$	$S^0(A_A)$	$Ma(A_A)$
	–	bar	K	–	$\text{ms}^{-1}$	–	$\text{ms}^{-1}$	–
$\text{H}_2$	2,5	5	303	0,35	–	–	0,37	–10,3
$\text{CH}_4$	0,8	5	298	1,1	0,11	–0,30	0,085	–0,62

Eine mögliche Ursache für die zu hohe Brenngeschwindigkeit zeigt Abbildung 3.28 der Schnittflächen der Flammen für 5 bar.

Während bei Methan die Kontur der Flamme nach wie vor eindeutig abgebildet wird, kommt es bei Wasserstoff für die kleinsten Strukturen der



(a) Methan-Luft,  $\lambda = 0,8$ ,  
5 bar, 298 K



(b) Wasserstoff-Luft,  
 $\lambda = 2,5$ , 5 bar, 303 K

**Abbildung 3.28:** Ausschnitte der Laser-Licht-Schnitt-Aufnahmen der Flamme mit der vom Algorithmus erkannten Umfangslinie. Die gesamte Flamme sowie der gezeigte Ausschnitt sind in Klein dargestellt.

Flammenfront zu einer Überlagerung innerhalb der Dicke der Laserschnittebene. Diese beträgt unter idealen Bedingungen ca.  $500\ \mu\text{m}$  und wird durch Streulicht effektiv zusätzlich verbreitert. Dadurch wird der tatsächliche Umfang der Schnittebene gegebenenfalls unterschätzt.

Die Validierung zeigt insgesamt, dass die getroffenen Annahmen experimentell zu quantitativ bestimmbar ungestreckten Brenngeschwindigkeiten führen und qualitativ die Marksteinzahl wiedergeben. Die empirisch erhaltene Oberflächenkorrelation für Methan hat sich für atmosphärische Bedingungen auch für Wasserstoff als repräsentativ erwiesen.

### 3.7 Charakterisierung von Flüssigbrennstoff-Wasser-Mischungen

Die Messung von Brenngeschwindigkeiten nach der Methode der sphärisch expandierenden Flamme erfordert die thermodynamische Charakterisierung des Brennstoffs. Sowohl das Einstellen der Mischung aus Brennstoff und Luft über den Partialdruck als auch die Auswertung der Messdaten zur Bestimmung der Brenngeschwindigkeit erfordern die thermodynamische Beschreibung von Abgas und Frischgas. Für komplexe Brennstoffmischungen

wie Heizöl ist daher zunächst die Kenntnis über die molare Zusammensetzung notwendig, die anschließend über NASA-Polynome und Transportdaten abgebildet werden muss. Im Zusammenhang mit Wasser ist zudem die Quantifizierung des Wasseranteils und dessen Bezug zu definieren. Da Wasser sich auch auf den Mischungsbruch – der sich aus den Elementmassenbrüchen von Kohlenstoff und Wasserstoff zusammensetzt – auswirkt, sind die Größen in diesem Kontext neu zu definieren.

### 3.7.1 Bilanzgleichungen und Definitionen

Im Folgenden wird zunächst der Emulsionswassermassenanteil im Kontext von wasseremulgierten Brennstoffen definiert. Anschließend erfolgen Definitionen von mischungsbezogenen Größen zur Charakterisierung des Frischgases. Diese sind unter anderem für das Aufstellen der Bilanzgleichungen zur Einstellung des Partialdrucks im Experiment notwendig.

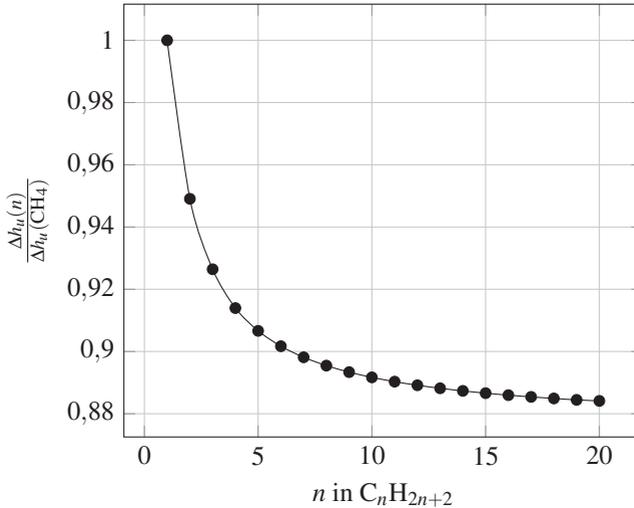
#### Definition des Emulsionswassermassenanteils

Die Charakterisierung des Wassermassenanteils erfolgt im Rahmen der Arbeit brennstoffbezogen, was der Definition einer Emulsion entspricht. Der Bezug erfolgt massenbezogen, da so eine bessere Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Alkanen besteht, weil die Kettenlänge der Alkane nur einen geringen und mit der Kettenlänge abnehmenden Einfluss auf den (massenbezogenen) Heizwert hat, was sich aus der Summenformel für Alkane  $C_nH_{2n+2}$  ergibt.<sup>8</sup> Der Massenanteil an Wasser in der Emulsion ist daher zu der Abnahme des Heizwertes proportional und zudem für langkettige Alkane nahezu unabhängig von der Kettenlänge. Dadurch bleibt für flüssige Brennstoffe ab einer Kettenlänge von  $n = 10$  der Heizwert nahezu gleich, sodass der Wassermassenanteil im Brennstoff nicht nur relativ, sondern auch

---

<sup>8</sup> Das (atomare) Verhältnis von H/C strebt für langkettige Alkane gegen zwei.

im Vergleich mit anderen Alkanen den absoluten brennstoffbezogenen thermischen Ballast darstellt. Die Abnahme des unteren Heizwertes mit der Kettenlänge ist auf Methan bezogen in Abbildung 3.29 dargestellt.



**Abbildung 3.29:** Relativer Vergleich des (unteren) Heizwertes von Alkanen, bezogen auf den Heizwert von Methan mit  $\Delta h_u(\text{CH}_4) = 50,01 \text{ MJ kg}^{-1}$

Der Emulsionswassermassenanteil  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$  ist entsprechend als Eigenschaft der Emulsion wie folgt definiert:

$$y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{Br}}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{E}}} \quad (3.47)$$

Das hochgestellte E stellt den Bezug zur *Emulsion* her. Diese Art der gesonderten Bezugskennzeichnung wird im Folgenden immer dann vorgenommen, wenn sich die Größe nicht auf die Gesamtmischung bezieht. Die Gesamtmischung bezeichnet im Kontext der Verbrennung dabei immer die Mischung aus Brennstoff, Luft und ggf. Emulsionswasser. Der Emulsionswassermassenbruch lässt sich durch Umformung auch als Wassermassenbelastung  $Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$  durch Gleichung (3.48) ausdrücken.

$$Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{Br}}} = \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}}{1 - y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}} \quad (3.48)$$

Die Injektion von Brennstoff und Wasser erfolgt im Experiment separat, was jedoch bei vorgemischter Verbrennung in der Gasphase unerheblich ist. Die Charakterisierung von Wasser und dessen Einflüsse auf die Verbrennung als Eigenschaft der Brennstoffmischung stellt einen Ansatz dar, der in der Literatur nach Wissen des Autors bisher keine Verwendung findet. Bisherige Arbeiten quantifizieren das Wasser zumeist als Molanteil der Gesamtmischung, was eine Vergleichbarkeit durch die unterschiedlichen Molmassen von Alkanen erschwert. Durch die Quantifizierung einer Brennstoff-Wasser-Mischung über den Wassermassenanteil  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$  lässt sich hingegen weitestgehend brennstoffunabhängig allein durch die Heizwertreduktion der Mischung eine Abschätzung der Auswirkung treffen. In diesem Kontext wird durch den Bezug zum Heizwert gemäß Gleichung (3.49) für Brennstoffe ab einer Kettenlänge von  $\text{C}_{10}$  durch den Emulsionswassermassenbruch ein Ähnlichkeitsparameter geschaffen.

$$(1 - y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}) = \frac{1}{1 + Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}} \sim \frac{\Delta h_u^{\text{E}}}{\Delta h_u^{\text{Br}}} \text{ mit } \Delta h_u^{\text{Br}} (> \text{C}_{10}) \approx \text{const.} \quad (3.49)$$

### Mischungsbruch und Luftzahl

Die Luftzahl bezieht sich nach Gleichung (3.50) immer auf den Brennstoff und nicht auf die Emulsion, da das Wasser in der Emulsion ein Verbrennungsprodukt darstellt.

$$\lambda = \frac{\left(\frac{m_{\text{Luft}}}{m_{\text{Br}}}\right)}{l_{\text{min}}} = \frac{\left(\frac{m_{\text{O}_2}}{m_{\text{Br}}}\right)}{\text{O}_{2\text{min}}} \quad (3.50)$$

Damit ist auch die Mindestluftmenge  $l_{\text{min}}$  bzw. die Mindestsauerstoffmenge  $\text{O}_{2\text{min}}$  für die stöchiometrische Verbrennung identisch zu wasserfreien Untersuchungen und daher nur vom Brennstoff abhängig. Die Mindestluftmenge ist wie die Mindestsauerstoffmenge (obwohl beide das Suffix *Menge*

tragen) ohne Einheit, da jeweils die Luft bzw. der Sauerstoff auf eine Referenzmenge Brennstoff für stöchiometrische Verbrennung bezogen wird (Beispiel:  $O_{2\min}(CH_4) = 4$ ). Die massenbezogene Mindestsauerstoffmenge lässt sich aus der Elementaranalyse des Brennstoffs und damit aus den Elementmassenbrüchen von Wasserstoff und Kohlenstoff sowie den Atommassen<sup>9</sup> nach Gleichung (3.51) definieren.

$$O_{2\min} = \frac{2 \frac{W_O}{W_C} \left( \frac{Z_C}{Z_H} \right)_{Br} + \frac{1}{2} \frac{W_O}{W_H}}{\left( \frac{Z_C}{Z_H} \right)_{Br} + 1} \quad (3.51)$$

Die Koeffizienten berücksichtigen die Anzahl des zur Bildung von  $CO_2$  und  $H_2O$  bei vollständiger Verbrennung notwendigen Sauerstoffs, der mit den Molmassen von Kohlenstoff  $W_C$  und Wasserstoff  $W_H$  auf die entsprechende Masse an Sauerstoff pro Brennstoff umgerechnet wird. Emulsionswasser geht gemäß der Definition der Luftzahl nicht in die Bilanz mit ein. Die Elementmassenbrüche von Kohlenstoff ( $Z_C^{Br}$ ) und Wasserstoff ( $Z_H^{Br}$ ) beziehen jeweils die gesamte in allen Brennstoffspezies vorkommende Masse des jeweiligen Elements auf die Masse des Brennstoffs. Für Kohlenwasserstoffe besteht daher die Beziehung  $Z_C^{Br} + Z_H^{Br} = 1$ . Dadurch kann bei bekannter Elementarzusammensetzung des Brennstoffs die massenspezifische Mindestsauerstoffmenge berechnet werden. Sowohl für die Experimente als auch die numerischen Untersuchungen beträgt der molare Sauerstoffanteil in Luft (bestehend aus Stickstoff und Sauerstoff)  $x_{O_2}^{Luft} = 0,2095$ , was einem Massenanteil von  $y_{O_2}^{Luft} = 0,2324$  entspricht.

Der Mischungsbruch wird nach [141] aus den Elementmassenbrüchen der Mischung von Kohlenstoff ( $Z_C$ ) und Wasserstoff ( $Z_H$ ) gebildet und auf die Zustände reinen Brennstoffs (Br) und reinen Oxidators (Ox) normiert.

$$F = \frac{(Z_C + Z_H) - (Z_C + Z_H)_{Ox}}{(Z_C + Z_H)_{Br} - (Z_C + Z_H)_{Ox}} \quad (3.52)$$

<sup>9</sup> Sauerstoff ist in dieser Formulierung nicht molekular (zweiatomig), sondern elementar als Atommasse  $W_O$  zu berücksichtigen.

Da hier das Wasser als brennstoffbezogene Größe charakterisiert wird und das Oxidationsmittel daher nur aus Luft besteht, ist der Elementmassenbruch von C und H im Oxidationsmittel null. Die Normierung auf den reinen Brennstoff wird auch hier beibehalten. Da der reine Brennstoff nur aus C und H besteht, lässt sich der Mischungsbruch daher wie folgt vereinfachen:

$$F = Z_C + Z_H = Z_{C+H} \quad (3.53)$$

In dieser Definition ist der Mischungsbruch  $F$  daher identisch zur Summe der Elementmassenbrüche von Kohlenstoff und Wasserstoff  $Z_{C+H}$  in der Mischung. Für Frischgas entspricht der Mischungsbruch deshalb dem Massenbruch von Brennstoff in der Gesamtmischung, zuzüglich dem Massenanteil von Wasserstoff, der im Wassermolekül enthalten ist. Daraus folgt für  $F(y_{\text{H}_2\text{O}}^E) = y_{\text{Br}} + y_{\text{H}_2\text{O}} Z_{\text{H}}^{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{Br}}(1 + Y_{\text{H}_2\text{O}}^E Z_{\text{H}}^{\text{H}_2\text{O}})$  mit  $y_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{Br}} Y_{\text{H}_2\text{O}}^E$ . Der Elementmassenbruch von Wasserstoff in Wasser ist definiert durch den Massenanteil von Wasserstoff gemäß  $Z_{\text{H}}^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2W_{\text{H}}}{W_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,1119 = (1 - Z_{\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}})$ .

Des Weiteren wird ein reaktiver Mischungsbruch definiert, der nur die Elemente von Kohlenstoff und Wasserstoff einbezieht, die nicht an inerte Produkte gebunden sind, sodass auch Wasser im Frischgas nicht einfließt. Dadurch erhält man einen auf Gleichung (3.53) basierenden Mischungsbruch, der dabei ähnlich der Luftzahl nur die Elementmassenbrüche einbezieht, die in reaktiven Spezies (wie Brennstoff und Sauerstoff) vorkommen. Der reaktive Elementmassenbruch von Kohlenstoff und Wasserstoff ist definiert durch  $(Z_{C+H})_{\text{reaktiv}} = Z_{C+H} - (Z_{C+H})_{\text{inert}}$ .

Dabei bleibt der Elementmassenbruch  $Z_{C+H}$  nach wie vor zwar auf die gesamte Mischung bezogen, wird jedoch zur Bildung des reaktiven Mischungsbruchs auf den reaktiven Massenanteil der Mischung aus C, H und O im Nenner von Gleichung (3.54) bezogen. Ausgeschlossen wird bei Wasserdampf im Frischgas entsprechend die dem  $\text{H}_2\text{O}$  zugeordnete Masse von H und O. Stickstoff wird (als Bestandteil der Luft) anteilig zu dem vorhan-

denen reaktiven Sauerstoff im Nenner als Teil der reaktiven Mischung dazu addiert, damit der Luftbezug (analog zu  $F$ ) erhalten bleibt.

$$F_r = \frac{(Z_C + Z_H)_{\text{reaktiv}}}{(Z_C + Z_H)_{\text{reaktiv}} + Z_{O_{\text{reaktiv}}} \left[ 1 + \left( \frac{Z_N}{Z_O} \right)_{\text{Luft}} \right]} \quad (3.54)$$

Dieser Mischungsbruch wird als reaktiver Mischungsbruch bezeichnet und ist daher unabhängig vom Emulsionswasseranteil der Frischgasmischung. Diese Definition lässt sich auf das durch Inertstoff verdünnte Frischgas eindeutig anwenden. Für Frischgas kann  $F_r$  über die Massenbrüche der Mischung aus Brennstoff, Luft und Emulsionswasser berechnet werden durch  $F_r = \frac{y_{\text{Br}}}{1 - y_{\text{H}_2\text{O}}}$  mit  $y_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{Br}} Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$ . Für unverdünntes (wasserfreies) Frischgas sind  $F$  und  $F_r$  identisch, sodass gilt  $F_r = F (y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0)$ . Dieses Konzept lässt sich auch auf andere Inertstoffe im Frischgas wie beispielsweise  $\text{CO}_2$  übertragen.

Im Gegensatz zu dem Mischungsbruch  $F$  ist  $F_r$  über die Reaktion nicht konstant, da zusätzlich zum Emulsionswasser auch chemisch produziertes Wasser kommt. Eine Definition der Verwendung des reaktiven Mischungsbruches für die Charakterisierung einer reagierenden Mischung erfolgt in Abschnitt 4.2.7.

Im Folgenden werden Bilanzgleichungen aufgeführt, mit denen sich die eingeführten Größen  $\lambda$ ,  $F$  und  $F_r$  ineinander umrechnen lassen. Die Umrechnung ist jedoch nur für Frischgas gültig, da hier das Emulsionswasser als einzige inerte Größe vorliegt.

$$F_r(\lambda, O_{2\text{min}}) = \left[ 1 + \lambda O_{2\text{min}} \underbrace{\left\{ 1 + \left( \frac{Z_N}{Z_O} \right)_{\text{Luft}} \right\}}_{l_{\text{min}}} \right]^{-1} \quad (\text{für Frischgas}) \quad (3.55)$$

Der Zusammenhang zwischen reaktivem Mischungsbruch und der Luftzahl entspricht damit dem bekannten Zusammenhang in Gleichung (3.55), den man unter gleichen Umständen für wasserfreie Verbrennung erhält. Der Elementmassenanteil von Stickstoff pro Massenanteil Sauerstoff in Luft hat

den Wert  $(Z_N/Z_O)_{\text{Luft}} = (1 - y_{\text{O}_2}^{\text{Luft}})/y_{\text{O}_2}^{\text{Luft}} = 3,302$ . Die Mindestluftmenge ist demnach definiert als  $l_{\text{min}} = 4,302 \cdot \text{O}_{2\text{min}}$ . Der funktionale Zusammenhang zwischen reaktivem und herkömmlichem Mischungsbruch kann für Frischgas wie folgt berechnet werden:

$$F(F_r, Y_{\text{H}_2\text{O}}^E) = \frac{1 + Z_{\text{H}}^{\text{H}_2\text{O}} Y_{\text{H}_2\text{O}}^E}{\frac{1}{F_r} + Y_{\text{H}_2\text{O}}^E} \quad (\text{für Frischgas}) \quad (3.56)$$

Durch die Gleichungen (3.56) und (3.55) kann mittels Ersetzen von  $F_r$  auch der allgemeingültige Zusammenhang  $F = F(\lambda, \text{O}_{2\text{min}}, Y_{\text{H}_2\text{O}}^E)$  formuliert werden.

$$F(\lambda, \text{O}_{2\text{min}}, Y_{\text{H}_2\text{O}}^E) = \frac{1 + Z_{\text{H}}^{\text{H}_2\text{O}} Y_{\text{H}_2\text{O}}^E}{1 + \lambda \text{O}_{2\text{min}} \left[ 1 + \left( \frac{Z_N}{Z_O} \right)_{\text{Luft}} \right] + Y_{\text{H}_2\text{O}}^E} \quad (3.57)$$

Der totale Anteil an (Emulsions-) Wasser in der Frischgas-Mischung  $y_{\text{H}_2\text{O}}$  lässt sich ebenfalls als Funktion der jeweiligen Mischungsbrüche sowie der jeweiligen Emulsionsmassenbelastung  $Y_{\text{H}_2\text{O}}^E$  ausdrücken. Da Wasser ein Verbrennungsprodukt darstellt, sind die folgenden Beziehungen nur für Frischgas gültig. Für  $F_r$  lautet der Zusammenhang:

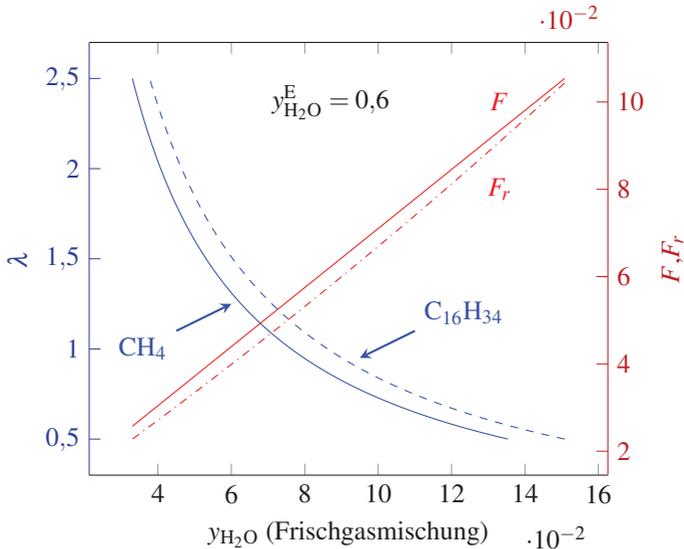
$$y_{\text{H}_2\text{O}}(F_r, Y_{\text{H}_2\text{O}}^E) = \left[ \frac{1}{Y_{\text{H}_2\text{O}}^E} \frac{1}{F_r} + 1 \right]^{-1} \quad (\text{für Frischgas}) \quad (3.58)$$

Für  $F$  erhält man einen linearen Zusammenhang zu  $y_{\text{H}_2\text{O}}$  bei konstantem Emulsionswassermassenanteil.

$$y_{\text{H}_2\text{O}}(F, Y_{\text{H}_2\text{O}}^E) = F \left[ \frac{1}{Y_{\text{H}_2\text{O}}^E} + Z_{\text{H}}^{\text{H}_2\text{O}} \right]^{-1} \quad (\text{für Frischgas}) \quad (3.59)$$

Für die Luftzahl  $\lambda$  erhält man entsprechend ebenfalls eine Abhängigkeit für den Wassermassenbruch der Mischung  $y_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{H}_2\text{O}}(\lambda, Y_{\text{H}_2\text{O}}^E)$  mittels Ersetzen von  $F_r$  in Gleichung (3.58) durch (3.55), was hier nicht explizit dargestellt ist.

Der Zusammenhang zwischen den die Mischung definierenden Größen und dem Wassermassenbruch der Frischgasmischung ist exemplarisch für den Emulsionswassermassenanteil  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,6$  für die Brennstoffe  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  in Abbildung 3.30 dargestellt.



**Abbildung 3.30:** Wassermassenbruch  $y_{\text{H}_2\text{O}}$  der Frischgasmischung in Abhängigkeit von Luftzahl  $\lambda$ , Mischungsbruch  $F$  und reaktivem Mischungsbruch  $F_r$  für die Brennstoffe  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  für einen konstanten Emulsionswassermassenbruch von  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,6$

Da  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  massenanteilig weniger Wasserstoff als  $\text{CH}_4$  besitzt, wird für die gleiche Luftzahl weniger Luft für die gleiche Masse an Brennstoff benötigt, sodass anteilig entsprechend (bei gleichem Emulsionswasseranteil) der Wasseranteil der Mischung mit der Kettenlänge steigt. Durch die Proportionalität zwischen Brennstoff und Wasser in Gleichung (3.47) zeigt die Luftzahl durch die reziproke Abhängigkeit (3.50) einen steilen Anstieg für einen abnehmenden Wasseranteil der Mischung. Die Mischungsbrüche  $F$  und  $F_r$  sind hingegen brennstoffunabhängig. Der Mischungsbruch  $F$  steigt gemäß dem Zusammenhang (3.59) linear mit dem Wassermassenanteil der Mischung. Dabei liegt im dargestellten Luftzahlbereich die Kurve von  $F_r$  un-

terhalb der von  $F$ , da in diesem Bereich der Massenanteil von Wasserstoff in Wasser  $Z_{\text{H}}^{\text{H}_2\text{O}}$  größer ist als der Elementmassenbruch von Kohlenstoff und Wasserstoff der Brennstoff-Luft-Mischung. Der Schnittpunkt folgt aus Gleichung (3.56) (für  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} > 0$ ) mit  $F \equiv F_r = Z_{\text{H}}^{\text{H}_2\text{O}} = 0,1119$ . Da die Frischgas-mischung für einen emulgierten Brennstoff ( $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} > 0$ ) im Unterschied zur Verwendung von nichtemulgiertem Brennstoff bei gleicher Luftzahl anteilig weniger Brennstoff und Luft aufweist, reduziert sich entsprechend der reaktive Anteil der Mischung und damit die durch die Verbrennung freisetzbare Wärme. Dadurch ist der thermische Ballast in einer Frischgas-mischung im Falle von wasseremulgiertem Brennstoff immer größer als für reinen Brennstoff bei gleicher Luftzahl. Obwohl der hier dargestellte Emulsionswasser-massenanteil von  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,6$  vergleichsweise hoch ist, liegt der gesamte in der Mischung vorhandene Wassermassenanteil  $y_{\text{H}_2\text{O}}$  für  $\text{CH}_4$  und  $\lambda = 1$  nur bei ca. 7,6%. Für eine weiterführende Diskussion sei auf die Darstellung des absoluten (bzw. auf eine Konstante normierten) thermischen Ballastes in Abbildung 5.18 verwiesen.

### Partialdruckmethode zur Definition der Mischung im Behälter

Mit dem zuvor definierten Emulsionswassermassenanteil und der Luftzahl, lässt sich der Partialdruck der einzelnen Komponenten berechnen, sodass dieser für die Einstellung der Mischung im Behälter verwendet werden kann. Zusätzlich fließt mit dem Partialdruck des Trägergases der Rußpartikeln  $p_{\text{Rauch}}$ , das die Visualisierung der Laser-Licht-Schnitt-Ebene ermöglicht, eine optionale Korrektur mit ein. Diese wird ermöglicht, da der Partialdruck von Sauerstoff  $p_{\text{O}_2}$  und Stickstoff  $p_{\text{N}_2}$  jeweils unabhängig voneinander eingestellt werden kann. Durch den Bezug zwischen Partialdruck und Molanteil in der Gasphase sind alle Größen molbezogen dargestellt. Die Umrechnung von massenspezifischen in molare Größen erfolgt in den Gleichungen (3.60) und (3.61) über die jeweiligen Molmassen.

$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} \frac{W_{\text{Br}}}{W_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.60)$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = \left[ 1 + \left( \frac{1}{Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}} - 1 \right) \frac{W_{\text{H}_2\text{O}}}{W_{\text{Br}}} \right]^{-1} = \left[ 1 + \frac{1}{Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}} \frac{W_{\text{H}_2\text{O}}}{W_{\text{Br}}} \right]^{-1} \quad (3.61)$$

Den Gesamtdruck im Behälter stellt die Summe (3.62) der Partialdrücke der Komponenten dar. Da der (optionale) Rauch durch Stickstoff und Sauerstoff in einer charakteristischen Zusammensetzung von  $x_{\text{O}_2}^{\text{Rauch}} = 0,14$  modelliert wird, ist der im Experiment zuzuführende Sauerstoff und Stickstoff mit dem Index „fill“ zu bezeichnen, der zusammen mit den Anteilen aus dem Rauch dann den gesamten Partialdruck von Sauerstoff und Stickstoff bildet. Der Partialdruck von Rauch  $p_{\text{Rauch}}$  ist frei einstellbar. Es sollte jedoch trotz Korrektur nicht mehr als  $p_{\text{Rauch}} \leq 100 \text{ mbar}$  gewählt werden.

$$p = p_{\text{Br}} + p_{\text{O}_2}^{\text{fill}} + p_{\text{N}_2}^{\text{fill}} + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{Rauch}} = p_{\text{Br}} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{N}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.62)$$

Der auf den Gesamtdruck normierte Brennstoffpartialdruck hängt dabei von der Luftzahl  $\lambda$ , der molaren Mindestsauerstoffmenge  $\widetilde{\text{O}}_{2\text{min}}$  und dem molaren Anteil Sauerstoff in der Luft ab, der den konstanten Wert  $x_{\text{O}_2}^{\text{Luft}} = 0,2095$  hat. Für wasseremulgierte Brennstoffe entsteht zusätzlich die Abhängigkeit zur molaren Wasserbeladung des Brennstoffs  $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$ . Für komplexe Gemischbrennstoffe wird in Abschnitt 3.7.2 ein Verfahren für die Bestimmung der mittleren Molmasse  $W_{\text{Br}}$  erläutert.

Der auf den Gesamtdruck bezogene Partialdruck des Brennstoffs in Gleichung (3.63) entspricht nach dem Gesetz von Dalton dem Molenbruch  $x_{\text{Br}}$  in der Gasphase.

$$\frac{p_{\text{Br}}}{p} = \left[ 1 + \left( \frac{\lambda \widetilde{\text{O}}_{2\text{min}}}{x_{\text{O}_2}^{\text{Luft}}} \right) + X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} \right]^{-1} = x_{\text{Br}} \quad (3.63)$$

Die molare Mindestsauerstoffmenge kann dazu aus der massenbezogenen Größe  $\text{O}_{2\text{min}}$  nach Gleichung (3.64) berechnet werden, sofern neben der Masse von (hier atomarem) Sauerstoff die mittlere Molmasse des Brennstoffs bekannt ist.

$$\widetilde{\text{O}}_{2\text{min}} = \text{O}_{2\text{min}} \frac{W_{\text{Br}}}{2W_{\text{O}}} \quad (3.64)$$

Die Luftzahl lässt sich neben der massenbezogenen Darstellung (3.50) auch molbezogen wie folgt formulieren:

$$\lambda = \frac{\left(\frac{n_{\text{Luft}}}{n_{\text{Br}}}\right)}{\tilde{l}_{\text{min}}} = \frac{\left(\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{Br}}}\right)}{\widetilde{\text{O}}_{2\text{min}}} \quad (3.65)$$

Der Zusammenhang zwischen der molaren Mindestluftmenge und der molaren Mindestsauerstoffmenge ist definiert durch:

$$\tilde{l}_{\text{min}} = \widetilde{\text{O}}_{2\text{min}} \left(1 + \frac{1 - x_{\text{O}_2}^{\text{Luft}}}{x_{\text{O}_2}^{\text{Luft}}}\right) = 4,77 \cdot \widetilde{\text{O}}_{2\text{min}} \quad (3.66)$$

Der experimentell zuzuführende Sauerstoff unterscheidet sich vom tatsächlichen Sauerstoffpartialdruck in der Mischung, da das für den Kontrast im Laser-Licht-Schnitt-Verfahren verwendete, mit Rußpartikeln angereicherte Trägergas ebenfalls Sauerstoff beinhaltet, sodass  $p_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}^{\text{fill}} + p_{\text{O}_2}^{\text{Rauch}}$  gilt. Dabei wird der durch das Einfüllen von reinem Sauerstoff zu erreichende Partialdruck  $p_{\text{O}_2}^{\text{fill}}$  in Gleichung (3.67) so definiert, dass die Gesamtmenge an Sauerstoff, bezogen auf die Gesamtmenge an Stickstoff, dem Verhältnis in Luft entspricht  $p_{\text{O}_2}/(p_{\text{N}_2} + p_{\text{O}_2}) = x_{\text{O}_2}^{\text{Luft}} = 0,2095$ .

$$\frac{p_{\text{O}_2}^{\text{fill}}}{p} = x_{\text{O}_2}^{\text{Luft}} \left[ 1 - \frac{p_{\text{Br}}}{p} \left( \frac{1}{1 - x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}} \right) \right] - x_{\text{O}_2}^{\text{Rauch}} \frac{p_{\text{Rauch}}}{p} \quad (3.67)$$

Dementsprechend setzt sich auch der Partialdruck von Stickstoff im Behälter  $p_{\text{N}_2} = p_{\text{N}_2}^{\text{fill}} + p_{\text{N}_2}^{\text{Rauch}}$  aus dem zuzufüllenden Anteil (fill) und dem mit dem Trägergas der Rußpartikeln eingeleiteten Stickstoff in Gleichung (3.68) zusammen.

$$\frac{p_{\text{N}_2}^{\text{fill}}}{p} = \frac{(1 - x_{\text{O}_2}^{\text{Luft}})}{x_{\text{O}_2}^{\text{Luft}}} \left[ \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{fill}}}{p} + x_{\text{O}_2}^{\text{Rauch}} \frac{p_{\text{Rauch}}}{p} \right] - (1 - x_{\text{O}_2}^{\text{Rauch}}) \frac{p_{\text{Rauch}}}{p} \quad (3.68)$$

Der Partialdruck von Wasser  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  ist über den Brennstoffpartialdruck definiert durch:

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p} = \frac{p_{\text{Br}}}{p} X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = x_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.69)$$

Durch Messung der jeweiligen Partialdrücke kann so die jeweilige Mischung im Behälter eingestellt werden. Dazu ist jedoch zwingend die Kenntnis der molaren Mindestsauerstoffmenge in Gleichung (3.63) erforderlich, die einer genauen Kenntnis der Brennstoffzusammensetzung bedarf.

### **3.7.2 Bestimmung der mittleren molaren Zusammensetzung flüssiger Brennstoffgemische**

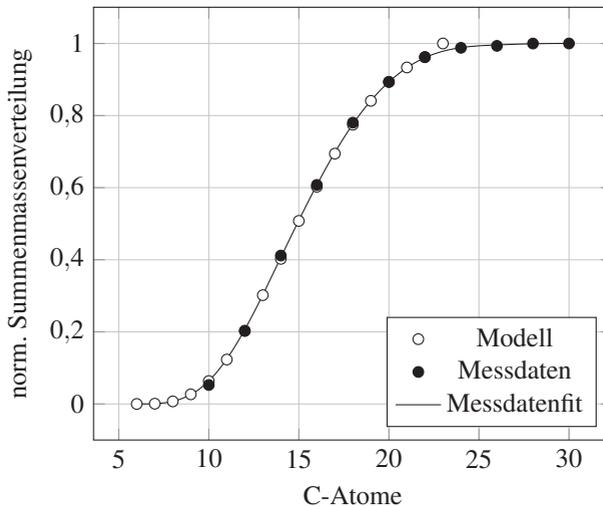
Die Gleichung (3.63) zeigt die Notwendigkeit, dass für die Anwendung der Partialdruckmethode zur Befüllung des Behälters die molare Mindestsauerstoffmenge des Brennstoffs bzw. dessen mittlere Molmasse und damit die Zusammensetzung bekannt sein muss. Neben der mittleren Molmasse sind weitere Zustandsgrößen der Gasphase für verschiedene thermodynamische Gleichgewichtszustände notwendig, die für die Bestimmung der Brenngeschwindigkeit mit dem optischen und dem druckbasierten Verfahren erforderlich sind. Für Gemischbrennstoffe wird daher im Folgenden ein Verfahren beschrieben, mit dem sich aus einfachen Analysemethoden mit geringem Aufwand die Zusammensetzung der Gasphase thermodynamisch modellieren lässt.

Allgemein erfolgt die Modellierung von Brennstoffen in der Literatur immer in Bezug auf vorher definierte Zielgrößen und ist daher nicht universell. Die Abbildung physikalischer Eigenschaften von beispielsweise Diesel in [142] erfordert andere Ansätze als dessen kinetische Modellierung der Oxidation [143, 144]. Im Folgenden wird, basierend auf einer Analyse der Massenverteilung der Kohlenstoffketten in extra leicht-flüssigem Heizöl (HEL, DIN 51603-1), eine Molverteilung abgeleitet, die vergleichbare charakteristische Anteile an Alkanen und Aromaten besitzt. Die Validierung der modellierten Verteilung erfolgt durch den Vergleich mit der gemessenen

Massenverteilung, dem (oberen) Heizwert der Mischung und der globalen Elementmassenzusammensetzung. Anschließend wird das Modell bezüglich der Anzahl der Spezies auf nur zwei Komponenten reduziert.

### Analyse von Heizöl (HEL)

Die Massenverteilung der Kohlenstoffketten von HEL (Heizöl extra leichtflüssig) erfolgt durch eine GC-FID-Analyse. Dazu wird zuvor eine bekannte Mischung von Alkanen verschiedener Kettenlängen und bekannter Konzentration bezüglich deren Retentionszeiten vermessen. Dadurch lassen sich die gemessenen Peaks von HEL über den Vergleich der Retentionszeiten jeweils einer Kettenlänge zuordnen. Die Signalstärke des jeweiligen Peaks liefert dann die entsprechende Konzentration. Abbildung 3.31 zeigt die normierte Summenmassenverteilung der Kohlenstoffketten von HEL.

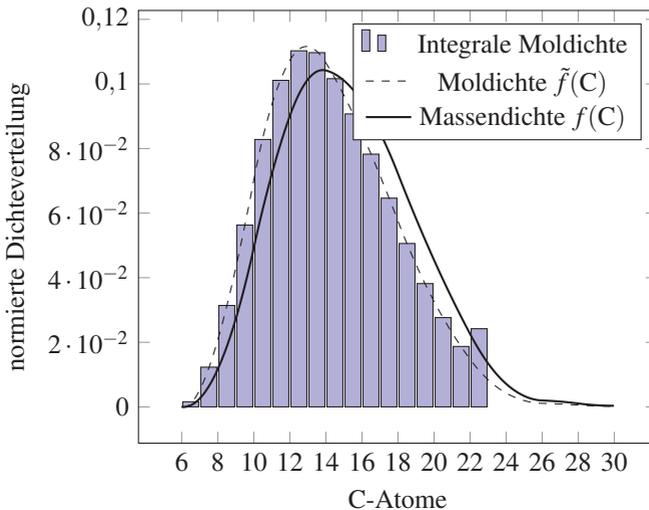


**Abbildung 3.31:** GC-FID Messdaten von HEL und der Vergleich des modellierten Brennstoffs dargestellt als normierte Summenmassenverteilung der Kohlenstoffketten über der Kettenlänge

Auf den als *Modell* bezeichneten Datensatz im Diagramm wird später Bezug genommen. Die Messpunkte stellen dabei jeweils die zwischen zwei

Punkten (Kettenlängen) aufsummierte normierte Masse dar. Der erste Messpunkt bei  $C = 10$  definiert somit den Massenanteil der Kohlenstoffketten bis  $C = 10$ .

Durch einen Messdatenfit wird aus den Messpunkten ein kontinuierlicher Verlauf, der sich analog zur PDF (2.76) in eine Dichtefunktion umrechnen lässt. Diese Massendichtefunktion  $f(C)$  ist als durchgezogene Linie in Abbildung 3.32 zu sehen.



**Abbildung 3.32:** Massen- und Moldichteverteilung von HEL

Der Massenbruch für einen Kettenlängenbereich  $\Delta C$  ist definiert durch das Integral der Verteilung  $y(\Delta C) = \int_{\Delta C} f(C) dC$ . Aus der Massendichteverteilung  $f(C)$  lässt sich demnach die mittlere Molmasse der Brennstoffmischung (Br) durch die für Gemische allgemeingültige Gleichung darstellen:

$$W_{\text{Br}} = \left[ \int_0^{\infty} \frac{f(C)}{W(C)} dC \right]^{-1} \quad (3.70)$$

Dabei ist die Molmasse  $W(C)$  der jeweiligen Spezies zunächst unbekannt, da es sich nicht nur um Alkane handelt. Die Transformation der Massen-

verteilung in eine Molverteilung erfordert daher eine Annahme bezüglich  $W(C)$ . Diese wird im Folgenden als proportional zur Kettenlänge  $C$  gesetzt, was für langkettige Kohlenwasserstoffe gültig ist. Dadurch wird zusätzlich impliziert, dass Alkane und Aromaten unabhängig für alle Kettenlängen immer in einem ähnlichen Verhältnis auftreten.

$$W(C) \approx \text{const.} \cdot C \quad (3.71)$$

Somit kann, unter Verwendung von Gleichung (3.70), die mittlere Molmasse des Gemischbrennstoffs berechnet und zur Bestimmung der Molverteilung  $\tilde{f}(C)$  aus  $f(C)$  verwendet werden. Die Konstante in Gleichung (3.71) kann vor das Integral gezogen und gekürzt werden.

$$\tilde{f}(C) = f(C) \frac{W_{\text{Br}}}{W(C)} = \frac{f(C)}{W(C) \int_0^{\infty} \frac{f(C)}{W(C)} dC} \approx \frac{f(C)}{C \int_0^{\infty} \frac{f(C)}{C} dC} \quad (3.72)$$

Die dadurch aus der Massendichte  $f(C)$  erhaltene Moldichte  $\tilde{f}(C)$  ist in Abbildung 3.32 als gestrichelte Kurve zu sehen. Die stückweise Integration der Moldichte  $\tilde{f}(C)$  kann jetzt den Stoffmengenanteilen realer Kohlenwasserstoffe zugeordnet werden. Die Integration erfolgt dabei, konsistent zu den Messdaten, jeweils für das Intervall zwischen zwei Kettenlängen, wobei die Anteile entsprechend immer der nächsthöheren Kettenlänge zugeordnet werden. Dabei wurden in Abbildung 3.32 die Anteile ab C22 der Moldichte  $\tilde{f}(23) = \int_{22}^{\infty} \tilde{f} dC$  zugewiesen, da ab dieser Kettenlänge keine Daten für die thermodynamische Modellierung mehr zur Verfügung stehen.

Basierend auf der stückweise integrierten Molverteilung kann der jeweiligen Kettenlänge jetzt eine repräsentative Spezies zugeordnet werden. Dazu werden zunächst nur n-Alkane der Kettenlängen C7-C23 gewählt und daraus sowohl der obere Heizwert als auch die Elementmassenzusammensetzung berechnet und mit den Messdaten verglichen. In einem iterativen Verfahren werden die Alkane dann anteilig durch Aromaten ersetzt, sodass die Abweichung zu den Messwerten minimiert wird. Die Zuordnung von Aromaten und PAK (Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe) erfolgt auf Basis typischer Vertreter von langkettigen dieselähnlichen Brennstoff-

mischungen nach [145]. Die Berücksichtigung von Fettsäuremethylestern wurde vernachlässigt, da der Anteil von Sauerstoff in der Messung der Elementarzusammensetzung unterhalb der Nachweisgrenze liegt, was auch für den Elementmassenbruch von Stickstoff zutrifft. Die nach der Iteration erreichten charakteristischen Größen sind im Vergleich zu den Messdaten in Tabelle 3.6 dargestellt. Der Modellbrennstoff für Heizöl  $HEL_{\text{Modell}}$  umfasst dabei Alkane und Aromaten mit insgesamt 22 Spezies. Die genaue molare und massenspezifische Zusammensetzung des Modellbrennstoffs ist in Tabelle A.1 dargestellt.

**Tabelle 3.6:** Vergleich charakteristischer Kenngrößen von Heizöl (HEL) und dem entwickelten Modellbrennstoff

Brennstoff	$\frac{Z_C}{Z_H}$	oberer Heizwert
HEL	6,46	45,5 MJ/kg
$HEL_{\text{Modell}}$	6,48	46,3 MJ/kg
rel. Fehler	0,3 %	1,8 %

Die mittlere Kettenlänge entspricht dabei  $C_{14,8}H_{27,2}$  was einer Molmasse von  $W_{HEL_{\text{Modell}}} = 205,2 \text{ g mol}^{-1}$  entspricht. Sowohl der Elementmassenbruch von Kohlenstoff zu Wasserstoff als auch der obere Heizwert werden durch den Modellbrennstoff sehr gut abgebildet. Der obere Heizwert ist dabei experimentell nach DIN 51900-1 und die Elementarzusammensetzung nach DIN EN 15104 bestimmt worden. Grundsätzlich eignet sich der obere Heizwert besser für die Validierung, da die Bestimmung des unteren Heizwertes die Kenntnis des elementaren Wasserstoffanteils voraussetzt und daher aus einer Korrelation von zwei Messgrößen abgeleitet werden muss, was die Unsicherheit des Ergebnisses vergrößern kann. Durch Kenntnis des Elementarmassenverhältnisses von Kohlenstoff zu Wasserstoff  $Z_C/Z_H$  lässt sich gemäß Gleichung (3.51) die massenbezogene Mindestsauerstoffmenge berechnen. Die molspezifische Mindestsauerstoffmenge (3.64) bedarf zusätzlich der mittleren Molmasse für die Berechnung.

Die resultierende Summenverteilung der Kohlenstoffketten des Modells für Heizöl zeigt in Abbildung 3.31 eine sehr gute Übereinstimmung zu den ursprünglichen Messdaten, auf denen die Modellierung gründet. Dadurch ist gewährleistet, dass die modellierte Molverteilung aus Alkanen und PAK der Summenmassenverteilung der Messdaten entspricht und zusätzlich eine vergleichbare Elementarzusammensetzung sowie einen vergleichbaren Heizwert besitzt. Der molare Anteil an Aromaten beträgt 24,8 %, was einem Massenanteil von 19,2 % entspricht.

Im nächsten Schritt erfolgt eine Reduzierung der Komplexität des aus 22 Spezies bestehenden Modellbrennstoffs. Dazu wird dieser auf zwei Spezies reduziert, wobei ein Alkan und ein PAK in der Weise kombiniert werden, dass die charakteristischen Kenngrößen möglichst erhalten bleiben. Der Vergleich der Kenngrößen von reduziertem und detailliertem Modellbrennstoff ist in Tabelle 3.7 dargestellt.

**Tabelle 3.7:** Vergleich charakteristischer Kenngrößen des detaillierten und des reduzierten Modellbrennstoffs

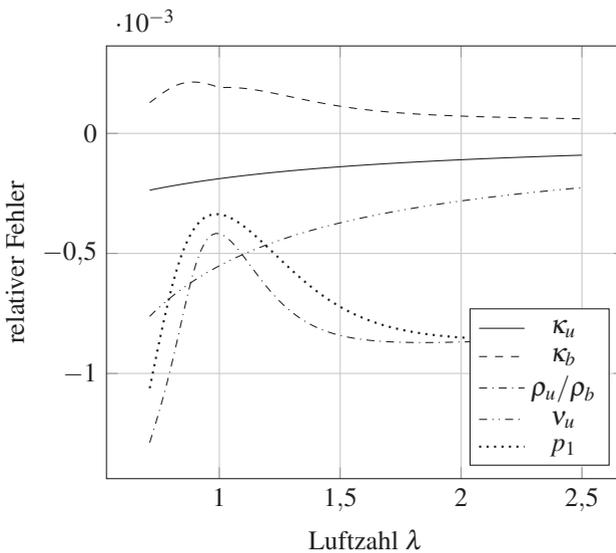
Brennstoff	$\frac{Z_C}{Z_H}$	oberer Heizwert	$\tilde{O}_{2\min}$	Summenformel
HEL <sub>Modell</sub> <sup>reduziert</sup>	6,39	46,4 MJ/kg	21,7	C <sub>14,8</sub> H <sub>27,6</sub>
HEL <sub>Modell</sub>	6,48	46,3 MJ/kg	21,6	C <sub>14,8</sub> H <sub>27,2</sub>
rel. Fehler	-1,4 %	0,2 %	0,5 %	–

Die Zusammensetzung des reduzierten Modellbrennstoffs ist in Tabelle 3.8 dargestellt. Bis auf eine geringfügige Abweichung des Wasserstoffgehaltes besteht trotz der starken Vereinfachung eine hohe Übereinstimmung bezüglich der Elementarzusammensetzung und dem Heizwert.

Die Eignung des reduzierten Modellbrennstoffs zur Abbildung der für die experimentelle Bestimmung der Brenngeschwindigkeit notwendigen thermodynamischen Parameter erfolgt mit relativem Bezug zu der detaillierten Version. Dazu sind in Abbildung 3.33 alle notwendigen Parameter für Frischgas und Abgas berechnet und deren relativer Fehler dargestellt.

**Tabelle 3.8:** Molare und massenbezogene Zusammensetzung des reduzierten Modellbrennstoffs  $\text{HEL}_{\text{Modell}}^{\text{reduziert}}$ 

Spezies	Molenbruch	Massenbruch
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	0,8	0,8266
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	0,2	0,1734

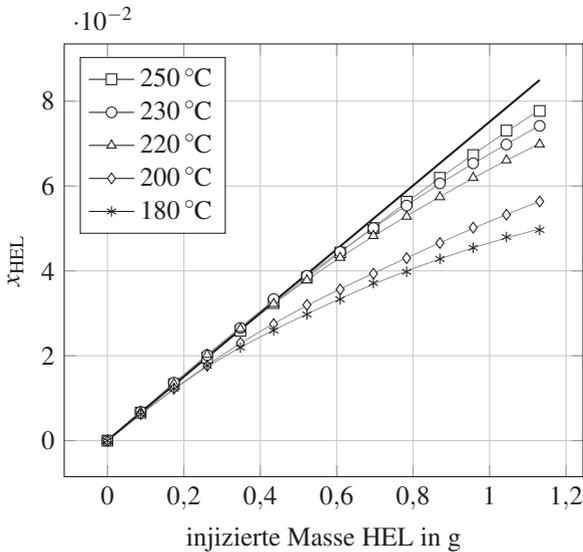
**Abbildung 3.33:** Relativer Fehler der relevanten thermodynamischen Parameter bei der Reduktion des detaillierten auf den reduzierten Modellbrennstoff

Diese umfassen die Isentropenexponenten für Frischgas  $\kappa_u$  und Abgas  $\kappa_b$ , das Dichteverhältnis  $\rho_u/\rho_b$ , die Viskosität des Frischgases  $\nu_u$  sowie den Enddruck nach der Verbrennung  $p_1$ . Der relative Fehler bewegt sich dabei in der Größenordnung  $\mathcal{O}(10^{-3})$ , sodass auch durch den reduzierten Modellbrennstoff und damit durch zwei repräsentative Spezies die Thermodynamik von Heizöl in der Gasphase abgebildet werden kann.

### 3.7.3 Notwendige Vorwärmtemperatur zur Verdampfung von Gemischbrennstoffen

Die Behältervorwärmtemperatur wird bei flüssigen Brennstoffen durch zwei Temperaturgrenzen beschränkt. Abhängig von dem notwendigen Partialdruck des Brennstoffs, muss die Temperatur dem zugehörigen Partialdruck in der Gasphase entsprechen, wodurch die Mindesttemperatur definiert wird. Die maximale Temperatur wird durch die Selbstzündung des Brenngas-Luft-Gemischs bestimmt. Die nötige Vorwärmtemperatur steigt dabei mit der Kettenlänge des Brennstoffs, während gleichzeitig die Selbstzündtemperatur abnimmt. Dadurch reduziert sich für Heizöl (HEL) die notwendige Vorwärmtemperatur von einem Intervall auf einen Punkt. Die Bestimmung der unteren Temperaturgrenze erfolgt empirisch über die Anwendung der thermischen Zustandsgleichung idealer Gase. Dazu wird der lineare Zusammenhang zwischen injizierter Masse und Partialdruckanstieg ausgenutzt. Die Gasatmosphäre besteht dabei aus reinem Stickstoff, sodass abhängig von der Temperatur keine Oxidationsreaktionen stattfinden können. Die Abschätzung der oberen Temperaturgrenze richtet sich zunächst nach der Selbstzündtemperatur. Diese wird für  $C_{16}H_{34}$  mit  $215\text{ °C}$  [146] angegeben, für Heizöl mit  $> 225\text{ °C}$  [146].

Der Partialdruckanstieg und damit der Molenbruch in der Gasphase  $x_{\text{HEL}}$  ist über der injizierten Masse von HEL für verschiedene Vorwärmtemperaturen in Abbildung 3.34 dargestellt. Die Linearisierung stellt eine Ausgleichsgerade der für den Bereich 0 g bis 0,3 g bei  $250\text{ °C}$  dar, deren Güte mit  $R^2 = 0,9998$  einem nahezu ideal linearen Verlauf entspricht.



**Abbildung 3.34:** Molenbruch von Heizöl in der Gasphase über der injizierten Masse in reiner Stickstoffatmosphäre bei 1 bar

Diese Linearisierung dient als Vergleich für die Abweichung der jeweiligen Messkurven und damit dem Anteil nicht verdampften Brennstoffs. Allgemein bedeuten Temperaturen unterhalb von 200 °C ein über den gesamten Messbereich nicht-lineares Verhalten und sind daher zu niedrig. Bei 250 °C kommt es in Luftatmosphäre insbesondere bei überatmosphärischen Bedingungen bereits zur Selbstzündung.

Für 230 °C ist bis ca. 45 mbar (entsprechend  $x_{\text{HEL}} = 0,045$ ) im Rahmen der Messgenauigkeit eine lineare Zunahme zwischen Dampfdruck und injizierter Masse zu verzeichnen. Dieser Dampfdruck entspricht bei einem Gesamtdruck von 4 bar noch einer Luftzahl von  $\lambda = 0,85$ . Die mit 230 °C bereits erreichte theoretische Zündtemperatur [146] konnte dabei in Luftatmosphäre auch bei 4 bar und Standzeiten von mehreren Minuten nicht beobachtet werden. Auch zeigt sich bezüglich der Messung der laminaren Brenngeschwindigkeit für verschiedene Verweilzeiten nach der Injektion kein Ein-

fluss, sodass auch Vorreaktionen im Frischgas ausgeschlossen werden können. Dies wurde zusätzlich durch die Berechnung der mittleren Molmasse der Mischung durch Messung der injizierten Masse und dem Partialdruckanstieg über die thermische Zustandsgleichung und den Vergleich mit der in Abschnitt 3.7.2 bestimmten mittleren Molmasse validiert. Da die Berechnung der Molmasse indirekt aus der Messung von Druckanstieg und eingespritzter Masse erfolgt, werden für 230 °C mehrere Messungen im linearen Bereich ( $< 35$  mbar) in Luftatmosphäre durchgeführt. Daraus konnte die mittlere Molmasse mit  $(205 \pm 17)$  g mol<sup>-1</sup> bestimmt werden. Der Fehler definiert die Größtfehlerabschätzung durch die Korrelation verschiedener Messwerte. Der Mittelwert entspricht dabei der Molmasse, die sich auch aus der zuvor ermittelten mittleren Kettenlänge von C<sub>14,8</sub>H<sub>27,2</sub> (siehe Tabelle 3.7) berechnen lässt. Durch den möglichen Fehler von bis zu 10 % ist diese Methode zur Bestimmung der mittleren Molmasse nur als Ergänzung (und ggf. Validierung) der Methode in Abschnitt 3.7.2 zu sehen. In diesem Fall zeigt die Übereinstimmung der Molmassen, dass ein Cracken der Kohlenstoffketten bei 230 °C nicht signifikant ist.

Grundsätzlich sollte, wie in dieser Arbeit geschehen, die Injektion des Flüssigbrennstoffs dennoch immer zuletzt erfolgen, sodass zwischen Injektion, Vermischung und Zündung nur wenige Sekunden liegen. Dies erfordert für überatmosphärische Bedingungen eine sehr hohe Dichtigkeit des Behälters.

Die Vorwärmtemperatur wird durch die Notwendigkeit der vollständigen Verdampfung einer ausreichenden Masse an Brennstoff mit 230 °C definiert, wodurch ein ausreichend großer Messbereich bis zu einem Vordruck von 4 bar resultiert. Durch die Gefahr von Vorreaktionen und Selbstzündung stellt diese Temperatur zugleich die maximale mögliche Vorwärmtemperatur dar. Durch die Temperaturinhomogenität der Innenwand des Behälters kann aus dem in Abbildung 3.34 dargestellten Verlauf kein allgemeiner Zusammenhang zwischen Sattdampfdruck und Temperatur (gemäß einer Antoine-Gleichung) erhalten werden. Es ist ferner davon auszugehen, dass die für n-Hexadecan vermessene Temperaturinhomogenität im Behälter von 25 K (bei einer mittleren Temperatur im Gas von 473 K) hier ebenfalls in der gleichen Größenordnung auftritt.



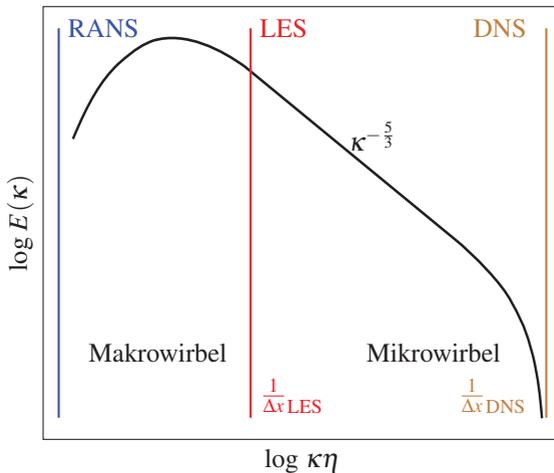
## 4 Numerische Methodik

Die numerische Methodik umfasst die Modellierung von thermodynamischen Zuständen, eindimensionalen Modellflammen und die Large-Eddy-Simulation einer turbulenten Flamme für eine institutseigene Brennergeometrie im Kontext von Flüssigbrennstoff-Wasser-Mischungen.

### 4.1 Grobstruktur-Simulation (LES)

Das Prinzip der Large-Eddy-Simulation (LES) ist die Auflösung der Makrowirbel der Turbulenz, während die Mikroskalen, auf denen die Dissipation stattfindet, modelliert werden. Damit liegt die LES bezüglich der Simulation des Turbulenzspektrums zwischen der RANS (Reynolds-Averaged-Navier-Stokes-Simulation) und der DNS (Direkte-Numerische-Simulation). Während bei der DNS das gesamte Spektrum inklusive der kleinsten Skalen simuliert wird, wird bei der RANS das gesamte Spektrum durch ein Modell abgebildet, was in Abbildung 4.1 veranschaulicht ist.

Das turbulente Energiespektrum  $E(\kappa)$  ist hier als Funktion der mit dem Kolmogorov-Längenmaß  $\eta$  multiplizierten Wellenzahl  $\kappa$  dargestellt. Mit der Proportionalität der Wellenzahl zur Wirbelabmessung  $\kappa \sim \frac{1}{L}$  gilt im Bereich der Dissipation  $\kappa\eta = 1$ . Dabei reicht die Auflösung der LES idealerweise bis in den *inertial subrange* in dem nur der Transport turbulenter kinetischer Energie stattfindet. Damit liegt die LES in der Aussagekraft deutlich näher an der DNS als die RANS, wobei der numerische Aufwand für die Berechnung für komplexe Probleme dadurch nicht unerheblich ist, was über die notwendige Filterbreite  $\Delta x_{\text{LES}}$  abgeschätzt werden kann.



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung des modellierten turbulenten Anteils von RANS, LES und DNS im Energiespektrum in Anlehnung an [31] mit  $k = \int_0^\infty E(\kappa) d\kappa$

### 4.1.1 Anforderungen an eine LES

Grundsätzlich kann man sich bei den Anforderungen an eine LES von der DNS ausgehend annähern. Die vollständige Simulation aller Längenskalen erfordert in der DNS eine entsprechend hohe räumliche und zeitliche Auflösung. Für die Diskretisierung und Interpolation der numerischen Methoden sind Schemata hoher Ordnung erforderlich, um die numerische Diffusion gering zu halten.

Bei der LES wird die Auflösung des Gitters entschärft, da nur ein Teil des turbulenten Spektrums modelliert wird. Dadurch wird auch die mögliche Zeitschrittweite größer, wobei hier die Courantzahl  $CFL < 1$  maßgeblich ist, da zu große Zeitschritte wie ein zusätzlicher zeitlicher Filter wirken. Die Auflösung des Gitters legt demnach die Zeitschrittweite fest.

Die Anforderungen an das Turbulenzmodell nehmen dabei mit der Wirbelgröße ab. Während große Wirbel maßgeblich von der Geometrie und damit den Randbedingungen abhängen, sind kleine Wirbel universeller und

isotroper in ihren Eigenschaften, was die Modellierung erleichtert. (Allerdings wird isotrope Turbulenz erst bei entsprechend hohen Reynoldszahlen erreicht.) Für Strömung in Wandnähe muss jedoch nach wie vor Anisotropie durch Dämpfung berücksichtigt werden.

Die Auflösung von Scherschichten (in Wandnähe) ist besonders wichtig, da hier die turbulente kinetische Energie (2.101) produziert wird. Für einfache Oberflächen kann hier die nötige Zelldicke über das logarithmische Wandgesetz abgeschätzt werden, wobei der Abstand  $y^+ = 1$  für die Position der ersten Zelle gilt. In der Praxis wird diese Auflösung oft nicht erreicht, weshalb hier ein Wandmodell angewendet werden muss. Fehler, die hier entstehen, können die gesamte Strömung dominieren. Ebenfalls möglich ist die Kombination der RANS-Simulation der wandnahen Strömung, während die LES den Rest der Domäne abbildet.

Da die Strömungsbedingungen am Einlass wie am Auslass nicht simuliert werden können, sondern durch eine Randbedingung gesetzt werden müssen, ist hier auf ausreichenden Abstand zum relevanten Bereich zu achten, sodass Fehler an den Randbedingungen abklingen oder entsprechend nicht rückwirken.

Eine Übersicht über die Anforderungen an die LES findet sich in [31, 147–149].

### 4.1.2 Räumliche Filterung

Die Simulation der Grobstruktur der Turbulenz erfolgt über das Filtern der Navier-Stokes-Gleichungen. Im Gegensatz zur Filterung über die Zeit wird hier jedoch über den Ort gefiltert. Die Zerlegung in eine gefilterte Größe und ein Residuum entsprechend der Reynoldszerlegung bleibt jedoch gleich. Daher werden im Folgenden die gleichen Operatoren wie zuvor bei der Reynoldsmitelung verwendet. Allerdings ist deren Aussage durch die räumliche anstelle der zeitlichen Filterung hier eine völlig andere. Im Folgenden

ist daher der Kontext der Filterung (ob räumlich oder zeitlich) unbedingt zu beachten.

$$u_i(x, t) = \bar{u}_i(x, t) + u'_i(x, t) \quad (4.1)$$

Die Geschwindigkeit wird in Gleichung (4.1) in einen gefilterten Anteil  $\bar{u}_i(x, t)$  und in ein Residuum  $u'_i(x, t)$  zerlegt. Das Residuum bezeichnet den SGS-Anteil (*sub-grid-scale*). Dabei stellt  $\bar{u}_i$  nach wie vor eine Feldgröße dar.

$$\bar{u}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} G(r, x) u(x - r) dr \quad (4.2)$$

Die Filterfunktion  $G(r, x)$  stellt dabei allgemein eine vom Ort  $x$  abhängige Funktion dar. Für homogene Filter entfällt diese Abhängigkeit. Die Filterung entspricht dabei dem in Gleichung (2.78) dargestellten allgemeinen Ansatz. Formal ist die Zerlegung daher ähnlich wie bei der RANS. Allerdings gibt es gravierende physikalische Unterschiede in der Bedeutung der Größen, da hier räumlich gefiltert wird, während in der RANS eine zeitliche Filterung erfolgt.

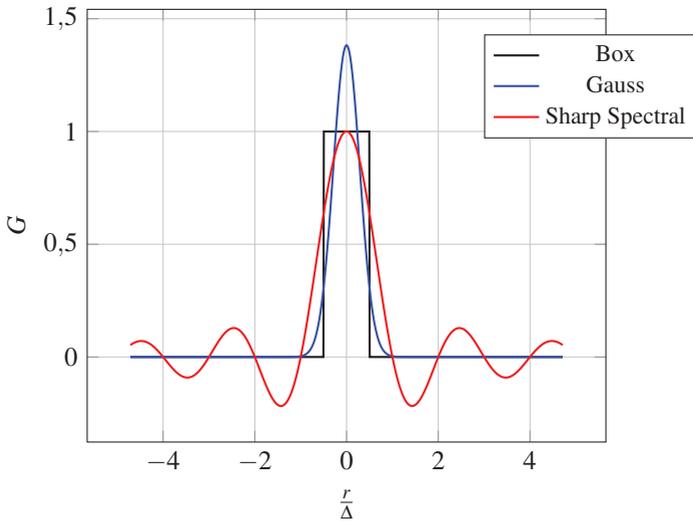
$$\bar{u}_i \neq \bar{\bar{u}}_i \quad \bar{u}'_i \neq 0 \quad (4.3)$$

Wie in Gleichung (4.3) dargestellt, ist im Allgemeinen die räumliche Filterung der SGS-Anteile nicht null. Auch die doppelte Filterung von  $u_i$  ist außer bei speziellen Filtertypen nicht gleich der einfachen Filterung.

Um einen zeitlichen Mittelwert zu erhalten, muss zusätzlich zeitlich gemittelt werden, was im Kontext der LES durch die Operatoren  $\langle \rangle$  dargestellt wird.

## Filterfunktionen und Rechenregeln

Ein idealisiertes Modell eines räumlichen Filters ist der *homogene Filter*. Dieser filtert unabhängig vom Ort immer gleich, was für Randbereiche realer Geometrien nicht erfüllt werden kann. Die Filtertypen Boxfilter, Gaußfilter und Sharp-Spectralfilter sind in Abbildung 4.2 für den Zeitbereich dargestellt.



**Abbildung 4.2:** Darstellung verschiedener Filterfunktionen im Zeitbereich

Der Boxfilter stellt eine räumlich scharfe Auflösung im Zeitbereich dar, während dessen Repräsentation im Frequenzbereich verschmiert. Umgekehrt verhält sich der Sharp-Spectralfilter. Der Gaußfilter verhält sich im Frequenzbereich ebenso wie im Zeitbereich und stellt daher einen Kompromiss für beide Bereiche dar [31]. Am Beispiel des Boxfilters lässt sich das Verhalten der Filterung veranschaulichen. Es sei  $G = [\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}]$  ein Boxfilter mit 3 Elementen der auf  $u_i$  in Gleichung (4.4) doppelt angewendet wird.

$$\bar{\bar{u}}_i = \frac{1}{3}(\bar{u}_{i-1} + \bar{u}_i + \bar{u}_{i+1}) = \frac{1}{9}(u_{i-2} + 2u_{i-1} + 3u_i + 2u_{i+1} + u_{i+2}) \quad (4.4)$$

Hier wird offensichtlich, weshalb nach Gleichung (4.3) für die doppelte Filterung eines Signals  $\bar{\bar{u}}_i \neq \bar{u}_i$  gilt. Der Boxfilter ist analog dem zentrierten gleitenden Mittelwert, wie er auch in der Signalverarbeitung vorkommt. Man kann sich das gefilterte Geschwindigkeitsfeld auch als ein „geglättetes“ Signal vorstellen, wobei das „Rauschen“ den SGS-Anteil darstellt. Für ein

Beispielsignal  $u_i$  sind die gefilterten Anteile  $\bar{u}_i$  und das Residuum  $u_i'$  nach Vorbild von [31] in Abbildung 4.3 dargestellt.

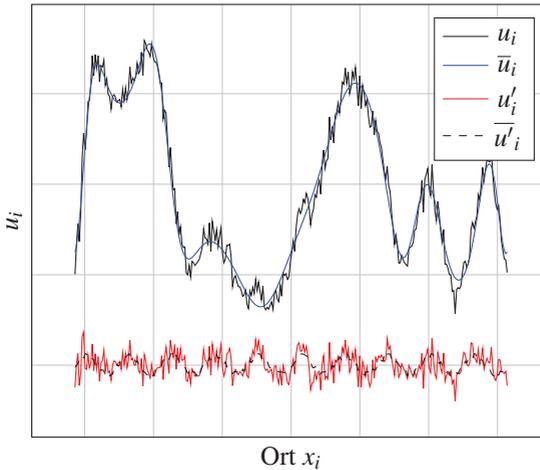


Abbildung 4.3: Darstellung von gefiltertem Anteil und Residuum eines Signals

Hier zeigt sich anschaulich, weshalb nach Gleichung (4.3) das gefilterte Residuum  $\overline{u_i'} \neq 0$  ist.

**Zeitliche Ableitung** Bezüglich der Differenziation gilt bei der zeitlichen Ableitung ebenso wie bei der RANS die Vertauschbarkeit von Filterung und Ableitung.

$$\overline{\frac{\partial u_i}{\partial t}} = \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial t} \quad (4.5)$$

**Räumliche Ableitung** Die Vertauschbarkeit der räumlichen Differenziation und der Filterung gilt nur für homogene Filter  $G(r)$ , bei denen keine örtliche Abhängigkeit der Filterfunktion besteht. Die Filterung der Navier-Stokes-Gleichung wird im Folgenden als homogen angenommen.

$$\overline{\frac{\partial u_i}{\partial x_j}} = \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} \quad \text{für homogene Filter} \quad (4.6)$$

**Statistische Mittelwertbildung** Die Bildung zeitlicher Mittelwerte aus dem gefilterten Signal ist unabhängig von der Filterung.

$$\overline{\langle u_i \rangle} = \langle \bar{u}_i \rangle \quad (4.7)$$

### 4.1.3 LES-gefilterte Transportgleichungen

#### Filterung der inkompressiblen Navier-Stokes-Gleichungen

Die Filterung wird zunächst auf die Kontinuitätsgleichung der inkompressiblen Strömung angewendet. Formal erhält man dabei das gleiche Ergebnis  $\overline{u_{i,i}} = \bar{u}_{i,i} = 0$  wie in Gleichung (2.94), wobei auch das Residuenfeld  $u'_{i,i} = (u_i - \bar{u}_i)_{,i} = 0$  divergenzfrei ist. Im Folgenden wird die Filterung auf die inkompressiblen Navier-Stokes-Gleichungen (2.18) angewendet. Dabei wird formal ein homogener Filter zugrunde gelegt, sodass die Vertauschbarkeit von Differenzial und Filterung sowohl zeitlich als auch örtlich gegeben ist. Wie auch bei der RANS (2.97) sorgt hier der nicht-lineare konvektive Term für das Entstehen neuer Terme. Der Ausdruck ist jedoch komplexer, weil gemäß Gleichung (4.3) die Filterung der SGS-Anteile nicht verschwindet. Im konvektiven Term wird in dieser Darstellung  $u_j$  mit in das Differenzial gezogen, was gemäß der gefilterten Kontinuitätsgleichung  $\bar{u}_{j,j}$  keinen Beitrag liefert:

$$\overline{u_j u_{i,j}} = \overline{(u_i u_j)_{,j}} = \overline{(u_i u_j)_{,j}} = (\bar{u}_i \bar{u}_j + \underbrace{\overline{u_i u_j - \bar{u}_i \bar{u}_j}}_{\tau_{ij}^R})_{,j} \quad (4.8)$$

Damit lässt sich analog zum Reynoldsspannungstensor ein Tensor für die Subgrid-Spannungen  $\tau_{ij}^R$  definieren, wobei die Darstellung der Einzelterme als Leonard-Zerlegung [31] bekannt ist.

$$\tau_{ij}^R = \overline{u_i u_j} - \bar{u}_i \bar{u}_j = \underbrace{\overline{\bar{u}_j \bar{u}_i} - \bar{u}_j \bar{u}_i}_{\text{Leonard-Stress}} + \underbrace{\overline{\bar{u}_j u'_i} + \overline{\bar{u}_i u'_j}}_{\text{Cross-Stress}} + \underbrace{\overline{u'_i u'_j}}_{\text{Reynolds-SGS-Stress}} \quad (4.9)$$

Eine weitere und im Gegensatz zur Leonard-Darstellung koordinatensysteminvariante Darstellung erfolgt nach Germano [31]. Die inkompressiblen gefilterten Navier-Stokes-Gleichungen sind damit formal identisch mit den RANS-Gleichungen (2.97).

$$\partial_t \bar{u}_i + \bar{u}_j \bar{u}_{i,j} = -\frac{\bar{p}_{,i}}{\rho} + [2\nu \bar{S}_{ij} - \tau_{ij}^R]_{,j} \quad (4.10)$$

Oft ist das Ziel einer Simulation die Bildung von zeitlichen Mittelwerten  $\langle u(x,t) \rangle$ . Simuliert wird jedoch nur der gefilterte Anteil der Geschwindigkeit  $\bar{u}$ . In der praktischen Anwendung wird der SGS-Anteil in der Regel vernachlässigt, weil  $\langle u(x,t) \rangle \approx \langle \bar{u}(x,t) \rangle$  gilt.

### Favrefilterung der dichtegewichteten Navier-Stokes-Gleichungen

Die dichtegewichteten gefilterten Navier-Stokes-Gleichungen, die hier innerhalb des numerischen Setups der LES verwendet werden, sind im Folgenden dargestellt. Bedingt durch die Temperaturänderung in der Flamme sind die Dichte und entsprechend auch die dynamische Viskosität nicht konstant. Die Formulierung der Navier-Stokes-Gleichung erfolgt deshalb für variable Dichte. Bei der Anwendung der Filterung wird dementsprechend auf die Zerlegung nach Favre zurückgegriffen [66]. Die Filterung dichteabhängiger Größen wurde bereits im Kontext der zeitlichen Mittelwertbildung eingeführt und lässt sich gleichermaßen auf den Kontext räumlicher Filterung übertragen. Auch hier werden zwar identische Operatoren verwendet, jedoch ändert sich die Bedeutung der Filteroperation grundlegend. Nach Gleichung (2.107) kann ein dichtegewichteter Ausdruck  $\overline{\rho\phi}$  zerlegt werden in  $\overline{\rho\phi} = \bar{\rho}\tilde{\phi}$ , wobei  $\bar{\rho}$  die gefilterte Dichte und  $\tilde{\phi}$  die favrefilterte Variable darstellt.

Die gefilterte Kontinuitätsgleichung besitzt im Kontext der Spray-Verdampfung im Vergleich zur Gleichung (2.10) einen Quellterm, da die Gleichung nur die Gasphase beschreibt und daher die Verdampfung von Spray wie eine Quelle von Masse  $s_1$  wirkt. Der Index 1 bezieht sich dabei gemäß der

bisherigen Konvention auf die transportierte Eigenschaft der Masse  $\phi$ , die nach  $\Phi = m\phi$  für eine Transportgleichung der Masse zu  $\phi = 1$  wird (was in Gleichung (4.11) nicht explizit notiert wird).

$$\partial_t \bar{\rho} + (\bar{\rho} \tilde{u}_j)_{,j} = \bar{\rho} \tilde{s} \quad (4.11)$$

Die Filterung der Navier-Stokes-Gleichungen erfolgt unter Nutzung der Identität (2.107). Der gefilterte Konvektionsterm lässt sich im Gegensatz zur RANS jedoch nicht weiter vereinfachen, sodass ähnlich zum inkompressiblen Fall die folgende Darstellung (4.12) resultiert. Die Vertauschbarkeit von Differenziation und Filterung wird entsprechend einem räumlich homogenen Filter vorausgesetzt.

$$\overline{\rho u_i u_j} = \bar{\rho} \widetilde{u_i u_j} = \bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{u}_j + \underbrace{\overline{\rho u_i u_j} - \bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{u}_j}_{\bar{\rho} \tau_{ij}^R} \quad (4.12)$$

Damit lassen sich die kompressiblen favregefilterten Navier-Stokes-Gleichungen nach [150] schreiben als:

$$\partial_t (\bar{\rho} \tilde{u}_i) + (\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{u}_j)_{,j} = -\bar{p}_{,i} + [\bar{\tau}_{ij} - \bar{\rho} \tau_{ij}^R]_{,j} + \bar{\rho} g_i + \bar{\rho} \tilde{s}_{u_i} \quad (4.13)$$

Der gefilterte Spannungstensor  $\bar{\tau}_{ij}$  nach Gleichung (2.8) lautet gemäß der Favrefilterung:

$$\bar{\tau}_{ij} = 2\bar{\mu} \left( \tilde{S}_{ij} - \frac{1}{3} \tilde{u}_{k,k} \delta_{ij} \right) = 2\bar{\mu} \left( \frac{1}{2} (\tilde{u}_{i,j} + \tilde{u}_{j,i}) - \frac{1}{3} \tilde{u}_{k,k} \delta_{ij} \right) \quad (4.14)$$

Der Impulsaustausch zwischen Spray und Strömung wird durch eine spezifische Impulskraftquelle  $s_{u_i}$  berücksichtigt, wobei der Index die transportierte spezifische Eigenschaft des Impulses  $\phi = u_i$  bezeichnet und somit der Austausch eine Beschleunigung bewirkt. Diese wird durch Favre-Filterung von Gleichung (4.27) erhalten. Mit  $g_i$  geht zudem die Erdbeschleunigung ein. Der favregefilterte Subgridspannungstensor  $\tau_{ij}^R$  ist definiert durch:

$$\tau_{ij}^R = \widetilde{u_i u_j} - \tilde{u}_i \tilde{u}_j \quad (4.15)$$

Formal erreicht man so durch die Filterung eine ähnliche Formulierung der Gleichungen wie im inkompressiblen Fall.

### Filterung der Energiegleichung

Der Ansatz der Filterung der kinetischen Energie  $E_k$  führt auf eine ähnliche Zerlegung, wie sie bereits aus der RANS bekannt ist und wird hier nur für den inkompressiblen Fall gemäß der Darstellung und Nomenklatur nach [31] dargestellt. Die kompressible Formulierung findet sich in [151].

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2} \overline{u_i u_i} = \underbrace{\frac{1}{2} \bar{u}_i \bar{u}_i}_{\equiv E_f} + \underbrace{\frac{1}{2} \overline{u_i u_i} - \frac{1}{2} \bar{u}_i \bar{u}_i}_{\equiv k_r = \frac{1}{2} \tau_{kk}^R} \quad (4.16)$$

Formal kann für  $E_f$  eine Transportgleichung nach dem gleichen Vorgehen wie bereits in Gleichung (2.100) durch Multiplikation von Gleichung (4.10) mit  $\bar{u}_i$  hergeleitet werden, was ebenfalls auf eine der RANS (2.100) ähnliche Darstellung (4.17) führt.

$$\partial_t E_f + \left( \bar{u}_j E_f + \frac{1}{\rho} \bar{u}_i \hat{p} \delta_{ij} - 2\nu \bar{u}_i \bar{S}_{ij} + \bar{u}_i \tau_{ij}^r \right)_{,j} = -P_r - \varepsilon_f \quad (4.17)$$

Der SGS-Spannungstensor (4.18) besitzt in dieser Darstellung nur die anisotropen Anteile, da die isotropen Anteile der Spannungen (entsprechend der Spur des Tensors) als Invariante wie ein Druck wirken und diesem zugerechnet werden.

$$\tau_{ij}^r = \tau_{ij}^R - \frac{2}{3} k_r \delta_{ij} \text{ mit } k_r = \frac{1}{2} \tau_{kk}^R \quad (4.18)$$

Damit ist formal  $\tau_{ij}^r$  dem anisotropen Reynoldsspannungstensor  $b_{ij}$  ähnlich. Der Druck  $\hat{p}$  wird entsprechend als modifizierter gefilterter Druck in Gleichung (4.19) bezeichnet.

$$\hat{p} \equiv \bar{p} + \frac{2}{3} \rho k_r = \bar{p} + \frac{1}{3} \rho \tau_{kk}^R \quad (4.19)$$

Die Produktion von SGS-Energie und damit die Verbindung zwischen gefilterter Strömung und dem Subgrid  $P_r \equiv -\tau_{ij}^r \bar{S}_{ij}$  kann nach Smagorinsky über eine turbulente SGS-Viskosität  $\nu_{\text{SGS}}$  modelliert werden. Der dissipative Anteil der gefilterten Strömung  $\varepsilon_f \equiv 2\nu \bar{S}_{ij} \bar{S}_{ij}$  kann gegenüber dem Anteil der Dissipation im Subgrid  $\varepsilon$  vernachlässigt werden, sodass der Produktions-term mit  $\langle P_r \rangle \approx \varepsilon$  die dominante Senke in der  $E_f$ -Gleichung ist.

Für Simulationen mit Wärmeverlusten muss die Enthalpie  $h$  als zusätzliche Transportgleichung berücksichtigt werden. Diese kann physikalisch sinnvoll aus dem Transport von innerer Energie bilanziert werden und dann durch  $h = e + pv$  in eine Enthalpietransportgleichung ähnlich zu der Gleichung (2.26) überführt werden. Die dichtegewichtete Enthalpiegleichung findet sich dazu in [152] und [153].

### Modellierung des Subgridspannungstensors

Der SGS-Anteil der Turbulenz muss durch ein Modell beschrieben werden. Die Wichtigkeit des Modells wird dann klar, wenn man sich an der gefilterten Energiegleichung verdeutlicht, dass nahezu die gesamte Dissipation im Subgrid und damit über das SGS-Modell erfolgt. Der einfachste Ansatz für die Modellierung ist in Analogie zur RANS (2.103) über eine Wirbelviskosität  $\nu_{\text{SGS}}$ . Dabei wird der SGS-Spannungstensor linear gemäß dem Boussinesq-Ansatz [28] mit dem gefilterten Deformationstensor verknüpft. Die Darstellung ist damit formal identisch zu (2.103) und basiert ebenfalls auf der Modellvorstellung einer Analogie zu den viskosen molekularen Spannungen (2.8). Dieser Ansatz ist als Smagorinsky-Lilly-Modell bekannt.

$$\tau_{ij}^r = \tau_{ij}^R - \frac{2}{3} k_r \delta_{ij} = -2\nu_{\text{SGS}} \bar{S}_{ij} \quad \text{für } \rho = \text{const.} \quad (4.20)$$

$$\tau_{ij}^r = \tau_{ij}^R - \frac{2}{3} k_r \delta_{ij} = -2\nu_{\text{SGS}} \left( \tilde{S}_{ij} - \frac{1}{3} \tilde{S}_{kk} \delta_{ij} \right) \quad (4.21)$$

Der Ansatz (4.21) mit variabler Dichte erfordert neben der Favrefilterung auch das Einbeziehen der Spur des Deformationstensors. Zusätzlich muss

die kinetische Energie des Subgrids  $k_r$  modelliert werden, beispielsweise nach dem Ansatz von [154]. Da bei der LES (im Idealfall hoher Reynoldszahlen) nur noch der isotrope Anteil der Turbulenz des *inertial subranges* modelliert wird, ist ein solches Modell plausibler als in der RANS, wo das Modell auch die großen – von der Geometrie abhängigen – Skalen erfassen muss. Dies wird deutlich, wenn man die Wirbelviskosität für RANS und LES nach dem Vorbild der molekularen Viskosität (2.39) über das Produkt aus charakteristischer Weglänge und Geschwindigkeit ausdrückt, die jeweils durch die Norm des gefilterten Deformationstensors  $|\bar{S}| = \sqrt{2\bar{S}_{ij}\bar{S}_{ij}}$ , bzw. dichtegewichtet durch  $|\tilde{S}| = \sqrt{2\tilde{S}_{ij}\tilde{S}_{ij}}$  und für die Reynoldsfilterung durch  $|\langle S \rangle| = \sqrt{2\langle S \rangle \langle S \rangle}$  im Folgenden dargestellt sind:

$$v_{\text{SGS}} = (C_s \Delta)^2 |\bar{S}| \quad \text{LES, inkompressibel} \quad (4.22)$$

$$v_{\text{SGS}} = (C_s \Delta)^2 |\tilde{S}| \quad \text{LES, kompressibel} \quad (4.23)$$

$$v_{\text{RANS}} = l_M^2 |\langle S \rangle| \quad \text{RANS, inkompressibel} \quad (4.24)$$

Während das Längenmaß der LES der Filterweite  $\Delta \sim \Delta V^{1/3}$  zum Quadrat proportional und damit bis auf  $C_s$  durch das Volumen der Gitterzelle definiert ist, muss in der RANS für den Mischungsweg  $l_M$  ein entsprechendes Modell (z. B. k- $\epsilon$ ) eingesetzt werden. Die numerische Robustheit, Einfachheit sowie der geringe numerische Aufwand machen das Modell attraktiv. Nach [31] kann  $C_s$  für hohe Reynoldszahlen mit  $C_s = 0,13$  abgeschätzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Wert  $C_s = 0,079$  verwendet, was auf frühere Arbeit zurück geht.  $C_s$  ist allgemein keine Konstante, sondern hängt vom Strömungsproblem ab. Durch den Ansatz von Germano [155] kann lokal der Faktor  $C_s$  für jeden Zeitschritt berechnet werden, indem auf verschiedenen aufgelösten Gittern gleichzeitig gerechnet wird. Komplexere Ansätze verwenden Transportgleichungen für die Modellierung des SGS-Anteils.

### Gefilterte Skalartransportgleichung

Die Favrefilterung der Speziestransport-Gleichung (2.21) führt (hier allgemein durch ein Skalar  $\phi$  dargestellt) auf:

$$\partial_t(\bar{\rho}\tilde{\phi}) + (\bar{\rho}\tilde{u}_j\tilde{\phi})_{,j} = \left(\bar{\rho}\tilde{\Gamma}\tilde{\phi}_{,j} - \bar{\rho}J_{\phi}^R\right)_{,j} + \bar{\rho}\tilde{s}_{\phi} \quad (4.25)$$

Die Filterung des nicht-linearen konvektiven Terms führt auf den nicht aufgelösten skalaren Fluss  $J_{\phi}^R$  im Subgrid, der hier durch eine turbulente Schmidtzahl  $Sc_t = \frac{V_{SGS}}{\Gamma_{SGS}}$  mit der turbulenten Subgridviskosität korreliert wird.

$$J_{\phi}^R = \widetilde{u_j\phi} - \tilde{u}_j\tilde{\phi} = -\frac{V_{SGS}}{Sc_t}\tilde{\phi}_{,j} \quad (4.26)$$

Dieser Ansatz setzt voraus, dass der turbulente Transport der skalaren Flüsse von beispielsweise einer Spezies ähnlich dem Transport von Impuls verläuft. Der skalare Fluss wird daher nicht unabhängig modelliert.

### 4.1.4 Flüssigphase – Lagrange Ansatz

Die Simulation der Verbrennung flüssiger Brennstoffe erfordert die Beschreibung der Zerstäubung, des Tropfentransportes, der Interaktion zwischen Tropfen und Gasphase und der Verdampfung der Flüssigphase. Die Modellierung der Flüssigphase wurde unverändert von Keller [156] – dessen Arbeit auf [152] basiert – übernommen und ist im Folgenden kurz dargestellt.

#### Quellterme der Gasphase

Durch die Interaktion mit dem Spray ergeben sich durch die Kopplung zwischen Gas- und Flüssigphase in der Massenbilanz der Gasphase, der Impulsgleichung und dem Mischungsbruch Quellterme. Das Spray wird dazu in Gleichung (4.27) durch einen Lagrange-Ansatz beschrieben, wobei über alle Partikel (Index  $d$  für *droplet*) eine Ensemblemittelung für den Ort  $\vec{x}$

durchgeführt wird [152]. Die Kopplung mit dem Gitter (Euler) erfolgt durch die Formulierung von Quelltermen der Größe  $\Phi = m\phi$  innerhalb des Zellenvolumens  $\Delta V$  und des Eulerzeitschritts  $\Delta t$  nach [157] sowohl für die Eigenschaften der Masse als auch des Impulses  $\phi = \{1, u_i\}$  in den Gleichungen (4.11) und (4.13).

$$S^\Phi = - \lim_{\substack{\Delta t \rightarrow 0 \\ \Delta V \rightarrow 0}} \frac{1}{\Delta t \Delta V} \int_{\Delta V} \left[ \sum_{\text{Partikel}} \int_t^{t+\Delta t} \delta(\vec{x} - \vec{x}_d) \frac{D\Phi}{Dt} dt \right] dV \quad (4.27)$$

Die Quellterme gehen jeweils favregel­filtert und massenspezifisch in die jeweiligen Transportgleichungen ein. Über den Quellterm der Masse und der Zusammensetzung des Sprays (reiner Brennstoff) ist auch die Quelle des Mischungsbruchs in Gleichung (4.63) definiert. Die Methode wurde bereits von Kern [152] angewendet und ist in [158] detailliert beschrieben.

### Transportgleichung der Tropfen

Die Partikelbewegung erfolgt auf Basis des zweiten Newton'schen Axioms, wobei die Gasphase durch die Relativgeschwindigkeit eine Kraft ausübt, was durch einen Widerstandsbeiwert  $C_d$  entsprechend der Projektionsfläche  $A_d$  charakterisiert wird. Dieser Ansatz wurde bereits in [152] verwendet.

$$m_d \frac{d\vec{u}_d}{dt} = C_d A_d \frac{\rho^g}{2} |\vec{u}_{\text{rel}}| \vec{u}_{\text{rel}} + m_d \vec{g} \quad (4.28)$$

Dabei beinhaltet  $C_d$  die aerodynamische Verformung der Tropfen (droplets) nach [159], wobei das Taylor-Breakup-Modell [160] zugrunde gelegt wird. Die reynoldszahlabhängigen Korrelationen für  $C_d$  finden sich in [152]. Die Dichte  $\rho^g$  bezieht sich auf die Gasphase.

Dazu werden die Partikel entsprechend ihrer Größe zu Partikel-Klassen (*parcels*) zusammengefasst. Die Injektion der Partikel erfolgt nach einem Modellinjektor von Keller [156], wobei sämtliche sekundären, das Spray betreffenden Tropfenzerfallsmechanismen und Interaktionen vernachlässigt werden. Die für die Zerstäubung charakteristische Partikelgrößenverteilung

ist aus Messungen bekannt [156] und wird als Einlassbedingung für die Partikel verwendet. Die Simulation der Zerstäubung kann daher durch die Aufgabe einer bekannten Größenverteilung erfolgen.

## Verdampfung

Die Verdampfung der Tropfen erfolgt über ein Dünnsfilm-Modell das auf früheren Arbeiten basiert [158, 161] und von Keller durch einen Ansatz von Spalding [162] erweitert wurde. Verdampfung und Wärmetransfer an der Tropfenoberfläche werden jeweils durch den Stoffübertragungswiderstand  $B_M$  und den Wärmeübergangswiderstand  $B_T$  charakterisiert. Die thermodynamischen Eigenschaften der Flüssigphase werden über NIST-Polynome berechnet, wodurch unter anderem die Verdampfungswärme  $\Delta h_v$  bestimmt wird. Die Verdampfungsrate der Tropfen wird modelliert durch:

$$\frac{dm_d}{dt} = \dot{m}_d = \beta_M A_s p_\infty \ln(1 + B_M) \quad \text{mit} \quad B_M = \frac{y_{Br_s} - y_{Br_\infty}}{1 - y_{Br_s}} \quad (4.29)$$

Dabei steht  $y_{Br}$  für den Massenbruch an Brennstoff in der Gasphase, wobei der Index  $s$  für die Oberfläche und  $\infty$  für den Wert im Zellvolumen steht. Entsprechend ist  $y_{Br_s}$  an der Oberfläche thermodynamisch durch Clausius-Clapeyron und das Gesetz von Raoult definiert. Der durch das den Tropfen umströmende Gas verstärkte Stoffübergang wird durch  $\beta_M$  in Abhängigkeit von einer Sherwoodzahl nach [163] beschrieben.

$$\beta_M = \frac{\text{Sh} \hat{\Gamma}_{Br}}{d} \quad \text{mit} \quad \text{Sh} = 2 + 0,57 \text{Re}_d^{\frac{1}{2}} \text{Sc}^{\frac{1}{3}} \quad (4.30)$$

Die Referenzgrößen in Bezug auf das Dünnsfilm-Modell werden mit einem Dach gekennzeichnet. Die Tropfenreynoldszahl ist entsprechend definiert durch  $\text{Re}_d = |\vec{u}_{rel}|d/\hat{\nu}$  und die Schmidtzahl  $\text{Sc} = \hat{\nu}/\hat{\Gamma}_{Br}$  durch die kinematische Viskosität und den Diffusionskoeffizienten des Brennstoffs in der Gasphase. Die Enthalpiegleichung für den Tropfen erfolgt nach [164] global und besitzt somit nur eine Zeitabhängigkeit.

$$m_d c_{pd} \frac{dT_d}{dt} = \alpha_T A_s (\hat{T} - T_d) - \dot{m}_d \Delta h_v \quad (4.31)$$

Die Temperatur ist definiert durch  $\hat{T} = 2/3T_d + 1/3T_\infty$ . Der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha_T$  wird über eine Nusselt-Korrelation [165] beschrieben, die den Enthalpiestrom über den Fluss von Masse mitberücksichtigt.

$$\alpha_T = \frac{\text{Nu} \hat{k}}{d} \frac{Z}{\exp(Z) - 1} \quad \text{mit } Z = -\frac{c_p^v \dot{m}_d}{\pi d \hat{k} \text{Nu}} \quad (4.32)$$

Die Wärmekapazität  $c_p^v$  bezieht sich auf den Dampf (vapour) bei konstantem Druck. Die Nusseltzahl wird nach [166] basierend auf experimentellen Daten korreliert.

$$\text{Nu} = \frac{2 + 0,57 \text{Re}_d^{1/2} \text{Pr}^{1/3}}{(1 + B_T)^{0,7}} \quad \text{mit } B_T = \frac{\hat{c}_p (\hat{T} - T_d)}{\Delta h_v} \quad (4.33)$$

## 4.2 Verbrennungsmodellierung

Die Modellierung der Verbrennung erfordert sowohl die thermodynamische als auch die kinetische Beschreibung der Oxidation idealer Gase. In Modellsystemen wie dem der laminaren Vormischflamme ist zudem der molekulare Transport zu beschreiben. Dazu wird die Software *cantera* [115] verwendet, deren Grundlagen im Folgenden dargestellt werden:

### Thermodynamik

Die Thermodynamik eines Mehrstoffsystems aus idealen Gasen kann durch eine Fundamentalgleichung – wie der Gibbs'schen Energie – beschrieben werden  $G(p, T, n_i)$ . Diese lassen sich aus Potenzialfunktionen herleiten, deren Daten beispielsweise über Experimente gewonnen werden können. Eine verbreitete Darstellung einer solchen empirischen Potenzialfunktion erfolgt in Form eines Polynoms in Abhängigkeit der Temperatur, wodurch sich die

molaren Reinstoffgrößen der Wärmekapazität, Enthalpie und Entropie [167] berechnen lassen. Gemäß der Nomenklatur von [32] werden molare Reinstoffgrößen (und damit auch  $C_{p0i}$ ) hier großgeschrieben.

$$\frac{C_{p0i}}{\mathbf{R}} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad (4.34)$$

$$\frac{H_{0i}}{\mathbf{R}T} = a_1 + \frac{a_2T}{2} + \frac{a_3T^2}{3} + \frac{a_4T^3}{4} + \frac{a_5T^4}{5} + \frac{a_6}{T} \quad (4.35)$$

$$\frac{S_{0i}}{\mathbf{R}} = a_1 \ln T + a_2T + \frac{a_3T^2}{2} + \frac{a_4T^3}{3} + \frac{a_5T^4}{4} + a_7 \quad (4.36)$$

Dazu werden zumeist zwei Temperaturbereiche mit jeweils sieben Koeffizienten angegeben.

## Transport

Die dynamische Viskosität einer Gasspezies kann aus der kinetischen Gastheorie über einen Ansatz von Hirschfelder bestimmt werden [168].

$$\mu_j = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi m_j k_B T}}{\pi \sigma_j^2 \Omega^{(2,2)*}} \quad (4.37)$$

Dazu müssen der Lennard-Jones-Abstand  $\sigma_j$ , die Molekülmasse  $m_j$  und die Temperatur  $T$  bekannt sein. Dabei stellt  $k_B$  die Boltzmann-Konstante dar und  $\Omega^{(2,2)*}$  bezeichnet das Kollisionsintegral, das über das Dipolmoment und das Lennard-Jones-Potenzial berechnet wird. Nach diesem Ansatz lassen sich auch die binären Diffusionskoeffizienten  $\Gamma_{jk}$  in Abhängigkeit von Druck und Temperatur berechnen [168].

$$\Gamma_{jk} = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{2\pi k_B^3 T^3 / m_{jk}}}{p \pi \sigma_{jk}^2 \Omega^{(1,1)*}} \quad \text{mit } m_{jk} = \frac{m_j m_k}{m_j + m_k} \quad (4.38)$$

Für das Kollisionsintegral  $\Omega^{(1,1)*}$  wird zudem noch die Polarität benötigt. In einer Mischung idealer Gase können verschiedene Modelle für Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Ein einfacher Ansatz formuliert Mischungsgemittelte Größen nach einem Ansatz von Wilke [168]. Der detailliertere Multikomponentenansatz erfordert die Lösung eines Gleichungssystems und ist daher numerisch deutlich aufwendiger. Weitere (im Rahmen der Arbeit nicht berücksichtigte) diffusive Eigenschaften wie der Soret-Effekt können auf Basis des Multikomponentenansatzes berechnet werden.

### Chemische Reaktion

Die Beschreibung des Quellterms  $\dot{\omega}$  einer chemischen Reaktion erfordert die Modellierung der Reaktionskinetik. Eine typische Verbrennungsreaktion besteht dabei aus einer Vielzahl an parallelen Reaktionen. So beinhaltet die detaillierte Berechnung der Methanverbrennung bereits im GRI 3.0-Mechanismus 325 Reaktionen mit 53 chemischen Spezies. Die Reaktionsrate jeder Reaktion wird jeweils über einen Arrheniusansatz nach Gleichung (4.39) beschrieben.

$$k = AT^b \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4.39)$$

Dazu müssen  $A$ ,  $b$  und  $E_A$  für jede Reaktion bekannt sein. Der intermolekulare Energietransfer wird durch *fall-off*-Koeffizienten beschrieben. Dieser ist dann relevant, wenn die Wärmefreisetzung sehr schnell erfolgt und die Boltzmann-Verteilung nicht mehr gilt. Reaktionen, die durch Stöße mit anderen Molekülen aktiviert werden, erfordern zudem eine Angabe der Stoßeffizienz für die jeweiligen Spezies. Da die Reaktionsgleichungen der Spezies miteinander verbunden sind, entsteht ein mitunter großes, nicht-lineares und teilweise steifes Gleichungssystem. Aus der Produktion bzw. dem Abbau einer Spezies lässt sich dann über alle relevanten Reaktionen in Summe die Netto-Produktionsrate als Quellterm bestimmen.

## 4.2.1 Chemisches Gleichgewicht

Das chemische Gleichgewicht ist thermodynamisch durch die Minimierung (bzw. Maximierung für Entropie) der jeweiligen Fundamentalgleichung definiert. Dazu werden die Massenbrüche der Spezies  $i$  jeweils entsprechend ihrer chemischen Potentiale so berechnet, dass die jeweilige Fundamentalgleichung einen Extremwert besitzt. Am Beispiel der Gibbs'schen Fundamentalgleichung, die durch  $G(p, T, n_i)$  definiert ist, gilt daher für konstanten Druck und Temperatur:

$$dG|_{T,p} = \delta G = \sum_{k=1}^K \mu_k \delta n_k = 0 \quad (4.40)$$

Die Berechnung von Gleichung (4.40) führt damit auf die Zusammensetzung im Gleichgewicht. Dabei ist die Minimierung der Gibbs-Energie sinnvoll, wenn  $p, T$  konstant zu halten sind. Da Fundamentalgleichungen durch die Legendre-Transformation miteinander verbunden sind, können auch andere Kombinationen von Parametern konstant gehalten werden. Für eine isobar brennende Flamme erfolgt die Berechnung des chemischen Gleichgewichts im Abgas für konstante Enthalpie (adiabat) und konstanten Druck  $H, p = \text{const}$ . Der Enddruck nach der Verbrennung in einem geschlossenen Gefäß wird für konstante innere Energie (adiabat) und konstantes Volumen entsprechend  $E, V = \text{const}$  berechnet.

**Gleichgewichtskonstante einer Reaktion** Durch die Definition einer Reaktionslaufzahl  $\zeta$ , lässt sich der Stoffumsatz in Abhängigkeit der Koeffizienten einer chemischen Reaktion  $\nu_A A + \nu_B B \leftrightarrow \nu_C C + \nu_D D$  definieren durch  $dn_i = \nu_i d\zeta$ . Überträgt man diese Bedingung auf eine allgemeine chemische Reaktionsgleichung, deren Koeffizienten  $\nu_i$  für entstehende Stoffe positiv definiert sind und für verschwindende Stoffe negativ, dann lässt sich die Bedingung (4.40) in Abhängigkeit der Koeffizienten über die stöchiometrischen Koeffizienten ausdrücken durch:

$$\delta G = \left[ \sum_{k=1}^K \mu_k \nu_k \right] \underbrace{\delta \zeta}_{\neq 0} = 0 \rightarrow \sum_{k=1}^K \mu_k \nu_k = 0 \quad (4.41)$$

Durch die Berechnung der chemischen Potentiale kann für eine durch  $\nu_i$  definierte homogene Gasphasenreaktion mit (4.41) die Gleichgewichtskonstante definiert werden durch:

$$\frac{1}{(p^+)^{\Delta \nu}} \prod_{k=1}^K f_k^{\nu_k} = \exp \left[ - \frac{\sum_k \mu_{0k}(p^+, T) \nu_k}{RT} \right] = K(T) \quad (4.42)$$

Dabei ist  $K(T)$  durch  $\mu_{0k}(p^+, T)$  lediglich eine Funktion der Temperatur. Die Lage des Gleichgewichts wird jedoch durch Druck und Konzentration mitbestimmt, was als Prinzip von Le Chatelier bekannt ist. Für ideale Gase kann die Fugazität dem Partialdruck gleichgesetzt werden  $f_k = p_k$ . Für  $p^+$  gilt, dass die Gase sich ideal verhalten müssen. Der Bezugsdruck wird in der Regel auf  $p^+ = p^\theta$  gesetzt. Neben den Partialdrücken können auch die chemischen Potentiale der Reinstoffkomponenten  $\mu_{0i}$  dazu verwendet werden, um  $K(T)$  zu berechnen.

$$\sum_{k=1}^K \mu_{0k}(p^+, T) \nu_k \equiv \sum_{k=1}^K G_{0k} \nu_k \equiv \Delta_R \mu_0 \equiv \Delta_R G_0 = \Delta_R H_0 - T \Delta_R S_0 \quad (4.43)$$

Dabei wird in Gleichung (4.43) ausgenutzt, dass die Fundamentalgleichung  $G$  über den Satz von Euler homogen erster Ordnung bezüglich ihrer extensiven Zustandsgrößen ist, sodass gilt:  $G(T, p, n_1, \dots, n_K) = \sum_k G_k n_k$  mit  $G_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \equiv \mu_i(p, T)$ , was der Definition des chemischen Potentials entspricht. Dadurch können die Reinstoffpotentiale auch durch die partielle molare Gibbs'sche Enthalpie beschrieben werden, was in Summe die Gibbs'sche Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G_0$  definiert. Diese lässt sich durch eine Legendre-Transformation durch die jeweiligen Reinstoffenthalpien und Reinstoffentropien gemäß Gleichung (4.44) berechnen.

$$\Delta_R H_0 = \sum H_{0k} \nu_k \quad \Delta_R S_0 = \sum S_{0k} \nu_k \quad (4.44)$$

Die partiellen molaren Reinstoffgrößen  $H_{0i}(p^+, T)$  und  $S_{0i}(p^+, T)$  sind dabei aus den Standardbildungsenthalpien  $H_{0i}(p^\theta, T^\theta) = \Delta_f H_i^\theta$  bzw. den Standardentropien  $S_{0i}^\theta = S_{0i}(p^\theta, T^\theta)$  sowie den jeweiligen Abhängigkeiten der Temperatur berechenbar [32]. Der Standardzustand ist dabei definiert durch  $p^\theta = 1 \text{ bar}$  und  $T^\theta = 298,15 \text{ K}$ .

$$H_{0i}(p^\theta, T) = \Delta_f H_i^\theta + \int_{T^\theta}^T C_{p0i}(p^\theta, T) dT \quad (4.45)$$

$$S_{0i}(p^\theta, T) = S_{0i}^\theta + \int_{T^\theta}^T \frac{C_{p0i}(p^\theta, T)}{T} dT \quad (4.46)$$

Die Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten  $K(T)$  nach Gleichung (4.42) kann dementsprechend über die Berechnung der Reinstoffgrößen der Enthalpie (4.45) und Entropie (4.46) mit Hilfe von NASA-Polynomen durch die Gleichungen (4.35) und (4.36) erfolgen.

## 4.2.2 Homogener Reaktor

Der homogene Reaktor ist ein räumlich nulldimensionales Reaktormodell, sodass lediglich eine zeitliche Abhängigkeit der Bilanzgleichungen besteht und damit Konvektion und Diffusion entfallen. Der Reaktor wird zudem als abgeschlossenes System dargestellt, sodass weder Massen- noch Energieflüsse das System verlassen können. Die Skalartransportgleichung (2.21) für den Speziesmassenbruch  $y_i$  vereinfacht sich dadurch zu einer bloßen Zeitabhängigkeit, beeinflusst durch den Quellterm  $\rho s_{y_i} \equiv \dot{\omega}_{y_i}$ .

$$\partial_t(\rho y_i) = \dot{\omega}_{y_i} \quad (4.47)$$

Der Quellterm muss entsprechend einer chemischen Reaktionskinetik beschrieben werden. Für die gesamte Masse gilt dabei Massenerhaltung, die nur noch die lokale zeitliche Änderung  $\partial_t \rho = 0$  beinhaltet.

### 4.2.3 Laminare Vormischflamme

Die Simulation einer Vormischflamme bedarf mindestens einer räumlich eindimensionalen Betrachtung, die zeitliche Abhängigkeit entfällt dagegen für eine stationäre Flamme. Neben der Kinetik ist vor allem die Diffusion von Wärme und Radikalen aus der Reaktionszone in die Vorwärmzone entscheidend. Eine schematische Darstellung der laminaren planaren Vormischflamme ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Massenbilanz für eine zeitlich stationäre Strömung mit veränderlicher Dichte in einer räumlichen Dimension  $z$  lautet:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} = 0 \quad (4.48)$$

Für jede Spezies  $i$  muss eine Speziestransportgleichung definiert werden, wobei der Quellterm von Masse das Entstehen bzw. Verschwinden von  $i$  durch die chemische Reaktion beschreibt. Die folgende Gleichung basiert dabei auf dem allgemeinen Ansatz (2.21):

$$\rho \frac{Dy_i}{Dt} = \rho u \frac{\partial y_i}{\partial z} = -\frac{\partial}{\partial z} J_{y_i} + \dot{\omega}_{y_i} \quad (4.49)$$

Der diffusive Fluss wird entsprechend dem Mischungsgemittelten Ansatz berechnet, gemäß der Approximation von Hirschfelder und Curtiss:

$$J_{y_i} = J_{y_i}^* - y_i \sum_{k=1}^K J_{y_k}^* \quad \text{mit} \quad J_{y_i}^* = -\rho \frac{W_i}{W} \Gamma_{x_i} \frac{\partial x_i}{\partial z} \quad (4.50)$$

Der zweite Term der Gleichung (4.50) stellt einen Korrekturterm dar, der garantiert, dass sich der gesamte diffusive Massenfluss zu null addiert. Der Diffusionskoeffizient ist dabei mit Molbezug definiert. Für den Quellterm gilt entsprechend  $\dot{\omega}_{y_i} = W_i \dot{\omega}_{x_i}$ .

Die Enthalpiegleichung wird aus Gleichung (2.27) hergeleitet. Der Eintrag durch viskose Dissipation der Strömung wird vernachlässigt und die Verbrennung überall als isobar betrachtet. Die lokale zeitliche Änderung ist ebenfalls null, sodass sich  $\frac{Dh^s}{Dt}$  nach Gleichung (2.12) auf den eindimensionalen konvektiven Anteil reduziert, der in Gleichung (4.51) – mit der Kontinuitätsgleichung vereinfacht – dargestellt ist. Da die Verbrennung isobar erfolgt, kann die substantielle Änderung des Drucks ebenfalls vernachlässigt werden. Die Division des Quellterms durch die Molmasse  $W_k$  ist notwendig, da die Standardbildungsenthalpie molbezogen definiert ist, während die Reaktionsrate hier als Quellterm von Masse dargestellt ist.

$$\rho u \frac{\partial h^s}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left( \sum_{k=1}^K h_k^s J_{y_k} \right) - \sum_{k=1}^K \dot{\omega}_{y_k} \frac{\Delta_f H_k^\theta}{W_k} \quad (4.51)$$

Durch die kalorische Zustandsgleichung wird die Gleichung schließlich als Temperaturgleichung implementiert. Dazu wird die substantielle Ableitung der Enthalpiegleichung (2.26) als Funktion von  $h^s = h^s(y_i, T)$  in zwei Anteile zerlegt dargestellt:

$$\rho \frac{Dh^s}{Dt} = \sum_{k=1}^K h_k^s \rho \frac{Dy_k}{Dt} + \rho c_p \frac{DT}{Dt} \quad (4.52)$$

Durch Einsetzen der Zerlegung in die Enthalpiegleichung resultiert schließlich eine Temperaturgleichung. Durch die Umformung steht im Quellterm jedoch nicht mehr die Standardbildungsenthalpie, sondern die totale Enthalpie für die jeweilige Temperatur  $h_i(T)$ . Der Quellterm unterscheidet sich entsprechend durch die thermische Enthalpie [30]:

$$- \sum_{k=1}^K h_k \dot{\omega}_{y_k} = - \sum_{k=1}^K h_k^s \dot{\omega}_{y_k} - \sum_{k=1}^K \dot{\omega}_{y_k} \frac{\Delta_f H_k^\theta}{W_k} \quad (4.53)$$

In eindimensionaler Darstellung ist schließlich die folgende Temperaturgleichung implementiert:

$$\rho c_p u \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \sum_{k=1}^K J_{y_k} c_{pk} \frac{\partial T}{\partial z} - \sum_{k=1}^K h_k \dot{\omega}_{y_k} \quad (4.54)$$

Das Lösen von Spezies- und Enthalpiegleichungen unter Berechnung der Produktionsterme aus der zugrunde liegenden chemischen Reaktionskinetik für einen zeitlich stationären Zustand, liefert eine Lösung für die Geschwindigkeit  $u$  der Strömung. Dabei gilt am Einlass der Domäne in ausreichendem Abstand zur Reaktionszone dann für das Frischgas  $u(z=0) = S$ , was der Definition der laminaren planaren Brenngeschwindigkeit entspricht.

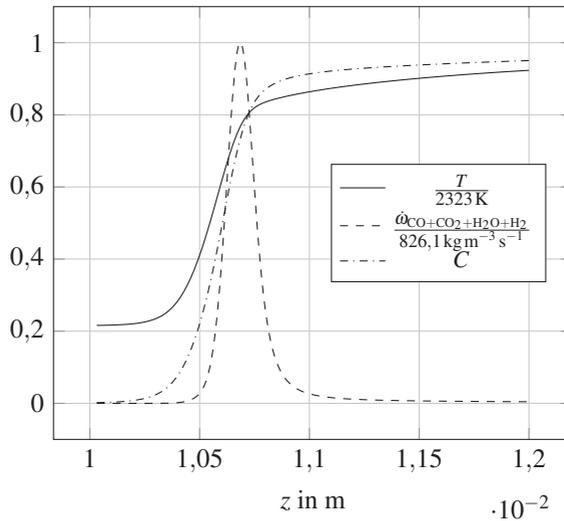
### Beispielsimulation

Charakteristische Profile einer simulierten Methan-Vormischflamme sind in Abbildung 4.4 als Funktion des Ortes  $z$  dargestellt. Die Profile sind dabei jeweils dimensionslos auf das jeweilige absolute Maximum normiert. Die Hauptreaktionszone wird durch die Summe der Netto-Reaktionsraten der Reaktionsfortschrittsvariablen dargestellt. Sowohl der Temperaturanstieg als auch der Anstieg des Reaktionsfortschritts  $C$  nach Gleichung (4.62) erfolgen bedingt durch Diffusion bereits in der Vorwärmzone.

Die letzten 10 % des Temperaturanstiegs, der sich über fast 2/3 des Gitters erstreckt, ist durch eine sehr geringe Rate der Reaktionsfortschrittsvariablen schlechter aufgelöst als der Bereich davor.

## 4.2.4 Gegenstromdiffusionsflamme

Die Gegenstromdiffusionsflamme wird durch zwei sich gegenübergestellte Brenner realisiert, die jeweils getrennt Brennstoff und Oxidationsmittel einleiten. Zwischen den Brennern bildet sich eine Stagnationsebene, bei der die



**Abbildung 4.4:** Dimensionslose Darstellung verschiedener Profile, normiert auf die jeweiligen Maxima einer  $\text{CH}_4$ -Vormischflamme (ohne Wasserverdünnung), aufgetragen über einen Ausschnitt des Gitters  $0,0\text{cm} \leq z \leq 3,0\text{cm}$  für die Einlassbedingung  $500\text{K}$ ,  $1\text{bar}$ ,  $\lambda = 1$

Geschwindigkeit in Achsenrichtung der Brenner null ist. Die Achsenrichtung (orthogonal zur Stagnationsebene) wird mit  $z$  bezeichnet, die radiale Richtung (und damit gleichzeitig der Abstand zur  $z$ -Achse) mit  $r$ . Die Diffusionsflamme wird dabei durch den Energieaustag quer zur Flamme in  $r$ -Richtung beeinflusst, was einer Streckung entspricht. Aus diesem Grund eignen sich Gegenstromdiffusionsflammen sowohl für die Untersuchung der diffusiven Mischung als auch der Streckung.

### Bilanzgleichungen

Zur Herleitung der Bilanzgleichungen wird zunächst ein Geschwindigkeitsfeld angenommen, das durch die folgende Stromfunktion beschrieben werden kann [33]:

$$\Psi(z, r) = rV(z) \quad (4.55)$$

Da für Temperatur, Dichte und Spezies-Zusammensetzung, ebenso wie für die Geschwindigkeit  $u$  lediglich eine axiale Abhängigkeit  $z$  besteht, ist eine eindimensionale Betrachtung des Problems möglich. Die Betrachtung erfolgt zeitlich stationär. Die zu der Stagnationsebene parallele Geschwindigkeit ist durch  $v = rV(z)$  definiert. Die Massenerhaltung wird beschrieben durch:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} + 2\rho V = 0 \quad (4.56)$$

Die skalierte Geschwindigkeit  $V = \frac{v}{r}$  wird über eine Impulsbilanz berechnet. In der Impulsgleichung (4.57) bildet der Druckgradient einen Eigenwert mit der Bedingung  $\frac{d\Lambda}{dz} = 0$ . Entsprechend muss der Druckeigenwert  $\Lambda$  als Teil der Lösung berechnet werden. Die Viskosität wird hier über die dynamische Viskosität  $\mu$  beschrieben.

$$\rho u \frac{\partial V}{\partial z} + \rho V^2 = -\Lambda + \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu \frac{\partial V}{\partial z} \right) \quad (4.57)$$

Für den Spezies- und Enthalpietransport auf der  $z$ -Achse ist die Darstellung der Bilanzgleichungen identisch zu denen der laminaren Vormischflamme (siehe dazu Speziestransport (4.49) und Enthalpietransport (4.51)). Der Wärmeverlust durch Strahlung wird, wie auch bei der Vormischflamme, vernachlässigt. Die Berechnung der diffusiven Speziesströme basiert auf dem folgenden Multikomponenten-Modell:

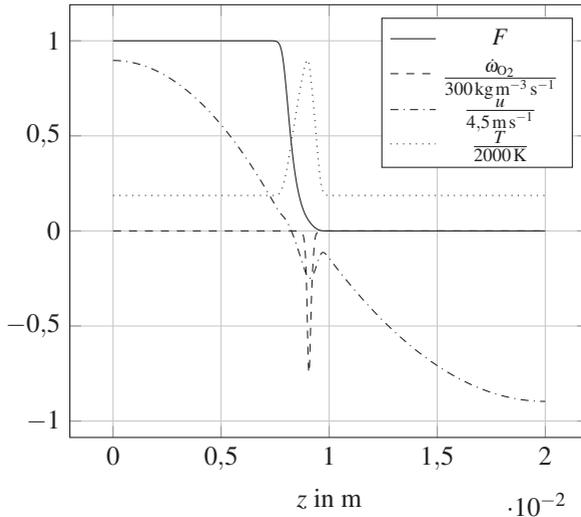
$$J_{y_i} = \rho \frac{W_i}{W^2} \sum_{k=1}^K W_k \Gamma_{x_{ik}} \frac{\partial x_k}{\partial z} \quad (4.58)$$

Im Gegensatz zum Mischungsgemittelten Ansatz sind hier alle Diffusionskoeffizienten  $\Gamma$  am Fluss einer Spezies  $i$  beteiligt.

## Beispielsimulation

Eine Beispiellösung der Simulation einer Gegenstromdiffusionsflamme ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Axialgeschwindigkeit  $u$  ist maximal und gegensätzlich an den jeweiligen Einlässen. Die Stagnationsebene bei  $u = 0$

liegt zwischen der Reaktionszone der Flamme – die durch die Sauerstoffabbaurate gekennzeichnet ist – und dem Brennstoffeinlass bei  $z = 0$ .



**Abbildung 4.5:** Dimensionslose Darstellung verschiedener normierter Profile einer Gegenstromdiffusionsflamme ohne Wasserverdünnung und aufgetragen über dem Gitter mit dem Brennstoffeinlass bei  $z = 0$  und dem Lufteinlass bei  $z = 2$  cm für Methan-Luft bei 373 K, 1 bar

Der Mischungsbruch  $F$  (hier identisch mit  $F_r$ , da keine Wasserverdünnung vorliegt) ändert sich entsprechend innerhalb der Reaktionszone. Die Mischung von Luft und Brennstoff wird entsprechend durch Diffusion bestimmt, sodass die Hauptreaktionszone bei der lokalen Luftzahl  $\lambda \approx 1$  liegt, was für  $\text{CH}_4$  einem Mischungsbruch von  $F = 0,0551$  entspricht.

### Quantifizierung der NO-Emissionen

Die numerische Simulation der NO-Bildung in (teilweise vorgemischten) Flammen wurde in [102] unter anderem für den GRI 3.0-Mechanismus untersucht. Die Produktion wird dabei im Vergleich zu Messungen überschätzt. Daher lassen sich Aussagen über die Emissionen von NO in vergleichbaren Simulationen nur qualitativ durchführen. Eine Möglichkeit der

Quantifizierung von NO basiert auf einer integralen Bilanz der Bildungsrate [169] gemäß Gleichung (4.59).

$$\text{EINO} = \frac{\int \dot{\omega}_{\text{yNO}} dz}{\int \dot{\omega}_{\text{yCH}_4} dz} \quad (4.59)$$

Die Raten  $\dot{\omega}_{\text{yNO}}$  und  $\dot{\omega}_{\text{yCH}_4}$  sind hier analog zu der Verwendung in Gleichung (2.21) als Massenquellterme der Einheit  $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$  definiert. Vergleichbare Definitionen werden auch von [13, 14, 170] verwendet.

### Extinction-Strain-Rate

Die Definition des Abblasepunkts erfordert das Festlegen enger Intervalle der Temperatur und Streckung, innerhalb derer der tatsächliche Abblasepunkt eingegrenzt wird. Die Methodik zur Bestimmung des Abblasepunktes wurde hier durch ein iteratives Vorgehen nach einem Vorschlag von [171] implementiert. Die Kriterien für die Definition dieses Betriebspunktes sind durch  $\Delta T \leq 1 \text{ K}$  und einer Änderung der Streckung von  $\Delta K \leq 0,001 \text{ s}^{-1}$  gegeben. Die Quantifizierung der Flammenstreckung am Abblasepunkt erfolgt durch den Ausdruck (4.60) (nach einer Herleitung von [172] für laminare Strömung bei hohen Reynoldszahlen) in der Formulierung nach [173].

$$K = 2 \frac{|\vec{u}_{\text{Ox}}|}{L} \left[ 1 + \frac{|\vec{u}_{\text{Br}}|}{|\vec{u}_{\text{Ox}}|} \sqrt{\frac{\rho_{\text{Br}}}{\rho_{\text{Ox}}}} \right] \quad (4.60)$$

Die Indizes „Br“ für Brennstoff (bei  $z = 0$ ) und „Ox“ für Oxidationsmittel (bei  $z = L$ ) referenzieren die Größen der (ggf. wasserverdünnten) Edukte für die jeweilige Düse. Die Länge  $L$  beschreibt den Abstand der beiden Düsen, der hier mit  $L = 2 \text{ cm}$  definiert wurde. In [173] wurde gezeigt, dass durch die Gleichung (4.60) nur eine Abschätzung der effektiven Streckung an der Verlöschgrenze möglich ist. Allerdings hat sich der Ansatz in der Literatur durchgesetzt [13, 16, 174–176].

## 4.2.5 Modellierung des Reaktionsquellterms in der LES

Grundsätzlich wäre die Modellierung der Chemie innerhalb der Large-Eddy-Simulation durch das Lösen einer skalaren Transportgleichung (inklusive Quellterme) für jede chemische Spezies denkbar. Der Quellterm jeder Spezies müsste in jedem Zeitschritt durch eine entsprechende Reaktionskinetik berechnet werden. Dadurch ergibt sich jedoch, je nach Komplexität und Anzahl der Spezies, ein großes nicht-lineares und steifes Differenzialgleichungssystem, sodass dieser Ansatz im Allgemeinen nicht zweckmäßig ist. Außerdem bedarf jeder gefilterte Quellterm einer Modellierung bezüglich der Interaktion mit der Turbulenz. Allerdings kann, wie auch für den Impulsaustausch, für die Wärmefreisetzung ein statistischer Ansatz gewählt werden. Grundsätzlich hängt eine allgemeine Eigenschaft der Strömung (z. B. Impuls) von Ort und Zeit und damit von mehreren Variablen ab. In Abschnitt 2.4.2 wurde das Konzept der Verbundwahrscheinlichkeitsdichte (JPDF) eingeführt, wodurch solche verbundenen Abhängigkeiten beschrieben werden können. Wenn eine solche JPDF bekannt ist, dann lassen sich daraus sämtliche Momente für alle Abhängigkeiten berechnen, wodurch die statistischen Eigenschaften des Quellterms der Reaktion modelliert werden können. Für einen vollständigen Satz an chemischen Spezies einer Verbrennungsreaktion würde jedoch eine solche JPDF eine entsprechend große Abhängigkeit an Variablen haben und zudem müsste für jede Spezies eine eigene Transportgleichung gelöst werden. Das Bestreben ist daher, zuerst den Satz an Variablen, die zur vollständigen Charakterisierung der chemischen Reaktion notwendig sind, zu minimieren.

### Reduktion der Parameter

Die Charakterisierung der chemischen Reaktion erfolgt hier durch zwei Parameter, dem Mischungsbruch  $F$  und der Reaktionsfortschrittsvariablen  $y_C$ . Der Mischungsbruch hat die Funktion, die Mischung bezüglich seiner Elementarzusammensetzung von Kohlenstoff und Wasserstoff eindeutig

zu charakterisieren und ist bereits in Gleichung (3.52) definiert. Die Reaktionsfortschrittsvariable kennzeichnet das Fortschreiten der chemischen Reaktion eindeutig. Dabei ist es wichtig, dass beide Parameter jeweils eine Eigenschaft der Masse gemäß Abschnitt 2.1.1 darstellen, sodass diese durch Transportgleichungen in der LES berechnet werden können. Aus diesem Grund wird die Reaktionsfortschrittsvariable als die Summe charakteristischer Speziesmassenbrüche definiert, sodass diese beim Fortschreiten der Reaktion streng monoton zunimmt. Dazu werden hier insbesondere die an der Wassergas-Shift-Reaktion (2.137) beteiligten Spezies miteinbezogen:

$$y_C = y_{\text{H}_2\text{O}} + y_{\text{CO}_2} + y_{\text{CO}} + y_{\text{H}_2} \quad (4.61)$$

In der normierten Darstellung (4.62) erhält man aus  $y_C$  den Reaktionsfortschritt  $C$ , der zwar selbst keine Eigenschaft der Masse mehr ist, jedoch durch die Normierung auf den Zustand vor (Index  $u$ ) und nach (Index  $b$ ) der Reaktion zwischen  $0 \leq C \leq 1$  eine anschauliche Darstellung liefert, wobei 0 dem Frischgas vor der Reaktion entspricht und 1 dem verbrannten Abgas. Daher stellt  $y_{C_u}$  das globale Minimum der Reaktionsfortschrittsvariablen im Frischgas dar, während  $y_{C_b}$  das Maximum im Abgas darstellt.

$$C = \frac{y_C - y_{C_u}}{y_{C_b} - y_{C_u}} \quad (4.62)$$

Für  $F$  und  $C$  lassen sich gefilterte Skalartransportgleichungen, basierend auf Gleichung (2.21), aufstellen. Die molekularen Diffusionskoeffizienten werden jeweils gemäß der Lewis-Analogie  $Le = 1$  über die gefilterte thermische Diffusivität ersetzt.

$$\partial_t(\bar{\rho}\tilde{F}) + (\rho\tilde{u}_j\tilde{F})_{,j} = \left( \frac{\bar{k}}{\bar{c}_p}\tilde{F}_{,j} - \bar{\rho}(\widetilde{u_j F} - \tilde{u}_j\tilde{F}) \right)_{,j} + \bar{\rho}\tilde{s}_F \quad (4.63)$$

$$\partial_t(\bar{\rho}\tilde{y}_C) + (\rho\tilde{u}_j\tilde{y}_C)_{,j} = \left( \frac{\bar{k}}{\bar{c}_p}\tilde{y}_{C,j} - \bar{\rho}(\widetilde{u_j y_C} - \tilde{u}_j\tilde{y}_C) \right)_{,j} + \bar{\rho}\tilde{s}_{y_C} \quad (4.64)$$

Die nicht-aufgelösten Flüsse werden nach Gleichung (4.26) mit  $Sc_t = 1$  modelliert. Beide Transportgleichungen besitzen jeweils einen Quellterm. Der Quellterm des Mischungsbruches wird über die Gleichung (4.27) durch die Zusammensetzung und die Masse des verdampften Sprays bestimmt. Der Quellterm der Reaktionsfortschrittsvariablen ist durch die chemische Reaktion und damit durch die Produktion von  $y_C$  definiert. Durch die Reduktion der Parameter besteht jetzt nur noch die Notwendigkeit der Modellierung der Statistik eines einzigen chemischen Quellterms durch eine geeignete Verbundwahrscheinlichkeitsdichte, die nur noch von zwei Variablen abhängt. Im Falle nicht adiabater Simulationen wäre die Enthalpie als dritte Größe zu berücksichtigen.

### Statistische Beschreibung des Quellterms der chem. Reaktion

Bis auf den chemischen Quellterm lassen sich durch die Transportgleichungen (4.63) und (4.64) lokal und zeitlich aufgelöst die gefilterten Parameter berechnen, die die chemische Reaktion und damit die Verbrennung charakterisieren. Der Quellterm der chemischen Reaktion erfordert neben der Reaktionskinetik jedoch auch die Modellierung der Interaktion von Turbulenz und Reaktion, da dieser als gefilterte Größe  $\overline{\rho s_{y_C}} = \tilde{\omega}_{y_C}$  eingeht. Die Modellierung des gefilterten Quellterms wird über die Formulierung einer Verbundwahrscheinlichkeitsdichte realisiert. Eine bekannte JPDF  $P(F, C)$ , die auf  $F$  und  $C$  basiert, hätte demnach die Kapazität, die statistischen Momente sämtlicher Eigenschaften der chemischen Reaktion und damit auch den Quellterm zu beschreiben.

Allgemein lässt sich der Erwartungswert einer Größe  $y(x_1, x_2, \dots)$  aus einer favrefilterten Subgrid-Verbundwahrscheinlichkeit  $\tilde{P}(x_1, x_2, \dots)$  darstellen durch [150]:

$$\tilde{y} = \int_0^1 y(x_1, x_2, \dots) \tilde{P}(x_1, x_2, \dots) dx_1 dx_2 \dots \quad (4.65)$$

Der Zusammenhang zwischen der Standard-JPDF  $P(x_1, x_2, \dots)$  und der Favregefilterten JPDF  $\tilde{P}(x_1, x_2, \dots)$  lässt sich formulieren durch:

$$\tilde{P}(x_1, x_2, \dots) = \frac{\rho(x_1, x_2, \dots)P(x_1, x_2, \dots)}{\bar{\rho}} \quad (4.66)$$

In der Literatur wird  $\tilde{P}$  als Verbund-Favre-Subgrid-PDF oder vereinfacht als gefilterte Dichtefunktion bezeichnet. Die gefilterte Dichte  $\bar{\rho}$  steht mit  $\tilde{P}$  im Zusammenhang durch:

$$\bar{\rho} = \left[ \int \frac{\tilde{P}(x_1, x_2, \dots)}{\rho(x_1, x_2, \dots)} dx_1 dx_2 \dots \right]^{-1} \quad (4.67)$$

Dadurch lässt sich der gefilterte Quellterm modellieren durch:

$$\bar{\rho} \tilde{s}_{y_C} = \bar{\omega}_{y_C} = \bar{\rho} \int_0^1 \int_0^1 \underbrace{\frac{\dot{\omega}_{y_C}(F, C)}{\rho(F, C)}}_{s_{y_C}} \tilde{P}(F, C) dF dC \quad (4.68)$$

Sofern demnach  $\tilde{P}(F, C)$  bekannt ist, lässt sich über den Quellterm  $\dot{\omega}_{y_C}$  der gefilterte Quellterm  $\bar{\omega}_{y_C}$  durch Integration der JPDF berechnen.

### Modellierung der JPDF

Bisher wurde vorausgesetzt, dass eine Verbundwahrscheinlichkeitsdichte der Form  $P(F, C)$  existiert. Über deren Gestalt und Eigenschaften wurde jedoch keine Aussage getroffen. Grundsätzlich ist eine Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion durch ihre Form (z. B. Gauß,  $\beta$ -PDF etc.) und ihre zugehörigen Momente (Erwartungswerte, Varianzen und Kovarianzen) vollständig definiert. Ein gängiger Ansatz ist daher die zweckmäßige Annahme einer Form, was als *Presumed-PDF* (angenommene Verbundwahrscheinlichkeitsdichte) bekannt ist. Eine Realisierung der Verteilung erfolgt durch die  $\beta$ -PDF. Diese ist bezüglich ihrer Gestalt flexibler als die Gauß-Verteilung und

lässt dadurch Extremstellen an den Rändern zu. Zudem wird die Verteilung durch ihre ersten beiden Momente vollständig charakterisiert.

Für eine Variable  $x$  im Intervall  $0 \leq x \leq 1$  ist die eindimensionale  $\beta$ -PDF definiert durch zwei Parameter  $a$  und  $b$  und kann selbst über die  $\Gamma$ -Funktion beschrieben werden.

$$P(x; a, b) = x^{a-1} (1-x)^{b-1} \frac{\Gamma(a+b)}{\Gamma(a)\Gamma(b)} \quad (4.69)$$

$$[\int_0^1 u^{a-1} (1-u)^{b-1} du]^{-1}$$

Die notwendigen Parameter  $a$  und  $b$  sind definiert über den Erwartungswert  $\mu$  und die Varianz  $\sigma^2$  nach:

$$a = \frac{\mu(\mu - \mu^2 - \sigma^2)}{\sigma^2} \quad b = \frac{(1-\mu)(\mu - \mu^2 - \sigma^2)}{\sigma^2} \quad (4.70)$$

Zur Definition der PDF müssen demnach die ersten beiden Momente der Verteilung bekannt sein. Analog zur eindimensionalen Verteilung kann auch eine mehrdimensionale  $\beta$ -PDF beschrieben werden, wobei diese dann für  $m$  Variablen durch  $m$  Erwartungswerte und  $m(m+1)/2$  Varianzen und Kovarianzen definiert wird. Durch die Annahme der statistischen Unabhängigkeit der Zufallsvariablen lässt sich eine Verbund-PDF als Produkt eindimensionaler Verteilungen darstellen:

$$P(F, C) \approx P(F)P(C) \quad (4.71)$$

Dadurch kann die Integration für jede Variable separat erfolgen und die Kovarianzen werden zur Definition nicht mehr benötigt. Nach [177] ist dieser Ansatz jedoch nur für schwach korrelierte Zufallsvariablen gerechtfertigt, was in dieser Arbeit für  $F$  und  $C$  angenommen wird. Bezogen auf den Reaktionsfortschritt  $C$  kann die Verteilung demnach jeweils für jeden Parameter  $x \rightarrow C$ ,  $\mu \rightarrow \tilde{C}$ ,  $\sigma^2 \rightarrow \widetilde{C'^2}$  und gleichermaßen für  $F$  beschrieben werden. Sowohl für  $F$  als auch für  $C$  bedarf es demnach zusätzlich zu den gefilterten Werten, die aus den jeweiligen Transportgleichungen berechnet werden können, der Varianzen. Diese müssen in der LES jedoch

nicht extra durch Transportgleichungen berechnet werden, wie es beispielsweise bei einer RANS-Simulation erforderlich wäre, sondern können über das Smagorinsky-Modell [178] hergeleitet werden, was hier allgemein für  $\phi \in \{F, y_C\}$  dargestellt ist:

$$\widetilde{\phi''^2} = C_\phi \Delta^2 (\phi_{,j})^2 \quad (4.72)$$

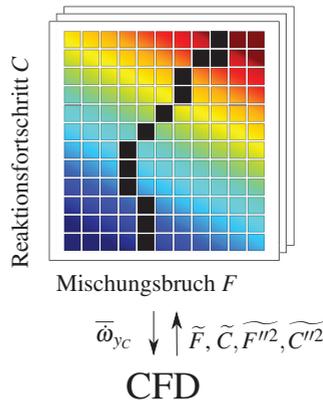
Die Filterweite  $\Delta$  in Gleichung (4.72) entspricht dabei der Kubikwurzel des Zellvolumens  $\Delta = \Delta V^{1/3}$ . Der Proportionalitätsfaktor wird in dieser Arbeit mit  $C_\phi = 0,1$  angenommen, was auf Untersuchungen in [152] zurückgeht. Die Berechnung der Varianz von  $\widetilde{C''^2}$  aus  $\widetilde{y_C''^2}$  erfolgt nach [179]. Dadurch stehen mit  $\widetilde{\phi}$  und  $\widetilde{\phi''^2}$  alle Momente zur Verfügung, die für die Definition der  $\beta$ -JPDF  $\widetilde{P}(F, C)$  notwendig sind, sodass mit  $\widetilde{P}(F)$  und  $\widetilde{P}(C)$  wiederum der gefilterte Quellterm der chemischen Reaktion  $\widetilde{\omega}_{y_C}$  und damit die turbulente Wechselwirkung von Strömung und chemischer Reaktion modelliert werden kann.

Die Annahme der Form der Verteilung durch Festlegung der  $\beta$ -PDF ist dabei für ein quelltermfreies Skalar plausibel. Jedoch kann ein Quellterm physikalisch gesehen einen erheblichen Einfluss auf die Form der Verteilung haben, sodass die Festlegung einer definierten Form eine massive Einschränkung darstellt. Das alternative Transportgleichungs-PDF-Verfahren ist physikalisch fundierter, da es die Entfaltung der Struktur der PDF erlaubt. Allerdings ist der Rechenaufwand durch das Lösen weiterer Transportgleichungen höher. Eine Übersicht über die Entwicklung verschiedener Presumed-PDF findet sich in [177].

### Tabellierung auf Basis laminarer Vormischflammen

Durch die Reduzierung auf die Parameter  $\widetilde{F}$ ,  $\widetilde{C}$ ,  $\widetilde{F''^2}$  und  $\widetilde{C''^2}$  lässt sich nun jeweils über eine Favre-Subgrid-JPDF ( $\beta$ -PDF)  $\widetilde{P}(F)$  sowie  $\widetilde{P}(C)$  der gefilterte Quellterm der Reaktionsfortschrittsvariablen  $\widetilde{\omega}_{y_C}$  berechnen. Der dafür notwendige Quellterm  $\omega_{y_C}$  wird entkoppelt von der LES im Vorfeld auf Basis eines Modellreaktors (laminare Vormischflamme) berechnet. Durch

Integration der JPDF (4.68) wird daraus für unterschiedliche Stützstellen (Varianzen) der gefilterte Quellterm berechnet und in einer Lookup-Tabelle hinterlegt. Das Tabellierungs-Tool sowie die Integrierungsroutine wurden von Kern [152] programmiert. Während der Simulation findet das Auslesen der Tabellen statt, wobei der Zugriff entsprechend über Erwartungswerte und Varianzen von Mischungsbruch und Reaktionsfortschritt erfolgt. Durch das Auslesen des gefilterten Quellterms sowie zusätzlich weiterer gefilterte Größen wie Dichte, Temperatur und Speziesmassenbrüche lässt sich letztlich wieder der volle Umfang der chemischen Reaktion darstellen, obwohl in der LES selbst nur der Transport von Reaktionsfortschrittsvariablen und Mischungsbruch berechnet wird. Durch Interpolation kann dabei auch der Wertebereich zwischen den integrierten Stützstellen abgedeckt werden. Der Austausch zwischen Tabelle und Simulation ist in Abbildung 4.6 schematisch dargestellt.

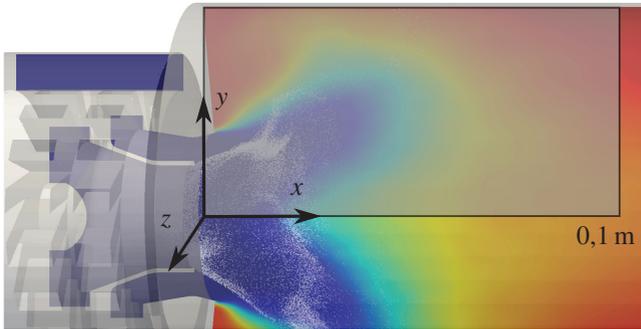


**Abbildung 4.6:** Schematische Darstellung der Interaktion von CFD und Tabelle. Der graue Pfad zeigt einen theoretischen Verlauf der Verbrennung zwischen  $C = 0$  bis  $C = 1$ .

Die Basis für die Beschreibung des Quellterms liefern Modellreaktoren (bzw. Modellflammen) wie der *perfectly stirred reactor* (PSR), der *plug flow reactor* (PFR) oder, wie in diesem Fall, die eindimensionalen Simulationen *laminarer Vormischflammen*.

## Brennkammer, Düse und Stabilisierung

Die Brennergeometrie ist auszugsweise in Abbildung 4.7 visualisiert. Die angedeutete Schnittebene zeigt den im Ergebnisteil für verschiedene Feldgrößen visualisierten Ausschnitt.



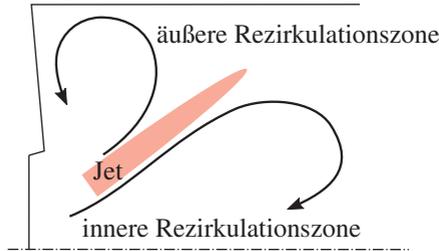
**Abbildung 4.7:** Darstellung von Düse und Reaktionszone sowie der Definition des Koordinatensystems. Die markierte Fläche zeigt den Ausschnitt der für die Darstellung verwendeten Schnittebene, hier am Beispiel der mittleren Temperatur (überlagert durch die Brennstofftropfen) für den Brennstoff  $C_{10}H_{22}$ .

Eine detaillierte Darstellung von Düse und Brennkammer ist im Anhang in Abbildung A.5 gezeigt und in [156] eingehender beschrieben.

Die Stabilisierung der Flamme erfolgt durch die durch die Drallströmung induzierte Rezirkulation. Das radiale Druckprofil für eine solche Strömung (Rankine-Wirbel) hat auf der Achse ein Minimum. Durch die Querschnittserweiterung zwischen Düse und Brennkammer verlagert sich das Maximum der Umfangsgeschwindigkeit nach außen und sinkt damit gemäß der Drehimpulserhaltung, was einen Druckanstieg auf der Achse zur Folge hat. Dieser Druckanstieg führt zu einer hydrodynamischen Blockade der Strömung und schließlich zu einer Rückströmung auf der Achse, was als innere Rezirkulationszone bezeichnet wird.

Auch zwischen Jet und Brennkammerwand kommt es in den Ecken zu einer Rezirkulation. Dabei überträgt der Jet einen Impuls auf das ihn umgebende Gas. Bei einem Freistrahler wird dadurch Umgebungsluft mitgerissen. Durch

die geschlossene Brennkammerwand kann hingegen kein Gas nachströmen, sodass eine äußere Rezirkulationszone in den Ecken entsteht. Die Rezirkulationsgebiete sind schematisch in Abbildung 4.8 dargestellt.



**Abbildung 4.8:** Schematische Darstellung der äußeren und inneren Rezirkulationszone

Dadurch rezirkuliert heißes Abgas und es bilden sich lokal Bereiche mit reduzierter Geschwindigkeit, wodurch sich die Flamme stabilisieren kann.

Eine dimensionsanalytische Kennzahl, die die Rezirkulation charakterisiert, ist die sogenannte Drallzahl  $S$ , die nach Gleichung (4.73) den Impulsstrom in Umfangsrichtung  $\vec{D}$  auf den Axialimpulsstrom  $\vec{I}$  bezieht. Die Länge  $R_0$  wird durch den Brenneraustrittsradius definiert. Dabei beschreibt  $u_\theta$  den Betrag der Umfangskomponente und  $u_x$  den Betrag der axialen Komponente von der Geschwindigkeit  $\vec{u}$ . Da die Tangentialkomponente von  $\vec{u}$  stets senkrecht auf dem jeweiligen Radius  $\vec{r}$  steht, kann der (spezifische) Drehimpuls durch eine einfache Multiplikation der Beträge  $r \cdot u_\theta$  der beiden Komponenten gemäß  $\rho \vec{r} \times \vec{u} = \rho (r \cdot u_\theta)$  berechnet werden, wobei das Resultat wieder ein Vektor ist, weshalb der Vektorpfeil hier zentral über dem Ausdruck stehen muss. Der resultierende Vektor steht dabei senkrecht auf  $\vec{r}$  und  $\vec{u}_\theta$  und daher auch auf der Brenneraustrittsfläche. Die Integration erfolgt über die gesamte Bilanzfläche  $A$  mit  $dA = 2\pi r dr$  entsprechend von  $r = 0$  bis  $r = R$ .

$$S = \frac{\vec{D}}{R_0 \vec{I}} = \frac{\int_A (\rho \vec{u}_x) (r \cdot \vec{u}_\theta) \vec{n} dA}{R_0 \int_A (\rho \vec{u}_x) (\vec{u}_x \vec{n}) dA} \quad (4.73)$$

Wenn der für die Rezirkulation notwendige Umfangsimpulsstrom wächst, steigt entsprechend die Drallzahl. Dabei kann für Drallzahlen  $S > 0,5$  eine

Rückströmung und damit Rezirkulation auf der Achse beobachtet werden. Für eine exakte Quantifizierung sind jedoch bei dimensionslosen Kennzahlen grundsätzlich alle relevanten Rand- und Anfangsbedingungen eines spezifischen Problems miteinzubeziehen.

## 4.2.6 Finite-Volumen-Diskretisierung und numerische Lösungsverfahren

Das numerische Lösen der Strömungsgleichungen erfordert zunächst die Diskretisierung der Gleichungen, da Differenziale numerisch nur als Differenzen dargestellt werden können. Eine unter Ingenieuren beliebte Formulierung von Transportgleichungen erfolgt dabei durch Volumenintegrale (bzw. nach dem Satz von Gauß (2.4) auch als Flussintegrale), die als Finite-Volumen-Methode (FVM) bezeichnet wird. Diese Darstellung sichert implizit die Erhaltungseigenschaften der Transportgrößen und wird daher auch als konservative Darstellung bezeichnet. Dabei wird ausgehend von Gleichung (2.2) die totale Änderung der Bilanzgröße über das Reynolds'sche Transporttheorem formuliert und deren Ursache entsprechend durch Quellen und Senken beschrieben, wobei die integrale Darstellung beibehalten wird. Die Darstellung der Navier-Stokes-Gleichungen in konservativer Form lautet:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho u_i dV + \int_A \rho u_i u_j n_j dA = - \int_A p n_i dA + \int_A \tau_{ij} n_j dA + \int_V f_i dV \quad (4.74)$$

Der konvektive und der Druck-Term kommen durch diese Darstellung ohne Differenzial aus und der Diffusionsterm hat eine Ableitung weniger. Dafür müssen hier zusätzlich Integrale ausgewertet werden, was das Interpolieren von Werten erfordert. Dadurch ist die FVM insgesamt aufwendiger als die Finite-Differenzen-Methode (FDM).

## Numerische Approximation

Die Darstellung von Differenzialen erfolgt allgemein über die Formulierung von Differenzen. Da diese endlich sind und nicht, wie von der Mathematik gefordert, gegen null streben, sind mit der numerischen Umsetzung von Gleichung (4.75) Approximationsfehler verbunden.

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{x_0} \stackrel{!}{=} \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\phi(x_0 + \Delta x) - \phi(x_0)}{\Delta x} \quad (4.75)$$

Die Darstellung der partiellen Ableitung von  $\phi$  kann über eine Taylorreihenentwicklung in Gleichung (4.76) um den Entwicklungspunkt  $x_0$  erfolgen, wobei diese nach dem Differenzial aufgelöst wird.

$$\phi(x) = \phi(x_0) + (x - x_0) \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{x_0} + \frac{(x - x_0)^2}{2!} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}\right)_{x_0} + \dots \quad (4.76)$$

Die Abschätzung des Fehlers erfolgt über die Ordnung (nicht die Ableitung) des ersten vernachlässigten Terms. Bei der Umformung von Gleichung (4.76) nach dem Differenzial (4.75) und der Vernachlässigung aller (durch ... angedeuteten) Terme höherer Ableitungen resultiert hier demnach ein Fehler der Ordnung eins. Dieser Fehler  $\varepsilon$  geht bei der Simulation mit in die Lösung ein und wird als numerische Diffusion bezeichnet, weil dieser analog wie eine Diffusion wirkt.

$$\varepsilon \sim \Delta x^1 \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}\right)_{x_0} \quad (4.77)$$

Allgemein sind Verfahren erster Ordnung nicht ausreichend genau für die Anwendung. Diskretisierungsverfahren sollten mindestens zweiter Ordnung genau sein und der diffusive Beitrag sollte aus Stabilitätsgründen dem zu modellierenden Phänomen ähnlich sein. Ausführliche Herleitungen verschiedener Schemata finden sich in [180].

Die Auswertung von Oberflächenintegralen erfordert neben der Integration auch die Interpolation, da nur Werte in der Zellmitte berechnet werden. Der

Fluss durch die Zellwände muss daher durch Interpolation bestimmt werden.

Die zeitliche Integration kann explizit oder implizit erfolgen. Dabei hängt die Zeitschrittweite sowohl von der Stabilität des Schemas als auch von der erforderlichen zeitlichen Auflösung der Simulation ab (CFL-Zahl). Explizite Zeitintegrationsverfahren sind numerisch weniger aufwendig aber nur bedingt stabil und auf kleine Zeitschritte limitiert. Implizite Verfahren sind zwar uneingeschränkt stabil, jedoch numerisch aufwendiger. Obwohl bei der LES sehr kleine Zeitschrittweiten erforderlich sind ( $CFL \leq 1$ ), werden aus Stabilitätsgründen zumeist implizite Verfahren verwendet.

Durch die numerisch approximierten Gleichungen entsteht ein nicht-lineares Gleichungssystem, das nur iterativ gelöst werden kann. Methoden zur Lösung von Gleichungssystemen sowie Stabilitätsanalysen finden sich in [180].

## 4.2.7 Modellierung der Wasserzugabe

Die Modellierung der Wasserzugabe erfolgt innerhalb der tabellierten laminaren Vormischflammen. Der Wasseranteil wird entsprechend einem Emulsionsbezug durch  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$  im Vorfeld definiert und für den relevanten Luftzahlbereich tabelliert.

### Definition des Brennstoff-Wasser-Anteils

Die globale Zusammensetzung aus Brennstoff und Luft wird üblicherweise durch das AFR (*Air Fuel Ratio*) beschrieben. Die Berechnung des AFR aus den im Rahmen der Arbeit verwendeten Konzentrationsmaßen ist im Folgenden beschrieben. Dabei wird zwischen dem Emulsionsbezug AER (*Air Emulsion Ratio*) in Gleichung (4.78) und dem Brennstoffbezug (AFR) in Gleichung (4.79) unterschieden. Unter Einbezug der die Mischung charakterisierenden Größen (ab Seite 174) ergeben sich für die jeweiligen Kennzahlen die dargestellten Abhängigkeiten. Dabei sind der Mischungsbruch

$F$  sowie der reaktive Mischungsbruch  $F_r$  in diesem Kontext entsprechend global definierte Größen.

$$\text{AER} = \frac{m_{\text{Luft}}}{m_{\text{E}}} = \frac{1 - F_r}{F_r(1 + Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}})} = \frac{1 + Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} Z_{\text{H}}^{\text{H}_2\text{O}}}{F(1 + Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}})} - 1 \quad (4.78)$$

$$\text{AFR} = \frac{m_{\text{Luft}}}{m_{\text{Br}}} = \frac{1 - F_r}{F_r} = \frac{1 + Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}(Z_{\text{H}}^{\text{H}_2\text{O}} - F)}{F} - 1 \quad (4.79)$$

### Mischungscharakterisierung in 1D-Flammen

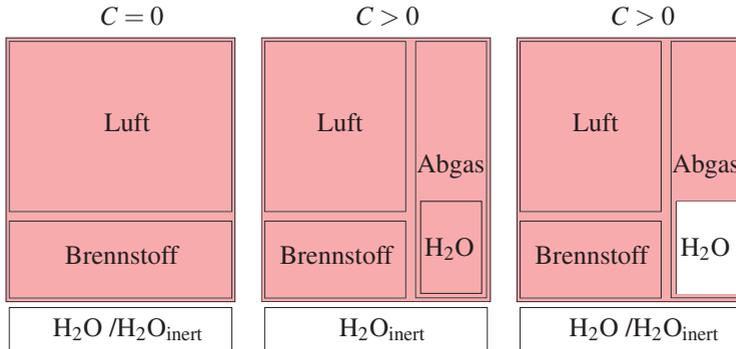
Die Anwendung von  $F$  und  $F_r$  auf wasserverdünntes Frischgas wurde bereits in Abschnitt 3.7.1 diskutiert. In diesem Abschnitt soll die Anwendung zur Charakterisierung einer 1D-Flamme erfolgen.

Der Mischungsbruch  $F$  ist integral (über die Reaktion) gesehen unabhängig von der Anwendung bei Wasserverdünnung oder reinem Brennstoff eine Konstante, da die Elementmassenbrüche von Kohlenstoff und Wasserstoff jede Spezies für die Berechnung miteinschließen. Dadurch ist  $F$  auch bei Wasserverdünnung sowohl für Frischgas als auch Abgas einsetzbar. Im Folgenden soll jedoch auch für das Konzept des reaktiven Mischungsbruchs  $F_r$  die Beschränkung der Anwendung auf Frischgas aufgehoben werden, sodass eine Charakterisierung innerhalb der Reaktionszone  $C > 0$  und auch integral für das Abgas  $C = 1$  möglich ist.

Gemäß der Definition von  $F_r$  (3.54) werden sowohl in den Elementmassenbrüchen von Kohlenstoff und Wasserstoff (im Zähler) als auch in der Bezugsmischung (im Nenner) die inerten Anteile nicht berücksichtigt. Im Fall von Wasserverdünnung (sowohl real als auch inert) wird dann entsprechend der Massenanteil von O und H des Emulsionswassers in der Beschreibung der reaktiven Mischung nicht berücksichtigt.

Für die Beschränkung der Anwendung von  $F_r$  auf Frischgas kann dabei der Anteil an (realem oder inertem) Wasser eindeutig quantifiziert werden, so-

dass  $F_r$  berechnet werden kann. Dieser Fall ist schematisch in Abbildung 4.9 links dargestellt. Der für die Berechnung von  $F_r$  verwendete Teil ist rot hinterlegt.



**Abbildung 4.9:** Schematische Darstellung der Definition der reaktiven Mischung (rot hinterlegte Fläche) für Frischgas (links) und für  $C > 0$  für den Ausschluss von inertem Wasser (Mitte) und vollständigen Wasserausschluss (rechts)

Die Anwendung des reaktiven Mischungsbruches  $F_r$  auf die Reaktionszone  $0 < C < 1$  oder das Abgas  $C = 1$  erfordert jedoch eine differenzierte Betrachtung des für die Verdünnung verwendeten Wassertyps:

- Im Fall von Inertwasserverdünnung kann das  $H_2O_{inert}$  als eigenständige Spezies von dem innerhalb der Reaktion chemisch produzierten  $H_2O$  eindeutig unterschieden werden. Der reaktive Mischungsbruch  $F_r$  schließt in diesem Falle nur  $H_2O_{inert}$  von der reaktiven Mischung aus, während das chemisch produzierte Wasser in die Berechnung mit einfließt. Dadurch bleibt  $F_r$  sowohl für Frischgas als auch Abgas identisch. Daneben kann  $F_r$  auch innerhalb der Flammendicke  $0 < C < 1$  eindeutig berechnet werden (was für die Quantifizierung diffusiver Veränderungen der Mischung relevant ist). Diesen Fall zeigt die mittlere Darstellung in Abbildung 4.9.
- Im Fall von Verdünnung mit realem Wasser muss für die Berechnung von  $F_r$  die Spezies  $H_2O$  ausgeschlossen werden, was einen entscheidenden Nachteil bedeutet. Durch den Ausschluss von realem Wasser

wird neben dem Verdünnungswasser auch das chemisch produzierte Wasser ausgeschlossen, da dieses innerhalb der Flamme nicht vom Emulsionswasser unterschieden werden kann. Dieser Fall ist in Abbildung 4.9 rechts dargestellt. Dadurch ist der Nutzen von  $F_r$  für wasser verdünnte Flammen eingeschränkt. Dennoch kann so durch den relativen Vergleich zweier Flammen mit realer und inerter Wasserverdünnung unter Ausschluss von (in beiden Fällen) sowohl realem als auch inertem Wasser bei der Bildung von  $F_r$  der chemische Einfluss von Wasser auf die lokale Mischung in der Flamme  $F_r(C)$  quantifiziert werden.

Die Verwendung von  $F_r$  für  $0 < C < 1$  erfordert in jedem Fall die explizite Definition der von der Bilanzierung *auszuschließenden* Spezies. Im Rahmen dieser Arbeit werden je nach Kontext entweder  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}$  oder beide Spezies gleichzeitig in der Berechnung von  $F_r$  ausgeschlossen. Der Name *reaktiver Mischungsbruch* ist daher nur für das Frischgas eindeutig und müsste für die Anwendung innerhalb der Reaktionszone eigentlich als *Mischungsbruch unter Ausschluss bestimmter Spezies* bezeichnet werden.

Die Berechnung von  $F$  und  $F_r$  kann innerhalb der Reaktionszone nicht mehr über Bilanzgleichungen erfolgen. Die numerische Implementierung erfolgt gemäß den Formulierungen (4.80) und (4.81). Dabei wird nach wie vor lediglich Wasser (entweder real oder inert) ausgeschlossen. Damit eignet sich  $F_r$ , um den Einfluss der Reaktion von Wasser auf die Verschiebung des Mischungsbruches zu quantifizieren. Der reaktive Mischungsbruch ist dabei ebenso wie  $F$  jedoch auch für unverdünnte Flammen keine Konstante, da sich lokal in der Flamme die Zusammensetzung aus C, H und O diffusionsbedingt geringfügig ändert.

Die Implementierung der Berechnung des reaktiven Mischungsbruches  $F_r$  nach Gleichung (3.54) lässt sich als Summation über die lokal in der Flamme vorkommenden Spezies durchführen. Dabei werden je nach Fall entweder  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}$  oder beide Spezies ausgeschlossen. Numerisch werden dazu die Elementmassenbrüche  $(Z_{\text{C+H}})_{\text{reaktiv}}$  und  $(Z_{\text{O}})_{\text{reaktiv}}$  wie folgt bestimmt:

$$(Z_O)_{\text{reaktiv}} = \sum_i y_i \xi_i^O \frac{W_O}{W_i} \quad (4.80)$$

Der Index  $i$  wird dabei über alle übrigen Spezies iteriert. In  $\xi_i^O$  ist die Anzahl der Sauerstoffatome für jede Spezies hinterlegt. Der reaktive Elementmassenbruch  $(Z_{C+H})_{\text{reaktiv}}$  ist entsprechend definiert durch:

$$(Z_{C+H})_{\text{reaktiv}} = \sum_k \sum_i y_i \xi_i^k \frac{W_k}{W_i} \quad k \in [C, H] \quad (4.81)$$

Für  $F_r$  wird der Stickstoffanteil nicht lokal berechnet, sondern gemäß Gleichung (3.54) als konstant mit Bezug zu Luft gesetzt und dadurch aus dem lokalen Sauerstoffanteil berechnet. Dadurch fließt eine geringfügige diffusive Verschiebung zwischen Sauerstoff und Stickstoff innerhalb der Flamme nicht in den reaktiven Mischungsbruch ein. Der Einfluss ist jedoch vernachlässigbar.

### Koordinatentransformation der Reaktionsraten

Die Darstellung von Reaktionsraten  $\dot{\omega}_{y_i}(z)$  als Funktion des Reaktionsfortschritts erfordert eine Transformation der örtlichen Bezugsgröße  $z$  hin zum Reaktionsfortschritt  $C$ . Die integrale Änderung des Massenanteils einer Spezies erfolgt zwischen den geometrischen Randbedingungen  $z = 0$  und  $z = L$  nur durch den Quellterm (und damit durch die integrale Reaktionsrate).

$$y_i(z = L) = y_i(z = 0) + \frac{1}{\rho u} \int_{z=0}^{z=L} \dot{\omega}_{y_i}(z) dz \quad (4.82)$$

Entsprechend lässt sich eine Darstellung der Rate als Funktion des Reaktionsfortschritts definieren durch:

$$y_i(C = 1) = y_i(C = 0) + \frac{1}{\rho u} \int_{C=0}^{C=1} \dot{\omega}_{y_i}(z) \left( \frac{dz}{dC} \right) dC \quad (4.83)$$

Dementsprechend kann die Reaktionsrate mit Bezug auf den spezifischen Massenstrom und als Funktion des Reaktionsfortschritts definiert werden durch:

$$r_i(C) = \frac{1}{\rho u} \dot{\omega}_{y_i}(C) = \frac{1}{\rho u} \dot{\omega}_{y_i}(z) \left( \frac{dz}{dC} \right) \quad (4.84)$$

### Inertes Wasser

Eine gängige Methode zur Unterscheidung zwischen thermischen und chemischen Einflüssen von Wasser auf die Verbrennung ist der Vergleich einer Simulation mit Verdünnung durch *normales Wasser* und *inertes Wasser*, was in Abschnitt 2.5 beschrieben ist. Die Eigenschaften von inertem Wasser sind im Folgenden definiert:

- **Reaktion** Das *inerte Wasser* wird durch keine chemische Reaktion verändert, die Konzentration bleibt (abgesehen von Diffusion) konstant.
- **Thermodynamik** Die thermodynamischen Eigenschaften und der atomare Aufbau von *inertem Wasser* sind identisch zu denen von *normalem Wasser*.
- **Transport** Die den molekularen Transport betreffenden Eigenschaften von *inertem Wasser* sind identisch zu denen von *normalem Wasser*.
- **Stoßeffizienz** Eine *Abschaltung* der Stoßeffizienz ist physikalisch nicht sinnvoll, da auch chemisch inerte Moleküle durch ihre Anwesenheit an Stoßreaktionen teilnehmen. Die Effizienz von *inertem Wasser* als Stoßpartner in allen chemischen Reaktionen wird daher auf jene von Stickstoff  $M_{\text{eff}} = \text{N}_2$  reduziert, was gleichzeitig dem Standardwert von nicht explizit definierten Spezies entspricht.

Die Interpretation der Ergebnisse durch die Verdünnung mit *inertem Wasser* umfasst demnach thermodynamische Effekte. Da jedoch eine Reduktion der Temperatur sowie das Verdünnen der Edukte einen direkten Einfluss auf die

Raten der chemischen Reaktionen haben, muss dies bei der Interpretation der Simulationsergebnisse von inertem Wasser berücksichtigt werden. Der molekulare Transport ist für reales und inertes Wasser identisch. Der chemische Einfluss von Wasser, der durch den Vergleich von realem und inertem Wasser identifiziert werden kann, umfasst daher sowohl die radikalischen Reaktionen, bei denen Wasser durch Dissoziation den Radikalpool beeinflusst, sowie die Effizienz von Wasser in Stoßreaktionen. Die Effizienz als Stoßpartner ist für inertes Wasser auf jene von Stickstoff angeglichen. Dabei kommt  $\text{H}_2\text{O}$  im GRI 3.0-Mechanismus in insgesamt 41 Reaktionen als expliziter Stoßpartner mit (einer zumeist um Faktor 6) höheren Aktivität als Stickstoff vor.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Ausgehend von experimentell ermittelten laminaren Brenngeschwindigkeiten verschiedener Flüssigbrennstoff-Wasser-Mischungen erfolgt hier zunächst die Definition geeigneter Reaktionskinetiken für die Modellierung der Wärmefreisetzung. Verschiedene Modellflammen und darauf aufbauend die dreidimensionale Simulation einer realen Brennergeometrie ermöglichen dann die eingehende Charakterisierung des Einflusses von Wasser auf die Verbrennung.

### 5.1 Modellierung der Wärmefreisetzungsrates von Heizöl

Die Simulation der Verbrennung von Flüssigbrennstoffen wie Heizöl erfordert die Modellierung der Wärmefreisetzungsrates. Die laminare Brenngeschwindigkeit ist in diesem Kontext ein Schlüsselparameter, da diese gemäß der Abhängigkeit (2.36) das Zeitmaß der Wärmefreisetzung sowie die molekulare Transporteigenschaft des Gases vereint. Diese ist sowohl experimentell als auch durch vergleichsweise einfache eindimensionale Simulationen zugänglich. Die einer solchen Simulation zugrunde liegende Reaktionskinetik lässt sich daher durch den Vergleich von Mess- und Simulationsdaten für diesen Anwendungsfall validieren. Dieser Ansatz wird im Folgenden für den Brennstoff Heizöl (HEL) durchgeführt, wobei zwei wesentliche Herausforderungen bestehen: Grundsätzlich nimmt die Anzahl der Spezies von detaillierten Reaktionskinetiken mit der Kettenlänge der Alkane (und damit auch der numerische Aufwand) exponentiell zu. Zudem sind Kinetiken in

erster Linie für Reinstoffe oder sehr einfache Gemische (z. B. aus zwei Spezies) in der Literatur vorhanden. Daher existieren bisher keine detaillierten Kinetiken für die Oxidation von Heizöl. Durch eine Reduktion der Modellvorstellung von Heizöl auf ein repräsentatives n-Alkan (ggf. in Kombination mit einem Aromaten oder verzweigten Alkan), ist eine Modellierung jedoch denkbar. Durch den zudem sehr hohen Aufwand der Messung von Brenngeschwindigkeiten flüssiger Brennstoffe (ab der Kettenlänge  $> C_{12}$ ) existieren jedoch kaum Daten in der Literatur, mit denen entsprechende Reaktionskinetiken auf ihre Eignung der Simulation der Wärmefreisetzung der Verbrennung untersucht werden können. In [26] sind Messdaten der Brenngeschwindigkeit von  $C_{14}H_{30}$  bis  $C_{16}H_{34}$  angegeben, allerdings nur für atmosphärische Bedingungen. In [25] sind für eine Art Diesel-Brennstoff Messdaten veröffentlicht, wobei hier nicht notwendigerweise eine Ähnlichkeit<sup>1</sup> zu Heizöl besteht. Aus diesem Grund bestehen für die Modellierung der Wärmefreisetzung von Heizöl zwei wesentliche Herausforderungen:

- **Modellreduzierung** Die Komplexität des Brennstoffs Heizöl (HEL) muss zunächst auf ein einfaches Modell eines ein- oder zweikomponentigen Brennstoffs reduziert werden, für das Reaktionskinetiken in der Literatur vorhanden sind.
- **Validierung des Modells durch Messungen** Die laminare Brenngeschwindigkeit von Heizöl muss durch Messungen für einen breiten Luftzahlbereich und für verschiedene Vordrücke erfasst werden, sodass eine Validierung der Kinetik bezüglich der Simulation der laminaren Brenngeschwindigkeit möglich ist.

Dieser Prozess erfordert ein iteratives Vorgehen, da letztlich die vereinfachte Modellvorstellung die Schlüsselrolle für die Auswahl einer entsprechenden Kinetik bedeutet. Die im Folgenden dargestellten Messdaten sind auch in [181] veröffentlicht.

---

<sup>1</sup> Die Ähnlichkeit bezieht sich hier nicht auf den nationalen Unterschied zwischen Diesel und Heizöl, sondern die im internationalen Kontext unscharfe Definition von Dieselmotoren.

### 5.1.1 Alkan-Reaktionskinetik (n-Hexadecan)

Der zunächst einfachste Ansatz besteht in der Reduzierung von Heizöl auf ein repräsentatives Alkan, dessen Kettenlänge eine ähnliche Molmasse besitzt. Die in Abschnitt 3.7.2 erfolgte Bestimmung der mittleren Molmasse führt auf eine Kettenlänge von  $C_{15}$  (siehe dazu Tabelle 3.7). Da in der Literatur im Besonderen für n-Hexadecan ( $C_{16}H_{34}$ ) eine Vielzahl an Kinetiken verfügbar ist, wird dieser Brennstoff auch wegen dessen ähnlicher mittlerer Kettenlänge [25] zunächst als Modell für Heizöl verwendet. Die verwendeten Mechanismen sind in Tabelle 5.1 aufgelistet und wurden von den Autoren für diese Studie auf Anfrage zur Verfügung gestellt.

**Tabelle 5.1:** Eingesetzte n-Hexadecan-Reaktionsmechanismen aus der Literatur, nach Anzahl der Spezies sortiert

Autor	Spezies	Reaktionen	Quelle
Sarathy et al. <sup>2</sup>	798	6664	[24]
Ristori et al.	298	1801	[182]
Fournet et al.	220	1882	[183]
Biet et al.	213	1754	[184]
Ranzi et al.	199	6585	[120]

Der von [24] zur Verfügung gestellte Mechanismus umfasst neben der hohen Anzahl an Reaktionen auch den größten Umfang an Spezies. Dabei ist diese Version des Mechanismus bereits auf Hochtemperaturreaktionen reduziert, da der vollständige detaillierte Mechanismus sonst ca. 7200 Spezies enthielte. Dieser Mechanismus basiert auf einer früheren Arbeit von [185] und ist ursprünglich für die Vorhersage von Klopfen im Ottomotor entwickelt worden. Eine Validierung des Mechanismus bezüglich der Brenngeschwindigkeit von n-Oktan wurde in [24] durchgeführt. Die weiteren Mechanismen besitzen teilweise zwar einen ähnlichen Umfang an Reaktionen, jedoch

<sup>2</sup> Reduzierte Version des detaillierten Mechanismus, auf Hochtemperaturreaktionen beschränkt.

weniger Spezies und sind vom Umfang daher eher als semi-detailliert zu bezeichnen. Die Reduzierung von Reaktionen und insbesondere von Spezies sorgt dafür, dass der numerische Aufwand zur Simulation einer Flamme vertretbar ist, während der Informationsgehalt weitestgehend erhalten bleibt. Im Vergleich besitzt der Mechanismus von [120] einen ähnlichen Umfang an Reaktionen bei jedoch weniger Spezies. Die Validierung erfolgte hauptsächlich für Zündverzugszeiten und die Bestimmung von Verlöschgrenzen für n-Heptan und n-Decan. Der Mechanismus von [184] ist für n-Hexadecan-Konzentrationsprofile im *jet stirred reactor* (JSR) validiert [186]. Ein ähnlicher Mechanismus, der mit der gleichen Software *EX-GAS* erstellt wurde, stammt von [183]. Dieser Mechanismus wurde ebenso wie [182] durch gemessene Konzentrationsprofile im JSR validiert. Weitere Reaktionsmechanismen für n-Hexadecan, deren Verfügbarkeit jedoch nicht öffentlich ist, finden sich bei [187] und [188].

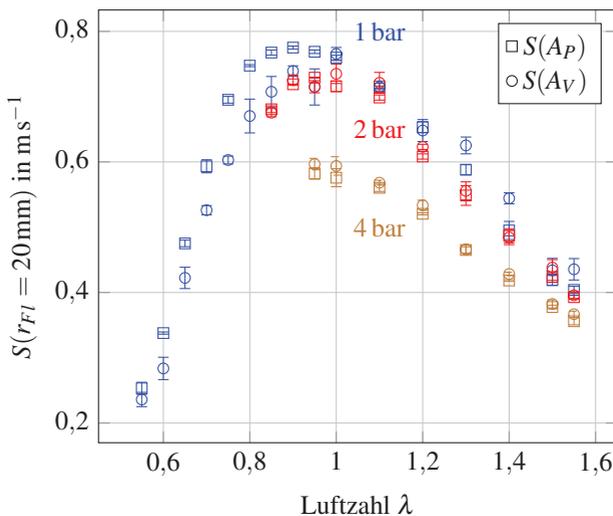
Da die in Tabelle 5.1 dargestellten Mechanismen bezüglich der laminaren Brenngeschwindigkeit von n-Hexadecan nicht validiert sind, ist das Durchführen von Messungen erforderlich.

### **Validierung der $C_{16}H_{34}$ -Reaktionskinetiken durch Messdaten**

Die Bestimmung der Brenngeschwindigkeit erfolgt nach der Methode der sphärisch expandierenden Flamme. Das optische Verfahren wird unter Verwendung der Lumineszenz der Flamme eingesetzt, wodurch die Brenngeschwindigkeit auf die Projektionsfläche  $A_P$  der Flamme bezogen ist und nach Gleichung (3.34) bestimmt wird. Das Druckverfahren basiert grundsätzlich auf der volumenäquivalenten Fläche  $A_V$  und wird hier zur Validierung der optischen Methode eingesetzt. Die Brenngeschwindigkeit  $S(A_V)$  ist durch Gleichung (3.22) definiert, wobei das Zwei-Zonen-Modell (3.15) zum Einsatz kommt. Neben der Variation der Luftzahl erfolgt eine Variation des Vordrucks von 1 bar bis 4 bar. Die Vorwärmtemperatur wurde auf 473 K festgelegt, sodass eine ausreichende Temperaturdifferenz zur Selbstzündtemperatur von 15 K [146] besteht und gleichzeitig der Dampfdruck

der Flüssigkeit mit ca. 98 mbar ausreichend hoch ist, um die gasförmige Mischung auch für erhöhte Vordrücke einstellen zu können. Durch die inhomogene Temperaturverteilung der Wände im Behälter können jedoch nicht mehr als 40 mbar n-Hexadecan verdampft werden, was gemäß der Antoinegleichung lokal einer Temperatur von 448 K entspricht (siehe auch Abschnitt 3.1).

In Abbildung 5.1 wird die Validierung der Messmethoden durch den Vergleich der beiden unabhängigen Verfahren gezeigt. Der Referenzradius der sphärischen Flamme für die Auswertung der Brenngeschwindigkeit ist auf  $r_{Fl} = 20\text{ mm}$  festgelegt, da aus der Druckmethode durch den beschränkten Messbereich keine ungestreckte laminare Brenngeschwindigkeit extrapoliert werden kann.

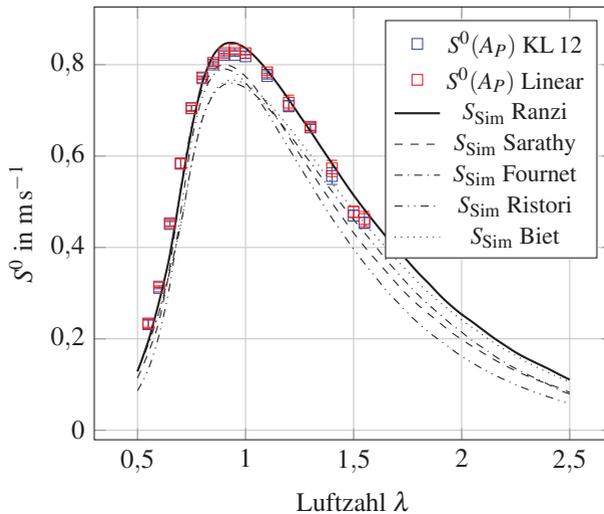


**Abbildung 5.1:** Laminare Brenngeschwindigkeit von  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  für Frischgas bei 473 K, 1 bar bis 4 bar mit Lumineszenzmethode  $S(A_P)$  und Druckmethode  $S(A_V)$  bei dem jeweiligen Referenzflammenradius von  $r_{Fl} = 20\text{ mm}$

Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung beider Methoden insbesondere für erhöhten Anfangsdruck. Bei atmosphärischem Druck zeigt die

Druckmethode im Vergleich größere Fehlerbalken und ebenfalls eine geringe Abweichung zur optischen Methode. Der Einfluss des Anfangsdrucks auf die Messgenauigkeit wurde in Abschnitt 3.1.2 diskutiert. Die Ladungserzeugung des Sensors und damit die Empfindlichkeit steigt dabei proportional zum Anfangsdruck. Durch die Verwendung des Zwei-Zonen-Modells innerhalb der Druckmethode kann bereits für atmosphärische Bedingungen eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Messmethoden erzielt werden. Der beschränkte Luftzahlbereich für erhöhten Anfangsdruck begründet sich auf die Bildung zellulärer Strukturen durch die Instabilität der Flammenfront im fetten Luftzahlbereich. Eine Beispielaufnahme einer instabilen n-Hexadecan-Flamme wird in Abbildung 2.7 gezeigt. Dieses Verhalten ist typisch für die Verbrennung von langkettigen Brennstoffen. Die Lewiszahl der Mangelkomponente wird dabei im unterstöchiometrischen Bereich durch Sauerstoff definiert, woraus nach Gleichung (2.62) eine Lewiszahl von  $Le(\lambda = 0,7) = 0,92$  resultiert, weshalb die Fokussierung von Stoff der Defokussierung von Wärme überwiegt. Da der Diffusionskoeffizient von n-Hexadecan (durch dessen hohe Molekülmasse) kleiner ist als der von Sauerstoff, bewirkt die bevorzugte Diffusion von Sauerstoff eine lokale Erhöhung der Luftzahl. Dies führt insbesondere an initialen Störstellen (Krümmungen) in der Flammenfront zu einer Erhöhung der Flammenfrontgeschwindigkeit und damit zum Anwachsen der Störstellen, wodurch schließlich die Destabilisierung der Flamme erfolgt. Die Lewiszahl ist selbst unabhängig vom Druck. Allerdings vergrößert der Vordruck die Wirkung des Destabilisierungsmechanismus, sodass die Flamme bereits bei größeren Luftzahlen Instabilitäten ausbildet. Dadurch wird letztlich der Messbereich für kleine Luftzahlen beschränkt. Für magere Luftzahlen ist die Zündenergie der limitierende Faktor, da hier die Lewiszahl (durch Brennstoff als Mangelkomponente)  $Le(\lambda = 1,6) = 4,5$  beträgt. Durch die Defokussierung von Wärme reicht der initiale Energieeintrag des Zündfunkens dann nicht mehr aus, um den Einfluss der Flammenstreckung bis zu einem stabilen Flammenradius zu kompensieren, sodass sich keine Flammenfront ausbilden kann. Auch dieses Verhalten ist insbesondere für langkettige Brennstoffe charakteristisch.

Die ungestreckte Brenngeschwindigkeit  $S^0(A_P)$  wird durch Extrapolation der Messdaten erhalten. Dazu werden das in bisherigen Arbeiten als Standard eingesetzte lineare Modell (3.35) sowie dessen Erweiterung durch den Ansatz von Kelley und Law (3.37) (Modell 2012) eingesetzt. Diese sind zusammen mit den Simulationsergebnissen der Mechanismen aus Tabelle 5.1 in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Methodik der Simulation eindimensionaler freibrennender Vormischflammen wird dazu in Abschnitt 4.2.3 eingehend beschrieben.



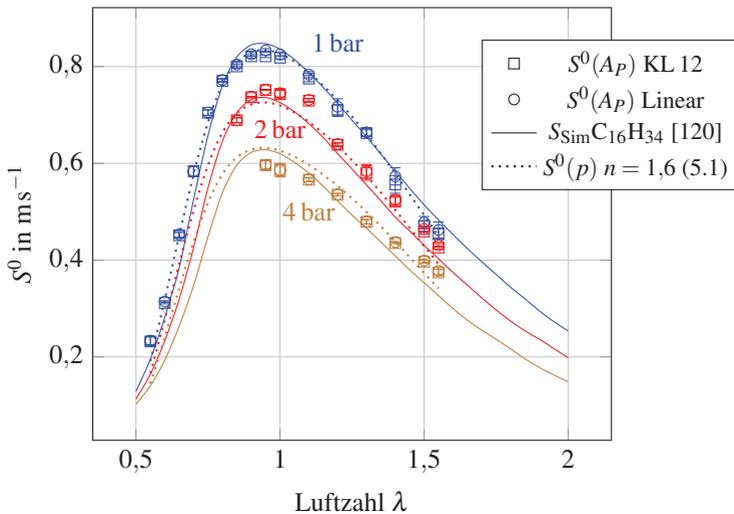
**Abbildung 5.2:** Laminare ungestreckte Brenngeschwindigkeit von  $C_{16}H_{34}$  für Frischgas bei 473 K, 1 bar mit Lumineszenzmethode  $S(A_P)$  und Simulationsdaten laminarer Vormischflammen

Zunächst fällt auf, dass bezüglich der Extrapolationsmodelle kein signifikanter Unterschied der laminaren ungestreckten Brenngeschwindigkeit entsteht. Die Fehlerbalken zeigen trotz der Extrapolation eine verschwindende Breite, wobei mindestens drei Wiederholungsmessungen pro Betriebspunkt durchgeführt wurden. Die geringen Fehlerbalken resultieren aus der großteils automatisierten Versuchsdurchführung, sodass für laminare Bedingungen die statistischen Messunsicherheiten weniger relevant sind als systema-

tische Fehler, die durch Validierungsmessungen mit bekannten Brennstoffen ausgeschlossen werden können.

Die höchste Übereinstimmung mit den Simulationsdaten wird durch den Mechanismus von Ranzi et al. [120] erzielt. Dieser Mechanismus besitzt zusammen mit Sarathy et al. [24] zwar die höchste Anzahl an Reaktionen, kommt jedoch mit weniger Spezies aus und ist im Gegensatz zu [24] nicht nur auf Hochtemperaturreaktionen beschränkt. Grundsätzlich zeigen die Mechanismen vor allem im mageren Luftzahlbereich eine, auf den Absolutbetrag bezogene, signifikante Abweichung untereinander.

Für die Validierung der Messung laminarer ungestreckter Brenngeschwindigkeiten unter Druck wird daher im Folgenden nur der Mechanismus von Ranzi et al. in Abbildung 5.3 dargestellt.



**Abbildung 5.3:** Laminare ungestreckte Brenngeschwindigkeit von  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  (Lumineszenzmethode  $S(A_p)$ ) und Simulationsdaten für  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  (Ranzi et al. [120]) für Frischgas bei 473 K für 1 bar bis 4 bar. Die Korrelation  $S^0(p)$  basiert auf der aus (linear extrapolierten) Messdaten durch Regression der Gleichung (5.1) erhaltenen Reaktionsordnung  $n = 1,6$ .

Diese Kinetik zeigt für den Vordruck im Bereich 1 bar bis 4 bar eine gute Übereinstimmung bezüglich der Abnahme der Brenngeschwindigkeit. Auch

für höhere Drücke besteht bezüglich der Extrapolation der beiden Modelle kein Unterschied bei der ungestreckten Brenngeschwindigkeit.

Aus den Messdaten kann eine Korrelation für die Druckabhängigkeit der Brenngeschwindigkeit der folgenden Form abgeleitet werden:

$$\frac{S(p)}{S(p_0)} = \left( \frac{p}{p_0} \right)^{\frac{n}{2}-1} \quad (5.1)$$

Die Formulierung gründet auf der eindimensionalen thermischen Theorie durch die Druckabhängigkeit der Brenngeschwindigkeit in Abschnitt 2.2.2. Dabei bezeichnet  $n$  die Gesamtordnung der chemischen Reaktion. Die Korrelation für den Druck (5.1) ist auf Basis des linearen Extrapolationsmodells mit  $n = 1,6$  ebenfalls in Abbildung 5.3 dargestellt und zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten für erhöhten Druck. Die Reaktionsordnung aus Mess- und Simulationsdaten ist in Tabelle 5.2 aufgeführt. Dazu wurden die Daten zunächst in Abhängigkeit der Luftzahl für jeden Druck gefittet und eine lineare Regression der logarithmierten Gleichung (5.1) an die Daten durchgeführt. Die Unsicherheit resultiert aus den Konfidenzintervallen der Regression für das Vertrauensintervall  $\sigma = 0,68$  für die Mittelung über den gesamten Luftzahlbereich.

Die aus den Messdaten erhaltene Reaktionsordnung ist vergleichbar mit den durch die Kinetiken erhaltenen Ordnungen. Der durch alle in Tabelle 5.1 aufgeführten Simulationen abgebildete Wertebereich liegt zwischen 1,39 bis 1,6.

Die (auf Frischgas bezogenen) Marksteinzahlen aus der Extrapolation sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Grundsätzlich spiegelt der Verlauf der über Gleichung (3.39) definierten Marksteinzahl die theoretischen Überlegungen bezüglich des Lewiszahl-Einflusses wider. Positive Marksteinzahlen, die für Gemische mit großen Lewiszahlen charakteristisch sind, quantifizieren empirisch die Abnahme der Brenngeschwindigkeit in Folge von positiver Streckung. Durch eine Abnahme der Luftzahl vom mageren in den fetten Bereich sinkt die Marksteinzahl und wird negativ. Bezüglich der Extrapolationsmodelle bestehen hier sowohl für sehr magere als auch für sehr

**Tabelle 5.2:** Mittlere Reaktionsordnung (und Schwankung für  $\sigma = 0,68$ ) aus Daten der laminaren Brenngeschwindigkeit von n-Hexadecan ( $C_{16}H_{34}$ ) (Mess- und Simulationsdaten) bei 473 K bis 4 bar (des Frischgases) nach Gleichung (5.1)

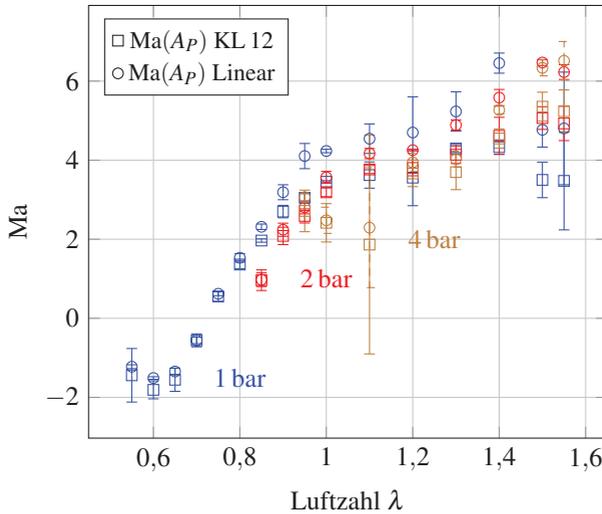
Datensatz	Reaktionsordnung $n$
Messdaten (KL 12)	$1,61 \pm 0,11$
Messdaten (Linear)	$1,60 \pm 0,11$
Simulation (Biet et al.)	$1,60 \pm 0,07$
Simulation (Fournet et al.)	$1,57 \pm 0,08$
Simulation (Ranzi et al.)	$1,50 \pm 0,05$
Simulation (Ristori et al.)	$1,49 \pm 0,09$
Simulation (Sarathy et al.)	$1,39 \pm 0,09$

fette Mischungen kaum Unterschiede in der resultierenden Marksteinzahl. In beiden Fällen findet an den Randbereichen der Luftzahl ein Abflachen der Kurven statt. Für erhöhten Druck kann durch die Beschränkung des Messbereichs bei kleinen Luftzahlen nur eine Aussage für magere Brenngeschwindigkeiten getroffen werden. Tendenziell nimmt die Marksteinzahl mit dem Druck leicht ab. Vor allem für magere Flammen ist, bedingt durch die Streuung, jedoch keine eindeutige Aussage möglich.

### Anwendbarkeit der Alkankinetiken für Heizöl

Der Vergleich der Brenngeschwindigkeiten von n-Hexadecan und Heizöl (HEL) ist nur indirekt durch Simulationen möglich, da die Messungen bei verschiedenen Vorwärmtemperaturen erfolgen müssen. Während für n-Hexadecan durch die geringe Zündtemperatur maximal<sup>3</sup> 473 K im Frischgas eingestellt werden kann, sind für Heizöl 500 K erforderlich, was in Abschnitt 3.7.3 begründet wird. Daher erfolgt zunächst die Messung der

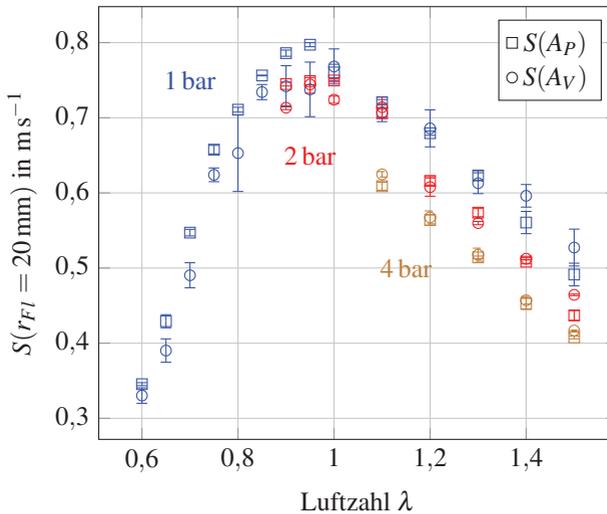
<sup>3</sup> Durch die Inhomogenität der Temperaturverteilung der Behälterwand kann bereits bei einer mittleren Temperatur von 473 K die Zündtemperatur von n-Hexadecan überschritten werden.



**Abbildung 5.4:** Marksteinzahlen (frischgasbezogen) von  $C_{16}H_{34}$  für Frischgas bei 473 K, 1 bar bis 4 bar mit Lumineszenzmethode  $S(A_P)$

Brenngeschwindigkeit von HEL mit dem anschließenden Vergleich der Simulationsdaten des n-Hexadecan-Mechanismus nach Ranzi et al. bei 500 K.

In Abbildung 5.5 erfolgt die Kreuzvalidierung beider Messmethoden, wobei das optische Messsystem wieder auf die Lumineszenzmethode zurückgreift. Auch hier werden die Brenngeschwindigkeiten für den Methodenvergleich bei einem Referenzflammenradius von  $r_{FL} = 20$  mm ausgewertet. Der Vergleich zeigt eine sehr ähnliche Charakteristik zu Abbildung 5.1. Die Schwankung der Mittelwerte der Druckmethode sind bei atmosphärischem Druck noch signifikant, während diese bereits bei 2 bar in der gleichen Ordnung der optischen Methode liegen. Insgesamt besteht auch hier eine sehr gute Übereinstimmung beider Messmethoden. Die Gleichgewichtsthermodynamik, die beiden Auswertungen zugrunde liegt, erfolgt über die reduzierte Zusammensetzungen von Heizöl auf die Mischung aus jeweils einem Aromat und einem Alkan gemäß Tabelle 3.8.



**Abbildung 5.5:** Laminare Brenngeschwindigkeit von Heizöl (HEL) für Frischgas bei 500 K, 1 bar bis 4 bar mit Lumineszenzmethode  $S(A_P)$  und Druckmethode  $S(A_V)$  bei dem jeweiligen Referenzflammenradius von  $r_{Fl} = 20 \text{ mm}$

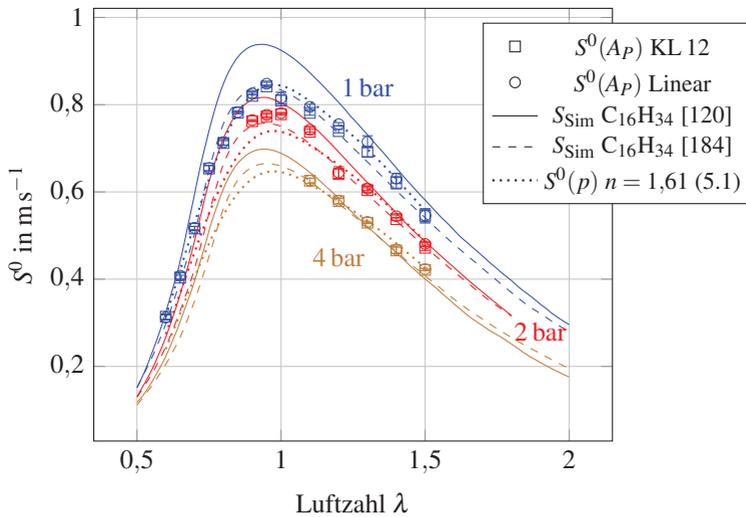
Die Begrenzung des Messbereichs für magere Luftzahlen begründet sich wieder durch die limitierte Zündenergie, während für kleine Luftzahlen (fette Flammen) die Instabilität der Flammenfront durch die Bildung zellulärer Strukturen den Messbereich einschränkt. Bei 4 bar sind daher ausschließlich Messungen im mageren Bereich möglich.

Die um den Einfluss der Streckung korrigierte laminare Brenngeschwindigkeit von Heizöl ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Zwischen den beiden Extrapolationsmodellen ist auch hier kein signifikanter Unterschied erkennbar, was zu den Ergebnissen von  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  in Abbildung 5.3 konsistent ist. Die leicht unterstöchiometrische Lage des Maximums der Brenngeschwindigkeit ist typisch für Kohlenwasserstoffe und belegt, dass der Partialdruck der Mischung korrekt eingestellt wurde. Dadurch wird implizit die Bestimmung der mittleren Molmasse der Brennstoffmischung Heizöl in Abschnitt 3.7.2 validiert, die für die Umrechnung der massenbezogenen in die molbezogene Mindestsauerstoffmenge in Gleichung (3.64) erforderlich ist. Dane-

ben sind die Simulationsergebnisse der Kinetik für  $C_{16}H_{34}$  von Ranzi et al. [120] für die ebenfalls gleiche Frischgastemperatur von 500 K dargestellt. Durch den Vergleich zwischen der für die Brenngeschwindigkeit von  $C_{16}H_{34}$  validierten Kinetik und den Messergebnissen von Heizöl, lässt sich die Anwendbarkeit der Kinetik für Heizöl beurteilen. Sowohl für magere als auch für brennstoffreiche Luftzahlen zeigt die n-Hexadecan-Kinetik eine gute Vergleichbarkeit der laminaren Brenngeschwindigkeit mit den gemessenen Werten von Heizöl für Vordrücke im Bereich von 1 bar bis 4 bar. Im Bereich um die Stöchiometrie für Luftzahlen zwischen  $0,75 \leq \lambda \leq 1,3$  liegt die Brenngeschwindigkeit von n-Hexadecan jedoch etwas oberhalb der von Heizöl. Für magere bzw. fette Flammen ist die modellhafte Reduktion der Komplexität der Brennstoffmischung von Heizöl auf ein repräsentatives Alkan ( $C_{16}H_{34}$ ) jedoch grundsätzlich möglich. Zusätzlich ist eine auf den Messdaten basierende Korrelation für die Druckabhängigkeit der Brenngeschwindigkeit nach Gleichung (5.1) dargestellt. Die entsprechende Reaktionsordnung ist mit  $n = 1,61$  (im Rahmen der Messgenauigkeit) identisch mit der von n-Hexadecan (siehe Tabelle 5.2). Eine Zusammenfassung der Reaktionsordnungen für Heizöl (im Vergleich mit verschiedenen Kinetiken) ist in Tabelle 5.3 zusammengestellt. Durch die ähnliche Reaktionsordnung der n-Hexadecan-Kinetik von Ranzi et al. [120] eignet sich der Mechanismus auch für die Anwendung von mageren Flammen für moderaten Druck.

Eine deutlich bessere Übereinstimmung wird jedoch durch die Reaktionskinetik von Biet et al. erhalten, die sich für die Simulation von n-Hexadecan durch die zu geringe Brenngeschwindigkeit zwar weniger eignet, jedoch zufällig von allen in Tabelle 5.1 aufgeführten  $C_{16}H_{34}$ -Mechanismen die besten Ergebnisse für Heizöl erzielt. Insbesondere für die Anwendung unter hohem Druck sind durch die identische (durch sowohl Messungen als auch Simulationen bestimmte) Reaktionsordnung gute Ergebnisse zu erwarten.

Die Marksteinzahlen für Heizöl sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Die für  $C_{16}H_{34}$  diskutierten Abhängigkeiten der Marksteinzahl lassen sich ebenfalls auf Heizöl übertragen. Aus diesem Grund besteht zwischen dem Verlauf der Kennzahl in dieser Abbildung 5.7 ein ähnlicher Verlauf wie zu n-Hexadecan

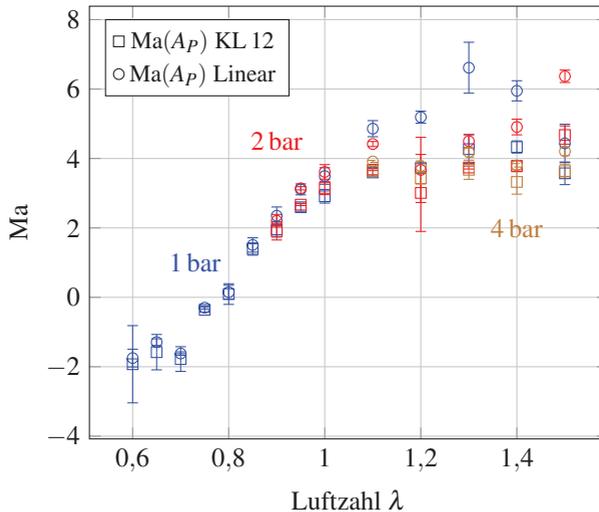


**Abbildung 5.6:** Laminare ungestreckte Brenngeschwindigkeit von Heizöl (HEL) für Frischgas bei 500 K, gemessen mit Lumineszenzmethode  $S(A_p)$  und Simulationsdaten für  $C_{16}H_{34}$  (Kinnetiken von Ranzi et al. [120] und Biet et al. [184]) bei 500 K 1 bar bis 4 bar des Frischgases. Die Korrelation  $S^0(p)$  basiert auf der aus (linear extrapolierten) Messdaten durch Regression der Gleichung (5.1) erhaltenen Reaktionsordnung  $n = 1,61$ .

**Tabelle 5.3:** Mittlere Reaktionsordnung (und Schwankung für  $\sigma = 0,68$ ) aus Daten der laminaren Brenngeschwindigkeit von Heizöl (HEL), Messdaten sowie Simulationen von n-Hexadecan ( $C_{16}H_{34}$ ) und einer  $C_{12}H_{26}$ -Xylol-Mischung für Frischgas bei 500 K bis 4 bar nach Gleichung (5.1)

Datensatz	Reaktionsordnung $n$	Brennstoff
Messdaten (KL 12)	$1,64 \pm 0,14$	HEL
Messdaten (Linear)	$1,61 \pm 0,11$	HEL
Simulation (Ranzi et al.)	$1,51 \pm 0,03$	$C_{16}H_{34}$
Simulation (Pei et al.)	$1,43 \pm 0,05$	Xyl. 8 Mol%

in Abbildung 5.4. Die Marksteinzahlen der linear extrapolierten Werte decken dabei einen zu n-Hexadecan ähnlichen Wertebereich ab. Für magere Flammen zeigt sich hier die Abnahme der Marksteinzahl (für das lineare Modell) zwar etwas deutlicher, ist jedoch auch hier im Rahmen der Messgenauigkeit nicht signifikant. Der Nulldurchgang liegt für n-Hexadecan bei  $\lambda = 0,7$ , während dieser für Heizöl bereits bei  $\lambda = 0,8$  auftritt. Aus diesem Grund bilden sich bei Heizöl die zellularen Strukturen früher (bei größeren Luftzahlen), sodass hier der Wertebereich besonders für höhere Drücke (4 bar) auf magere Flammen reduziert wird. Die linear extrapolierten Werte liegen im mageren Bereich etwas höher als die durch die Extrapolation nach Kelley und Law (2012) erhaltenen Werte.



**Abbildung 5.7:** Marksteinzahlen (frischgasbezogen) von Heizöl (HEL) für Frischgas bei 500 K, 1 bar bis 4 bar mit Lumineszenzmethode  $S(A_p)$

## Zusammenfassung

Zusammenfassend ist der Mechanismus von Ranzi et al. [120] am besten für die Simulation von n-Hexadecan-Brenngeschwindigkeiten für modera-

te Drücke geeignet. Die Druckabhängigkeit der Brenngeschwindigkeit wird durch die Kinetik aufgrund der etwas geringeren Reaktionsordnung geringfügig überschätzt. Sie liegt jedoch innerhalb der Streuung der durch Messungen bestimmten Reaktionsordnung. Für deutlich höhere Drücke ist der Einsatz der Kinetik von Biet et al. [184] oder Fournet et al. [183] in Erwägung zu ziehen. Diese haben zwar eine hohe Übereinstimmung mit der durch Messungen bestimmten Reaktionsordnung von  $C_{16}H_{34}$ , zeigen jedoch eine geringere Übereinstimmung mit der gemessenen Brenngeschwindigkeit für atmosphärische Bedingungen. Die Vergleichbarkeit der Brenngeschwindigkeit von n-Hexadecan als Ersatzbrennstoff für Heizöl wird durch die hohe Übereinstimmung mit Messdaten (für  $C_{16}H_{34}$ ) auf Basis der Kinetik von Ranzi et al. durchgeführt. Die Anwendung der Reaktionskinetik für Heizöl ist im Vergleich mit Messdaten der Brenngeschwindigkeit besonders für den Luftzahlbereich außerhalb von  $0,75 \leq \lambda \leq 1,3$  geeignet. Durch die im Vergleich zu n-Hexadecan identische (durch Messungen bestimmte) Reaktionsordnung, ist die n-Hexadecan-Reaktionskinetik daher für Heizöl ebenfalls zur Beschreibung der Druckabhängigkeit der Brenngeschwindigkeit geeignet. Die Marksteinzahlen von n-Hexadecan und Heizöl bewegen sich ebenfalls in einem ähnlichen Wertebereich. Allerdings zeigt Heizöl eine größere Neigung zur Bildung von Flammeninstabilitäten. Insgesamt stellt das Alkan  $C_{16}H_{34}$  daher für magere Flammen einen geeigneten Ersatzbrennstoff für Heizöl dar. Ebenfalls denkbar, wenngleich weniger wissenschaftlich, ist der Einsatz einer n-Hexadecan-Reaktionskinetik aus Tabelle 5.1, deren Brenngeschwindigkeit zwar unterhalb der von n-Hexadecan liegt, dadurch jedoch ähnlicher der von Heizöl ist. Dadurch kann mit der Kinetik von Biet et al. [184] für Heizöl auch unter Druck ein sehr gutes Ergebnis erzielt werden. Eine Erklärung für die geringere Brenngeschwindigkeit von Heizöl im Vergleich zu n-Hexadecan kann durch den Anteil verzweigter Alkane und alkylierter Aromaten gegeben werden. Dazu wird in [189] experimentell gezeigt, dass derartige Kohlenwasserstoffe eine geringere Brenngeschwindigkeit besitzen als die vergleichbaren n-Alkane und Aromaten.<sup>4</sup> Dementsprechend kann die umfassende Abbildung der Brenn-

---

<sup>4</sup> In [35] findet sich dazu auch eine mögliche theoretische Erklärung am Beispiel der Oxidationskinetik von Toluol im Vergleich zu Benzol.

geschwindigkeit von Heizöl nur durch einen Modellbrennstoff erfolgen, der neben einem n-Alkan auch verzweigte Kohlenwasserstoffe oder alkylierte Aromaten beinhaltet.

### 5.1.2 Literaturvergleich

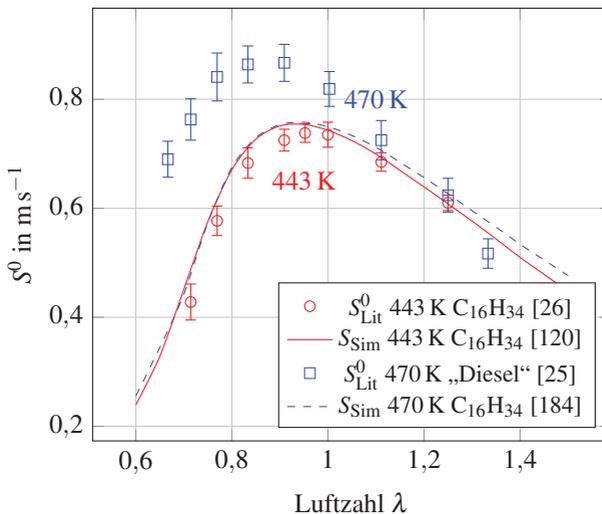
Die Verfügbarkeit von Messdaten der laminaren Brenngeschwindigkeit für n-Hexadecan und Heizöl beschränkt sich in der Literatur auf wenige Quellen. Aus diesem Grund kann für jeden Brennstoff hier jeweils nur eine Quelle zitiert werden. In [25] werden von Chong et al. für *Diesel* laminare Brenngeschwindigkeiten bei 470 K und einem Druck von 1 bar gezeigt. Die Messung der Brenngeschwindigkeit erfolgte über die Bestimmung des Geschwindigkeitsfeldes innerhalb einer Stagnationsflamme durch PIV. Der von Chong et al. verwendete Diesel unterscheidet sich bezüglich der mittleren Kettenlänge, des H/C-Verhältnisses sowie dem unteren Heizwert von dem hier verwendeten Heizöl [25]. Basierend auf einer Laboranalyse wird in [25] die mittlere Kettenlänge von Diesel mit  $C_{16}H_{34}$  angegeben, während das hier untersuchte Heizöl gemäß Tabelle 3.7 eher durch  $C_{14,8}H_{27,2}$  charakterisiert wird. Abweichend zur mittleren Summenformel wird von Chong et al. das molare Verhältnis von H/C in Diesel mit 1,9 angegeben, während für Heizöl hier ein Wert von 1,84 resultiert. Damit liegt für Chong et al. ein etwas höherer Wasserstoffgehalt vor. Dennoch liegt der untere Heizwert für Chong et al. nur bei  $43,1 \text{ MJ kg}^{-1}$ , während das hier vorliegende Heizöl<sup>5</sup> mit  $43,4 \text{ MJ kg}^{-1}$  einen etwas höheren (unteren) Heizwert aufweist. Der Heizwert kann daher nicht durch das Verhältnis von Kohlenstoff und Wasserstoff begründet werden, sondern muss aus unterschiedlichen Bindungsenergien – und damit einer im Vergleich zu dem in dieser Arbeit verwendeten Heizöl unterschiedlichen Mischungszusammensetzung – resultieren. Zusammenfassend kann demnach bei Chong et al. für *Diesel* im Vergleich zum dem hier untersuchten Heizöl von einer etwas länger-kettigen, chemisch nicht

---

<sup>5</sup> Der untere Heizwert wurde hier aus dem gemessenen oberen Heizwert für den aus der Elementaranalyse bestimmten Wasserstoffanteil berechnet.

identischen Brennstoffmischung mit höherem Wasserstoffanteil ausgegangen werden.

In [26] wurde die laminare Brenngeschwindigkeit von n-Hexadecan bei 443 K und 1 bar mithilfe einer Gegenstromflamme bei nicht-linearer Streckungskorrektur bestimmt. Ein Vergleich mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messwerten kann durch die unterschiedlichen Temperaturen nur indirekt über Simulationen erfolgen. Für n-Hexadecan wird daher der Mechanismus von Ranzi et al. [120] durch die hohe Übereinstimmung mit den Messdaten in Abbildung 5.2 gewählt. Die laminare Brenngeschwindigkeit für Heizöl kann hingegen mit der Kinetik von [184] sehr gut simuliert werden, was in Abbildung 5.6 dargestellt ist. Durch die Darstellung der Literaturdaten mit den Daten der Simulationen in Abbildung 5.8 kann demnach indirekt ein Vergleich mit den Messwerten dieser Arbeit durchgeführt werden.



**Abbildung 5.8:** Laminare ungestreckte Brenngeschwindigkeit aus Literaturdaten für „Diesel“ (470 K) von [25] und n-Hexadecan (443 K) von [26], jeweils verglichen für gleiche Temperatur mit Simulationsergebnissen unter Verwendung der Kinetiken von Ranzi et al. [120] für [26] und Biet et al. [184] für [25] jeweils bei 1 bar

Die Messdaten der laminaren Brenngeschwindigkeit für  $C_{16}H_{34}$  von Li et al. [26] zeigen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten der Kinetik von Ranzi et al., sodass gleichzeitig eine hohe Vergleichbarkeit mit den Messwerten dieser Arbeit besteht. Eine deutlich größere Differenz besteht zwischen den von Chong et al. [25] gemessenen Brenngeschwindigkeiten von *Diesel* und der Simulation. Die scheinbare Übereinstimmung im mageren Bereich lässt sich auf die Lage des Maximums der Brenngeschwindigkeit zurückführen, das auch im Vergleich zu n-Hexadecan und der Diesel-Kinetik vergleichsweise weit in den unterstöchiometrischen Bereich verschoben ist. In [25] wird die Verschiebung auf den Einfluss der Aromaten zurückgeführt. Hingegen zeigt Abbildung 5.9 im folgenden Abschnitt die gegenteilige Verschiebung des Maximums in Richtung stöchiometrischer Bedingungen durch den Einfluss von Aromaten für simulierte Vormischflammen unter der Verwendung der Kinetik von [144]. Aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit aufwendig durchgeführten Validierung der modellierten Brennstoffzusammensetzung von Heizöl, der Validierung der Messmethodik und der hohen Übereinstimmung der Brenngeschwindigkeit mit den Messwerten von Li et al. [26] für n-Hexadecan, sind die unterschiedlichen Messergebnisse von [25] möglicherweise auf die zuvor beschriebene unterschiedliche chemische Zusammensetzung der vorliegenden Brennstoffe zurückzuführen. Literaturdaten der genannten Brennstoffe unter erhöhtem Druck oder mit Wassereinfluss auf die Brenngeschwindigkeit lagen zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit nach Kenntnis des Autors nicht vor.

### 5.1.3 Alkan-Aromat-Reaktionskinetik

#### Aromateneinfluss auf die laminare Brenngeschwindigkeit

Anstelle der Verwendung eines einzelnen Alkans für die Beschreibung der Reaktionskinetik von Diesel wird in [144] auf eine Kombination aus einem n-Alkan und einem alkylierten Aromat zurückgegriffen. Dieser Mechanismus basiert auf einer n-Dodecan-Kinetik von [24], die auch ein Bestandteil der n-Hexadecan-Kinetik in Tabelle 5.1 ist, sowie auf einer Xylol-Kinetik

von [190]. Dadurch ist zwar die mittlere Molmasse geringer als die von Heizöl. Allerdings ist eine Mischung aus einem Alkan und einem Aromat sowohl bezüglich des Verhältnisses von Kohlenstoff und Wasserstoff als auch bezüglich der chemischen Ähnlichkeit repräsentativer als die Verwendung eines einzelnen Alkans. Eine Anwendung der Kinetik findet sich in [191]. Eine Darstellung der Reaktionen und Spezies des Mechanismus in detaillierter und reduzierter Version ist in Tabelle 5.4 gegeben.

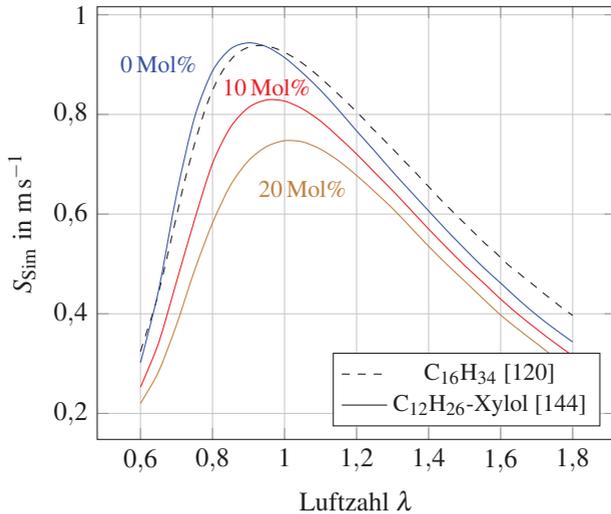
**Tabelle 5.4:** Eingesetzter n-Dodecan-Xylol-Reaktionsmechanismus für HEL

Autor	Spezies	Reaktionen	Quelle
Pei et al. (detailliert)	2885	11754	[144]
Pei et al. (reduziert)	163	887	[144]

Hier zeigt sich, dass bereits durch die Kombination zweier Brennstoffspezies mit komplexer Oxidationskinetik, ein Reaktionsmechanismus mit einer extrem hohen Anzahl an Zwischenspezies und Reaktionen entsteht. Im Vergleich zur Reaktionskinetik von Ranzi et al. für n-Hexadecan, besitzt die Diesel-Kinetik von [144] einen um annähernd fünfzehnfach größeren Speziesumfang und fast doppelt so viele Reaktionen. Damit erfordern bereits einfache eindimensionale Simulationen laminarer Vormischflammen einen erheblichen numerischen Aufwand, insbesondere durch den Bedarf an Arbeitsspeicher. Die reduzierte Version des Mechanismus ist jedoch für die Anwendung der Simulation von Vormischflammen geeignet. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit nur der reduzierte *Skelettmechanismus* verwendet.

Die Kinetik wurde dabei mit dem Ziel entwickelt, Eigenschaften von Ersatzbrennstoffen in Diesel-Motoren abbilden zu können. Die Validierung erfolgte daher hauptsächlich bezüglich der Zündgrenzen, Zündverzugszeiten und Konzentrationsprofile für den JSR. Erste Validierungen der Kinetik für die laminare Brenngeschwindigkeit für Xylol werden in [144] mit guter Übereinstimmung mit Messdaten gezeigt. Um den allgemeinen Einfluss der Zugabe eines alkylierten Aromaten (Xylol) auf die Brenngeschwindigkeit

einer Mischung mit  $C_{12}H_{26}$  zu verdeutlichen, sind in Abbildung 5.9 die laminaren Brenngeschwindigkeiten simulierter Vormischflammen für  $C_{12}H_{26}$  mit unterschiedlichen Molanteilen von Xylol dargestellt. Zusätzlich sind im Vergleich noch Daten für reines  $C_{16}H_{34}$  (Kinetik von Ranzi et al.) dargestellt.



**Abbildung 5.9:** Auswirkung der Variation des molaren Anteils von Xylol (alkylierter Aromat) in einer  $C_{12}H_{26}$ -Xylol-Mischung auf die (simulierte) laminare Brenngeschwindigkeit unter Verwendung des Skelettmehanismus von [144] im Vergleich zu reinem  $C_{16}H_{34}$ , repräsentiert durch den Mechanismus von [120] bei 500 K und 1 bar des Frischgases

Die simulierte laminare Brenngeschwindigkeit von  $C_{16}H_{34}$  unterscheidet sich von der von reinem  $C_{12}H_{26}$  nur durch die Lage des Maximums der Brenngeschwindigkeit, das für  $C_{12}H_{26}$  etwas weiter im unterstöchiometrischen Bereich liegt. Durch die Zugabe von 10 % bzw. 20 % Xylol (molanteilig auf die Brennstoffmischung aus  $C_{12}H_{26}$  und Xylol bezogen), sinkt die laminare Brenngeschwindigkeit und auch die Lage des Maximums verschiebt sich in Richtung der Stöchiometrie. Die für Heizöl im Vergleich zu n-Hexadecan beobachtete Reduktion der Brenngeschwindigkeit kann daher auf den Einfluss des alkylierten Aromaten nach [189] zurückgeführt werden,

was sich mit den Beobachtungen von [25] und [26] deckt. Da, wie von [189] gezeigt, durch verzweigte Kohlenwasserstoffe und alkylierte Aromaten die Brenngeschwindigkeit reduziert wird, sind neben dem hier vorgestellten Alkan-Aromat-Ansatz auch andere Ansätze denkbar. Die von [25] durch Aromaten begründete deutliche Verschiebung des Maximums der Brenngeschwindigkeit in den fetten Bereich wird jedoch weder durch die hier erhobenen Messungen noch durch die simulierten Brenngeschwindigkeiten der Alkan-Aromat-Kinetik bestätigt.

### **Anpassung des Aromatenanteils zur Abbildung der Reaktionskinetik**

Die Kombination eines Aromaten und eines Alkans wurde bereits zur Modellierung der Thermodynamik von Heizöl mit Erfolg angewandt (siehe Abschnitt 3.7.2, Tabelle 3.8). Die laminare Brenngeschwindigkeit (die das Zeitmaß der Wärmefreisetzung beinhaltet) ist für Heizöl etwas geringer als für ein reines, repräsentatives Alkan ( $C_{16}H_{34}$ ), was in Abbildung 5.6 dargestellt wurde.<sup>6</sup> Durch die Reaktionskinetik von Pei et al. besteht die Möglichkeit, durch Variation des Xylol-Anteils die Brenngeschwindigkeit der Kinetik an die Messdaten anzupassen. Dazu wurden hier in einem iterativen Prozess, Simulationen mit verschiedenen Xylol-Konzentrationen mithilfe eines Optimierungsverfahrens an die atmosphärischen Messreihen von Heizöl angepasst. Dabei wurden auch Messreihen mit Wasserverdünnung miteinbezogenen, die jedoch erst in Abschnitt 5.2 gezeigt werden. Der für Heizöl optimierte molare Anteil von Xylol in der Mischung beträgt 8%. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 5.5 dargestellt. Der Vergleich mit dem thermodynamischen Modellbrennstoff für Heizöl (siehe Tabelle 3.7) zeigt, dass durch die Kinetik die mittlere Kettenlänge sowie der Aromatenanteil von Heizöl dadurch grundsätzlich nicht erreicht werden können.

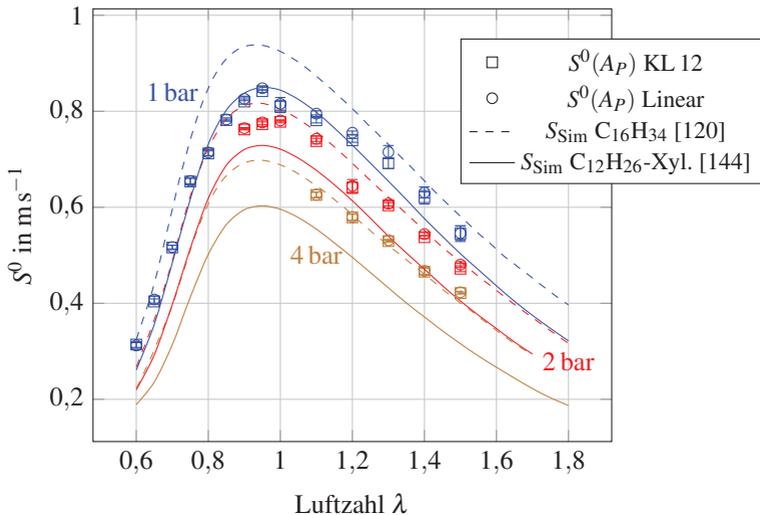
Die Messdaten der laminaren Brenngeschwindigkeit von Heizöl wurden bereits in Abbildung 5.6 gegen Simulationsergebnisse von n-Hexadecan ver-

---

<sup>6</sup> Bei einem direkten Vergleich der laminaren Brenngeschwindigkeit von Heizöl in Abbildung 5.6 mit  $C_{16}H_{34}$  in Abbildung 5.3 ist der Temperaturunterschied zu beachten.

**Tabelle 5.5:** Zusammensetzung aus  $C_{12}H_{26}$  und Xylol zur Abbildung der laminaren Brenngeschwindigkeit von (Heizöl) HEL, basierend auf dem Mechanismus von Pei et al. [144] und eigenen (atmosphärischen) Messdaten für unverdünnten und mit Wasser verdünnten Brennstoff

Spezies	Molenbruch	Massenbruch
$C_{12}H_{26}$	0,92	0,949
Xylol	0,08	0,051



**Abbildung 5.10:** Laminare ungestreckte Brenngeschwindigkeit von Heizöl (HEL) für Frischgas bei 500 K, gemessen mit Lumineszenzmethode  $S(A_P)$  und Simulationsdaten für  $C_{16}H_{34}$  (Kinetik von Ranzi et al. [120]) und einer  $C_{12}H_{26}$ -Xylol-Mischung (mit 8 Mol% Xylol) unter Verwendung der Kinetik von [144] für Frischgas bei 500 K für 1 bar bis 4 bar

glichen. Dieser Vergleich wird in Abbildung 5.10 durch Simulationsdaten der n-Dodecan-Xylol-Mischung für 1 bar bis 4 bar erweitert.

Durch die Zugabe von Xylol wird erwartungsgemäß eine niedrigere Brenngeschwindigkeit erreicht. Dadurch wird insbesondere der stöchiometrische Bereich deutlich besser abgebildet, als es für reines n-Hexadecan der Fall ist. Allerdings wird insbesondere für überstöchiometrische Luftzahlen die

Brenngeschwindigkeit unterschätzt, sodass diesbezüglich im Vergleich zu n-Hexadecan keine Zunahme an Genauigkeit resultiert. Für erhöhten Druck zeigt die n-Dodecan-Xylol-Kinetik eine deutlich stärkere Reduktion der Brenngeschwindigkeit als die Messdaten. Der Druckeinfluss auf die Brenngeschwindigkeit von Heizöl wurde bereits in Tabelle 5.3 quantifiziert und zeigt im Vergleich zu n-Hexadecan eine im Rahmen der Messgenauigkeit identische Reaktionsordnung von ca.  $n = 1,6$ . Die Tabelle erhält auch den Eintrag für die durch den n-Dodecan-Xylol-Mechanismus erhaltene Reaktionsordnung von  $n = 1,43$ . Da die Reaktionsordnung für Brennstoffe mit kürzerer Kettenlänge in der Regel kleiner ist, lässt sich nach Gleichung (5.1) der stärkere Druckeinfluss auf die Brenngeschwindigkeit von  $C_{12}H_{26}$  im Vergleich zu  $C_{16}H_{34}$  und Heizöl erklären.

Grundsätzlich erscheint die Kombination von Alkan und Aromat zur Simulation der Brenngeschwindigkeit und damit der Wärmefreisetzungsrate von Heizöl sinnvoll. Allerdings werden für die Beschreibung der Reaktionsordnung und damit der Druckabhängigkeit Kohlenwasserstoffe benötigt, die repräsentativer für Heizöl sind. Die Arbeit von Pei et al. zeigt jedoch eindrucksvoll, dass bereits aus der Kombination zweier detaillierter Kinetiken von komplexen Molekülen eine Reaktionskinetik resultiert, deren Spezies- und Reaktionsumfang eine praktische Anwendung erst durch starke Reduktion auf einen Skelettmechanismus möglich machen. Für noch größere und komplexere Moleküle wie  $C_{16}H_{34}$  und einen Aromaten ähnlicher Molmasse dürfte der Aufwand entsprechend weiter steigen. Durch die zu geringe Reaktionsordnung der n-Dodecan-Xylol-Kinetik werden für magere Flammen unter erhöhtem Vordruck durch die Kinetiken von Ranzi et al. und Biet et al. bessere Ergebnisse erhalten.

#### **5.1.4 Einfluss der Kettenlänge auf die Gleichgewichtstemperatur**

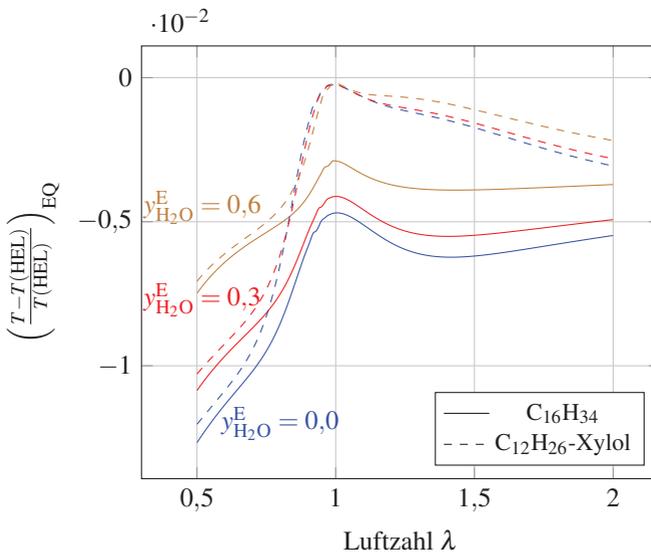
Neben der Reaktionskinetik muss auch die Gleichgewichtsthermodynamik von Heizöl richtig abgebildet werden. Diese ist von der Reaktionskinetik

unabhängig, was in Abschnitt 4.2.1 diskutiert wird. Neben der Bindungsenergie ist hier vor allem das Massenverhältnis der Elemente von C und H entscheidend. Daraus resultiert ein Einfluss auf den Heizwert und die Mindestsauerstoffmenge. Die entsprechenden Parameter sind für Heizöl (HEL), n-Hexadecan und die  $C_{12}H_{26}$ -Xylol-Mischung in Tabelle 5.6 aufgeführt.

**Tabelle 5.6:** Charakteristische Messgrößen von Heizöl (HEL) sowie Daten des thermodynamischen Modells  $HEL_{\text{Modell}}$  gemäß der Zusammensetzung nach Tabelle A.1 im Vergleich mit den Ersatzbrennstoffen  $C_{16}H_{34}$  und  $C_{12}H_{26}$ -Xylol (Xylol-Anteil von 8 Mol%)

Brennstoff	$\frac{Z_C}{Z_H}$	oberer Heizwert
HEL	6,46	45,5 MJ/kg
$HEL_{\text{Modell}}$	6,48	46,3 MJ/kg
$C_{12}H_{26}$ -Xylol	5,63	47,6 MJ/kg
$C_{16}H_{34}$	5,61	47,6 MJ/kg

Die massenbezogene Mindestsauerstoffmenge  $O_{2\text{min}}$  eines Kohlenwasserstoffs ist durch die Elementmassenbrüche von Kohlenstoff und Wasserstoff des reinen Brennstoffs gemäß Gleichung (3.51) definiert. Die Luftzahl (3.50) ist dabei stets auf die Mindestsauerstoffmenge bezogen, sodass ein Vergleich verschiedener Brennstoffe bei gleicher Luftzahl immer die Ähnlichkeit in Bezug auf die Stöchiometrie garantiert. Dagegen beinhaltet der Mischungsbruch diese Ähnlichkeit nicht. Daher eignet sich ein Vergleich der thermodynamischen Gleichgewichtstemperaturen der verschiedenen Brennstoffe in Abhängigkeit der Luftzahl, um den Einfluss der unterschiedlichen Heizwerte auf die Gleichgewichtstemperatur zu identifizieren. In Abbildung 5.11 ist dazu die Gleichgewichtstemperatur von  $C_{16}H_{34}$  und  $C_{12}H_{26}$ -Xylol als relative Differenz zu der von Heizöl über der Luftzahl aufgetragen. Für Heizöl wird dazu das detaillierte Modell gemäß der Zusammensetzung nach Tabelle A.1 als Bezugsgröße verwendet. Zusätzlich wird der Einfluss von Wasser entsprechend einer Wasser-Brennstoff-Emulsion über  $y_{H_2O}^E$  gemäß Gleichung (3.47) dargestellt. Die Luftzahl ist definitionsgemäß durch Emulsionswasser nicht beeinflusst.



**Abbildung 5.11:** Thermodynamische Gleichgewichtstemperatur  $T_{EQ}$  für konstante Enthalpie und konstanten Druck (HP) zwischen dem Modellbrennstoff für Heizöl (HEL-Modell) gemäß der Zusammensetzung nach Tabelle A.1 als Bezugsgröße für die Darstellung der relativen Differenz zu den Ersatzbrennstoffen  $C_{16}H_{34}$  und  $C_{12}H_{26}$ -Xylol (mit 8 Mol% Xylol) bei 500 K und 1 bar des Frischgases. Der Wasseranteil in der Emulsion wird variiert zwischen  $y_{H_2O}^E = 0,0$  bis 0,6.

Für beide Brennstoffe ist die resultierende Temperaturdifferenz negativ, obwohl Heizöl den im Vergleich kleinsten Heizwert besitzt. Allerdings wird die Temperatur nicht nur über den Heizwert bestimmt, sondern auch über den Anteil von Wasserstoff im Brennstoff. Dabei beschränkt die Dissoziation von  $H_2O$  die Temperatur stärker als die Dissoziation von  $CO_2$ . Da Heizöl den im Vergleich geringsten Wasserstoffanteil aufweist, ist die Gleichgewichtstemperatur größer als die der anderen Brennstoffe.

Insgesamt resultiert für den dargestellten relevanten Bereich ein vernachlässigbarer relativer Temperaturunterschied von weniger als einem Prozent. Der geringe Unterschied des Heizwertes ist demnach vernachlässigbar. Durch die Zugabe von Wasser wird die Abweichung weiter reduziert.

Erfolgt jedoch stattdessen die Auftragung über dem Mischungsbruch  $F$  nach Gleichung (3.53) oder dem reaktiven Mischungsbruch  $F_r$  nach Gleichung (3.54), dann entsteht für den gleichen Bereich ein relativer Fehler, der für magere Mischungen bis 14 % und für fette Mischungen bis  $-3$  % betragen kann. Ursächlich ist die Verschiebung der Temperaturkurven, deren Maxima bei jeweils unterschiedlichen Mischungsbrüchen liegen. Wenn der Mischungsbruch als charakteristische Größe beispielsweise in Simulationen verwendet wird, muss daher eine Umrechnung zwischen Ersatzbrennstoff und Heizöl erfolgen, sodass die Ähnlichkeit bezüglich der Stöchiometrie der Reaktion ähnlich der Luftzahl gewährleistet ist. Für wasseremulgierte Brennstoffe ist die Charakterisierung über den reaktiven Mischungsbruch  $F_r$  sinnvoll, was für Frischgas einem wasserfreien Mischungsbruch entspricht, der wie die Luftzahl  $\lambda$  nur die brennstoffbezogenen Anteile von C und H einbezieht. Demnach muss für einen für Heizöl (HEL) vorgegebenen (reaktiven) Mischungsbruch  $F_r(\text{HEL})$  der äquivalente Mischungsbruch für einen Ersatzbrennstoff  $F_r(\text{Br})$  der folgenden Bedingung genügen:

$$F_r(\text{Br}) = F_r^{\text{st}}(\text{Br}) \frac{F_r(\text{HEL})}{F_r^{\text{st}}(\text{HEL})} \quad (5.2)$$

In Tabelle 5.7 sind dazu die stöchiometrischen (reaktiven) Mischungsbrüche (für Frischgasbezug)  $F_r^{\text{st}} = F_r(\lambda = 1)$  aufgeführt. Die Anzahl der Nachkommastellen ist entsprechend der Messgenauigkeit der Elementmassenbrüche von Kohlenstoff und Wasserstoff für Heizöl (in Tabelle 3.6) gerundet.

Unter Verwendung des herkömmlichen Mischungsbruches  $F$  gilt derselbe Zusammenhang. Allerdings ist dabei die Änderung der stöchiometrischen Mischungsbrüche durch das Emulsionswasser zu beachten, die mit Gleichung (3.56) durch  $F(F_r^{\text{st}}, Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}})$  berechnet werden können.

**Tabelle 5.7:** Stöchiometrischer (reaktiver) Mischungsbruch für die (wasserfreien) Brennstoffe Heizöl (HEL), das thermodynamische Modell von Heizöl ( $HEL_{\text{Modell}}$ ) gemäß der Zusammensetzung nach Tabelle A.1 sowie für die Ersatzbrennstoffe  $C_{16}H_{34}$  und  $C_{12}H_{26}$ -Xylol (mit einem molaren Xylol-Anteil von 8 Mol%) und Methan für die stöchiometrische Verbrennung mit Luft

Brennstoff	$F_r^{\text{st}}$
HEL	0,0645
$HEL_{\text{Modell}}$	0,0645
$C_{12}H_{26}$ -Xylol	0,0630
$C_{16}H_{34}$	0,0629
$CH_4$	0,0551

## 5.2 Modellierung der Wärmefreisetzung von Brennstoff-Wasser-Mischungen

Der Einfluss von Wasser auf die laminare Brenngeschwindigkeit von Brennstoff-Wasser-Mischungen ist in der Literatur bisher nur für einfache Brennstoffe wie Wasserstoff, Methan oder Synthesegas sowie für diverse Alkohole in der Literatur verzeichnet. Eine Literaturübersicht ist in Abschnitt 2.5 gegeben.

Im Folgenden werden Messdaten der laminaren Brenngeschwindigkeit von Brennstoff-Wasser-Mischungen für n-Hexadecan und Heizöl (HEL) mit Simulationsdaten verglichen. Dazu werden die aus dem vorherigen Abschnitt als geeignet befundenen Mechanismen verwendet. Die Messmethodik und Auswertung ist ebenfalls identisch zum Vorgehen im vorherigen Abschnitt. Die Wasserzugabe wird quantifiziert über eine äquivalente Emulsion, deren Wassermassenanteil durch  $y_{H_2O}^E$  gemäß Gleichung (3.47) definiert ist.

Die Validierung der Messmethoden zeigt im Vergleich zu den bereits für den reinen Brennstoff in Abbildungen 5.1 und 5.5 visualisierte Daten eine ähnliche Charakteristik. Daher werden die Diagramme für den Methoden-

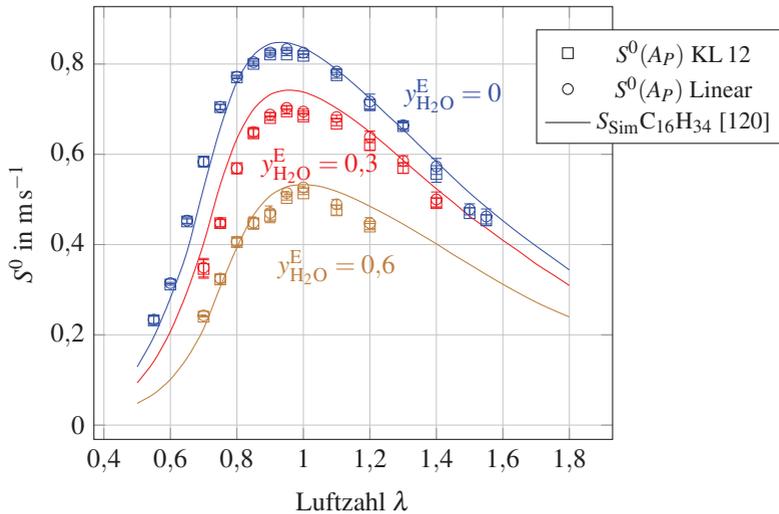
vergleich für die wasseremulgierten Brennstoffe von n-Hexadecan in Abbildung A.1 und Heizöl in Abbildung A.2 nicht diskutiert.

### 5.2.1 n-Hexadecan-Wasser-Mischungen

Die laminare ungestreckte Brenngeschwindigkeit für  $C_{16}H_{34}$  mit verschiedenen Emulsionswassermassenanteilen ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Zusätzlich sind Simulationsergebnisse für die zuvor für wasserfreien Brennstoff und erhöhten Druck validierte Reaktionskinetik von Ranzi et al. [120] dargestellt.

Der Messbereich ist bei Wasserzugabe für magere Luftzahlen zusätzlich beschränkt, da die Zündenergie durch das Emulsionswasser als thermischer Ballast nicht mehr für das Erreichen der Zündtemperatur ausreicht und zusätzlich die positive Marksteinzahl durch den defokussierten Wärmeaustausch das Zünden erschwert. Die Abnahme der Brenngeschwindigkeit durch Wasserzugabe zeigt für Messung und Rechnung eine hohe Übereinstimmung, weshalb die Kinetik von Ranzi et al. [120] auch für die Modellierung der Wärmefreisetzungsrates von wasseremulgiertem n-Hexadecan geeignet ist. Auffallend ist die Lage des Maximums der Brenngeschwindigkeit, das sich sowohl für die Messdaten als auch die Simulationen vom leicht unterstöchiometrischen Bereich in Richtung der Stöchiometrie bewegt.

Der Einfluss von Wasser auf die Marksteinzahl ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Besonders im fetten bis stöchiometrischen Bereich liefern beide Extrapolationsmodelle auch für wasser verdünnten Brennstoff (im Rahmen der Messgenauigkeit) ähnliche Werte. Für den mageren Luftzahlbereich liegt wie bereits zuvor beobachtet, eine größere Streuung zwischen den Modellen, als auch durch die Schwankung der Mittelwerte vor, wobei eine eindeutige Tendenz auch hier nicht erkennbar ist.

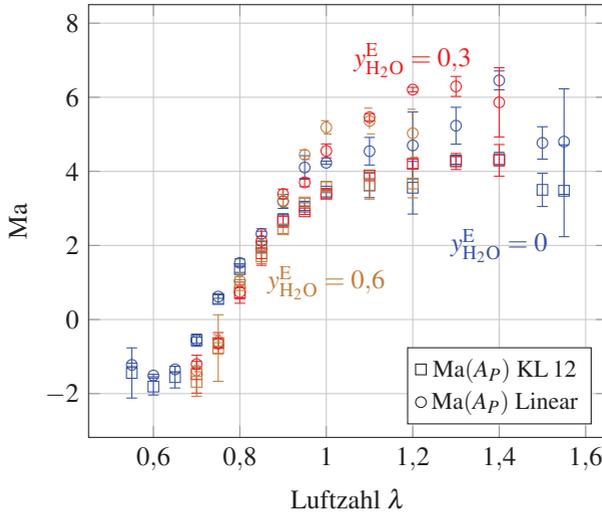


**Abbildung 5.12:** Laminare ungestreckte Brenngeschwindigkeit von  $C_{16}H_{34}$  für Frischgas bei 473 K, 1 bar mit Lumineszenzmethode  $S(A_P)$  und Simulationsdaten der Kinetik [120] für Emulsionswassermassenanteile von  $y_{H_2O}^E = 0,0$  bis 0,6

## 5.2.2 Heizöl-Wasser-Mischungen

Für wasseremulgiertes Heizöl (HEL) sind neben den Messdaten der laminaren ungestreckten Brenngeschwindigkeit auch Simulationsdaten verschiedener Reaktionskinetiken in Abbildung 5.14 gezeigt.

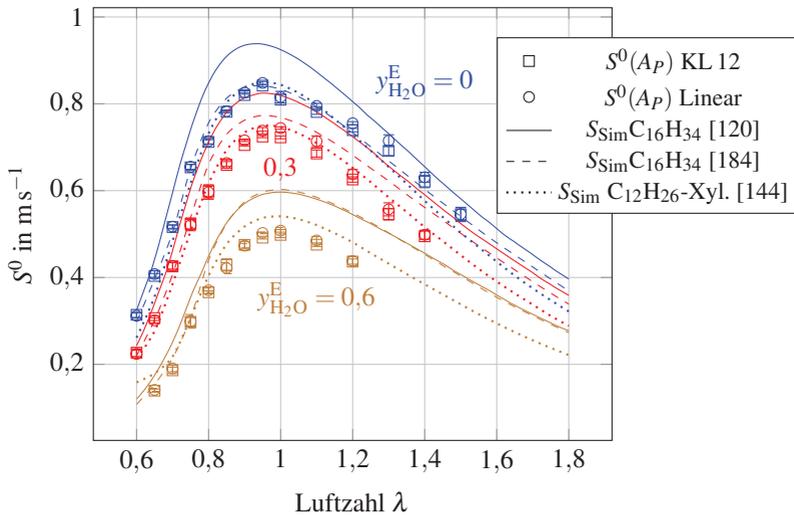
Der Messbereich beschränkt sich für magere und fette Flammen durch Wassereinfluss entsprechend durch die in Abschnitt 5.2.1 diskutierten Ursachen. Die  $C_{16}H_{34}$ -Reaktionskinetik von Ranzi et al. [120], die sich für magere Mischungen von Heizöl als geeignet erwiesen hat, zeigt für Wasseranteile im Brennstoff eine zunehmende Abweichung, was auch für den Bereich um die Stöchiometrie gilt. Für unterstöchiometrische Mischungen bleibt die Ähnlichkeit erhalten. Die  $C_{16}H_{34}$ -Reaktionskinetik von Biet et al. [184], die für  $C_{16}H_{34}$  zwar weniger geeignet ist, jedoch für reines Heizöl (zufällig) auch unter Druck eine gute Übereinstimmung zeigt, zeigt für zunehmenden Wasseranteil jedoch eine zu geringe Abnahme der Brenngeschwindigkeit.



**Abbildung 5.13:** Marksteinzahlen (frischgasbezogen) von  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  für Frischgas bei 473 K, 1 bar mit Lumineszenzmethode  $S(A_P)$ , für unterschiedliche Emulsionswassermassenanteile  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,0$  bis 0,6

Ursächlich dafür ist, dass der chemische Einfluss von Wasser sowohl von Biet et al. als auch von Fournet et al. nicht erfasst wird, was ein Vergleich mit inertem Wasser gezeigt hat. Lediglich die Kinetik von [144] mit der Kombination von Aromat und Alkan durch eine  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ -Xylol-Mischung (siehe Tabelle 5.4) zeigt eine vergleichbare Abnahme der laminaren Brenngeschwindigkeit mit den Messdaten. Wie bereits in Abbildung 5.12 beobachtet, findet auch hier eine Verschiebung der Lage des Maximums der Brenngeschwindigkeit statt. Diese Verschiebung von einer leicht unterstöchiometrischen Luftzahl in Richtung der Stöchiometrie wird ebenfalls durch die Reaktionskinetiken wiedergegeben.

Die zugehörigen Marksteinzahlen für den Wassereinfluss auf Heizöl sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Für unterstöchiometrische Luftzahlen zeigt sich, wie bereits bei  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  beobachtet, eine deutliche Überlagerung der Messkurven für unterschiedlichen Wasseranteil sowie beider Extrapolationsmodelle. Im mageren Bereich erfolgt für das lineare Modell eine deutlichere

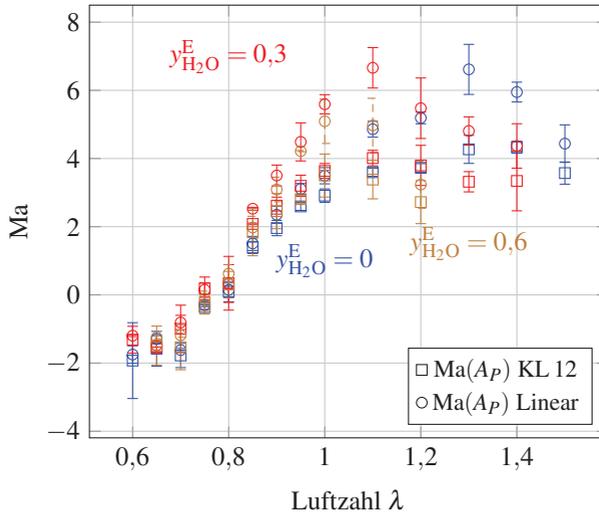


**Abbildung 5.14:** Laminare ungestreckte Brenngeschwindigkeit von Heizöl (HEL) für Frischgas bei 500 K, 1 bar mit Lumineszenzmethode  $S(A_P)$  und Simulationsdaten für n-Hexadecan mit den Kinetiken von [120] und [184] sowie der n-Dodecan/Xylol-Kinetik von [144] (mit einem Xylol-Anteil von 8 Mol%) für Emulsionswassermassenanteile von  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,0$  bis 0,6

Auftrennung der Messreihen. Das für wasserfreien Brennstoff im mageren Bereich sichtbare Abnehmen der Marksteinzahl ist auch für wasseremulgierten Brennstoff zu beobachten und erfolgt entsprechend mit Zunahme von  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$  bei kleineren Luftzahlen. Das Modell höherer Ordnung nach Kelley and Law (2012) zeigt jedoch lediglich ein Abflachen der Marksteinzahl.

### Zusammenfassung

Zusammenfassend kann keine der in den Tabellen 5.1 sowie 5.4 aufgeführten Reaktionskinetiken sowohl den Einfluss von Druck als auch den Einfluss von Wasser auf die laminare Brenngeschwindigkeit von Heizöl simultan abbilden. Für hohen Vordruck bei geringem Wasseranteil sind die  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ -Kinetiken von [184] und [120] (mit Ausnahme des stöchiometrischen Be-



**Abbildung 5.15:** Marksteinzahlen (frischgasbezogen) von Heizöl (HEL) für Frischgas von 500 K, 1 bar, einem Emulsionswassermassenanteil von  $y_{\text{H}_2\text{O}}^E = 0,0$  bis 0,6, bestimmt durch die Lumineszenzmethode  $S(A_P)$

reichs) als geeignet anzusehen, während ein hoher Wasseranteil bis zu einem moderaten Druck durch die Kinetik von [144] beschrieben werden kann.

### 5.3 Wassereinfluss auf die laminare Brenngeschwindigkeit

Die Zugabe von Wasser in das Frischgas bewirkt sowohl thermodynamische als auch chemische Effekte auf die laminare Brenngeschwindigkeit. In Gleichung (2.36) wird diese in erster Ordnung durch eine Wurzelabhängigkeit eines Transportmaßes (Temperaturleitfähigkeit) und eines chemischen Reaktionszeitmaßes beschrieben. Das chemische Zeitmaß wird jedoch selbst durch thermodynamische Eigenschaften wie die Dichte und die Wärmekapazität und deren Einfluss auf die Temperatur verändert. Daher wird hier der chemische Einfluss nicht auf das Reaktionszeitmaß bezogen, sondern

definiert sich über die Dissoziation von Wasser und dessen Einfluss auf die Radikalkonzentrationen. Dazu gehört auch die durch das Wassermolekül bedingte hohe Stoßeffizienz. Diese chemischen Eigenschaften von Wasser lassen sich durch den Vergleich mit *inertem Wasser* identifizieren, das in Abschnitt 4.2.7 definiert ist.

### 5.3.1 Thermodynamischer Einfluss von Wasser

Der thermodynamische Einfluss auf das Frischgas umfasst hier dargestellt die Parameter *Dichte*, *Wärmekapazität* und *Temperaturleitfähigkeit* und deren Wechselwirkungen mit der laminaren Brenngeschwindigkeit. Dazu werden jeweils die Brennstoffe  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  mit den Emulsionswasseranteilen  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,0$  und  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,6$  für den Luftzahlbereich von  $0,6 \leq \lambda \leq 2,5$  dargestellt. Die Auftragung erfolgt über dem auf stöchiometrische Bedingungen bezogenen reaktiven Mischungsbruch  $F_r/F_r^{\text{st}}$  (siehe Gleichung (3.54)), da dieser sowohl linear mit dem Brennstoffmassenbruch als auch nach Gleichung (3.58) nahezu linear mit dem Wassermassenbruch der Mischung verbunden ist, was vorteilig für die Interpretation des Wassereinflusses auf thermodynamische Parameter ist. Durch den Bezug auf stöchiometrische Bedingungen wird zudem die chemische Ähnlichkeit der Mischung – ähnlich der Luftzahl – für unterschiedliche Brennstoffe gewährleistet. Im Gegensatz zum Mischungsbruch  $F$  wird  $F_r$  dabei selbst nicht durch Wasser beeinflusst, was vorteilhaft für die Auftragung verschiedener Emulsionswasseranteile ist. Eine Umrechnung in  $\lambda$  oder  $F$  ist über die in Abschnitt 3.7.1 aufgeführten Bilanzgleichungen möglich. Der Zusammenhang zwischen dem Wasseranteil der Emulsion und den die Mischung definierenden Größen ist in Abbildung 3.30 dargestellt. Die stöchiometrischen reaktiven Mischungsbrüche sind jeweils in Tabelle 5.7 aufgetragen. Um den Vergleich zu vereinfachen, wird der relative Bezug der dargestellten Größen in den folgenden Diagrammen auf den Referenzwert für Methan bei stöchiometrischem Mischungsbruch und wasserfreiem Brennstoff gesetzt. Durch diesen Bezug sind die dargestellten Verläufe zudem druckunabhängig. Die absoluten Werte der Dichte skalieren jedoch gemäß dem idealen

Gasgesetz linear mit dem Druck, während die Temperaturleitfähigkeit nach Gleichung (2.42) antiproportional sinkt. Die Wärmekapazität idealer Gase ist generell nur eine Funktion der Temperatur. Die Temperatur wird für die folgende Diskussion für den Bereich der Vorwärmzone einer Vormischflamme auf eine repräsentative Temperatur von 750 K gesetzt.

### Dichte

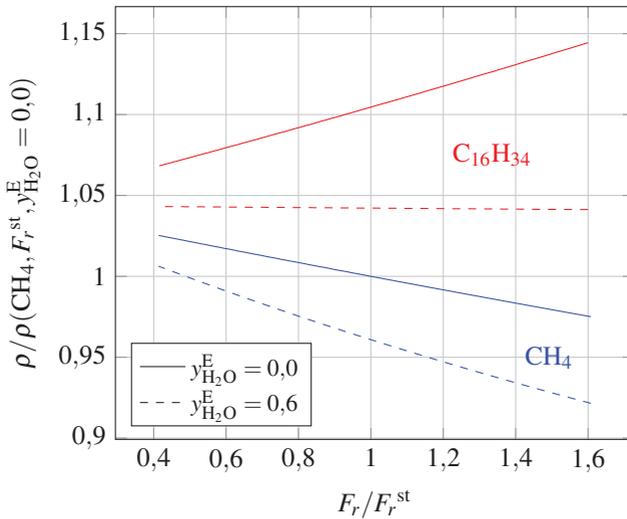
Die Dichte der Methan-Frischgas-Mischung sinkt in Abbildung 5.16 mit dem Mischungsbruch, während sie für n-Hexadecan steigt, da Methan eine geringere Molmasse als Luft besitzt, während es sich für n-Hexadecan gegensätzlich verhält.

Die Zugabe von Wasser reduziert die Dichte beider Mischungen, wobei der Effekt durch die im Verhältnis deutlich geringere Molmasse von Wasser für  $C_{16}H_{34}$  mit steigendem Mischungsbruch ausgeprägter ist. Da Wasser nur geringfügig schwerer als das kleinste Alkan (Methan) ist, findet (selbst für Methan bei technisch relevanten Luftzahlen) eine Abnahme der Dichte für Alkan-Luft-Mischungen durch die Verdünnung des Frischgases mit Wasser statt.

Die Dichte des Frischgases ist entsprechend der Reaktionsordnung mit dem Zeitmaß der Reaktion durch  $\frac{1}{\tau_R} \sim \rho^{n-1}$  (siehe dazu Abschnitt 2.2.1) verknüpft. Eine Abnahme der Dichte vergrößert demnach das Zeitmaß der chemischen Reaktion (für  $n > 1$ ) und reduziert dadurch die laminare Brenngeschwindigkeit.

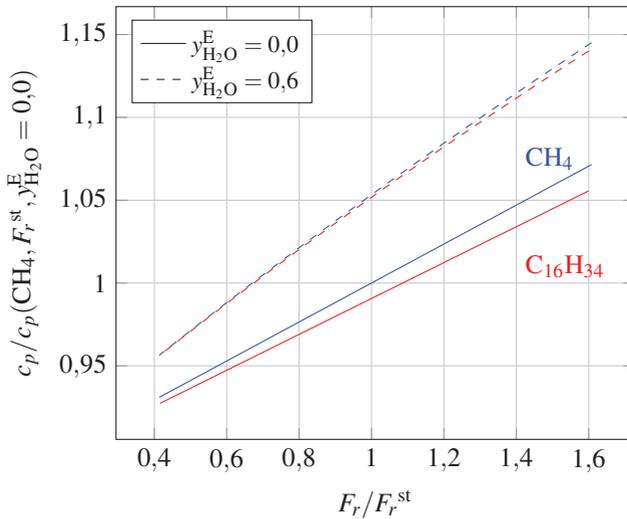
### Wärmekapazität

Für reine Brennstoffe nimmt die massenbezogene Wärmekapazität  $c_p^{\text{Br}}$  im Falle von Alkanen mit zunehmender Kettenlänge leicht ab. Mit dem Mischungsbruch und damit dem Brennstoffmassenbruch erfolgt grundsätzlich die Zunahme der Wärmekapazität einer Alkan-Luft-Mischung, da die spe-



**Abbildung 5.16:** Darstellung der auf einen Referenzwert bezogenen Dichte der Mischung über dem reaktiven Mischungsbruch  $F_r$  für unverdünnten Brennstoff und Brennstoff mit einem Wassermassenbruch von  $y_{\text{H}_2\text{O}}^E = 0,6$ , sowohl für Methan als auch n-Hexadecan für den jeweils äquivalenten Luftzahlbereich von  $0,6 \leq \lambda \leq 2,5$  bei 750 K

zifische Wärmekapazität von Alkanen allgemein deutlich größer ist als die von Luft. Da Wasser durch seinen molekularen Aufbau mehr Freiheitsgrade besitzt als Stickstoff und Sauerstoff, liegt dessen Wärmekapazität zwischen der von Alkanen und Luft, entsprechend  $c_p^{\text{Luft}} < c_p^{\text{H}_2\text{O}} < c_p^{\text{Br}}$ . Da für den gesamten relevanten Luftzahlbereich (durch den hohen Anteil an Luft im Vergleich zu Brennstoff) die Mischung aus Brennstoff und Luft eine geringere Wärmekapazität als Wasser aufweist, bedeutet die Zugabe von Wasser (im Sinne einer Emulsion) die Erhöhung der Wärmekapazität der Mischung. Diese ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Ebenfalls deutlich wird, dass die Wärmekapazität der Mischung für emulgierten Brennstoff mit dem reaktiven Mischungsbruch etwas stärker steigt, als für die Mischung mit reinem Brennstoff. Dies ist auf den mit dem reaktiven Mischungsbruch steigenden Wasseranteil in der Mischung (Abbildung 3.30) zurückzuführen, was durch die höhere Wärmekapazität von Wasser (im Vergleich zur Brennstoff-Luft-Mischung) im hier dargestellten Mischungsbruchbereich die Wärmekapa-



**Abbildung 5.17:** Darstellung der auf einen Referenzwert bezogenen spezifischen Wärmekapazität der Mischung über dem reaktiven Mischungsbruch  $F_r/F_r^{st}$  für unverdünnten Brennstoff und Brennstoff mit einem Wassermassenbruch von  $y_{\text{H}_2\text{O}}^E = 0,6$ , sowohl für Methan als auch n-Hexadecan für den jeweils äquivalenten Luftzahlbereich von  $0,6 \leq \lambda \leq 2,5$  bei 750 K

zität der Brennstoff-Luft-Wasser-Mischung stärker ansteigen lässt. Da die spezifische Wärmekapazität der Alkane mit der Kettenlänge abnimmt, liegen die Kurven für  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  unterhalb derer von  $\text{CH}_4$ .

Wasser wirkt in erster Linie als thermischer Ballast, wodurch grundsätzlich die Temperatur der Verbrennung sinkt, da entsprechend dem Wasseranteil weniger Energie freigesetzt wird und sich dafür auf zusätzliche inerte Masse verteilt. Dieser thermische Effekt von Wasser auf die Temperatur der Verbrennung und die laminare Brenngeschwindigkeit gemäß (2.43) wird in der Literatur als wesentlicher Einflussfaktor gewertet, der in Form der Wärmekapazität auch in thermodynamische Korrelationen des Wassereinflusses auf die laminare Brenngeschwindigkeit eingeht [83].

Der gesamte thermische Ballast in der Frischgasmischung lässt sich dazu in Abhängigkeit des reaktiven Mischungsbruches darstellen. Der jeweilige Massenanteil des Ballastes setzt sich im mageren Bereich durch die überschüssige Luft und den im Brennstoff enthaltenen Wasseranteil zusammen. Im fetten Bereich bildet die Summe aus dem überschüssigen Brennstoff und dem Emulsionswasseranteil den Ballast. Zur Quantifizierung wird der jeweilige durch den Index B gekennzeichnete Ballastmassenanteil  $y_B$  (von Wasser, Sauerstoff, Stickstoff und Brennstoff) mit der zugehörigen spezifischen Wärmekapazität  $c_p^B$  gewichtet, aufsummiert und auf die Wärmekapazität des jeweiligen Brennstoffs (Index Br)  $c_p^{Br}$  normiert. Für Sauerstoff und Brennstoff wird in Abhängigkeit des Luftzahlbereichs nur der überschüssige Anteil einbezogen, was durch die folgenden Gleichungen beschrieben wird:

$$\sum c_p^B y_B = c_p^{N_2} y_{N_2} + c_p^{H_2O} y_{H_2O} + c_p^{O_2} (y_{O_2} - y_{Br} O_{2min}) \quad F_r < F_r^{st} \quad (5.3)$$

$$\sum c_p^B y_B = c_p^{N_2} y_{N_2} + c_p^{H_2O} y_{H_2O} + c_p^{Br} (y_{Br} - \frac{y_{O_2}}{O_{2min}}) \quad F_r > F_r^{st} \quad (5.4)$$

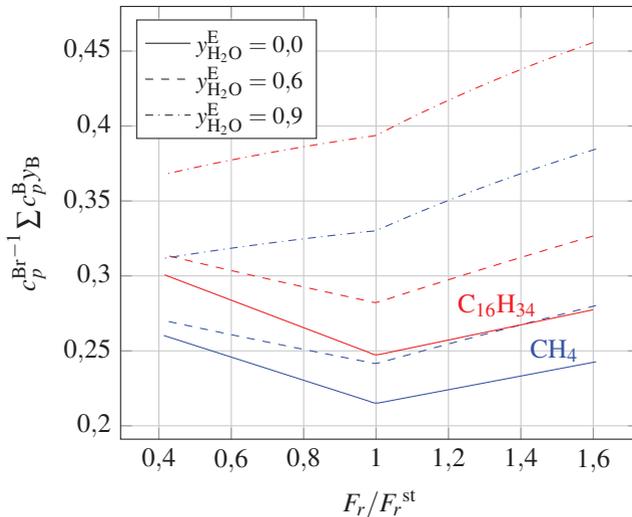
Die grafische Auftragung des auf reinen Brennstoff<sup>7</sup> normierten thermischen Ballastes ist für verschiedene Emulsionswassermassenbrüche in Abbildung 5.18 dargestellt.

Durch Normierung auf die Wärmekapazität des unverdünnten Brennstoffs liegen die Kurven von Methan durch dessen höhere spezifische Wärmekapazität unter denen von n-Hexadecan. Der jeweils minimale normierte thermische Ballast besteht für moderate Emulsionswasseranteile bei stöchiometrischen Bedingungen. Für moderate Emulsionswasseranteile bleibt daher die Charakteristik eines nichtemulgierten Brennstoffs erhalten, für den bei stöchiometrischen Bedingungen der minimale thermische Ballast vorliegt. Für wasseremulgierten Brennstoff liegt im Vergleich zu einer Mischung mit reinem Brennstoff im dargestellten Mischungsbruchbereich immer ein hö-

<sup>7</sup> Durch die Normierung auf einen konstanten Wert bleibt die Darstellung auch für den absoluten Verlauf repräsentativ.

herer thermischer Ballast vor, da die Wärmekapazität von Wasser größer ist als die einer technisch relevanten Brennstoff-Luft-Mischung.

Zwischen  $F_r = 0$  und  $F_r = F_r^{\text{st}}$  erhöht sich die Steigung des thermischen Ballastes mit zunehmendem Wasseranteil im Brennstoff und wird für sehr hohe Wasseranteile sogar positiv. Dies ist dadurch begründet, dass eine Mischung mit  $F_r = 0$  unabhängig vom Emulsionswassermassenbruch nur aus Luft besteht, wobei Luft eine im Vergleich zu Brennstoff und Wasser kleinere Wärmekapazität besitzt, sodass alle Kurven (unabhängig vom Wasseranteil) für  $F_r \rightarrow 0$  gegen  $c_p^{\text{Luft}}/c_p^{\text{Br}}$  streben. Entsprechend wird durch Wasseranteile im Brennstoff die (ausgehend von  $F_r = 0$  stattfindende) Abnahme des thermischen Ballastes der Mischung zunehmend kompensiert. Diese Kompensation führt bei sehr hohen Wasseranteilen sogar dazu, dass über den gesamten Bereich  $F_r > 0$  eine Zunahme des thermischen Ballastes mit steigendem Mischungsbruch erfolgt (siehe dazu die Kurven mit  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} > 0,9$ ).



**Abbildung 5.18:** Auf reinen Brennstoff normierter thermischer Ballast der Mischung in Abhängigkeit des reaktiven Mischungsbruches  $F_r / F_r^{\text{st}}$  für verschiedene Emulsionswassermassenbrüche von Brennstoff-Luft-Mischungen für den jeweils äquivalenten Luftzahlbereich von  $0,6 \leq \lambda \leq 2,5$  bei 750 K

Es kann daher ein maximaler Emulsionswassermassenanteil definiert werden, für den das globale Minimum des thermischen Ballastes gerade noch bei stöchiometrischen Bedingungen vorliegt. Dieser Anteil wird für die dargestellten Brennstoffe<sup>8</sup> jedoch erst bei ca.  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} > 0,83$  (entsprechend ca.  $Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} > 5$ ) überschritten, was technisch nicht relevant ist.

Für fette Bedingungen ( $F_r > F_r^{\text{st}}$ ) erfolgt mit steigendem  $F_r$  eine Zunahme des auf reinen Brennstoff normierten thermischen Ballastes, wobei die Steigung für emulgierte Brennstoffe im dargestellten Bereich auch hier größer ist. Der Grenzwert für  $F_r \rightarrow 1$  ist in Abhängigkeit des Emulsionswassermassenanteils definiert durch  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}(c_p^{\text{H}_2\text{O}}/c_p^{\text{Br}} - 1) + 1$ . Daher schneiden sich die Kurven für reinen und emulgierten Brennstoff im hier nicht dargestellten Bereich sehr hoher Mischungsbrüche.

Zusammenfassend sinkt *absolut* gesehen der thermische Ballast zwischen  $F_r = 0$  und  $F_r^{\text{st}}$  für technisch relevante Wasseranteile (wie auch bei Frischgasmischungen mit nichtemulgierten Brennstoffen) und steigt entsprechend ab  $F_r^{\text{st}}$  wieder an. Allerdings erfolgt entsprechend der *relativen* Differenz zwischen dem thermischen Ballast einer Mischung mit emulgiertem Brennstoff und wasserfreiem Brennstoff eine Zunahme des thermischen Ballastes mit dem Mischungsbruch, da sich der vertikale Abstand der jeweils zugehörigen Kurven entsprechend vergrößert. Für fette Mischungen resultiert aus dem Emulsionswasser im Brennstoff daher ein im Vergleich zu mageren Mischungen stärkerer thermischer Ballast.

Für emulgierten Brennstoff liegt daher im Vergleich zu reinem Brennstoff ein höherer thermischer Ballast vor, der zudem mit dem Mischungsbruch (bei relativem Bezug) ansteigt. Ursächlich ist der mit dem Mischungsbruch steigende Wasseranteil der Mischung, was durch den Brennstoffbezug (Emulsion) bedingt ist. Mit steigendem Wasseranteil sinkt auch der Anteil der reaktiven Komponenten Brennstoff und Luft in der Mischung, da der Heizwert der Emulsion mit dem Emulsionswassermassenbruch abnimmt

---

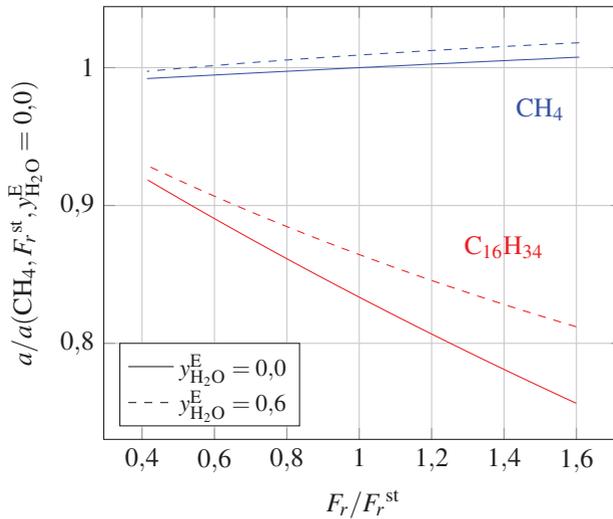
<sup>8</sup> Da eine solche Mischung einen stark reduzierten Brennstoffanteil aufweist, hat die unterschiedliche spezifische Wärmekapazität von Alkanen einen vernachlässigbaren Einfluss auf den Wert.

(siehe Gleichung (3.49)), sodass sich insgesamt weniger Energie auf mehr inerte Masse verteilt und dadurch der thermische Ballast in Relation zur freigesetzten Wärme erhöht wird.

### Temperaturleitfähigkeit

Die Temperaturleitfähigkeit geht zwar als Transportparameter direkt in die laminare Brenngeschwindigkeit gemäß Gleichung (2.36) ein, hat jedoch im Vergleich zum thermischen Ballast durch Wasser für Methan einen untergeordneten Einfluss [83]. Für langkettige Brennstoffe sinkt die Temperaturleitfähigkeit mit zunehmendem Mischungsbruch, während sie für Methan in etwa konstant ist. In zunächst feuchter Luft bestimmt die Temperatur den Einfluss von Wasser auf die Temperaturleitfähigkeit der Mischung  $a$ , was sich auf die Proportionalität zur mittleren freien Weglänge  $l$  und der mittleren Molekülgeschwindigkeit  $c$  (entsprechend den Gleichungen (2.40) und (2.41)) durch den Vergleich von Wasser und Stickstoff (Luft) zurückführen lässt. Mit einer Sutherland-Konstanten  $T_V(\text{H}_2\text{O}) = 600 \text{ K}$  und  $r_\infty(\text{H}_2\text{O}) = 1,34 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  besitzt Wasser bei niedrigen Vorwärmtemperaturen eine größere Moleküldimension als Stickstoff ( $T_V(\text{N}_2) = 112 \text{ K}$ ,  $r_\infty(\text{N}_2) = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ), allerdings mit  $18 \text{ g mol}^{-1}$  die geringere Molmasse (im Vergleich zu Stickstoff mit  $28 \text{ g mol}^{-1}$ ). Die gegenteiligen Einflüsse kompensieren sich bei  $469 \text{ K}$ , sodass mit  $a_{\text{N}_2}/a_{\text{H}_2\text{O}}(469 \text{ K}) = 1$  eine konstante Temperaturleitfähigkeit für feuchte Luft besteht. Im Temperaturbereich von  $373 \text{ K}$  bis  $800 \text{ K}$  ändert sich das Verhältnis insgesamt zwischen ca.  $a_{\text{N}_2}/a_{\text{H}_2\text{O}} = 1,1$  bis  $0,8$ . Bei den hier dargestellten, für den Bereich der Vorwärmzone von Vormischflammen repräsentativen Bedingungen beträgt das Verhältnis  $a_{\text{N}_2}/a_{\text{H}_2\text{O}}(750 \text{ K}) = 0,83$ , weshalb der Wasseranteil die Temperaturleitfähigkeit der Mischung erhöht.

In Abbildung 5.19 entsteht die Höhe der Differenz der Temperaturleitfähigkeit zwischen emulgierten und reinen Brennstoffen zusätzlich durch den anteilig durch Wasser ersetzten Brennstoff.



**Abbildung 5.19:** Darstellung der auf einen Referenzwert bezogenen Temperaturleitfähigkeit der Mischung über dem reaktiven Mischungsbruch  $F_r/F_r^{\text{st}}$  für unverdünnten Brennstoff und Brennstoff mit einem Wassermassenbruch von  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,6$ , sowohl für Methan als auch n-Hexadecan für den jeweils äquivalenten Luftzahlbereich von  $0,6 \leq \lambda \leq 2,5$  bei 750 K

Für Brennstoffe wie Methan, deren Temperaturleitfähigkeit ähnlich der von Luft ist, entscheidet nur die Vorwärmtemperatur über den Einfluss von Wasser auf die Temperaturleitfähigkeit der Gesamtmischung. Für langkettige Brennstoffe wie n-Hexadecan, deren Temperaturleitfähigkeit durch die hohe Molmasse und die große Moleküldimension deutlich kleiner ist als die von Wasser, ist eine insgesamt stärkere Zunahme von  $a$  feststellbar. Allerdings beträgt auch für den langkettigen Brennstoff die Zunahme der Temperaturleitfähigkeit für den stöchiometrischen Mischungsbruch nur 3,7%. Der Wurzeinfluss der Temperaturleitfähigkeit auf die laminare Brenngeschwindigkeit gemäß Gleichung (2.38) reduziert die Wirkung zusätzlich.

## Zusammenfassung

Die relativen Unterschiede der die Mischung charakterisierenden Größen Dichte, Wärmekapazität und Temperaturleitfähigkeit sind in Tabelle 5.8 für die Bedingung  $F_r = F_r^{\text{st}}$  ( $\lambda = 1$ ) zusammenfassend dargestellt. Die relativen Unterschiede beziehen sich auf die Differenz der jeweiligen Größen zwischen den Mischungen mit und ohne Wasseranteil im Brennstoff.

**Tabelle 5.8:** Darstellung der relativen Unterschiede von  $c_p$ ,  $a$ ,  $\rho$  der Mischung zwischen emulgiertem ( $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,6$ ) und reinem Brennstoff in der Gasphase bei  $\lambda = 1$ , bezogen auf reinen Brennstoff für 750 K und 1 bar

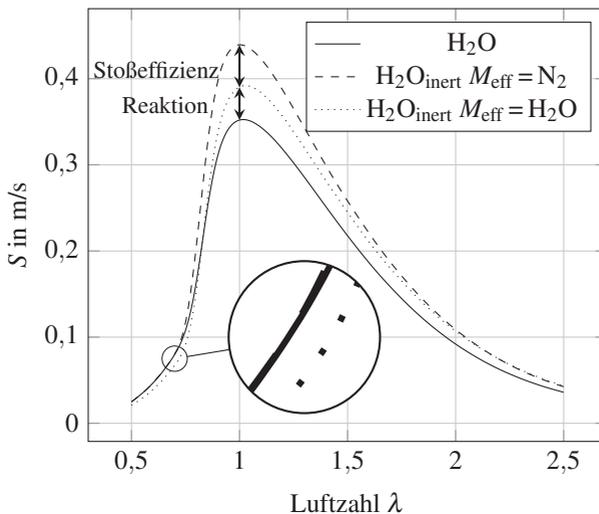
Brennstoff	$\frac{\Delta c_p}{c_p}$	$\frac{\Delta a}{a}$	$\frac{\Delta \rho}{\rho}$
CH <sub>4</sub>	5,3 %	0,9 %	−3,9 %
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	6,2 %	3,7 %	−5,7 %

Insgesamt wird thermodynamisch durch Wasser im Frischgas die Dichte reduziert. Im Gegensatz dazu werden die Wärmekapazität und die Temperaturleitfähigkeit erhöht. Die Reduktion der Dichte ist für langkettige Brennstoffe ausgeprägter. Die Abnahme der Dichte vergrößert das chemische Zeitmaß der Reaktion und verringert so die laminare Brenngeschwindigkeit. Durch den thermischen Ballast und die erhöhte Wärmekapazität der Mischung sinkt die Temperatur der Verbrennung, was entsprechend Gleichung (2.43) das Reaktionszeitmaß ebenfalls vergrößert und so die Brenngeschwindigkeit reduziert. In Abhängigkeit der Kettenlänge des Brennstoffs erhöht Wasser über die Temperaturleitfähigkeit gemäß der Wurzelabhängigkeit die laminare Brenngeschwindigkeit von Vormischflammen um wenige Prozent. Der exponentielle Einfluss der Temperaturabnahme auf die Reaktionsrate durch den thermischen Ballast von Wasser stellt jedoch den dominierenden thermodynamischen Einfluss dar.

### 5.3.2 Chemischer Einfluss von Wasser

Der chemische Einfluss von Wasser auf die Brenngeschwindigkeit kann aufgeteilt werden in einen Beitrag durch Reaktion des zugegebenen Wassers und einen Beitrag durch dessen Beteiligung als Stoßpartner. Alle anderen Einflüsse, darunter die Temperaturreduktion, die Verdünnung der Edukte sowie die zuvor diskutierten Parameter werden entsprechend durch *inertes Wasser* beschrieben. Durch den Vergleich mit Inertwasserverdünnung lässt sich so der chemische Einfluss von Wasser identifizieren.

Für die laminare Brenngeschwindigkeit eindimensionaler Vormischflammen wird der Beitrag der jeweiligen Verdünnung in Abbildung 5.20 visualisiert. Der Emulsionswassermassenanteil ist definiert durch Gleichung (3.47) und beträgt  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,75$ . Die Stoßeffizienz wird mit  $M_{\text{eff}}$  bezeichnet.



**Abbildung 5.20:** Darstellung der überlagerten chemischen Effekte durch Reaktion von  $\text{H}_2\text{O}$  und dessen Einfluss als Stoßpartner für  $\text{CH}_4$ , 500 K, 1 bar und einem Emulsionswassermassenanteil von  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,75$  des Frischgases

Die laminare Brenngeschwindigkeit für die Verdünnung mit *normalem Wasser* dient als Referenz für den chemischen Einfluss, der durch Vergleich mit

*inertem Wasser* erhalten wird. Der reine Einfluss der Stoßeffizienz von Wasser innerhalb des chemischen Einflusses kann durch zwei verschieden definierte inerte Spezies erhalten werden. Wie in Abschnitt 4.2.7 beschrieben, ist inertes Wasser im Rahmen der Arbeit grundsätzlich durch eine dem Luftstickstoff entsprechende Stoßeffizienz  $M_{\text{eff}} = \text{N}_2$  definiert. Um den Einfluss der Stoßeffizienz isolieren zu können, wird eine zusätzliche Simulation mit inertem Wasser durchgeführt, dessen Stoßeffizienz  $M_{\text{eff}} = \text{H}_2\text{O}$  der von realem Wasser entspricht. Dadurch kann gleichzeitig der radikalische (reaktive) Einfluss von  $\text{H}_2\text{O}$  durch die Differenz zwischen dem Stoßpartneranteil und dem (gesamten) chemischen Einfluss erhalten werden.

Mit Ausnahme von stark unterstöchiometrischen Luftzahlen verringert der chemische Einfluss von  $\text{H}_2\text{O}$  in Summe (durch Reaktion und Stoßeffizienz) die laminare Brenngeschwindigkeit. Der Beitrag durch Stoßreaktionen (siehe Reaktion (2.124)) ist für magere Flammen nicht relevant, da der Emulsionswassermassenanteil (3.47) mit dem Brennstoff über die Luftzahl (3.50) verknüpft ist, wodurch für magere Flammen die Wasserkonzentration in der Mischung stark abnimmt. Dadurch erfolgt auch für (wie hier) vergleichsweise hohe Emulsionswassermassenbrüche nur ein geringfügiger Unterschied zwischen  $M_{\text{eff}} = \text{H}_2\text{O}$  und  $M_{\text{eff}} = \text{N}_2$ . Die chemische Reduktion der Brenngeschwindigkeit im mageren Luftzahlbereich kann daher hauptsächlich auf die Reaktion von  $\text{H}_2\text{O}$  zurückgeführt werden, wobei der Einfluss durch die Stoßeffizienz in Richtung Stöchiometrie zunimmt.

Für Luftzahlen im Bereich stöchiometrischer Bedingungen bewirken sowohl der reaktive als auch der Stoßeinfluss eine Reduktion der Brenngeschwindigkeit. Für stark unterstöchiometrische Flammen kehrt sich der reaktive Einfluss von Wasser jedoch um, sodass sich hier der reaktive und der Stoßeinfluss kompensieren. Insgesamt nimmt der Einfluss von Wasserzugabe für unterstöchiometrische Flammen dadurch mit abnehmender Luftzahl gleichfalls ab.

In der Literatur wird vor allem die mit der erhöhten Konzentration von OH-Radikalen einhergehende Oxidation von CO als wesentlicher Einfluss von Wasser für unterstöchiometrische Luftzahlen beschrieben (siehe auch Ab-

schnitt 2.5.5). In [80] und [79] wird der reaktive Einfluss von Wasser im mageren Bereich verstärkt auf eine Reaktion mit O-Radikalen zurückgeführt, was in Abschnitt 2.5.4 diskutiert wurde.

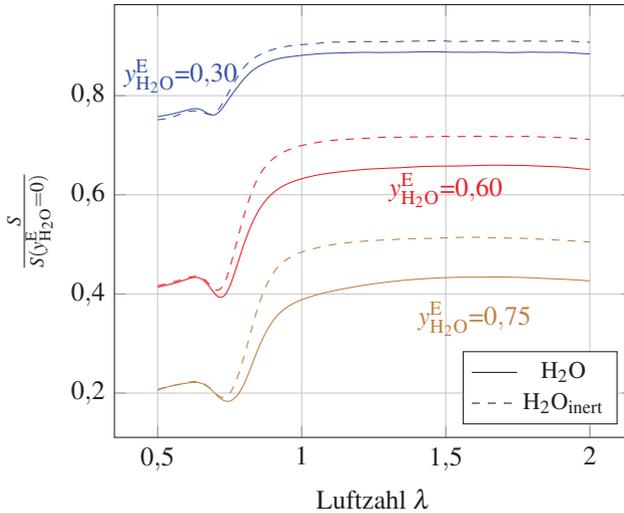
Im Vergleich zum thermischen Effekt sind jedoch alle hier dargestellten chemischen Einflüsse deutlich geringer. Für technisch relevante Emulsionen (in denen der Emulsionswassermassenanteil unter 50 % beträgt), ist der chemische Anteil der Reduktion der laminaren Brenngeschwindigkeit (im Verhältnis zum thermischen Einfluss) unterhalb von ca. 5 %.

### 5.3.3 Skalierbarkeit der Brenngeschwindigkeit

Die Beschreibung einer Korrelation für den Einfluss von Wasser auf die laminare Brenngeschwindigkeit erfolgt in der Literatur teilweise durch empirische Ansätze (über einen Messdatenfit), semi-empirische Ansätze bei denen eine Kombination aus thermischem Einfluss (über die Wärmekapazität) und Messdatenfit erfolgt [81, 83] sowie thermische Modelle, die jedoch stark vereinfacht sind [80]. In dieser Arbeit wird daher ein weiterer Ansatz vorgestellt, der die Informationen aus einer detaillierten Reaktionskinetik für magere Flammen auf einen einzigen Parameter einer exponentiellen Abnahme der Brenngeschwindigkeit in Abhängigkeit der Brennstoffbeladung zusammenfasst. Dadurch wird der chemische Einfluss von Wasser ebenfalls berücksichtigt. Durch die einfache Berechnung laminarer Vormischflammen ist dieser Parameter zudem leicht zugänglich.

Zunächst wird in Abbildung 5.21 die laminare Brenngeschwindigkeit von Methan für verschiedene Emulsionswassermassenbrüche normiert dargestellt. Die Normierung erfolgt auf die jeweilige laminare Brenngeschwindigkeit der unverdünnten Mischung. Für magere Luftzahlen bildet die normierte Abnahme nahezu einen konstanten Wert. Mit der Zunahme des Emulsionswassermassenanteils reduziert sich der Bereich – in dem die normierte Brenngeschwindigkeit eine Konstante bildet – vom leicht unterstöchiometrischen Bereich auf magere Bedingungen, was sowohl für Wasser als auch für inertes Wasser zu beobachten ist. Für den unterstöchiometri-

schen Bereich bewirkt Wasser eine stärkere Abnahme der Brenngeschwindigkeit und ist zudem luftzahlabhängig. Der Vergleich durch inertes Wasser zeigt einen deutlich größeren relativen chemischen Einfluss im mageren Bereich. Die Abnahme des chemischen Einflusses für fette Flammen kann auf die zuvor diskutierte Kompensation zwischen der durch Wasser bedingten Radikal- und Stoßreaktionen zurückgeführt werden.

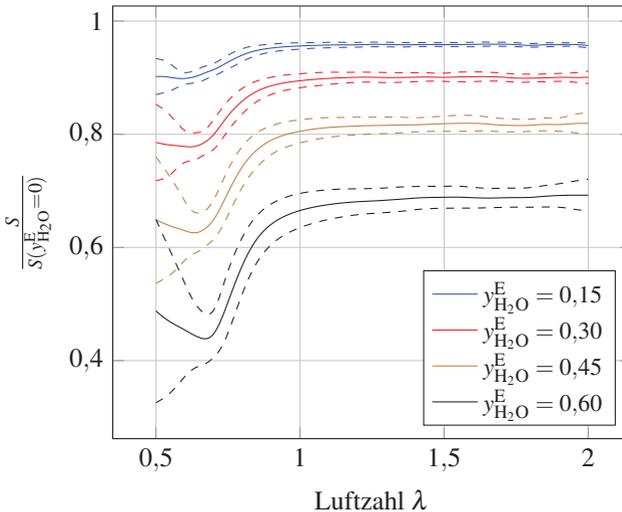


**Abbildung 5.21:** Normierte Brenngeschwindigkeit von  $\text{CH}_4$  für verschiedene (reale und inerte) Emulsionswassermassenbeladungen  $Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$ , aufgetragen über der Luftzahl für Frischgas bei 500 K und 1 bar, gerechnet mit GRI 3.0

Neben Methan wird diese Untersuchung noch für weitere Brennstoffe unterschiedlicher Kettenlänge durchgeführt, die in Tabelle 5.9 aufgeführt sind. Die Darstellung erfolgt für die Verdünnung mit Wasser in Abbildung 5.22 in Form einer Mittelwertbildung über alle Brennstoffe sowie der Standardabweichung als oberes und unteres Band.

Hier zeigt sich, dass insbesondere im mageren Bereich die Standardabweichung im Vergleich zum Mittelwert relativ klein ist, was bedeutet, dass alle Brennstoffe mit einer ähnlichen normierten Abnahme der Brenngeschwindigkeit durch Wasser reagieren. Diese Eigenschaft des Emulsionswasser-

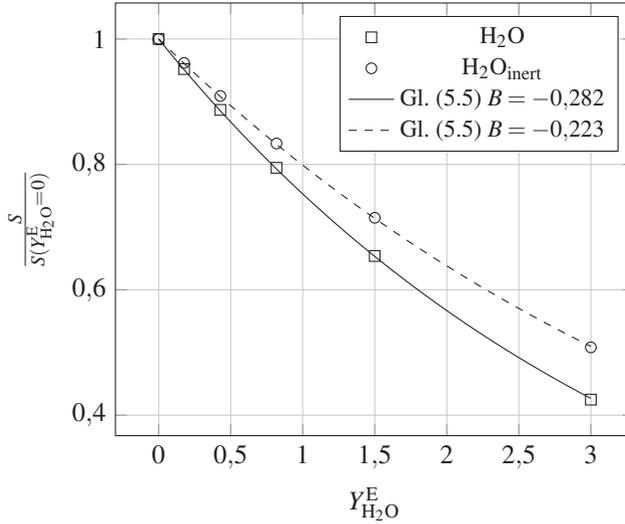
massenanteils  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$  wurde bereits bei dessen Definition in Abschnitt 3.7.1 auf die Heizwertreduktion der Brennstoff-Wasser-Mischung zurückgeführt und dessen Eigenschaft als Ähnlichkeitsparameter gemäß Gleichung (3.49) postuliert. Für die Verdünnung mit inertem Wasser erhält man ein (hier nicht dargestelltes) ähnliches Bild mit noch geringerer Standardabweichung.



**Abbildung 5.22:** Mittlere normierte Brenngeschwindigkeit von allen in Tabelle 5.9 aufgeführten Brennstoffen für verschiedene Emulsionswassermassenanteile  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$ , aufgetragen über der Luftzahl für Frischgas bei 500 K und 1 bar, gerechnet mit GRI 3.0, dargestellt durch Mittelwerte und zugehörige Schwankungswerte

Im unterstöchiometrischen Bereich zeigt sich ein vergleichbarer Verlauf, wie bereits bei Methan in Abbildung 5.21 beobachtet, allerdings mit deutlich zunehmender Standardabweichung für Luftzahlen kleiner als  $\lambda < 0,7$ . In diesem Bereich bestimmt der starke Brennstoffüberschuss der unterschiedlichen Brennstoffe und der damit verbundenen Reaktionskinetik den Verlauf. Für magere Luftzahlen (bei nahezu vollständigem Umsatz) besteht jedoch auch für unterschiedliche Brennstoffe ein ähnlicher Verlauf.

Durch die nahezu konstante Abnahme der Brenngeschwindigkeit für magere Flammen lässt sich für den Luftzahlbereich  $1 \leq \lambda \leq 2$  jeweils ein Mittelwert für jeden Brennstoff bilden. Solche Mittelwerte sind für Methan in Abbildung 5.23 als Funktion der Brennstoffbeladung  $Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$  dargestellt und durch einen exponentiellen Zusammenhang gefittet.



**Abbildung 5.23:** Mittelwerte der normierten Brenngeschwindigkeit von  $\text{CH}_4$  für den Luftzahlbereich  $1 \leq \lambda \leq 2$ , aufgetragen über der Wasserbeladung des Brennstoffs  $Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$  sowie die zugehörige Korrelation (5.5) für Wasser sowie inertes Wasser für Frischgas bei 500 K und 1 bar, gerechnet mit GRI 3.0

Dieser funktionale Zusammenhang bildet die Werte mit einer exzellenten Fitgüte ab. Die zugrunde liegende Korrelation ist in Gleichung (5.5) dargestellt und besitzt lediglich einen freien Parameter  $B < 0$ .

$$\frac{S(Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}})}{S(Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}=0)} = \exp(BY_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}) \quad \text{für } S(1 \leq \lambda \leq 2) \quad (5.5)$$

Durch den exponentiellen Zusammenhang ist gewährleistet, dass unabhängig des Parameters  $B$  die Korrelation für  $Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0$  den Wert eins annimmt

und für  $\lim_{Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} \rightarrow \infty} = 0$  gegen null geht, was für die Grenzen einen physikalisch sinnvollen Zusammenhang darstellt.

Auch für alle weiteren Brennstoffe konnte der exponentielle Verlauf mit exzellenter Fitgüte bestätigt werden. Die Parameter für die verschiedenen Brennstoffe sind sowohl für Wasser als auch für inertes Wasser in Tabelle 5.9 dargestellt. Da die Berechnung laminarer Flammen mit sehr hohen Wasseranteilen (abhängig von der Reaktionskinetik) numerische Konvergenzprobleme verursacht, ist die Interpolation auf eine maximale Beladung von  $Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 1,5$  beschränkt, was jedoch für praktische Anwendungen ausreichend ist. Wie bereits in Abbildung 5.23 gezeigt, ist die Korrelation jedoch auch für deutlich höhere Wasserbeladungen gegeben.

**Tabelle 5.9:** Koeffizient  $B$  der Gleichung (5.5) für verschiedene Brennstoffe validiert im Luftzahlbereich  $1 \leq \lambda \leq 2$  für Wasserbeladungen des Brennstoffs bis  $Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 1,5$  und Frischgasbedingungen von 500 K und 1 bar, sowohl für Wasser als auch für inertes Wasser

Brennstoff	Kinetik	$B(\text{H}_2\text{O})$	$B(\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}})$
$\text{CH}_4$	GRI 3.0	-0,282	-0,223
$\text{C}_2\text{H}_6$	GRI 3.0	-0,234	-0,210
$\text{C}_3\text{H}_8$	GRI 3.0	-0,244	-0,207
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	[192]	-0,238	-0,221
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}/\text{Xylol}^9$	[144]	-0,261	-0,230
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	[120]	-0,245	-0,224

Der thermische Einfluss auf die Reduktion der Brenngeschwindigkeit ist für diese Betriebsbedingungen mit einem Mittelwert von  $B(\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}) = -0,22$  als relativ konstant für verschiedene Brennstoffe anzusehen. Innerhalb des GRI 3.0-Mechanismus nimmt der thermische Einfluss mit der Kettenlänge geringfügig ab. Die Änderung des Heizwertes ist dabei insbesondere für

<sup>9</sup> In einer Zusammensetzung mit 8 Mol% Xylol.

kurzkettige Alkane am Größten, da sich hier die Abnahme des Wasserstoffanteils durch die geringe Molmasse des Alkans stärker auswirkt (siehe Abbildung 3.29).

Für langkettige Brennstoffe erfolgt hingegen wieder eine Reduktion der Brenngeschwindigkeit, wobei hier durch den Vergleich unterschiedlicher Reaktionskinetiken auch die verschiedenen thermodynamischen Datensätze eine mögliche Streuung generieren können. Eine zweifelsfreie Abhängigkeit von der Kettenlänge müsste daher innerhalb einer Reaktionskinetik durchgeführt werden. Da dieser Effekt jedoch nicht signifikant ist, kann dieser Einfluss in der praktischen Anwendung vernachlässigt werden.

Der chemische Einfluss lässt sich nicht auf die Kettenlänge zurückführen, da bereits innerhalb des GRI 3.0-Mechanismuses keine strenge Abnahme zu verzeichnen ist. Methan zeigt dabei einen vergleichsweise hohen chemischen Wassereinfluss im Vergleich zu Ethan und Propan.

### Einfluss von Druck auf den chemischen Effekt

Allgemein ist durch den Druckeinfluss auf die chemische Reaktion auch ein Einfluss auf die Reaktionen gegeben, an denen Wasser beteiligt ist. Daher ist auch für  $B(p)$  eine Druckabhängigkeit zu erwarten, was in Tabelle 5.10 für eine Auswahl an Brennstoffen dargestellt ist.

**Tabelle 5.10:** Koeffizient  $B$  nach Gleichung (5.5) für verschiedene magere Brennstoffmischungen bei 4 bar, validiert im Luftzahlbereich  $1 \leq \lambda \leq 2$  für Wasserbeladungen der Brennstoffe bis  $Y_{\text{H}_2\text{O}}^E = 1,5$  und einer Temperatur von 500 K (Frischgas) für HEL sowie  $\text{CH}_4$  und 473 K (Frischgas) für  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ , sowohl für Wasser als auch für inertes Wasser

Brennstoff	Kinetik	$B(\text{H}_2\text{O})$	$B(\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}})$
$\text{CH}_4$	GRI 3.0	-0,349	-0,277
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}/\text{Xylol}^{10}$	[144]	-0,307	-0,253
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	[120]	-0,305	-0,265

Sowohl der thermische Einfluss durch inertes Wasser als auch der chemische Einfluss auf die Reduktion der normierten Brenngeschwindigkeit ist unter Druck deutlich ausgeprägter. Wie bereits in Abschnitt 5.3.1 diskutiert, bewirkt der Druck allgemein den proportionalen Anstieg der Dichte sowie die antiproportionale Abnahme der Temperaturleitfähigkeit der Mischung, während die Wärmekapazität idealer Gase druckunabhängig ist. Dies gilt jedoch unabhängig davon, ob Wasser in der Mischung vorhanden ist oder nicht, und kann daher nicht ursächlich sein. Per Definition beinhaltet *inertes Wasser* die Bedingung, dass keine Dissoziation von Emulsionswasser stattfindet und dass die Stoßeffizienz der Emulsionswassermoleküle denen von Stickstoff gleichen, was dem Standardwert entspricht. Dennoch bewirkt auch der Anteil einer chemisch inerten Spezies unter Druck einen stärkeren Einfluss auf die globale Reaktion, da die Anzahldichte der Stoßpartner und damit auch die Stoßhäufigkeit mit dem Druck steigt. Da Wasser als thermischer Ballast wirkt, ist auch ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen dem Druck und der Auswirkung der Temperaturabnahme auf die laminare Brenngeschwindigkeit möglich. Der gleiche Effekt entsteht auch bei der Verdünnung mit inertem Stickstoff (sodass die NO-Chemie unterbunden ist), wobei der Koeffizient von  $B(N_{2\text{inert}}, 1 \text{ bar}) = -0,121$  auf  $B(N_{2\text{inert}}, 4 \text{ bar}) = -0,148$  abnimmt. Der rein chemische Einfluss, der durch die Differenz zwischen  $B(H_2O)$  und  $B(H_2O_{\text{inert}})$  quantifiziert wird, nimmt ebenfalls mit dem Druck zu. Eine Vernachlässigung des chemischen Wassereinflusses auf die Brenngeschwindigkeit scheint demnach insbesondere unter Druck (und für hohe Wasseranteile) nicht grundsätzlich gerechtfertigt. Allerdings ist der Effekt durch Druckzunahme beschränkt, was hier für den Brennstoff Methan untersucht wurde. Es konnte dabei zwischen 4 bar und 8 bar keine weitere Zunahme des Einflusses auf die Reduktion der Brenngeschwindigkeit durch Wasser festgestellt werden. Dieses Verhalten lässt sich allgemein darauf zurückführen, dass die Anzahl der Stoßpartner durch den Druckanstieg ab einer gewissen Anzahl und der damit verbundenen Stoßhäufigkeit den zugrunde liegenden Mechanismus nicht weiter beschleunigen können [37]. Dieser Einfluss von Druck auf eine Reaktionskinetik lässt sich allgemein durch so-

---

<sup>10</sup> In einer Zusammensetzung mit 8 Mol% Xylol.

genannte *fall-off-Kurven* darstellen, für die die Reaktionsgeschwindigkeit (bei konstanter Temperatur) einem Grenzwert zustrebt [37].

Um die Kombination von Wassereinfluss und Druckeinfluss auf die laminare Brenngeschwindigkeit erfassen zu können, wird eine Überlagerung beider Effekte durch Kombination der Gleichungen (5.1) und (5.5) in Form von Gleichung (5.6) durchgeführt. Der Parameter  $B$  ist entsprechend für den Druck  $p$  zu ermitteln.

$$\frac{S(p, Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}})}{S(p_0, Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0)} = \exp(B(p)Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}) \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\lambda}{2}-1} \quad \text{für } S(1 \leq \lambda \leq 2) \quad (5.6)$$

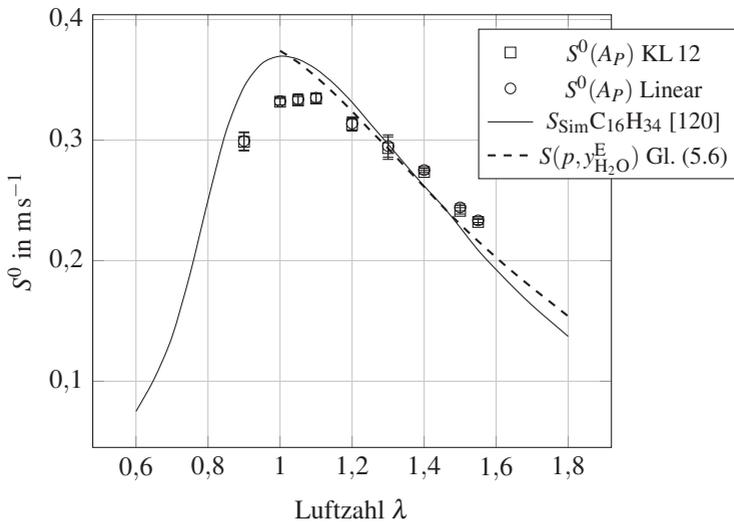
Durch Gleichung (5.6) lässt sich damit die laminare Brenngeschwindigkeit für magere Luftzahlen durch einen druck- und brennstoffabhängigen Parameter für den Einfluss von Wasser skalieren.

### Validierung der Korrelation mit Mess- und Simulationsdaten

Die Korrelation wird im Folgenden mit Messdaten der Brenngeschwindigkeit von  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  (bei 473 K des Frischgases) und Heizöl (bei 500 K des Frischgases) jeweils bei 4 bar und einem Emulsionswassermassenanteil von  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,6$  validiert.

Dazu sind Messdaten für die laminare ungestreckte Brenngeschwindigkeit von  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  für 4 bar und einem Wasseranteil von  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,6$  in Abbildung 5.24 dargestellt. Die entsprechenden Marksteinzahlen sind in Abbildung A.3 abgebildet.

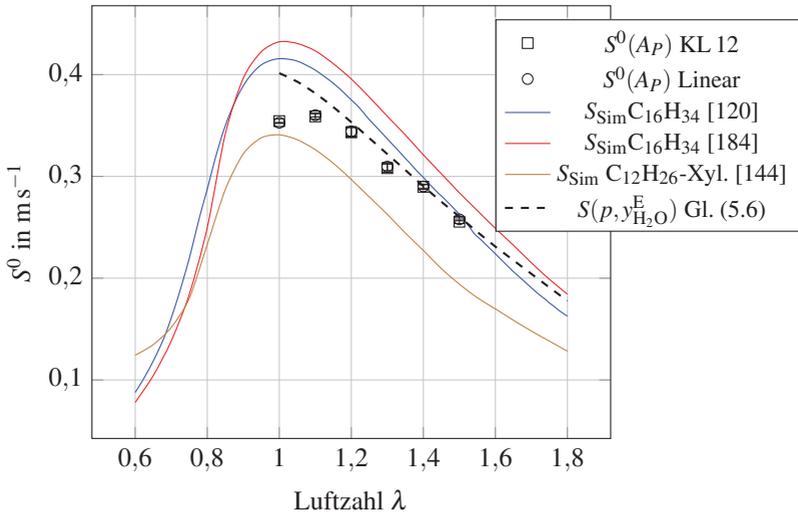
Durch den erhöhten Vordruck kann trotz der Wasserzugabe im mageren Bereich gemessen werden, da das Zündvolumen eine höhere Dichte besitzt. Im Vergleich dazu sind Simulationsdaten der Reaktionskinetik von Ranzi et al. [120] dargestellt. Diese Reaktionskinetik hat sich sowohl für den Druckeinfluss als auch für den Einfluss von Wasser im Vergleich zu Messdaten als geeignet erwiesen. Die Superposition aus der Wasserabhängigkeit (5.5) sowie der Druckabhängigkeit (5.1) in Form der Gleichung (5.6) ist als weitere



**Abbildung 5.24:** Laminare ungestreckte Brenngeschwindigkeit von  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  für Frischgas bei 473 K, 4 bar mit Lumineszenzmethode  $S(A_P)$  und Simulationsdaten der Kinetik [120] für einen Emulsionswassermassenanteil von  $y_{\text{H}_2\text{O}}^E = 0,6$ . Für die Druckabhängigkeit der korrelierten Brenngeschwindigkeit (5.1) gilt  $n = 1,5$ , für den Wassereinfluss (5.5) gilt  $B = -0,305$ . Die Korrelation basiert auf Simulationsergebnissen der Kinetik von Ranzi et al. [120] für 1 bar und wasserfreien Brennstoff.

Kurve dargestellt. Für eine Validierung dieser Korrelation wird sowohl die Druckabhängigkeit als auch der Wassereinfluss jeweils aus dem Reaktionsmechanismus von Ranzi et al. gemäß den Tabellen 5.2 sowie 5.10 festgelegt und basiert auf den Simulationsdaten für reinen Brennstoff bei atmosphärischem Druck. Der Vergleich zwischen Korrelation und Simulationsdaten beweist, dass sich sowohl der Druckeinfluss als auch der Wassereinfluss durch zwei Parameter für den gesamten mageren Luftzahlbereich skalieren lassen. Zudem besteht eine gute Übereinstimmung zwischen Messdaten und Simulation.

Messdaten für die laminare ungestreckte Brenngeschwindigkeit von Heizöl für 4 bar und einem Wasseranteil von  $y_{\text{H}_2\text{O}}^E = 0,6$  sind in Abbildung 5.25 dargestellt. Die entsprechenden Marksteinzahlen sind in Abbildung A.4 dargestellt.



**Abbildung 5.25:** Laminare ungestreckte Brenngeschwindigkeit von Heizöl (HEL) für Frischgas bei 500 K, 4 bar mit Lumineszenzmethode  $S(A_P)$  und Simulationsdaten für n-Hexadecan mit den Kinetiken von [120] und [184] sowie der n-Dodecan/Xylol Kinetik von [144] (mit einem Xylol-Anteil von 8 Mol%) für einen Emulsionswassermassenanteil von  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,6$ . Für die Druckabhängigkeit der korrelierten Brenngeschwindigkeit (5.1) gilt  $n = 1,6$  und für den Wassereinfluss nach Gleichung (5.5) gilt  $B = -0,307$ . Die Korrelation basiert auf Simulationsergebnissen der Kinetik von Biet et al. [184] für 1 bar und wasserfreien Brennstoff.

Auch hier sind sowohl Simulationsdaten als auch die Korrelation (5.6) dargestellt. Da, wie bereits diskutiert, für Heizöl keine der untersuchten Reaktionskinetiken sowohl den Druckeinfluss als auch den Wassereinfluss simultan beschreibt, wird die Auswahl der als bedingt geeigneten Mechanismen gezeigt. Die Abweichung zwischen Messdaten und Simulationsdaten (der Kinetik [184]) für  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  kann durch die Übereinstimmung in der Reaktionsordnung auf den durch [184] unterschätzten Einfluss von Wasser zurückgeführt werden (siehe Diagramm 5.14). Dieser Einfluss wird für Heizöl durch die Kinetik von [144] in der Zusammensetzung gemäß Tabelle 5.4 hingegen mit guter Übereinstimmung wiedergegeben, weshalb hier die Abweichung zu den Messdaten auf die zu geringe Reaktionsordnung (siehe Tabelle 5.3) zurückgeführt werden kann. Die  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ -Reaktionskinetik von

Ranzi et al. [120] liefert für Heizöl unter atmosphärischen Bedingungen etwas zu hohe Werte, was jedoch auf die zu geringe Reaktionsordnung für den moderaten Druck von 4 bar kompensierend wirkt, sodass mit dieser Kinetik eine hohe Übereinstimmung zu den Messdaten erhalten wird. Die Korrelation aus Druck- und Wassereinfluss basiert auf atmosphärischen Simulationsergebnissen (für unverdünnten Brennstoff) der Kinetik von [184], die eine sehr hohe Übereinstimmung mit den entsprechenden Messwerten gezeigt hat (siehe dazu Abbildung 5.6). Die Druckabhängigkeit der Korrelation wird mit  $n = 1,61$  festgelegt, der Parameter für den Wassereinfluss gemäß Tabelle 5.10 mit  $B = -0,307$ . Dadurch wird auch hier in Abbildung 5.25 im Vergleich zu den Messdaten eine hohe Übereinstimmung zwischen Korrelation und Messergebnissen im mageren Bereich erhalten.

### 5.3.4 Verschiebung der Luftzahl für maximale Brenngeschwindigkeit

In Tabelle 5.11 ist sowohl für Wasser als auch für inertes Wasser die Verschiebung der zur maximalen Brenngeschwindigkeit gehörenden Luftzahl aufgeführt. Die Maxima liegen für reinen Brennstoff alle im unterstöchiometrischen Bereich und werden durch Wasserzugabe in Richtung der Stöchiometrie verschoben. Bis auf n-Hexadecan bewirkt der chemische Einfluss von Wasser eine geringfügige Verstärkung der Verschiebung. Innerhalb des GRI 3.0-Mechanismuses nimmt die Verschiebung mit der Kettenlänge tendenziell zu. Eine mit der Kettenlänge zunehmende Verschiebung kann zwischen den verschiedenen Reaktionsmechanismen jedoch nicht festgestellt werden.

---

<sup>11</sup> In einer Zusammensetzung mit 8 Mol% Xylol.

**Tabelle 5.11:** Normierte Änderung der zur maximalen Brenngeschwindigkeit gehörenden Luftzahl, bezogen auf reinen Brennstoff bei jeweils 500 K und 1 bar des Frischgases, für Wasser und inertes Wasser

Brennstoff	Kinetik	$\frac{\lambda(S_{\max}(y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}=0,6))}{\lambda(S_{\max}(y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}=0))}$	$\frac{\lambda(S_{\max}(y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}}=0,6))}{\lambda(S_{\max}(y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}}=0))}$
CH <sub>4</sub>	GRI 3.0	1,033	1,032
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	GRI 3.0	1,042	1,039
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	GRI 3.0	1,049	1,036
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	[192]	1,035	1,022
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> /Xylo <sup>11</sup>	[144]	1,036	1,025
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	[120]	1,073	1,074

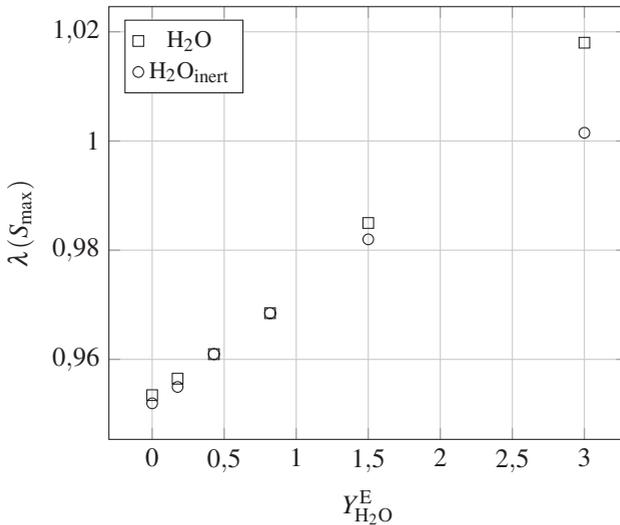
Für Wasseranteile  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} > 0,6$  werden durch die Verschiebung des Maximums der Brenngeschwindigkeit sogar leicht überstöchiometrische Luftzahlen erreicht, was in Abbildung 5.26 dargestellt ist.

Die Ursachen werden im Folgenden diskutiert:

### Diskussion der Einflussparameter

Die in den Messdaten der laminaren Brenngeschwindigkeit von Heizöl in Abbildung 5.14 und n-Hexadecan in Abbildung 5.12 sowie in den Simulationen auftretende Verschiebung des Maximums der Brenngeschwindigkeit vom leicht unterstöchiometrischen Bereich in Richtung Stöchiometrie wird durch eine Verschiebung der Gleichgewichtstemperatur begleitet.

Grundsätzlich kann die maximale Reaktionswärme in einem Kalorimeter immer bei  $\lambda = 1$  gemessen werden. Allerdings wird dort die Wärme (in der Modellvorstellung) bei konstanter Temperatur abgeführt, sodass die Dissoziation von Produkten wie CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O keine Senke darstellt. In der Flamme liegt das Gleichgewicht jedoch bei hoher Temperatur vor, was der Modellvorstellung von konstanter Enthalpie und konstantem Druck entspricht.

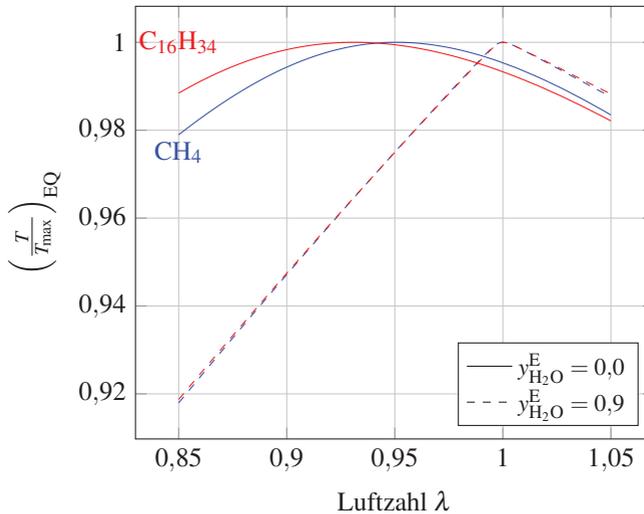


**Abbildung 5.26:** Luftzahl für maximale Brenngeschwindigkeit von  $\text{CH}_4$ , aufgetragen über der Wasserbeladung des Brennstoffs  $Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$  (sowohl Wasser als auch für inertes Wasser) für Frischgas bei 500 K und 1 bar, gerechnet mit GRI 3.0

Durch die hohen Temperaturen  $> 2000\text{ K}$  findet die endotherme Spaltung der Produkte statt. Dies bedeutet, dass ausgehend von mageren Luftzahlen eine Abnahme der Luftzahl in Richtung Stöchiometrie ab einer gewissen Temperatur durch die starke Dissoziation von Wasser und Kohlenstoffdioxid keinen Beitrag in der Wärmefreisetzung mehr liefert. Ab  $\lambda = 1$  für weiter abnehmende Luftzahlen steht jedoch nicht mehr genug Sauerstoff für die vollständige Verbrennung zur Verfügung, sodass anstelle von  $\text{CO}_2$  vermehrt  $\text{CO}$  gebildet wird. Dadurch wird zwar weniger Energie frei als durch die Bildung von  $\text{CO}_2$ , jedoch wird gleichermaßen die Dissoziation von  $\text{CO}_2$  entsprechend reduziert. Ebenfalls wird der dissoziierende Anteil von  $\text{H}_2\text{O}$  reduziert und so letztlich die Temperatur im leicht unterstöchiometrischen Bereich maximiert. Für weiter abnehmende Luftzahlen überwiegt der durch den fehlenden Sauerstoff reduzierte Umsatz von Brennstoff.

Die Wärmekapazität der Mischung hat einen leicht gegenteiligen Effekt, da für eine Abnahme der Luftzahl – durch entsprechend mehr Brennstoffanteil in der Mischung – die Wärmekapazität erhöht wird, was bereits in Abbildung 5.17 dargestellt wurde. Dies ist auch für den Gleichgewichtszustand gültig, obwohl die Abnahme von dreiatomigen Molekülen ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) mit hohem  $c_p$  dem etwas entgegenwirkt. Die Superposition dieser Einflüsse bewirkt letztlich die Lage des Temperaturmaximums für unverdünnte Brennstoffe im leicht unterstöchiometrischen Bereich.

Die normierte Gleichgewichtstemperatur ist für  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  in Abbildung 5.27 dargestellt.



**Abbildung 5.27:** Thermodynamische Gleichgewichtstemperatur  $T_{\text{EQ}}$  normiert auf den Maximalwert für konstante Enthalpie und konstanten Druck für  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  für Frischgas bei 500 K und 1 bar. Der Wasseranteil in der Emulsion wird variiert zwischen  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,0$  bis 0,9.

Für den wasseremulgierten Brennstoff wird ein sehr hoher Emulsionswassermassenanteil von  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,9$  gewählt. Der thermische Ballast reduziert so die Temperatur  $< 2000\text{ K}$ , sodass Dissoziation nicht mehr relevant ist. Dadurch verschiebt sich das Temperaturmaximum auf  $\lambda = 1$ .

Die Verschiebung des Maximums der laminaren Brenngeschwindigkeit lässt sich daher teilweise über die Lage des Temperaturmaximums erklären. Allerdings ist diese in Abbildung 5.27 auf eine maximale Luftzahl von  $\lambda = 1$  begrenzt. Dennoch verschiebt sich für die Verdünnung mit realem Wasser das Maximum der Brenngeschwindigkeit bei einer Wasserbeladung von  $Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 3$  in den mageren Bereich, was in Abbildung 5.26 dargestellt ist. Die Verschiebung des Maximums der adiabaten Flammentemperatur kann daher nicht die ausschließliche Ursache darstellen.

Auch können chemische Einflüsse durch reales Wasser als einzige Ursache ausgeschlossen werden. Für die Verdünnung mit realem Wasser besteht zwar relativ zu inertem Wasser gesehen eine stärkere Verschiebung, jedoch wird in beiden Fällen eine (mit der Wasserbeladung) annähernd lineare Verschiebung des Maximums der Brenngeschwindigkeit erhalten.

Eine mögliche Ursache ist der (für emulgierten Brennstoff) mit abnehmender Luftzahl steigende Wasseranteil in der Mischung und die damit verbundene Erhöhung des thermischen Ballastes, was im Kontext der Abbildungen 3.30 und 5.18 diskutiert wurde. Daher reduziert sich die Temperatur der Flamme für fette Bedingungen stärker als für magere Bedingungen. Dieser Umstand wird im Kontext der tabellierten Chemie diskutiert, auf den an dieser Stelle durch Abbildung 5.30 verwiesen wird. Dabei zeigt sich eine mit zunehmendem Mischungsbruch stattfindende relative Abnahme der Temperatur am Auslass der Flamme ( $C = 1$ ). Des Weiteren verschiebt sich die relative Temperaturdifferenz immer weiter bis in den Bereich der Vorwärmzone. Dementsprechend ist der thermische Einfluss von Wasser für unterstöchiometrische Bedingungen über die gesamte Flamme ausgeprägter, weshalb auch die Brenngeschwindigkeit überproportional sinkt, was in Abbildung 5.21 dargestellt ist. In diesem Zusammenhang ist auch die Verschiebung des Maximums der Brenngeschwindigkeit bis in den mageren Bereich durch die thermodynamische Wirkung des Wassers in der Reaktionszone wahrscheinlich.

## 5.4 Definition einer Reaktionsfortschrittsvariablen für Wasser-Brennstoff-Mischungen

Ein System aus mehreren parallelen chemischen Reaktionen kann für ein ausreichend langes Zeitmaß den chemischen Gleichgewichtszustand erreichen. In diesem Zusammenhang stellt die Reaktionslaufzahl in Gleichung (4.41) ein Maß für den Fortschritt der Reaktion  $0 \leq \zeta \leq 1$  dar. Nachteilig an der Verwendung einer Reaktionslaufzahl wäre jedoch, dass der Zustand  $\zeta = 1$  erst im thermodynamischen Reaktionsgleichgewicht erreicht wird, was für laminare Vormischflammen im relevanten Zeitmaß der Simulation nicht unbedingt gegeben ist. Unabhängig vom Gleichgewichtszustand lässt sich der Fortschritt einer Reaktion auch durch den Anteil bestimmter chemischer Produktspezies in Gleichung (4.61) bewerten, was vor allem im Kontext tabellierter Chemie relevant ist. Die zunächst einzige Bedingung an die Kombination von Produktspezies ist, dass deren Summe monoton steigt, sodass eine Normierung zwischen  $0 \leq C \leq 1$  erfolgen kann. Wasser stellt dabei neben  $\text{CO}_2$  das wichtigste Verbrennungsprodukt dar. Aus diesem Grund wird im Rahmen der Arbeit *Wasser* als Bestandteil des Reaktionsfortschritts  $C$  gemäß Gleichung (4.62) beibehalten. Dadurch ist gewährleistet, dass der gesamte Luftzahlbereich<sup>12</sup>  $0,6 \leq \lambda \leq 2,5$  abgedeckt wird, wodurch der Einfluss von Wasser auf die Verbrennung als Funktion von  $C$  und  $F$  untersucht werden kann.

Sind solche Tabellen zur Anwendung innerhalb einer Simulation (LES, RANS) vorgesehen, dann ist das Vorhandensein von Wasser als Teil der Fortschrittsvariablen gesondert zu betrachten. Wenn sichergestellt ist, dass das Wasser stets auch lokal in konstantem Verhältnis zum Brennstoff (Emulsionsbezug) steht, dann ist auch hier die Verwendung von Wasser innerhalb

---

<sup>12</sup> Durch das geringe Auflösungsvermögen des Reaktionsfortschritts für  $C \approx 0$  und  $C \approx 1$  kann es dort vereinzelt zu einer vernachlässigbaren lokalen Abnahme des Reaktionsfortschritts der Größenordnung  $\Delta C \approx 1 \cdot 10^{-4}$  kommen, was auf die Gitterauflösung der Simulation der laminaren Flamme zurückgeführt werden kann.

der Reaktionsfortschrittsvariablen möglich. Entsprechend ist die Verwendung einer Tabelle mit konstantem Emulsionswassermassenbruch möglich. Wenn grundsätzlich kein fester Bezug zwischen Emulsionswasser und Brennstoff besteht (beispielsweise durch unterschiedliche Verdampfung), dann müssen mehrere Tabellen mit verschiedenen Emulsionswassermassenanteilen verwendet werden. Neben Reaktionsfortschrittsvariablen und Mischungsbruch ist dann eine dritte Bedingung notwendig, mit der der lokale Emulsionswassermassenbruch als Eingangsparameter für die jeweilige Tabelle definiert wird. Dazu kann eine weitere Transportgleichung des Emulsionswassermassenbruchs gelöst werden. Diese Größe ist für inerte Verdünnung als einfaches passives Skalar definiert. Für reales Wasser muss zudem der Quellterm der Netto-Produktionsrate von  $\text{H}_2\text{O}$  bekannt sein, sodass der Emulsionswasseranteil jeder Zelle ebenfalls berechnet werden kann.

Im Folgenden wird der chemische Einfluss von Wasser auf die Reaktionsfortschrittsvariable diskutiert.

### 5.4.1 Auflösung des Temperaturgradienten

Als globaler Marker der Wärmefreisetzung dient im Folgenden die Temperatur. Der Gradient der Temperatur wird dazu als Funktion des Reaktionsfortschritts für verschiedene Mischungsbrüche visualisiert. Die Wahl des Mischungsbruches  $F$  ist an dieser Stelle für die Auftragung notwendig, da das Emulsionswasser chemisch reagieren kann. Hingegen wäre der reaktive Mischungsbruch  $F_r$  unter Ausschluss von  $\text{H}_2\text{O}$  dann über die Reaktion nicht konstant, da nicht zwischen Emulsionswasser und chemisch produziertem Wasser unterschieden werden könnte.

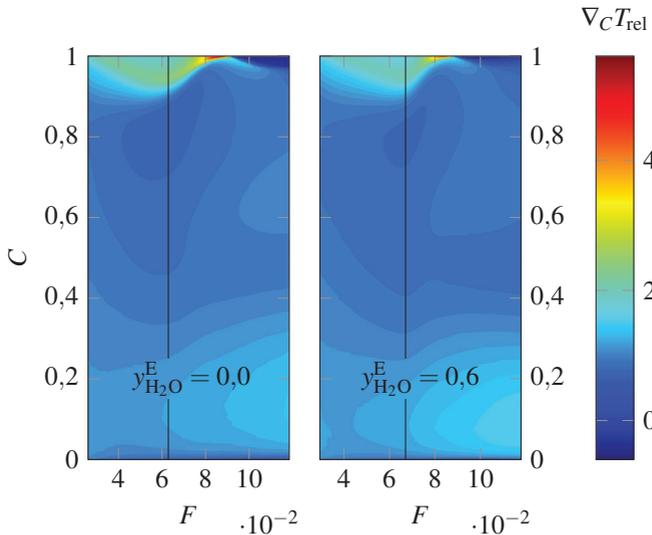
Visualisiert wird der Gradient der Temperatur bezüglich der Koordinate  $C$  für das gesamte Feld durch einen relativen Ausdruck mit Bezug auf den jeweiligen Mittelwert:

$$\nabla_C T_{\text{rel}}(F, C) = \frac{\nabla_C T(F, C)}{\int_0^1 \nabla_C T(F, C) dC} \quad (5.7)$$

Der Bezug des relativen Temperaturgradienten ist der für jeden Mischungsbruch (über  $C$ ) gemittelte Gradient der Temperatur<sup>13</sup>  $\int_0^1 \nabla_C T(F, C) dC$ . Entsprechend gilt, dass ein hoher Wert  $\nabla_C T_{\text{rel}}(F, C)$  eine geringe Auflösung der Temperaturänderung durch die Reaktionsfortschrittsvariable  $C$  aufweist. Eine damit verbundene Wärmefreisetzungsrate wird dann entsprechend weniger hoch aufgelöst. Diese Darstellung ist in Abbildung 5.28 für  $C_{16}H_{34}$  ohne Wasserverdünnung (links) und mit Wasserverdünnung (rechts) visualisiert. Der jeweils stöchiometrische Mischungsbruch  $F^{\text{st}}$  ist durch eine vertikale Linie markiert.

Das Feld für unverdünnten Brennstoff (links) ist überwiegend homogen, was bezogen auf den mittleren Temperaturgradienten bedeutet, dass der Anstieg der Temperatur innerhalb der gleichen Größenordnung erfolgt und dementsprechend gleichmäßig aufgelöst ist. Im Bereich des stöchiometrischen Mischungsbruches besteht ab  $C > 0,9$  ein im Vergleich etwas höherer Gradient als der Mittelwert. Der maximale Anstieg liegt im unterstöchiometrischen Bereich nahe  $C \approx 1$ . Dies zeigt, dass hier die Produktion der den Reaktionsfortschritt definierenden Produkte zwar nur noch wenig steigt, es jedoch nach wie vor zu einer Freisetzung von Wärme kommt, die dadurch entsprechend schlechter aufgelöst wird. Für stark unterstöchiometrische Flammen besteht in diesem Bereich ein geringfügig negativer Gradient. Das Temperaturprofil der Flamme zeigt in diesem Bereich eine Abnahme der Temperatur zwischen 1 K bis 20 K auf einer Länge von bis zu 2 cm des Gitters. Insgesamt wird der Wert des Gradienten um Faktor  $|\nabla_C T_{\text{rel}}| > 3$  in nur 0,14 % des Feldes überschritten.

<sup>13</sup> Dieser Ausdruck besitzt nach wie vor eine Abhängigkeit von  $F$ .

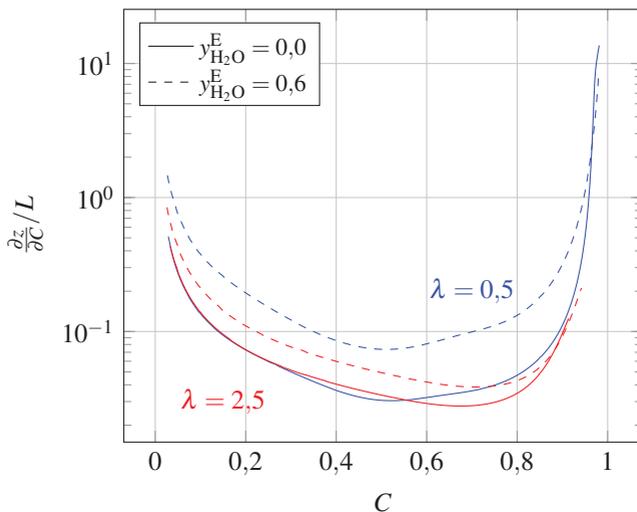


**Abbildung 5.28:** Darstellung des relativen Temperaturgradienten  $\nabla_C T_{\text{rel}}$  nach Gleichung (5.7) als Funktion von Reaktionsfortschritt  $C$  und Mischungsbruch  $F$  (entsprechend einem Wertebereich der Luftzahl von  $0,5 \leq \lambda \leq 2,5$ ) für tabellierte laminare Vormischflammen von  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  nach der Kinetik von Ranzi et al. [120] für Frischgas bei 500 K, 1 bar und einem Emulsionswassermassenbruch von  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,0$  (links) und  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,6$  (rechts)

Der Vergleich mit wasserverdünnem Brennstoff (rechts) zeigt ein ähnliches Feld, wobei der Wertebereich, innerhalb dessen  $|\nabla_C T_{\text{rel}}| > 3$  überschritten wird, sogar etwas reduziert ist, wodurch der Temperaturanstieg noch homogener verläuft. Der Bereich wird hier nur noch in 0,06 % des Feldes überschritten. Damit wird durch  $C$  mit Emulsionswasser im Frischgas eine bessere Auflösung des Temperaturgradienten erreicht als für den unverdünnten Brennstoff. Der sowohl physikalische als auch chemische Einfluss von Wasser (bis  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,6$ ) hat demnach hier keinen Nachteil für die Verwendung innerhalb des Reaktionsfortschritts.

## 5.4.2 Auflösung des Gradienten des Ortes

Eine weitere Beurteilung des Reaktionsfortschritts kann über die Auflösung des Gitters (unabhängig von der dortigen Wärmefreisetzungsrate) vorgenommen werden. Der relevante Bereich des Gitters, in dem sich die Flamme befindet, wird über die Temperatur eingeschränkt. Dazu wird für einen auf die Anfangstemperatur normierten Temperaturanstieg im Bereich von  $0,03 \leq \Delta T/T_0 \leq 0,97$ , die Steigung der Ortskoordinate  $z$  (normiert auf die Länge der Domäne  $z = L$ ) als Funktion des Reaktionsfortschritts  $C$  berechnet. Im Idealfall wäre dieser Wert eine Konstante. Allerdings zeigt sich in Abbildung 5.29, dass die Steigung vor allem im Randbereich mehrere Größenordnungen umfassen kann. Dazu wurden die Grenzbereiche der Luftzahl  $\lambda = 0,5$  und  $\lambda = 2,5$  dargestellt, da sich hier die Chemie der Flamme am meisten unterscheidet.



**Abbildung 5.29:** Darstellung des Gradienten des Ortes  $z(C)$  als Funktion des Reaktionsfortschritts  $C$  für zwei Luftzahlen von laminaren Vormischflammen des Brennstoffs  $C_{16}H_{34}$  nach der Kinetik von Ranzi et al. [120] für Frischgas bei 500 K, 1 bar und den Emulsionswassermassenbrüchen  $y_{H_2O}^E = 0,0$  und  $0,6$

Für einen Großteil des Reaktionsfortschritts wird der Ort  $z$  mit einer ähnlichen Größenordnung aufgelöst. In den Randbereichen steigt der Gradient jedoch deutlich an. Dabei sind die Verläufe für magere und fette Flammen ähnlich, wobei fette Flammen besonders für hohe Reaktionsfortschritte einen höheren Gradienten aufweisen. Vor allem chemische Reaktionen, die innerhalb der ersten und letzten 3 % des Temperaturanstiegs auftreten, werden entsprechend kaum durch den Reaktionsfortschritt aufgelöst. Dieser Verlauf ist typisch für die Definition des Reaktionsfortschritts durch repräsentative Verbrennungsprodukte gemäß der Definition (4.61), da diese nur durch Diffusion in die Vorwärmzone gelangen und nach der Hauptreaktionszone nahezu konstant bleiben. Dadurch können Reaktionen, die in diesen Bereichen ablaufen, durch den so definierten Reaktionsfortschritt nicht beschrieben werden. Dies betrifft vor allem thermisches NO, das ein langes Zeitmaß zur Bildung benötigt. Durch den Einfluss von Wasser steigt der Gradient leicht an.

Zusammenfassend wird sowohl der Temperaturanstieg als auch die örtliche Auflösung der Flamme durch wasserverdünnte Brennstoffe ähnlich charakterisiert, wie es für reinen Brennstoff der Fall ist. Die dargestellten Verläufe für  $C_{16}H_{34}$  sind auch für  $CH_4$  (hier nicht dargestellt) ähnlich. Da der Einfluss von Wasser diese Charakteristik sogar verbessert, ist in diesem Zusammenhang die Verwendung von Wasser bei emulgierten Brennstoffen innerhalb der Definition des Reaktionsfortschritts gerechtfertigt. Durch die geringe Auflösung der verwendeten Reaktionsfortschrittsvariablen für den Bereich hinter der eigentlichen Reaktionszone wird zur Darstellung der in diesem Bereich stattfindenden Reaktionen eine aufwendige Diskretisierung des Reaktionsfortschritts von mindestens  $\Delta C = 0,001$  vorgenommen, was hier zu großen Tabellen führt. Für die praktische Anwendung innerhalb einer CFD-Simulation sollte daher auf eine weitere Fortschrittsvariable zurückgegriffen werden, sofern Reaktionen hinter der eigentlichen Reaktionszone relevant sind.

## 5.5 Tabellierung laminarer Vormischflammen von Wasser-Brennstoff-Mischungen

Die Tabellierung laminarer Vormischflammen wird in diesem Abschnitt als Werkzeug zur Beschreibung des Wassereinflusses auf die Verbrennung verwendet. Durch die zweidimensionale Darstellung über den Mischungsbruch  $F$  und Reaktionsfortschritt  $C$  lassen sich sowohl der thermische als auch der chemische Einfluss von Wasser umfassend analysieren. Die Tabellierung erfolgt dabei zwischen  $0,6 \leq \lambda \leq 2,5$  in Schritten von  $\Delta\lambda = 0,02$ .

Gegenüber der sonst in der Literatur üblichen Methode der Analyse des Einflusses verschiedener Elementarreaktionen (beispielsweise bei Wasserverdünnung) lassen sich durch Tabellierung die Raten und die Konzentration der jeweiligen Spezies über  $F$  und  $C$  darstellen. Dies erlaubt einen von der Reaktionskinetik unabhängigen Vergleich, was vor allem bei verschiedenen Brennstoffen mit unterschiedlichen Reaktionskinetiken interessant ist.

Um jeweils den thermodynamischen bzw. den chemischen Einfluss darzustellen, wird sowohl mit inertem als auch mit realem Wasser verdünnt. Für den thermodynamischen Einfluss wird dazu ein relativer Vergleich für jeweils  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,0$  und  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,6$  auf Basis des reaktiven Mischungsbruches  $F_r$  durch die Verdünnung mit  $\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}$  durchgeführt. Der reaktive Mischungsbruch gewährleistet beim Vergleich zweier Flammen die chemische Ähnlichkeit (analog der Luftzahl), da dieser von Emulsionswasser nicht beeinflusst wird. Zur Bildung des reaktiven Mischungsbruches wird entsprechend nur  $\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}$  in der Berechnung der Elementmassenbrüche ausgeschlossen. Auch über die Reaktion hinweg bleibt  $F_r$  sowohl für reinen als auch emulgierten Brennstoff integral gesehen konstant, da definitionsgemäß nur der verwendete Wassertyp (in diesem Falle *inert*) in  $F_r$  ausgeschlossen wird und sich dieser chemisch nicht ändert. Bei Bedarf lässt sich der zugrunde liegende (konstante) Mischungsbruch  $F$  entsprechend dem Zusammenhang  $F(F_r(C=0))$  nach Gleichung (3.56) berechnen. Innerhalb der Flamme kann es jedoch diffusionsbedingt zu einer leichten Verschiebung kommen, weshalb die Gleichung nur exakt für das Frischgas gilt.

Der chemische Einfluss von Wasser wird durch den Vergleich der Verdünnung durch  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}$  bei jeweils  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,6$  und der Auftragung über  $F$  isoliert. Die Verwendung des Mischungsbruchs  $F$  ist hier notwendig, da reagierendes Wasser einen Einfluss auf  $F_r$  hat. Da inertes Wasser und reales Wasser den Mischungsbruch  $F$  gleichermaßen beeinflussen, wird auch hier sichergestellt, dass jeweils gleiche Luftzahlen verglichen werden und dadurch die chemische Ähnlichkeit gewährleistet ist.

Um den Einfluss der Kettenlänge darzustellen, werden jeweils immer die Alkane  $\text{CH}_4$  (GRI 3.0) und  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  (Ranzi et al. [120]) für 1 bar und 500 K gegenübergestellt. Der Vergleich mit  $\text{CH}_4$  hat weiterhin den Vorteil, dass der Einfluss von Wasser in der Literatur bereits untersucht wurde. Dadurch lassen sich spezifische Änderungen für langkettige Alkane (hier durch n-Hexadecan repräsentiert) darstellen. Allgemein kann der Zusammenhang zwischen den verschiedenen Mischungsgrößen ( $F$ ,  $F_r$ ,  $\lambda$ ) und dem Wassermassenbruch im Frischgas aus Diagramm 3.30 entnommen werden. Der Mischungsbruch  $F$  (sowie in erster Näherung auch  $F_r$ ) steigt dabei für konstanten Emulsionswassermassenbruch linear mit dem Wassermassenbruch der Gesamtmischung.

### 5.5.1 Thermodynamischer Einfluss von Wasser

Die visualisierten Feldgrößen werden durch verschiedene Normierungen so definiert, dass der relative Unterschied durch die Wasserzugabe dargestellt werden kann. Dazu wird die Temperatur in Gleichung (5.8) als relative Differenz formuliert. Der thermische Bezug wird durch die hochgestellte Abkürzung (th für *thermisch*) hergestellt.

$$T_{\text{rel}}^{\text{th}} = \frac{T(y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0,6) - T(y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0)}{T(y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0)} \quad (5.8)$$

Die formal gleiche Definition wird für den reaktiven Mischungsbruch in der Darstellung als Feldgröße verwendet. Dieser wird durch die Gleichun-

gen (4.80) und (4.81) berechnet und schließt definitionsgemäß hier nur inertes Wasser aus.

$$F_r^{\text{th}} = \frac{F_r(y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0,6) - F_r(y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0)}{F_r(y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0)} \quad (5.9)$$

Die transformierten Raten  $r_i$  gemäß Gleichung (4.84) werden ähnlich definiert, jedoch in Gleichung (5.10) auf das absolute Maximum für unverdünnten Brennstoff bezogen, da die Rate innerhalb des Feldes auch den Wert null annimmt. Das absolute Maximum wird dabei in Abhängigkeit von  $C$  für das jeweils (integral) konstante  $F_r$  gebildet. Durch die Normierung eignet sich diese Darstellung hauptsächlich für Reaktionsraten, die keinen Vorzeichenwechsel haben. Andernfalls wäre eine relative Aussage bezüglich der Interpretation bei lokal unterschiedlichen Vorzeichen schwierig.

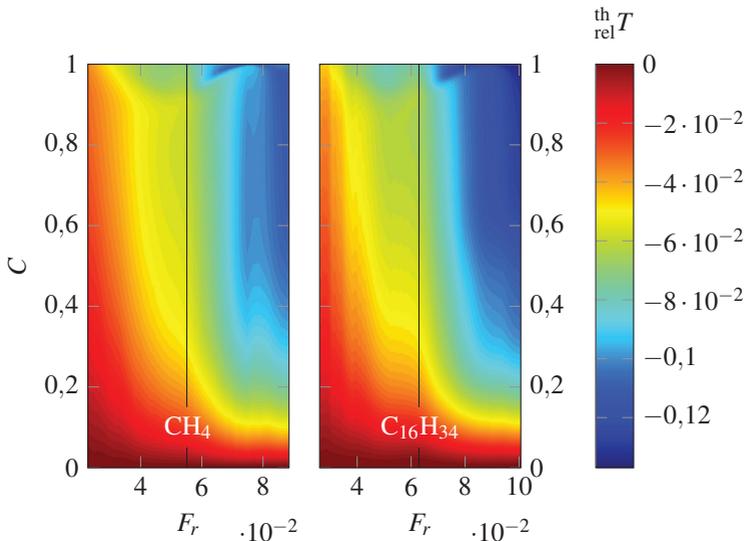
$$r_i^{\text{th}} = \frac{r_i(y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0,6) - r_i(y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0)}{\max(|r_i(y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0)|)} \quad (5.10)$$

Nach dem gleichen Prinzip werden in Gleichung (5.11) auch die Speziesmassenbrüche  $y_i$  normiert. Dabei besteht jedoch die Besonderheit, dass der Bezug der Massenbrüche im Fall der wasserverdünnten Mischung nur den reaktiven Anteil darstellt. Für die Verdünnung durch inertes Wasser muss daher der Emulsionswassermassenanteil der Gesamtmischung  $y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}$  von der Gesamtmasse abgezogen werden. Dieser wird nicht durch die Bilanzgleichung (3.58) berechnet, sondern durch den lokalen Wert innerhalb des Feldes, da sonst die diffusionsbedingte Verschiebung innerhalb der Flamme nicht erfasst würde, was eine geringe Ungenauigkeit zur Folge hätte. Durch das Abziehen des inertes Emulsionswassers von der Mischung ist gewährleistet, dass die Massenbrüche verschiedener Spezies jeweils nur auf die Masse der reaktiven Mischung bezogen und damit vergleichbar sind.

$$y_i^{\text{th}} = \frac{\frac{y_i(y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}}=0,6)}{1-y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}} - y_i(y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0)}{\max(y_i(y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0))} \quad (5.11)$$

## Temperatur

Die relative Abnahme der Temperatur in Abbildung 5.30 lässt sich auf den thermischen Ballast durch den jeweiligen Anteil von inertem Wasser zurückführen. Im Bild links ist das relative Temperaturfeld von  $\text{CH}_4$  dargestellt, im Bild rechts jenes von  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ . Die durchgezogene Linie kennzeichnet die jeweils stöchiometrische Mischung.



**Abbildung 5.30:** Darstellung der relativen Temperaturdifferenz  ${}^{\text{th}}_{\text{rel}}T$  nach Gleichung (5.8) als Funktion von Reaktionsfortschritt  $C$  und Mischungsbruch  $F_r$  (entsprechend einem Wertebereich der Luftzahl von  $0,6 \leq \lambda \leq 2,5$ ) für tabellierte laminare Vormischflammen für Frischgas bei 500 K, 1 bar von  $\text{CH}_4$  (GRI 3.0) links und  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  (Ranzi et al. [120]) rechts

Für  $C = 1$  vergrößert sich die relative Temperaturabnahme mit zunehmendem Mischungsbruch für beide Brennstoffe. Dieser Umstand kann auf den thermischen Ballast des Frischgases zurückgeführt werden. Die Änderung des thermischen Ballastes des Frischgases ist dabei auch für das Abgas repräsentativ, da sich das Wasser hauptsächlich inert verhält. Dadurch ist die durch Wasser bedingte größere Steigung der spezifischen Wärmekapazität als Funktion des Mischungsbruches in Abbildung 5.17 auch auf das Abgas

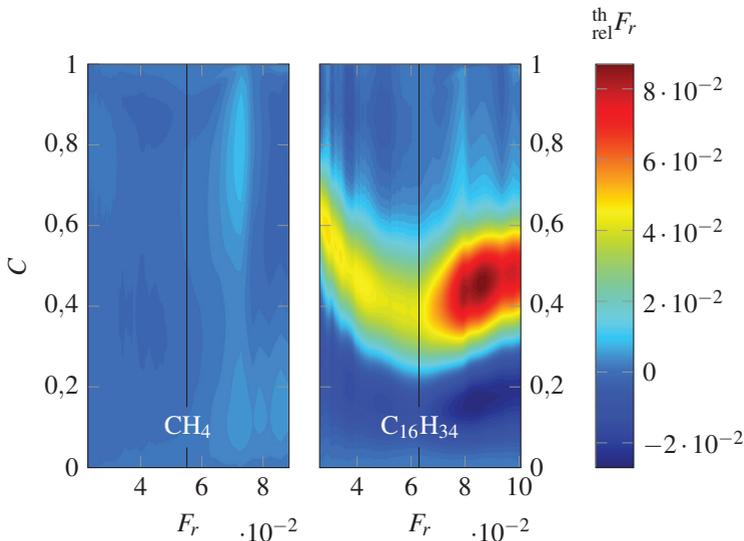
übertragbar, was entsprechend überprüft wurde. Wie bereits im Kontext von Abbildung 5.18 erläutert, steigt der *relative* (durch Wasser bedingte) thermische Ballast des Frischgases mit dem Mischungsbruch an. Entsprechend steigt auch der relative Betrag der Temperaturdifferenz bei der Verbrennung eines emulgierten Brennstoffs (im Vergleich zum reinen Brennstoff) mit steigendem Mischungsbruch an. Anders ausgedrückt erfolgt die relative Temperaturreduktion durch die Verbrennung eines emulgierten Brennstoffs für fette Bedingungen ausgeprägter als für magere Bedingungen.

Im Bereich des stöchiometrischen Mischungsbruches (von der mageren Seite kommend) erfolgt die Reduktion der Temperatur in Abbildung 5.30 zunächst leicht stagnierend, steigt dann jedoch (im unterstöchiometrischen Bereich) dafür stärker an. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich das Maximum der Temperatur mit zunehmendem Wasseranteil vom leicht unterstöchiometrischen Bereich in Richtung Stöchiometrie bewegt (siehe dazu Abbildung 5.27). Dadurch kompensiert die Verschiebung des Temperaturmaximums die *relative* Abnahme der Temperatur lokal im Bereich der Stöchiometrie.

Innerhalb der Flamme ( $C < 1$ ) verlagert sich mit zunehmendem Mischungsbruch (und damit steigendem Wasseranteil in der Mischung) die Abnahme der Temperatur zu jeweils immer kleineren Reaktionsfortschritten bis in die Vorwärmzone. Dadurch wirkt das Emulsionswasser für unterstöchiometrische Verbrennung stärker auf die Reaktionszone, als es für magere Flammen der Fall ist. Das Temperaturfeld korreliert auch mit der Beobachtung der relativen Abnahme der laminaren Brenngeschwindigkeit, die in Abhängigkeit der Luftzahl für unterstöchiometrische Flammen verstärkt erfolgt (siehe dazu Abbildung 5.21). Vor allem der exponentielle Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsrate ist hierbei von Relevanz. Insgesamt zeigen beide Brennstoffe im Vergleich eine ähnliche Charakteristik.

## Mischungsbruch

Die Berechnung des reaktiven Mischungsbruches als Feldgröße erfolgt definitionsgemäß hier nur unter Ausschluss des verwendeten Wassers, nämlich  $\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}$ . Da der reaktive Mischungsbruch chemisch nicht verändert werden kann, sind die in Abbildung 5.31 dargestellten Unterschiede im Vergleich zum Frischgas auf thermische und diffusive Effekte zurückzuführen. Integral gesehen (an Einlass und Auslass) müssen gleiche Werte vorliegen, was jeweils validiert wurde.



**Abbildung 5.31:** Darstellung des relativen reaktiven Mischungsbruches  ${}^{\text{th}}F_r$  nach Gleichung (5.9) als Funktion von Reaktionsfortschritt  $C$  und Mischungsbruch  $F_r$  (entsprechend einem Wertebereich der Luftzahl von  $0,6 \leq \lambda \leq 2,5$ ) für tabellierte laminare Vormischflammen für Frischgas bei 500 K, 1 bar von  $\text{CH}_4$  (GRI 3.0) links und  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  (Ranzi et al. [120]) rechts

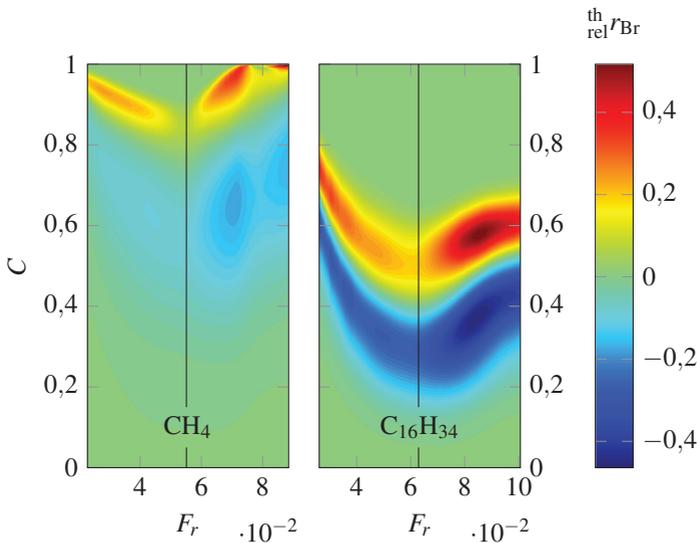
Für das kleine Molekül Methan zeigt sich hier quasi kein Einfluss durch die Anwesenheit von Wasser. Für das langkettige n-Hexadecan erfolgt hingegen eine scheinbare Verschiebung über den gesamten Mischungsbruchbereich,

der im unterstöchiometrischen Bereich besonders ausgeprägt ist. Da das inerte Wasser selbst nicht dissoziiert, sind lokale Änderungen der reaktiven Mischung nur durch diffusive Effekte möglich. Allerdings ist das Wasser nur indirekt für den Effekt verantwortlich. Dabei liegt für langkettige Brennstoffe im unterstöchiometrischen Bereich (auch ohne Wasserzugabe) in der Vorwärmzone eine diffusionsbedingte stationäre geringfügige lokale Anreicherung des Mischungsbruches vor. Bei kurzkettigen Brennstoffen wie Methan erfolgt diese diffusive Anreicherung nicht. Dabei erfolgt die Diffusion des langkettigen n-Hexadecans in die Reaktionszone langsamer als bei kurzkettigen leichten Brennstoffen und auch der Abbau des Brennstoffs erstreckt sich über einen breiteren Bereich. Dennoch diffundieren aus der Reaktionszone in die Vorwärmzone die leichteren Reaktionsprodukte und Radikale (siehe auch Abbildung 4.4). Dadurch ist der Anteil von Kohlenstoff und Wasserstoff im Bereich der Vorwärmzone für langkettige Brennstoffe stationär geringfügig erhöht. Durch den Einfluss von Wasser verschiebt sich die Brennstoffabbaurate (siehe Abbildung 5.32) und damit die Reaktionszone zu größeren Reaktionsfortschritten, wodurch sich auch die diffusive Anreicherung lokal verschiebt. In der relativen Darstellung 5.31 des reaktiven Mischungsbruches wird diese Verschiebung sichtbar. Damit ist die zugrunde liegende geringfügige diffusive Anreicherung eine Charakteristik von langkettigen Brennstoffen, während die Verlagerung der Reaktionszone und damit der dargestellte relative Unterschied auf den Einfluss des inerten Wassers zurückgeführt werden kann. Die diffusive Anreicherung wurde auch in Simulationen mit anderen n-Hexadecan-Kinetiken beobachtet.

### **Brennstoffabbaurate**

Die Abbaurate des Brennstoffs wird in Abbildung 5.32 durch die Inertstoffverdünnung zu größeren Reaktionsfortschritten verlagert.

Die Verlagerung bedingt einen Bereich mit reduzierter Rate, auf den ein Bereich mit erhöhter Rate folgt. Dies zeichnet sich besonders für den langkettigen Brennstoff  $C_{16}H_{34}$  ab. Der Einfluss ist für stöchiometrische Bedingungen

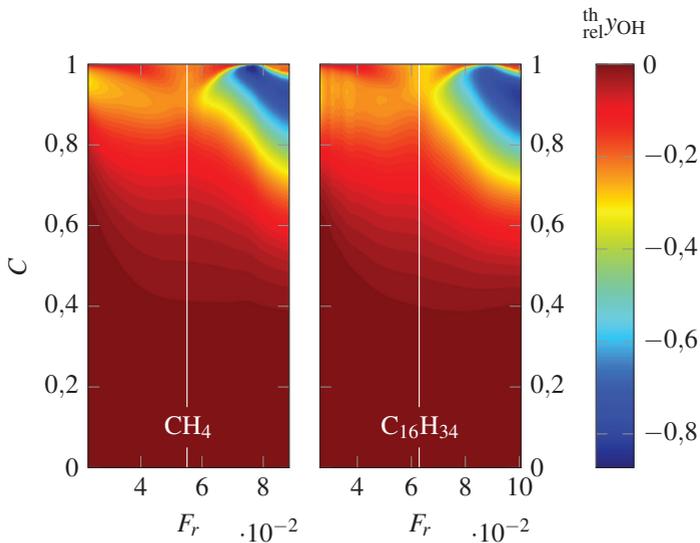


**Abbildung 5.32:** Darstellung der relativen (jeweiligen) Brennstoffabbaurate  $\text{th}_{\text{rel}} r_{\text{Br}}$  nach Gleichung (5.10) als Funktion von Reaktionsfortschritt  $C$  und Mischungsbruch  $F_r$  (entsprechend einem Wertebereich der Luftzahl von  $0,6 \leq \lambda \leq 2,5$ ) für tabellierte laminare Vormischflammen für Frischgas bei 500 K, 1 bar von  $\text{CH}_4$  (GRI 3.0) links und  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  (Ranzi et al. [120]) rechts

gen besonders für Methan minimal. Wie auch bei der Temperatur und der laminaren Brenngeschwindigkeit zeigt sich im unterstöchiometrischen Bereich ein ausgeprägter Effekt als im überstöchiometrischen Bereich. Für  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  ist die Verschiebung am stärksten ausgeprägt für  $F_r \approx 0,085$ .

### OH-Radikal

Das OH-Radikal wird in Abbildung 5.33 trotz des mit dem Mischungsbruch steigenden Anteils von inertem Wasser (ausgehend von mageren Bedingungen) mit steigendem Mischungsbruch bis zur Stöchiometrie ähnlich stark reduziert. Im fetten Bereich erfolgt hingegen bei großen Reaktionsfortschritten eine deutlich stärkere Abnahme um bis zu 80 %.



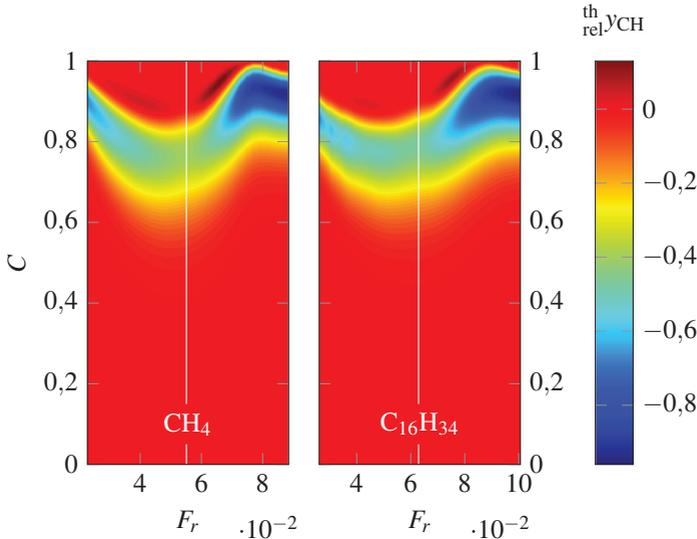
**Abbildung 5.33:** Darstellung der relativen Änderung des OH-Massenbruches  $th_{rel,yOH}$  nach Gleichung (5.11) als Funktion von Reaktionsfortschritt  $C$  und Mischungsbruch  $F_r$  (entsprechend einem Wertebereich der Luftzahl von  $0,6 \leq \lambda \leq 2,5$ ) für tabellierte laminare Vormischflammen für Frischgas bei 500 K, 1 bar von  $CH_4$  (GRI 3.0) links und  $C_{16}H_{34}$  (Ranzi et al. [120]) rechts

Dieser Bereich ist besonders charakteristisch für die Oxidation von CO durch OH zu  $CO_2$  gemäß der Wassergas-Shift-Reaktion (2.136). Dabei begünstigt der thermische Ballast des inerten Wassers die Verschiebung der exothermen Reaktion in Richtung der Produkte. Entsprechend ist dadurch bei  $C = 1$  auch die Konzentration von  $CO_2$  erhöht, was jedoch nicht dargestellt ist.

### CH-Radikal

Neben OH werden insbesondere die Radikale O und H durch Wasser beeinflusst, die einen direkten Einfluss auf die Kettenfortpflanzung und Verzweigung der Reaktion haben. Das CH-Radikal als Marker für die Reaktionszone wird hier verwendet, um den radikalischen Einfluss auf die Reaktionszone

darzustellen. Die Konzentration der CH-Radikale ist in Abbildung 5.34 im mageren Bereich deutlich stärker reduziert als zuvor OH.



**Abbildung 5.34:** Darstellung der relativen Änderung des CH-Massenbruches  $\text{th}_{\text{rel.}} y_{\text{CH}}$  nach Gleichung (5.11) als Funktion von Reaktionsfortschritt  $C$  und Mischungsbruch  $F_r$  (entsprechend einem Wertebereich der Luftzahl von  $0,6 \leq \lambda \leq 2,5$ ) für tabellierte laminare Vormischflammen für Frischgas bei 500 K, 1 bar von  $\text{CH}_4$  (GRI 3.0) links und  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  (Ranzi et al. [120]) rechts

Mit zunehmendem Reaktionsfortschritt folgt jedoch auch wieder eine geringfügige Zunahme. Auch hier findet relativ betrachtet für den unterstöchiometrischen Luftzahlbereich eine deutlich stärkere Abnahme statt als für den mageren Bereich. Wie auch bei der Brennstoffabbaurate ist der Einfluss bei stöchiometrischen Bedingungen relativ gesehen am geringsten.

### Zusammenfassung - Thermischer Einfluss

- Die relative Abnahme der *Temperatur* in Abbildung 5.30 erfolgt mit steigendem Mischungsbruch zunehmend und verlagert sich dabei immer weiter zu kleineren Reaktionsfortschritten bis in die Vorwärmzonen

ne. Die mit steigendem Mischungsbruch verstärkte relative Abnahme der Temperatur korreliert mit der Zunahme des thermischen Ballastes. Für fette Bedingungen erfolgt daher ein im Vergleich zu mageren Bedingungen stärkerer, die gesamte Flamme betreffender, thermischer Einfluss von Wasser. Eine ähnliche Charakteristik zeigt auch die überproportionale Abnahme der laminaren Brenngeschwindigkeit im fetten Bereich.

- Während der *reaktive Mischungsbruch* in Abbildung 5.31 bei Methan nahezu konstant bleibt, besteht für  $C_{16}H_{34}$  eine Veränderung der reaktiven Mischung im Bereich der Vorwärmzone, die besonders im unterstöchiometrischen Bereich ausgeprägt ist. Dies geht mit der durch Wasser bedingten Verschiebung der Brennstoffabbaurate einher.
- Die *Brennstoffabbaurate* in Abbildung 5.32 wird durch die Zugabe von inertem Wasser zu größeren Reaktionsfortschritten verlagert, was besonders für  $C_{16}H_{34}$  und im unterstöchiometrischen Bereich relevant ist.
- Die Konzentration an *OH-Radikalen* in Abbildung 5.33 sinkt durch den thermischen Einfluss von Wasser für beide Brennstoffe im unterstöchiometrischen Bereich ähnlich stark ab. Diese Abnahme kann mit der Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts der exothermen Wassergas-Shift-Reaktion durch die reduzierte Temperatur zugunsten der Produkte begründet werden.
- Die *CH-Radikale* in Abbildung 5.34 werden über alle Mischungsbrüche im Bereich der Reaktionszone reduziert, wobei die Reduktion für den unterstöchiometrischen Bereich ebenfalls ausgeprägter ist. Methan und n-Hexadecan zeigen hier ebenfalls eine ähnliche Charakteristik.

## 5.5.2 Chemischer Einfluss von Wasser

Die Darstellung des chemischen Einflusses von Wasser (im Folgenden durch *ch* für *chemisch* abgekürzt) erfolgt durch eine ähnliche relative Definition der Feldgrößen, allerdings auf Basis des Mischungsbruches  $F$ . Der Bezug wird zur anteilig gleichen Inertstoffverdünnung hergestellt, sodass nur der chemische Einfluss (durch Dissoziation und Stoßpartnerreaktionen von Wasser) bei jeweils gleichem Wasseranteil abgebildet wird.

$$\text{ch}_{\text{rel}} T = \frac{T(y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,6) - T(y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0,6)}{T(y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0,6)} \quad (5.12)$$

Dazu wird die relative Temperatur hier durch Gleichung (5.12) definiert. Die Reaktionsrate  $r_i$  wird entsprechend wieder auf das absolute Maximum der Rate in Gleichung (5.13) normiert.

$$\text{ch}_{\text{rel}} r_{\text{Br}} = \frac{r_{\text{Br}}(y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,6) - r_{\text{Br}}(y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0,6)}{\max(|r_{\text{Br}}(y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0,6)|)} \quad (5.13)$$

Die Massenbrüche der Spezies  $y_i$  werden in Gleichung (5.14) auf den Maximalwert normiert, sodass innerhalb des Feldes lokal nicht durch null geteilt wird.

$$\text{ch}_{\text{rel}} y_i = \frac{y_i(y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,6) - y_i(y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0,6)}{\max(y_i(y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0,6))} \quad (5.14)$$

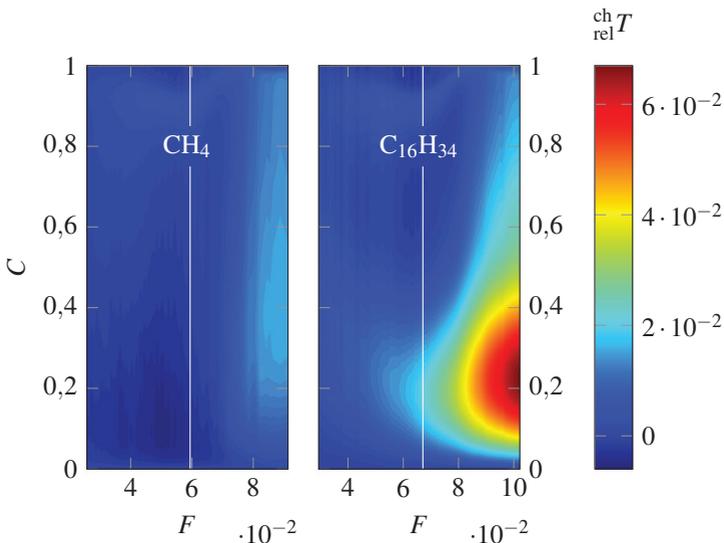
Als zusätzliche Feldgröße kann auch hier ein reaktiver Mischungsbruch  $F_r$  definiert werden. Um einen Vergleich mit inertem Wasser durchführen zu können, müssen jedoch sowohl *reales* als auch *inertes* Wasser ausgeschlossen werden. Dadurch wird neben dem Emulsionswasser auch das durch die Verbrennung entstehende Wasser ausgeschlossen. Diese Definition entspricht der schematischen Darstellung in Abbildung 4.9 rechts. Somit ist der reaktive Mischungsbruch integral nicht mehr konstant. Allerdings bleibt dessen Aussagekraft in einem relativen Vergleich von realem und inertem Wasser dennoch erhalten. Da die Diffusion von realem und inertem Wasser gleich ist und die Verbrennung unter sonst identischen Bedingungen

abläuft, werden nur die chemischen Effekte des Emulsionswassers durch Gleichung (5.15) berücksichtigt. Anders ausgedrückt quantifiziert Gleichung (5.15) die durch chemische Reaktion des Emulsionswassers bedingte Änderung der Mischung über die nicht in Wasser gebundenen Elementarmassenanteile von Sauerstoff und Wasserstoff als relative Differenz von wasserfreien Mischungsbrüchen für Real- und Inertwasserverdünnung.

$$\text{ch}_{\text{rel}} F_r = \frac{F_r(y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,6) - F_r(y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0,6)}{F_r(y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0,6)} \quad (5.15)$$

### Temperatur

Die Temperaturfelder sind in Abbildung 5.35 dargestellt.



**Abbildung 5.35:** Darstellung der relativen Temperaturdifferenz  $\text{ch}_{\text{rel}} T$  nach Gleichung (5.12) als Funktion von Reaktionsfortschritt  $C$  und Mischungsbruch  $F$  (entsprechend einem Wertebereich der Luftzahl von  $0,6 \leq \lambda \leq 2,5$ ) für tabellierte laminare Vormischflammen für Frischgas bei 500 K, 1 bar von  $\text{CH}_4$  (GRI 3.0) links und  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  (Ranzi et al. [120]) rechts

Die relative Differenz der Temperatur zeigt für  $C_{16}H_{34}$  eine deutliche Zunahme um bis zu 6 % im unterstöchiometrischen Bereich der Vorwärmzone. Integral gesehen geht dieser Anstieg über den Verlauf der Flamme nahezu vollständig zurück, wobei der Effekt im unterstöchiometrischen Bereich am Auslass maximal noch ca. 1 % beträgt.

Für  $CH_4$  ist zwar ebenfalls ein lokaler Anstieg zu verzeichnen, jedoch weniger stark ausgeprägt. Im mageren Bereich besteht für  $CH_4$  hingegen kein signifikanter Einfluss, während für  $C_{16}H_{34}$  auch hier ein lokaler Anstieg um bis zu 2 % zu verzeichnen ist. Die starke thermische Reduktion der Temperatur in der Vorwärmzone wird für  $C_{16}H_{34}$  entsprechend teilweise kompensiert.

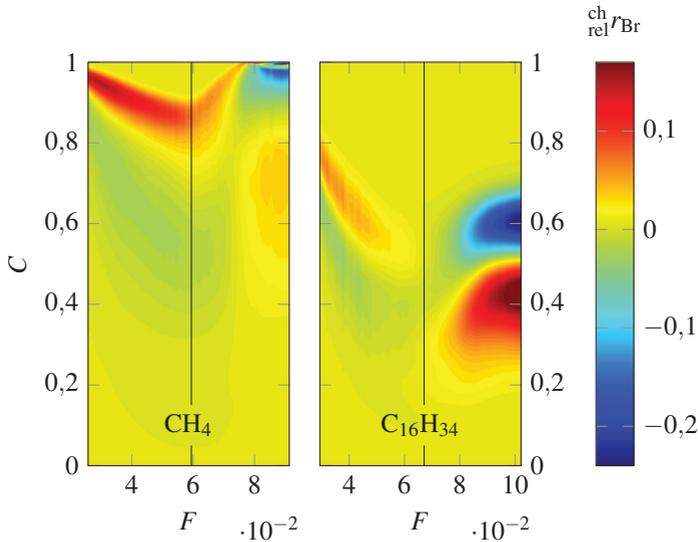
### **Brennstoffabbaurate**

Die Abbaurate des jeweiligen Brennstoffs (Br) in Abbildung 5.36 zeigt eine chemisch bedingte Verschiebung, die in Abhängigkeit der Stöchiometrie unterschiedlich stark und gegensätzlich ausgeprägt ist.

Im mageren Bereich bewirkt Wasser eine Verlagerung der Abbaurate zu größeren Reaktionsfortschritten. Gegensätzlich dazu findet der Brennstoffabbau im unterstöchiometrischen Bereich früher statt, was für den langkettigen Brennstoff  $C_{16}H_{34}$  deutlich ausgeprägter ist und entsprechend mit der lokalen Erhöhung der Temperatur (siehe Abbildung 5.35) einhergeht.

### **OH-Radikal**

Der verstärkte Abbau von Brennstoff bei kleinen Reaktionsfortschritten lässt sich nicht auf eine erhöhte lokale Bildung von Radikalen (aus der Dissoziation von Wasser) zurückführen, was in Abbildung 5.37 am Beispiel des OH-Radikals gezeigt ist.

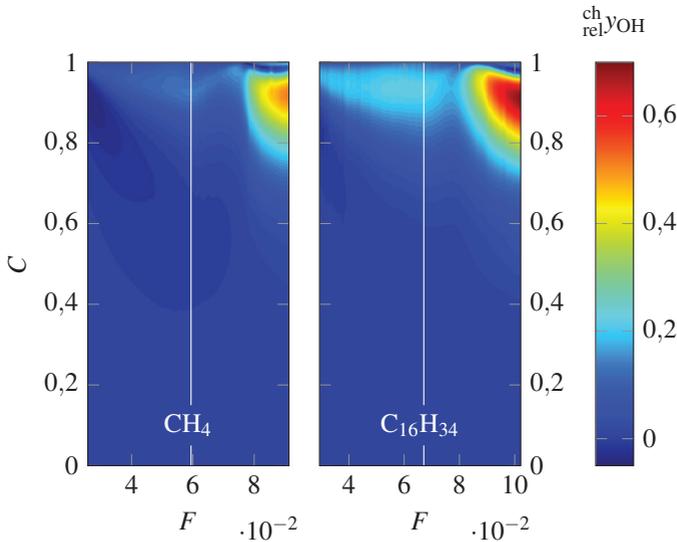


**Abbildung 5.36:** Darstellung der relativen (jeweiligen) Brennstoffabbauraten  $\text{ch}_{\text{rel}} r_{\text{Br}}$  nach Gleichung (5.13) als Funktion von Reaktionsfortschritt  $C$  und Mischungsbruch  $F$  (entsprechend einem Wertebereich der Luftzahl von  $0,6 \leq \lambda \leq 2,5$ ) für tabellierte laminare Vormischflammen für Frischgas bei 500 K, 1 bar von  $\text{CH}_4$  (GRI 3.0) links und  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  (Ranzi et al. [120]) rechts

Allerdings zeichnet sich hauptsächlich im fetten Bereich eine deutliche Zunahme an OH-Radikalen ab, was dort der thermisch bedingten Abnahme der Radikale entgegenwirkt.

### CH-Radikal

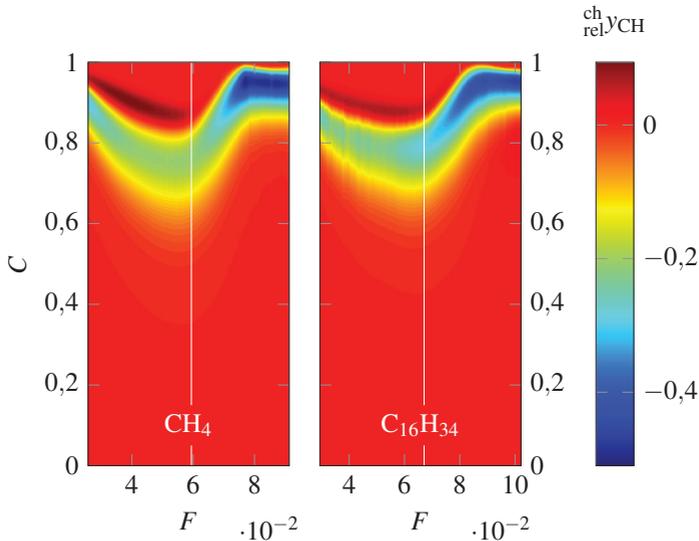
Das CH-Radikal wird in Abbildung 5.38 zusätzlich zu der thermisch bedingten Reduktion (siehe Abbildung 5.34) auch chemisch über den gesamten Konzentrationsbereich ähnlich reduziert. Der Einfluss ist auch hier im fetten Bereich ausgeprägter.



**Abbildung 5.37:** Darstellung der relativen Änderung des OH-Massenbruches  $\text{ch}_{\text{rel.yOH}}$  nach Gleichung (5.14) als Funktion von Reaktionsfortschritt  $C$  und Mischungsbruch  $F$  (entsprechend einem Wertebereich der Luftzahl von  $0,6 \leq \lambda \leq 2,5$ ) für tabellierte laminare Vormischflammen für Frischgas bei 500 K, 1 bar von  $\text{CH}_4$  (GRI 3.0) links und  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  (Ranzi et al. [120]) rechts

Als wichtiges Kettenfortpflanzungsradikal bedingt dessen Abnahme auch die durch chemische Effekte reduzierte Brenngeschwindigkeit in Abbildung 5.21. Besonders im mageren Bereich findet hinter dem Bereich der Reduktion wieder eine leichte Zunahme statt. Obwohl die Reduktion der CH-Radikale im fetten Bereich stärker erfolgt, wird hier bedingt durch den chemischen Wassereinfluss die Brenngeschwindigkeit aufgrund von *Radikalreaktionen* anteilig<sup>14</sup> erhöht, was in Abbildung 5.20 gezeigt wurde. Daher ist eine kompensierende Wirkung durch das vermehrte Vorkommen von OH-Radikalen möglich. Ebenfalls ist ein kompensierender Einfluss durch den Beitrag der Wassergas-Shift-Reaktion denkbar.

<sup>14</sup> Dieser Anteil wird für unterstöchiometrische Mischungsbrüche in Summe durch die gegensätzlich wirkenden Stoßpartnerreaktionen kompensiert.

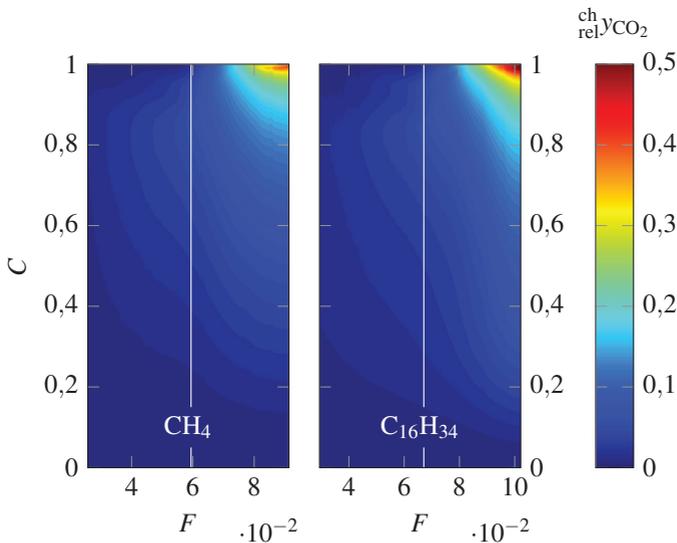


**Abbildung 5.38:** Darstellung der relativen Änderung des CH-Massenbruches  $y_{\text{CH}}^{\text{rel}}$  nach Gleichung (5.14) als Funktion von Reaktionsfortschritt  $C$  und Mischungsbruch  $F$  (entsprechend einem Wertebereich der Luftzahl von  $0,6 \leq \lambda \leq 2,5$ ) für tabellierte laminare Vormischflammen für Frischgas bei 500 K, 1 bar von  $\text{CH}_4$  (GRI 3.0) links und  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  (Ranzi et al. [120]) rechts

### Wassergas-Shift-Gleichgewicht

Durch die Zunahme von Wasser in der Flamme besteht ein Einfluss auf das konzentrationsabhängige Reaktionsgleichgewicht. Die Wassergas-Shift-Reaktionen sind durch die Reaktionsgleichungen (2.136) und (2.137) beschrieben. Durch das zusätzliche Wasser kommt es zu einer Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts der Wassergas-Shift-Reaktionen, wodurch der Abbau von Wasser und Kohlenstoffmonoxid zu einer vermehrten Bildung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid führt.

Dieser Prozess ist nur für unterstöchiometrische Flammen relevant, in denen entsprechende Konzentrationen von (Emulsions-) Wasser und Kohlenmonoxid vorliegen. Entsprechend zeigt Abbildung 5.39 in diesem Bereich ein erhöhtes Vorkommen an  $\text{CO}_2$ .

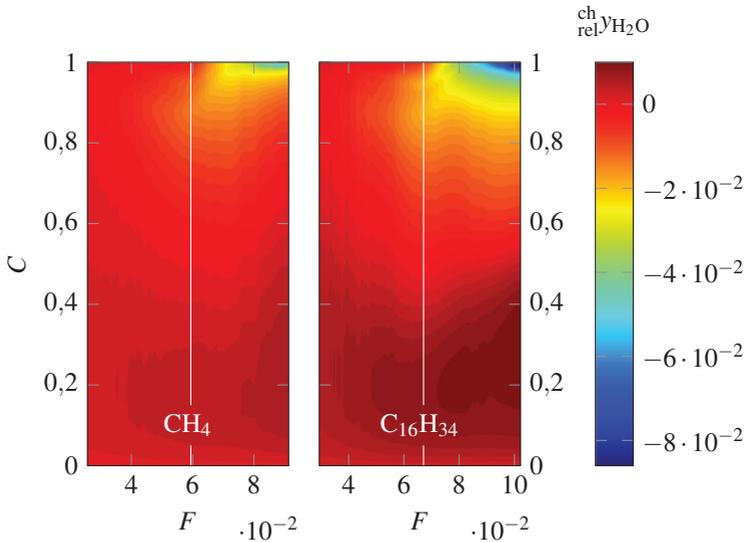


**Abbildung 5.39:** Darstellung der relativen Änderung des  $\text{CO}_2$ -Massenbruches  $ch_{rel,y_{\text{CO}_2}}$  nach Gleichung (5.14) als Funktion von Reaktionsfortschritt  $C$  und Mischungsbruch  $F$  (entsprechend einem Wertebereich der Luftzahl von  $0,6 \leq \lambda \leq 2,5$ ) für tabellierte laminare Vormischflammen für Frischgas bei 500 K, 1 bar von  $\text{CH}_4$  (GRI 3.0) links und  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  (Ranzi et al. [120]) rechts

Die relativen Massenbrüche von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}$  sind in den Abbildungen 5.40 und 5.41 dargestellt und zeigen im jeweils relevanten Bereich eine Abnahme, die integral bis  $C = 1$  besteht.

Für den Wassermassenbruch ist bei  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  im fetten Bereich in der Vorwärmzone zudem eine geringfügige Zunahme zu verzeichnen, was auf die vorverlagerte Reaktion des Brennstoffs zurückgeführt werden kann.

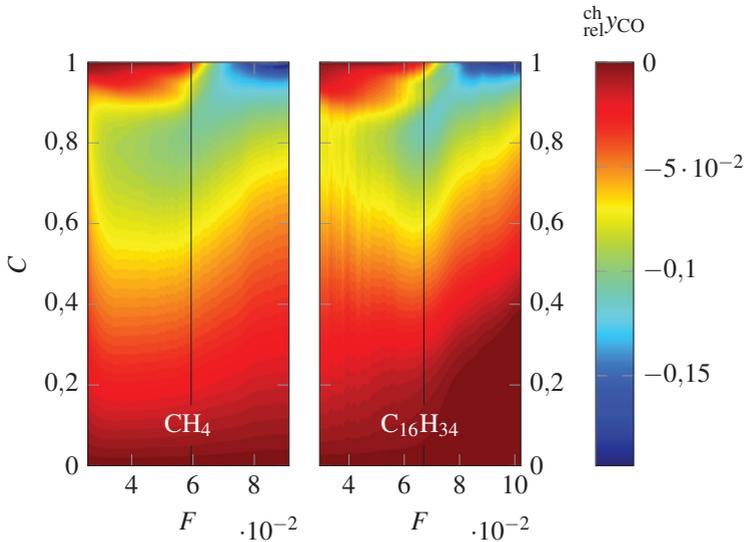
Der Abbau von  $\text{CO}$  ist für beide Brennstoffe im unterstöchiometrischen Bereich jeweils ähnlich ausgeprägt. Im mageren Bereich besteht eine Reduktion nur im Bereich der Reaktionszone, da integral gesehen kein  $\text{CO}$  gebildet wird. Entsprechend ist hier  $\text{CO}$  als Zwischenspezies innerhalb der Flamme weniger stark vorhanden, da die Oxidation von  $\text{CO}$  durch Wasser (über  $\text{OH}$ -Radikale) nach Reaktionsgleichung (2.136) effizient erfolgt. Eine Zunahme



**Abbildung 5.40:** Darstellung der relativen Änderung des (totalen)  $\text{H}_2\text{O}$ -Massenbruches  $\text{ch}_{\text{rel}} \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}$  nach Gleichung (5.14) als Funktion von Reaktionsfortschritt  $C$  und Mischungsbruch  $F$  (entsprechend einem Wertebereich der Luftzahl von  $0,6 \leq \lambda \leq 2,5$ ) für tabellierte laminare Vormischflammen für Frischgas 500 K, 1 bar von  $\text{CH}_4$  (GRI 3.0) links und  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  (Ranzi et al. [120]) rechts

von CO ist sowohl lokal als auch global nicht zu verzeichnen. Durch den Emulsionsbezug wird dadurch sichergestellt, dass magere Flammen trotz hoher Emulsionswassermassenanteile keine Quencheffekte erfahren.

Das Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion (2.136) kann durch die in Abschnitt 4.2.1 beschriebene Methode aus den NASA-Polynomen der jeweiligen Spezies berechnet und mit den Konzentrationen aus der Simulation für  $C = 1$  verglichen werden. Da die Konzentration des Radikals OH für  $C = 1$  nahezu null beträgt, wird im Folgenden das Gleichgewicht der zweiten Wassergas-Shift-Reaktion (2.137) gegen die Massenbrüche aus der Simulation verglichen. Da die Bildung von  $\text{CO}_2$  jedoch lokal von der Abnahme der chemisch produzierten OH-Radikale begleitet wird, ist davon auszugehen, dass beide Wassergas-Shift-Reaktionen hier einen entsprechenden Anteil haben. Das (angenommene) Gleichgewicht aus der Simulation

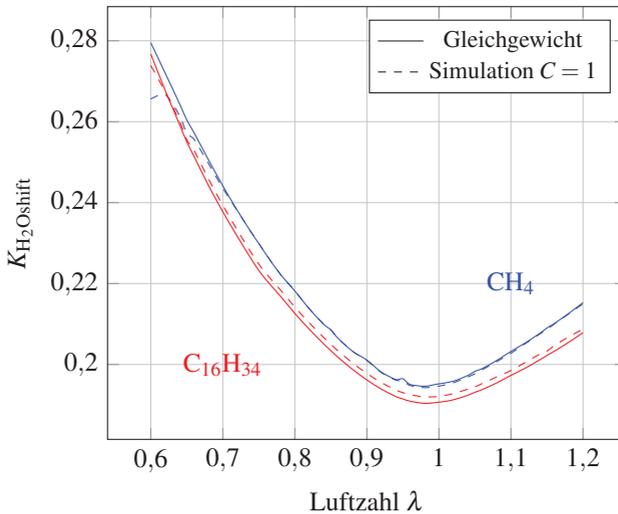


**Abbildung 5.41:** Darstellung der relativen Änderung des CO-Massenbruches  $ch_{rel.y_{CO}}$  nach Gleichung (5.14) als Funktion von Reaktionsfortschritt  $C$  und Mischungsbruch  $F$  (entsprechend einem Wertebereich der Luftzahl von  $0,6 \leq \lambda \leq 2,5$ ) für tabellierte laminare Vormischflammen für Frischgas bei 500 K, 1 bar von  $CH_4$  (GRI 3.0) links und  $C_{16}H_{34}$  (Ranzi et al. [120]) rechts

wird für die Molenbrüche bei  $C = 1$  gemäß der Reaktionsgleichung (5.16) berechnet.

$$K_{H_2O_{shift}}(T) = \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}} = \frac{x_{CO_2} x_{H_2}}{x_{CO} x_{H_2O}} \quad (5.16)$$

Die tatsächliche Gleichgewichtskonstante, deren Berechnung auf Basis der chemischen Reinstoffpotenziale nach Gleichung (4.42) erfolgt, ist für ideale Gase nur eine Funktion der Temperatur. Dazu werden jeweils die Temperaturprofile aus der Simulation  $T(F, C = 1)$  für die Berechnung verwendet. Sowohl die tatsächliche (mit Cantera berechnete) als auch die auf den Konzentrationen basierende Gleichgewichtskonstante sind als Funktion der Luftzahl in Abbildung 5.42 dargestellt. Der dargestellte Bereich ist auf unterstöchiometrische Bedingungen reduziert, da CO im mageren Luftzahlbereich praktisch nicht relevant ist.



**Abbildung 5.42:** Darstellung der chemischen Gleichgewichtskonstanten nach Gleichung (4.42) der Wassergas-Shift-Reaktion (2.136) im Vergleich zu dem aus den jeweiligen Molenbrüchen aus der Simulation für  $C = 1$  berechneten Gleichgewichtskonstanten gemäß Reaktion (5.16) für tabellierte laminare Vormischflammen für Frischgas bei 500 K, 1 bar von CH<sub>4</sub> (GRI 3.0) und C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> (Ranzi et al. [120])

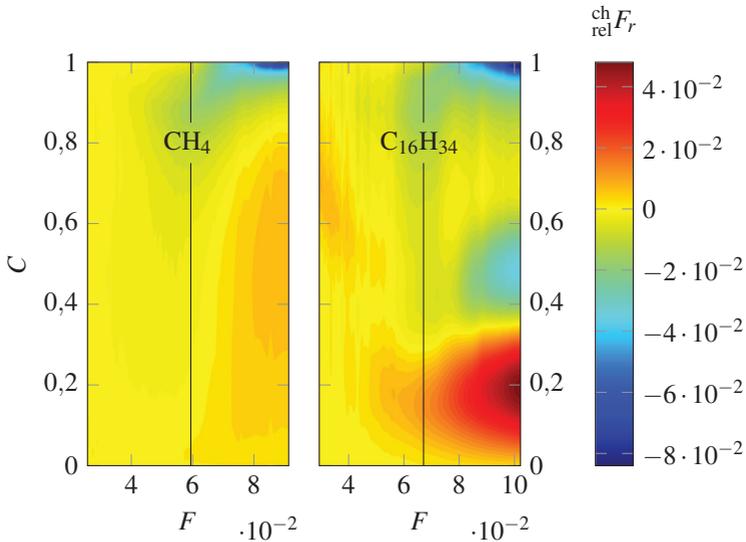
Der Verlauf der Gleichgewichtskonstanten korreliert mit der Gleichgewichtstemperatur als Funktion der Luftzahl. Da die Reaktion exotherm ist, verschiebt sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur nach dem Prinzip von Le Chatelier auf die Seite der Edukte, sodass  $K_{H_2O}^{shift}$  im leicht unterstöchiometrischen Bereich das Minimum (bei entsprechend maximaler Temperatur) aufweist. Sowohl CH<sub>4</sub> als auch C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Reaktionsgleichgewicht. Dadurch lässt sich der chemische Einfluss von Wasser auf die Lage des Wassergas-Gleichgewichts allein durch Kenntnis des Temperaturprofils berechnen. Der verstärkte Abbau von Wasser ist demnach auf die Verschiebung der Lage des Reaktionsgleichgewichts nach dem Prinzip von Le Chatelier zurückzuführen. Obwohl die Wassergas-Shift-Reaktionen exotherm sind, liegt die Temperatur am Auslass im Vergleich zur Inertstoffverdünnung für unterstöchiometrische Bedingungen in Abbildung 5.35 nur maximal 1 % höher.

## Reaktiver Mischungsbruch

Die Darstellung des relativen Wassereinflusses auf den reaktiven Mischungsbruch wird in Abbildung 5.43 gezeigt. Für die Berechnung von  $F_r$  wurde sowohl  $\text{H}_2\text{O}$  als auch  $\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}$  in der reaktiven Mischung ausgeschlossen. Durch die Bildung oder Dissoziation von Wasser ändern sich dadurch die Elementmassenbrüche der *reaktiven* Mischung, was durch  $F_r$  quantifiziert wird. Damit ist  $F_r$  zwar integral gesehen nicht mehr konstant, jedoch kann in der relativen Darstellung (durch den thermisch-chemischen Vergleich) der rein chemische Einfluss von Wasser auf  $F_r$  dargestellt werden.

Sowohl für  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  als auch für  $\text{CH}_4$  erfolgt im mageren Bereich eine Änderung um weniger als 2%. Im fetten Bereich besteht jedoch ein deutlich größerer Unterschied, der sich durch zwei Ursachen begründen lässt. Zum einen bewirkt der verstärkte Abbau von Brennstoff bei kleinen Reaktionsfortschritten eine verstärkte Bildung von reaktiven Zwischenprodukten, die durch Diffusion entsprechend weiter in die Vorwärmzone gelangen und dort  $F_r$  um bis zu 4% erhöhen. Des Weiteren bewirkt der verstärkte Abbau von Wasser durch die Wassergas-Shift-Reaktionen bei großen Reaktionsfortschritten im ebenfalls fetten Bereich eine auch integral bestehende Abnahme von  $F_r$  um bis zu 8%. Die Abnahme begründet sich dadurch, dass der durch Dissoziation von Wasser freiwerdende (elementare) Sauerstoff den Großteil der Masse des abgebauten  $\text{H}_2\text{O}$  ausmacht und per Definition von  $F_r$  als Anteil des reaktiven Sauerstoffs in den Nenner einget, wodurch  $F_r$  sinkt.

Allerdings kann (sofern der lokale Emulsionswasseranteil bekannt ist) in einer CFD-Simulation für eine überwiegend magere Verbrennung, das Mischungsfeld  $F$  in guter Näherung auf ein äquivalentes emulsionswasserfreies Feld umgerechnet werden.



**Abbildung 5.43:** Darstellung der relativen Änderung des lokalen reaktiven Mischungsbruches  $ch_{rel} F_r$  (durch die Reaktion von  $H_2O$ ) nach Gleichung (5.15) als Funktion von Reaktionsfortschritt  $C$  und Mischungsbruch  $F$  (entsprechend einem Wertebereich der Luftzahl von  $0,6 \leq \lambda \leq 2,5$ ) für tabellierte laminare Vormischflammen für Frischgas bei 500 K, 1 bar von  $CH_4$  (GRI 3.0) links und  $C_{16}H_{34}$  (Ranzi et al. [120]) rechts

### Zusammenfassung - Chemischer Einfluss

- Die *Temperatur* in Abbildung 5.35 steigt besonders im unterstöchiometrischen Bereich in der Vorwärmzone für  $C_{16}H_{34}$  um bis zu 6% und wirkt der thermisch bedingten Reduktion lokal entgegen. Für Methan ist der Anstieg hingegen gering. Insgesamt ist der resultierende Temperaturanstieg (für  $C = 1$ ) jedoch vernachlässigbar.
- Der chemische Einfluss von Wasser auf die *Brennstoffabbaurate* in Abbildung 5.36 wirkt im unterstöchiometrischen Bereich gegenteilig zum thermischen Effekt, was vor allem für n-Hexadecan ausgeprägt ist. Entsprechend wird durch den chemischen Wassereinfluss der Brennstoffabbau für unterstöchiometrische Luftzahlen begünstigt. Dies geht mit der lokalen (chemisch bedingten) Temperaturerhöhung

einher, wobei dieser Effekt für  $C = 1$  nur noch maximal etwa 1 % beträgt. Im überstöchiometrischen Bereich verstärkt die chemisch bedingte Verschiebung der Brennstoffabbaurate hingegen den thermischen Einfluss und damit die Verlagerung der Reaktionsrate zu größeren Reaktionsfortschritten.

- Die *OH-Radikale* in Abbildung 5.37 werden chemisch bedingt im Bereich der zuvor beobachteten thermischen Reduktion erhöht, sodass der chemische Einfluss von Wasser hier kompensierend auf die thermisch bedingte Reduktion wirkt.
- Die *CH-Radikale* in Abbildung 5.38 werden chemisch bedingt für alle Mischungsbrüche zunächst reduziert, wobei der Einfluss im unterstöchiometrischen Bereich ausgeprägter ist. Im mageren Bereich folgt der Reduktion jedoch wieder eine geringfügige Erhöhung. Die über den mageren Konzentrationsbereich auftretende Reduktion der CH-Radikale korreliert dort mit der chemisch bedingten Reduktion der laminaren Brenngeschwindigkeit.
- Chemisch bedingt wird durch  $H_2O$  (und OH) die Lage des Gleichgewichts der *Wassergas-Shift-Reaktion* in Abbildung 5.42 nach dem Prinzip von Le Chatelier verschoben, wodurch mehr CO zu  $CO_2$  oxidiert wird. Die Konzentrationsprofile der laminaren Vormischflamme für den Reaktionsfortschritt  $C = 1$  entsprechen dabei dem chemischen Gleichgewicht. Die Wassergas-Shift-Reaktion ist dabei integral vor allem für unterstöchiometrische Bedingungen relevant. Allerdings kommt es auch innerhalb der Flamme im mageren Bereich zu einer Reduktion von CO als Zwischenspezies, da diese effizient durch OH oxidiert wird.
- Im mageren Bereich ist der chemische Einfluss auf den *reaktiven Mischungsbruch* in Abbildung 5.43 (selbst bei hohem Wasseranteil für beide Brennstoffe) gering. Im fetten Bereich wird der reaktive Mischungsbruch jedoch deutlich stärker beeinflusst. Durch den chemisch (durch Wasser) verstärkten Abbau von Brennstoff bei klei-

nen Reaktionsfortschritten gelangen mehr reaktive Zwischenspezies durch Diffusion in die Vorwärmzone. Zusätzlich wird durch die Wassergas-Shift-Reaktion das  $\text{H}_2\text{O}$  bei großen Reaktionsfortschritten abgebaut.

## 5.6 Diffusive Mischung verdünnter Edukte

Der Kontext der Wasserzugabe erfolgte bisher über den Bezug zur Emulsion, weshalb auch die Charakterisierung des Emulsionswassermassenanteils in Gleichung (3.47) einen Bezug zwischen Wasser und Brennstoff darstellt. In den zuvor diskutierten experimentellen und numerischen Ergebnissen ist ein tatsächlicher Bezug des Wassers zu den Edukten Brennstoff oder Luft jedoch unerheblich, da es sich um vorgemischte Systeme handelt. Im Folgenden wird jedoch der Einfluss durch Diffusion auf die Mischung untersucht, wobei Wasser jeweils gasförmig zur Verbrennungsluft bzw. zum Brennstoff gemischt wird. Dazu bezeichnet WF die Abkürzung für feuchten Brennstoff (*wet fuel*) und feuchte Luft wird entsprechend durch WA (*wet air*) abgekürzt. Das zugrunde liegende Modellsystem ist die Simulation einer eindimensionalen Gegenstromdiffusionsflamme, deren Grundgleichungen in Abschnitt 4.2.4 notiert sind. Eine Beispiellösung einer solchen Simulation (ohne Wasserverdünnung) ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

Im Kontext der Verbrennung verdünnter Edukte sind hauptsächlich die Stabilität und die NO-Emissionen von praktischer Relevanz. Die Stabilität lässt sich über die maximale Streckung an der Abblasegrenze der Flamme durch Gleichung (4.60) quantifizieren. Die Bildung von NO, das für die Gegenstromdiffusionsflamme unter hohem Streckungseinfluss hauptsächlich durch den Fenimore-Mechanismus<sup>15</sup> gebildet wird [98], kann entsprechend durch Gleichung (4.59) berechnet werden. Dazu werden im Folgenden Ergebnisse für sowohl wasserverdünnten Brennstoff (WF) als auch für

<sup>15</sup> Die Bildung von thermischem NO erfordert ein größeres Zeitmaß, das hier nicht gegeben ist.

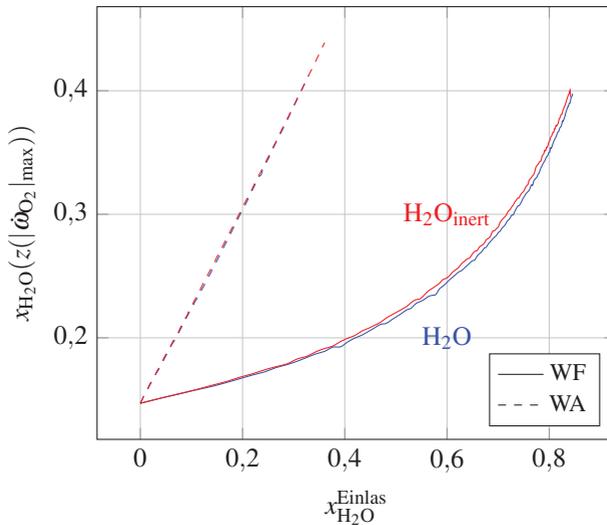
wasserverdünnte Luft (WA) jeweils am Abblasepunkt dargestellt. Die Geschwindigkeit der Edukte am jeweiligen Einlass ist dabei entgegengerichtet und im Betrag gleich groß. Temperatur und Druck an den Einlässen betragen 373 K und 1 bar. Als Brennstoff wird Methan eingesetzt, da so durch die Verwendung des GRI 3.0-Mechanismus, die NO-Bildung berechnet werden kann. Die Verbrennungsluft (mit zunächst 21 % Sauerstoff) behält bei Wasserverdünnung (WA) ihr molares Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff von  $\frac{21}{79}$  bei. Um die Diffusion korrekt erfassen zu können, wird ein Multikomponenten-Ansatz gewählt, während der Soret-Effekt vernachlässigt wird. Der Einfluss von Strahlungsverlusten wird nicht berücksichtigt. Strahlungsverluste sind insbesondere für die untere Abblasegrenze relevant, was sowohl die Stabilität [193] als auch die Emissionen von NO betrifft [102].

Neben Wasser wird auch inertes Wasser eingesetzt. Dieses erlaubt die Berechnung der lokalen Zusammensetzung aus Brennstoff und Luft und damit die Bestimmung der reaktiven Mischung ebenso wie die Quantifizierung des chemischen Wassereinflusses. Dazu wird der reaktive Mischungsbruch  $F_r$  hier als Funktion der Raumkoordinate  $z$  für Inertstoffverdünnung eingesetzt und gemäß der Definition entsprechend  $\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}$  bei der Berechnung der Elementmassenbrüche (4.80) und (4.81) ausgeschlossen. Die Berechnung der reaktiven Brennstoff-Luft-Mischung durch  $F_r$  ist deshalb auf Inertstoffverdünnung beschränkt, weil im Falle von realem Wasser keine Unterscheidung zwischen chemischem – durch Verbrennung produziertem – Wasser und dem ursprünglich im Edukt befindlichen Wasser möglich ist.

Die Diskretisierung der einzelnen Simulationen erfolgt für eine Variation des molaren Wasseranteils im Edukt für  $\Delta x_{\text{H}_2\text{O}} < 0,01$ . Durch die Berechnung der Abblasegrenze werden vergleichsweise hohe Anforderungen an die Gitterauflösung gestellt.

### 5.6.1 Bilanzierung des Wasseranteils in der Flamme

Zunächst muss eine Vergleichbarkeit bezüglich der durch Verdünnung resultierenden Wasserkonzentrationen in der Reaktionszone für beide Fälle (WA und WF) geschaffen werden. Dazu ist in Abbildung 5.44 der in der Reaktionszone der Flamme vorhandene molare Wasseranteil sowohl für WA als auch für WF als Funktion des Molenbruchs am jeweiligen Einlass dargestellt. Für Simulationen mit inertem Wasser wird hier jeweils die Summe von chemisch gebildetem und inertem Wasser formuliert. Die Reaktionszone wird hier durch den Ort der maximalen Abbaurrate von Sauerstoff definiert, da nur für inertes Wasser der stöchiometrische Mischungsbruch berechnet werden kann.

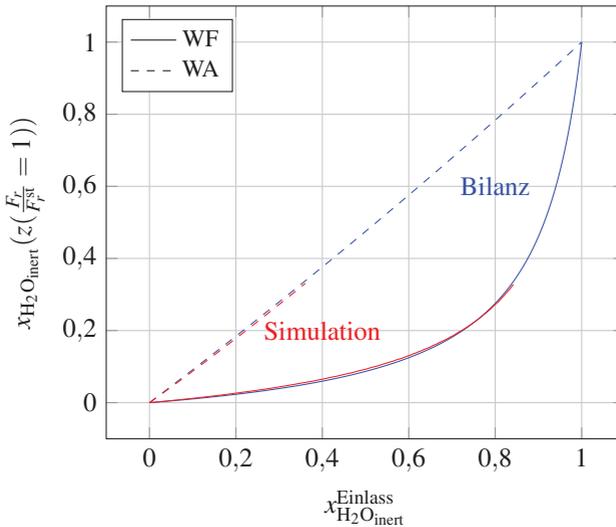


**Abbildung 5.44:** Darstellung des (für Inertverdünnung summierten realen und inertem) Molenbruchs von Wasser für eine  $\text{CH}_4$ -Gegenstromdiffusionsflamme am Abblasepunkt für die Einlassbedingung 373 K, 1 bar, als Funktion des Wassermolenbruchs im Edukt am jeweiligen Einlass

Hier zeigt sich allgemein, dass ein identischer Molanteil Wasser in der Flamme einen deutlich höheren molaren Anteil von Wasser im Brennstoff erfordert.

dert, als es für Luft der Fall ist. In beiden Fällen ist der Vergleich zwischen inerter und realer Wasserverdünnung sehr ähnlich. Damit hat der chemische Einfluss von Wasser nur einen geringfügigen Einfluss auf die resultierende Wasserkonzentration innerhalb der Flamme.

Unter der Annahme diffusiver Mischung und stöchiometrischer Bedingungen werden im Anhang A.2 Bilanzgleichungen hergeleitet, mit denen sich der Molanteil einer inerten Spezies in der Reaktionszone einer Diffusionsflamme berechnen lässt. Die aus den Gleichungen (A.2) für WF und (A.3) für WA resultierenden Profile sind entsprechend im Vergleich zu den tatsächlichen Profilen in Abbildung 5.45 an der Position stöchiometrischer (reaktiver) Mischung  $z(F_r/F_r^{\text{st}} = 1)$  für Inertstoffverdünnung visualisiert.



**Abbildung 5.45:** Darstellung des Molenbruchs von inertem Wasser an der Position des stöchiometrischen reaktiven Mischungsbruches  $z(\frac{F_r}{F_r^{\text{st}}} = 1)$  als Funktion des jeweiligen Einlassmolenbruchs von  $\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}$  für Simulationsdaten und den Profilen gemäß der Bilanzgleichungen (A.2) und (A.4) für eine  $\text{CH}_4$ -Gegenstromdiffusionsflamme am Abblasepunkt für die Einlassbedingung 373 K, 1 bar

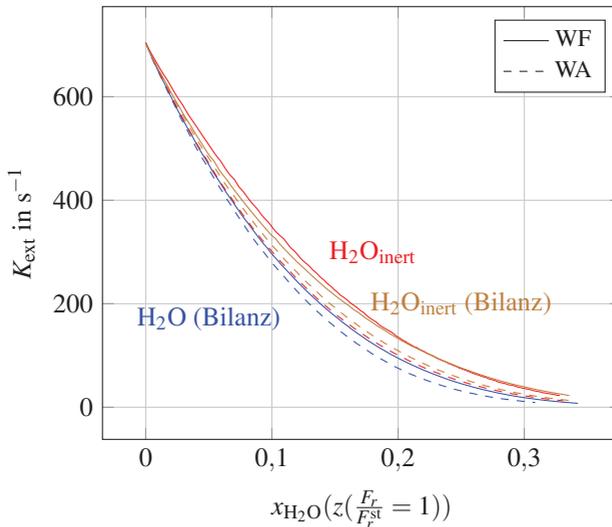
Der Vergleich zwischen Simulation und Bilanz zeigt eine sehr hohe Übereinstimmung, sodass der Verdünnungswasseranteil sehr gut auf Basis der

entsprechenden Reaktionsgleichung und der Einlasskonzentrationen bestimmt werden kann. Ein Einfluss von unterschiedlicher Diffusion (in Abhängigkeit des verdünnten Edukts) ist demnach für Methan nicht gegeben. Die von [13] beobachtete höhere Effizienz der Verdünnung von Brennstoff im Vergleich zu Luft wird demnach durch das annähernd stöchiometrische Verhältnis der Mischung in der Reaktionszone relativiert. Für exakt stöchiometrische Bedingungen ist die Effizienz der verwendeten Wassermenge damit sowohl für verdünnten Brennstoff als auch für verdünnte Luft identisch und damit unabhängig vom Edukt. Eine ähnliche Bilanzierung wird auch in [107] durchgeführt, jedoch ohne eine wie hier durchgeführte Validierung.

Die Bilanzierung kann auch in einem globalen Kontext durchgeführt werden, wobei eine auf die Gesamtmischung aller Eduktströme bezogene Luftzahl definiert werden kann. Auch hier ist die Effizienz der Verdünnung als das Verhältnis zwischen dem (in der Flamme) wirkenden Wasser, bezogen auf die eingesetzte Wassermenge, definiert. Eine solche Bilanzierung ist ebenfalls in Anhang A.2.4 beschrieben. Daraus lässt sich ableiten, dass die Verdünnung von Brennstoff immer dann effizient ist, wenn global magere Bedingungen vorliegen. Hingegen wird Wasser (bzw. allgemein ein inerte Stoff) effizient zur Verbrennungsluft gegeben, wenn global fette Bedingungen vorliegen. Demnach ist eine Bewertung der Stabilität sowie der Emissionen nur dann sinnvoll, wenn jeweils für WA und WF ein identischer Wasseranteil in der Reaktionszone vorliegt. Aus diesem Grund werden alle weiteren Betrachtungen für einen identischen Molanteil von Wasser an der Position der maximalen Abbaurate von Sauerstoff bzw. der Position der stöchiometrischen Mischung durchgeführt.

## 5.6.2 Stabilität und Emissionen

Die maximale Streckung am Abblasepunkt ist für die Bedingung identischen Wasseranteils in der Reaktionszone in Abbildung 5.46 dargestellt.



**Abbildung 5.46:** Darstellung der Streckung  $K_{\text{ext}}$  nach Gleichung (4.60) als Funktion des molaren Verdünnungswasseranteils an der Position  $z(F_r/F_r^{\text{st}} = 1)$  für eine  $\text{CH}_4$ -Gegenstromdiffusionsflamme am Abblasepunkt mit der Einlassbedingung 373 K, 1 bar. Für inerte Verdünnung wird die Summe aus (chemisch produziertem)  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}$  gebildet.

Die Quantifizierung des Verdünnungswasseranteils bei stöchiometrischer Mischung wird für reales Wasser durch die Anwendung der Bilanzgleichungen (Bilanz) (A.2) sowie (A.3) erreicht. Für inerte Verdünnung sind sowohl die Berechnung von  $F_r(z)$  als auch die Anwendung der Bilanzgleichungen dargestellt. Dementsprechend quantifiziert die x-Achse hier nur das *Verdünnungswasser* in der Flamme. Der Vergleich von Bilanz und Feldgröße für inertes Wasser zeigt bezüglich der Stabilität nahezu identische Verläufe, sodass die alleinige Bilanzierung der stöchiometrischen Mischung über die Bilanzgleichungen auch für reales Wasser gerechtfertigt ist.

Es wird gezeigt, dass ein identischer Wasseranteil für WA zu einer etwas geringeren Stabilität führt. Der chemische Einfluss von Wasser reduziert die Stabilität zusätzlich in geringem Maße.

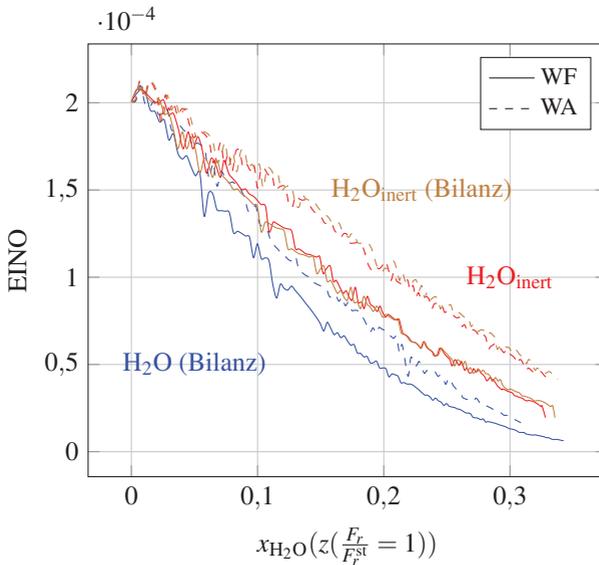
Der Emissionsindex (EINO) in Abbildung 5.47 zeigt hingegen einen niedrigeren Wert für wasserverdünnten Brennstoff als im Vergleich dazu für wasserverdünnte Luft. Allerdings ist der hier dargestellte Abblasepunkt für technische Anwendungen nicht repräsentativ. Daher wurden zudem Simulationen für konstante Streckung von  $K = 50 \text{ s}^{-1}$  durchgeführt. Die Abnahme des Emissionsindex ist dann mit zunehmendem Wasseranteil in der Flamme für WA und WF nahezu identisch, was hier nicht dargestellt ist. In der praktischen Anwendung ist daher entsprechend bezüglich der Emissionen kein Unterschied zu erwarten.

Am Abblasepunkt entstehen für WA (unter anderem) deswegen höhere Emissionen, weil die Flamme hier weniger Streckung und damit weniger Energieaustausch erfährt.

Der thermische Einfluss bedingt den mit zunehmendem Wasseranteil abnehmenden Emissionsindex in Abbildung 5.47. Der chemische Einfluss von Wasser (und damit der Unterschied zwischen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}$  bei gleichem Wasseranteil) zeigt zusätzlich eine deutliche Reduktion des EINO, was von [14] und [13] auf die Abnahme der CH-Radikale und damit den Promptmechanismus nach Reaktion (2.131) zurückgeführt wird. Allgemein wird eine Abnahme der NO-Emissionen auch von [13, 14, 18] für  $\text{H}_2\text{O}$ -Verdünnung und [170] für  $\text{CO}_2$ -Verdünnung beobachtet.

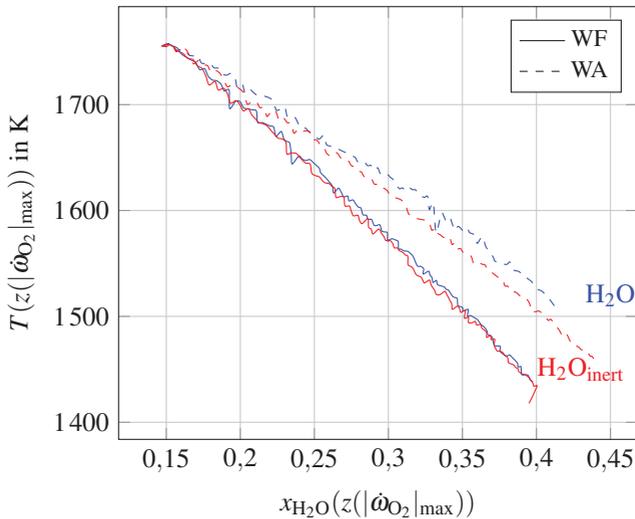
Der Unterschied des EINO zwischen WA und WF lässt sich (auch infolge der unterschiedlichen Streckung) auf eine Temperaturdifferenz in der Reaktionszone in Abbildung 5.48 zurückführen. Die Auftragung kann für reales Wasser grundsätzlich nicht über dem stöchiometrischen Mischungsbruch erfolgen, da die Temperatur im Gegensatz zu  $K_{\text{ext}}$  und dem EINO keine globale, sondern eine Feldgröße  $T(z)$  ist und dadurch auch nicht durch die Bilanzgleichungen beschrieben werden kann. Die Temperatur in der Reaktionszone wird daher bezogen auf den Ort der maximalen Sauerstoffabbaurate dargestellt.

Zu erwähnen ist hier auch die kontinuierliche Abnahme der Temperatur mit zunehmendem Wasseranteil für reales und inertes Wasser. Eine chemisch



**Abbildung 5.47:** Darstellung des EINO nach Gleichung (4.59) für eine  $\text{CH}_4$ -Gegenstromdiffusionsflamme am Abblasepunkt für die Einlassbedingung 373 K, 1 bar als Funktion des molaren Verdünnungswasseranteils an der Position  $z(F_r/F_r^{\text{st}} = 1)$ . Die durch *Bilanz* gekennzeichneten Kurven beziehen sich auf die Berechnung des molaren Verdünnungswasseranteils durch Gleichungen (A.2) für WF und (A.4) für WA.

bedingte erhöhte Temperatur kann (wie auch in [13, 18] und [92]) hier für den Abblasepunkt ebenfalls festgestellt werden, wobei der Effekt für feuchte Luft ausgeprägter ist. Für inertes Wasser zeigt die Auftragung über dem (auf stöchiometrische Bedingungen) normierten reaktiven Mischungsbruch eine identische Charakteristik, was hier jedoch nicht dargestellt ist. Entsprechend der für WF im Vergleich zu WA vorliegenden geringeren Temperatur, folgt für WF auch ein geringerer EINO. Durch den chemischen Einfluss kann eine geringfügig höhere Temperatur besonders für WA festgestellt werden. Ein chemisch bedingter Anstieg wird von [13] und [18] unabhängig von der Flammenstreckung auf eine durch Wasser bedingte vermehrte Produktion von OH zurückgeführt. Der chemische Unterschied ist ebenfalls teilweise durch die für WA am Abblasepunkt vorliegende geringere Streckung von realem im Vergleich zu inertem Wasser zu begründen.

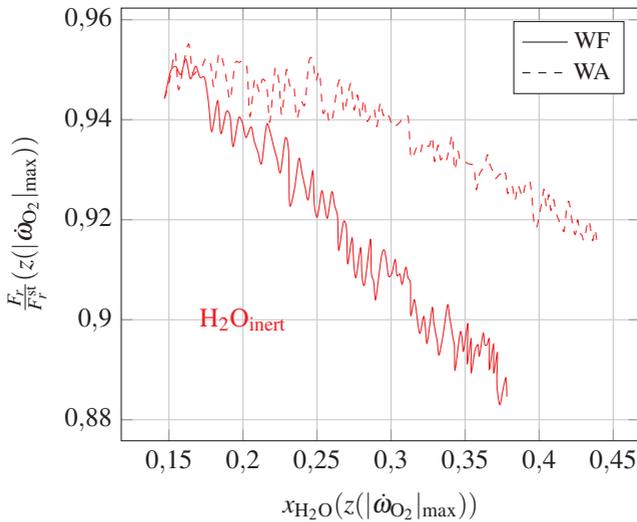


**Abbildung 5.48:** Darstellung der Temperatur an der Position der maximalen Abbaurrate von Sauerstoff  $z(|\dot{\omega}_{O_2}|_{\max})$  für eine  $CH_4$ -Gegenstromdiffusionsflamme am Abblasepunkt für die Einlassbedingung 373 K, 1 bar als Funktion des totalen Wassermolenbruchs an der gleichen Position

### 5.6.3 Flammenstruktur

Die Quantifizierung der reaktiven Mischung in der Reaktionszone kann für inertes Wasser durch die Position der maximalen Abbaurrate von Sauerstoff bestimmt werden. In Abbildung 5.49 wird ersichtlich, dass sich die Position der Reaktionszone mit steigendem Wasseranteil allein durch den thermischen Effekt von Wasser hin zu mageren Bedingungen verlagert.

Ein ähnliches Phänomen wurde bereits für laminare Vormischflammen in Abschnitt 5.3.4 diskutiert, wo sich das Maximum der Brenngeschwindigkeit zu größeren Luftzahlen verlagert hat.



**Abbildung 5.49:** Darstellung des auf Stöchiometrie bezogenen reaktiven Mischungsbruchs  $F_r$  an der Position der maximalen Abbaurates von Sauerstoff  $z(|\dot{\omega}_{O_2}|_{max})$  für eine  $CH_4$ -Gegenstromdiffusionsflamme am Abblasepunkt für die Einlassbedingung 373 K, 1 bar als Funktion des totalen Wassermolenbruchs an der gleichen Position

Neben der Abmagerung der Reaktionszone fällt auf, dass der Prozess verstärkt für WF erfolgt. Entsprechend *brennt* die Flamme bei wasserverdünntem Brennstoff bei etwas magereren Bedingungen, als es für verdünnte Luft (WA) der Fall ist. Die unterschiedliche Streckung am Abblasepunkt ist daher nicht die alleinige Ursache für die resultierende geringere Temperatur. Für die Verdünnung mit herkömmlichem Wasser ist eine solche Verschiebung ebenso wahrscheinlich, was auf die ähnlichen Temperaturprofile in Abbildung 5.48 zurückgeführt werden kann.

Die über dem stöchiometrischen Mischungsbruch aufgetragenen Ergebnisse sind demnach unter dem Vorbehalt zu interpretieren, dass die reaktive Mischung für WF innerhalb der Reaktionszone stets geringfügig magerer und damit der wirksame Verdünnungswasseranteil für WF am Ort der tatsächlichen Reaktionszone etwas geringer ist. Bei der Auftragung der Streckung am Abblasepunkt  $K_{ext}$  über  $z(|\dot{\omega}_{O_2}|_{max})$  fallen beide Kurven von WA und

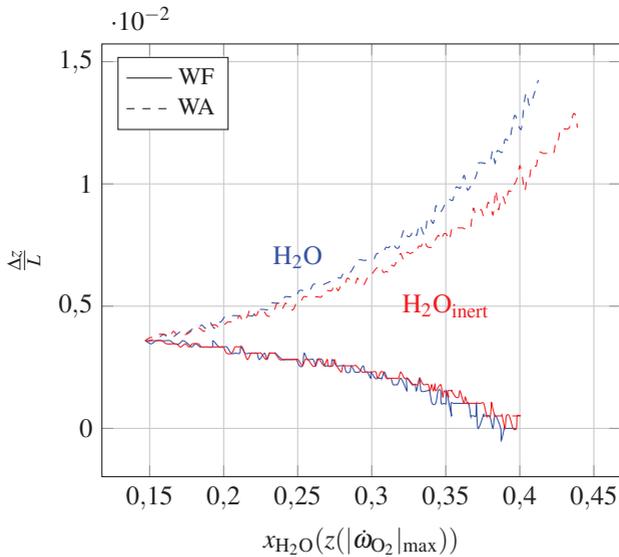
WF zusammen, was hier nicht dargestellt ist. Für den identischen Verdünnungswasseranteil in der tatsächlichen Reaktionszone resultiert dann kein Unterschied bezüglich der maximalen Streckung mehr.

Somit ist auch die Abschätzung der Zusammensetzung der Edukte in der Reaktionszone durch die Bedingung  $F_r/F_r^{\text{st}} = 1$  für hohe Wasserverdünnung nicht mehr sinnvoll. Die Quantifizierung des Wasseranteils in der Reaktionszone führt – infolge der Abmagerung der Mischung – dann entsprechend zu einer geringfügigen Abweichung. Durch die Verwendung der Bilanzgleichungen (A.13) und (A.14) kann dies (sofern der Mischungsbruch in der Reaktionszone bekannt ist), durch die dem Mischungsbruch entsprechende Luftzahl kompensiert werden.

Neben dem Maximum der Abbaurrate von Sauerstoff wurde die gleiche Verschiebung auch für andere Profile wie dem des Methanabbaus und des CH-Radikals beobachtet. Damit ist der Effekt von der Wahl eines repräsentativen Radikals unabhängig. Die Wahl des Profils der Abbaurrate von Sauerstoff gründet auf einer Beobachtung von [194]. Dabei wurde festgestellt, dass eine Bewegung des Profils in Richtung der maximalen Temperatur zu einer erhöhten Stabilität führt. Dies resultiert trotz identischen thermischen Ballastes für verdünntes Methan in einer höheren Stabilität als für verdünnte Luft. Dazu wird in Abbildung 5.50 die auf die Gesamtlänge normierte Differenz zwischen der Position der maximalen Temperatur und der maximalen Sauerstoffrate  $\Delta z = z(|\dot{\omega}_{\text{O}_2}|_{\text{max}}) - z(T_{\text{max}})$  ausgewertet.

Während sich für WF der Abstand stetig reduziert, erfolgt für WA eine Zunahme der Distanz. Durch chemische Einflüsse von Wasser wird die Verschiebung vor allem für WA etwas verstärkt.

Der thermische Ballast (durch den totalen molaren Wasseranteil) in der Reaktionszone am Ort der maximalen Abbaurrate von Sauerstoff wird für zwei Flammen im Folgenden diskutiert. Bei einem identischen Inertwasseranteil von  $x_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}(z(|\dot{\omega}_{\text{O}_2}|_{\text{max}})) = 0,2$  resultiert aus der unterschiedlichen Verschiebung für WA der Wert  $x_{\text{H}_2\text{O}}(|\dot{\omega}_{\text{O}_2}|_{\text{max}}) = 0,324$  und für WF der Wert  $x_{\text{H}_2\text{O}}(|\dot{\omega}_{\text{O}_2}|_{\text{max}}) = 0,313$ . Entsprechend liegen durch die für WF magereren



**Abbildung 5.50:** Darstellung der Verschiebung  $\Delta z/L$  zwischen Temperatur und der Position der maximalen Abbaurate von Sauerstoff  $z(|\dot{\omega}_{O_2}|_{\max})$  für eine  $CH_4$ -Gegenstromdiffusionsflamme am Abblasepunkt für die Einlassbedingung 373 K, 1 bar als Funktion des totalen Wassermolenbruchs an der gleichen Position (bezogen auf die Abbaurate)

Bedingungen hier ca. 3% weniger (totales) Wasser in der Reaktionszone vor. Dadurch ist der gesamte – durch Wasser bedingte – thermische Ballast für WF geringer während, gleichzeitig die Reaktionszone näher an der Position der maximalen Temperatur liegt, was stabilisierend wirkt. Dagegen ist der Mischungsbruch für WF in der Reaktionszone und damit auch die Temperatur geringer, was wiederum destabilisierend wirkt. Insgesamt gleichen sich die Effekte jedoch aus, sodass letztlich die Stabilität für WA und WF vergleichbar ist.

## Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass der Anteil von Verdünnungswasser in der Diffusionsflamme durch eine globale Bilanz bestimmt werden kann, da sich auch reales Wasser annähernd inert verhält und zudem keine diffusiven Verschiebungen auftreten. Die Reaktionszone magert mit zunehmendem Wasseranteil etwas ab, was für verdünnten Brennstoff ausgeprägter ist. Bei gleichem Wasseranteil in der Flamme resultiert ein vernachlässigbarer Unterschied in der Stabilität und ebenfalls vergleichbaren NO-Emissionen (bei gleicher Streckungsrate). Der effiziente Einsatz von Wasser in Brennstoff oder Luft hängt daher hauptsächlich von der globalen Luftzahl ab, sodass Wasser für global magere Bedingungen dem Brennstoff und umgekehrt für global fette Bedingungen der Luft zugeführt werden sollte. (Der Ausdruck *effizient* definiert dabei die geringste einzusetzende Menge für das Erreichen einer bestimmten Konzentration in der Reaktionszone.) Dennoch bestehen geringfügige Unterschiede in Abhängigkeit des verdünnten Edukts.

Da die Flamme für WF am Abblasepunkt stärker gestreckt ist, liegt eine geringere Temperatur und daher auch ein geringerer EINO vor. Die dennoch höhere (bzw. in Abhängigkeit der Auftragung gleiche) Stabilität für WF im Vergleich mit WA kann auf die räumliche Nähe zwischen Temperaturprofil und dem Ort der maximalen Sauerstoffabbaurate zurückgeführt werden. Zudem besteht für WF durch die Abmagerung gleichzeitig eine etwas geringere totale Wasserkonzentration in der Reaktionszone, sodass trotz geringerer Temperatur am Abblasepunkt eine ähnliche Streckung vorliegt.

Da jedoch der EINO für moderate identische Flammenstreckung ebenfalls wie die Stabilität keinen Vorteil bezüglich der Verdünnung eines der Edukte zeigt, sollte die Wahl der Verdünnung eines der Edukte ausschließlich von der globalen Luftzahl abhängen.

## 5.7 Wassereinfluss auf eine Drallflamme (LES)

Die am Institut vorhandenen – durch Messdaten validierten – Simulationsergebnisse einer Kerosin-Drallflamme für die in den Abbildungen 4.7 und A.5 dargestellten Brennergeometrie werden zunächst mit dem Brennstoff n-Hexadecan verglichen. Dazu wird im Folgenden ausschließlich das Verbrennungsmodell untersucht, weshalb die Verdampfung dahingehend angepasst wird, dass sowohl das eingesetzte n-Hexadecan als auch das Wasser sich bei der Verdampfung wie Kerosin verhalten. Dies erlaubt, die Implementierung des Wassereinflusses auf die Tabellierung zu beschränken, wodurch gleichzeitig festgelegt wird, dass lokal Wasser und Brennstoff immer im gleichen Verhältnis vorliegen. Entsprechend stellt die Verdampfung des Sprays lediglich einen Quellterm für  $F$  dar, der innerhalb der Tabelle durch ein definiertes, dem Emulsionswassermassenbruch entsprechendes Verhältnis zwischen Brennstoff und Wasser hinterlegt ist. Dies ist möglich, da die Definition des Emulsionswassermassenbruches nach Gleichung (3.47) (bzw. als Beladung notiert in Gleichung (3.48)) einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Mischungsbruch  $F$  und dem Wassermassenbruch der lokalen Mischung des Frischgases gemäß Gleichung (3.59) liefert.

### 5.7.1 Simulationsparameter

#### Verweildauer und Rechenzeit

Die mittlere Verweildauer  $\tau = V/\dot{V}$  der Durchströmung des gesamten Volumens der Brennkammer  $V$  lässt sich über den mittleren Volumenstrom  $\dot{V}$  zu  $\tau(540\text{K}) \approx 110\text{ms}$  im Kalten und  $\tau(2100\text{K}) \approx 25\text{ms}$  im Heißen bestimmen. Die Simulationsergebnisse werden als zeitliche Mittelwerte dargestellt, die (nach einer Einlaufzeit) über einen Zeitraum von 500 ms gemittelt wurden, was einer Anzahl von etwa 20 Durchströmungen (*flow throughs*) entspricht. Das Verhältnis zwischen simulierter Zeit und Rechenzeit einer solchen – vergleichsweise aufwendigen – LES beträgt  $0,2\mu\text{s}^{-1}$  unter der

Verwendung von 112 CPU-Kernen, wobei eine weitere Steigerung der Rechenleistung durch den zeitaufwendigen Tabellenzugriff nicht weiter vorteilhaft ist.

### Betriebsbedingungen

Der Betriebspunkt wird durch eine Einlasstemperatur von 540 K bei atmosphärischem Druck definiert. Die globale emulsionswasserfreie Luftzahl wird global gesehen mager eingestellt, liegt jedoch mit  $\lambda = 1,15$  bereits relativ nahe an der Stöchiometrie. Eine Übersicht weiterer, die Mischung definierender Kenngrößen, ist in Tabelle 5.12 dargestellt.

**Tabelle 5.12:** Definition des Betriebspunktes der Simulation (LES) durch verschiedene Kennzahlen

Brennstoff	$y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$	$\lambda$	$F_r$	$F$	AFR	AER
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	0,00	1,15	0,0551	0,0551	17,13	17,13
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	0,15	1,15	0,0551	0,0557	17,13	14,56
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	0,00	1,15	0,0548	0,0548	17,25	17,25

Die Wahl des Betriebspunktes ist dadurch zu begründen, dass das durch den Wassereinfluss abnehmende Reaktionszeitmaß einen empfindlichen Einfluss auf die Stabilität der Flamme bewirkt. Daher kann aus Stabilitätsgründen nur ein vergleichsweise geringer Emulsionswassermassenbruch von  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,15$  eingesetzt werden, was sich durch die Verwendung verschiedener Wasseranteile im Vorfeld in Simulationen durch das Abblasen der Flamme gezeigt hat. Für die numerische Untersuchung einer  $\text{NO}_x$ -Reduktion durch Wasser ist diese Konfiguration daher ungeeignet. Auch bilden die verwendeten Reaktionskinetiken keine Stickstoff-Chemie ab, während die adiabate Verbrennungstemperatur jedoch zur Bildung von thermischem NO führen würde.

Die Quantifizierung des reinen chemischen Wassereinflusses durch Vergleich mit dem thermischen Einfluss ist für langkettige Brennstoffe für geringe Wasseranteile nicht relevant, was aus Tabelle 5.9 ersichtlich wird. Für Kerosin wird dabei stellvertretend  $C_{10}H_{22}$  notiert, da das Verbrennungsmodell selbst auf n-Decan basiert. Für die dem Massenanteil von  $y_{H_2O}^E = 0,15$  entsprechende Beladung unterscheiden sich die laminaren Brenngeschwindigkeiten chemisch bedingt demnach um weniger als 0,4 %, was entsprechend auch für das Zeitmaß der Wärmefreisetzung repräsentativ ist. Daher wird ausschließlich mit  $H_2O_{inert}$  simuliert, wobei im Folgenden auf die explizite Kennzeichnung durch *inert* verzichtet wird. Die Verwendung von inertem Wasser hat gleichzeitig den Vorteil, dass ein Vergleich der Mischung dann auf Basis von  $F_r$  durch eine Umrechnung von  $F_r(F, y_{H_2O}^E)$  durch Umformung von Gleichung (3.56) durchgeführt werden kann. Allerdings ist zu beachten, dass es gerade für langkettige Brennstoffe durch die Verdünnung mit Wasser zu diffusiven Verschiebungen des Mischungsbruches innerhalb der Flamme kommt (siehe auch Abbildung 5.31), sodass der reaktive Mischungsbruch über die Reaktion nicht exakt konstant bleibt. Der Fehler ist für magere Flammen und (wie hier gegeben) moderate Emulsionswasseranteile jedoch vernachlässigbar. Bei realem Wasser im Brennstoff wäre hier durch den chemischen Abbau des Emulsionswassers entsprechend der Darstellung 5.43 eine zusätzliche Fehlerquelle vorhanden.

Aus Tabelle 5.12 lässt sich entnehmen, dass einzig die globale Luftzahl nach der Definition (3.50) den Vergleichsparameter zwischen den Simulationen darstellt, da sie weder vom Brennstoff noch vom Wasseranteil im Brennstoff abhängt und nur die chemische Ähnlichkeit des Eduktverhältnisses der Verbrennungsreaktion charakterisiert.

Die Diskretisierung der eingesetzten  $C_{16}H_{34}$ -Tabellen basieren auf dem Modellreaktor *laminare Vormischflamme* und umfassen den hier als wasserfrei definierten Mischungsbruch-Bereich von  $F_r = 0,022$  ( $\lambda = 3$ ) bis  $F_r = 0,066$  ( $\lambda = 0,95$ ) mit einer Auflösung von  $\Delta F_r = 8 \cdot 10^{-4}$  sowie den Bereich dahinter bis  $F_r = 0,01$  ( $\lambda = 0,6$ ) mit einer Auflösung von  $\Delta F_r = 9 \cdot 10^{-3}$ . Die zugrunde liegende Kinetik geht auf [120] zurück, die in Abschnitt 5.2 für

die Brenngeschwindigkeit von n-Hexadecan und Wasser validiert wurde. Am Betriebspunkt  $\lambda = 1,15$  entspricht dies einer Auflösung der Luftzahl von  $\Delta\lambda \approx 0,02$ . Zwischenwerte werden durch Interpolation bestimmt. Eine Umrechnung in den tatsächlichen Mischungsbruch  $F$  für wasserverdünnte Flammen ist durch Gleichung (3.56) möglich. Die für  $C_{10}H_{22}$  eingesetzte Tabelle unter der Verwendung der Kinetik von [192] wurde bezüglich der Luftzahlgrenzen identisch diskretisiert. Die Reaktionsfortschrittsvariable ist nach Gleichung (4.61) definiert und beinhaltet ebenso wie die zuvor dargestellten Tabellen das Verbrennungsprodukt  $H_2O$ . Dies ist hier (unabhängig von der Verdünnung durch inertes oder reales Wasser) grundsätzlich möglich, da Wasser und Brennstoff entsprechend einer Emulsion durch die Implementierung in der Tabelle in einem (bezogen auf das Frischgas) konstanten Verhältnis an  $F$  gebunden sind, wodurch der Reaktionsfortschritt das Emulsionswasser, durch die Normierung nicht miteinbezieht.

Der in der CFD einzustellende Brennstoff-Massenstrom an *Kerosin* (bzw.  $C_{10}H_{22}$ ) ist entsprechend so zu wählen, dass der damit verbundene Quellterm des Mischungsbruches  $F$  für unverdünnten Brennstoff das jeweils gleiche globale AFR (bzw. den gleichen reaktiven Mischungsbruch  $F_r$  gemäß Gleichung (3.56)) liefert. Gemäß Tabelle 5.12 ist das (leicht) unterschiedliche C/H-Verhältnis zwischen  $C_{10}H_{22}$  und  $C_{16}H_{34}$  zu berücksichtigen, da in allen Fällen  $C_{10}H_{22}$  die Grundlage für den Quellterm von  $F$  bildet.

### Thermischer Ballast

In Abschnitt 2.5.2 werden verschiedene Möglichkeiten diskutiert, unter denen durch die Zugabe von Wasser eine spezifische Ähnlichkeit beibehalten wird. Dabei ist ersichtlich, dass die Einhaltung der chemischen Ähnlichkeit durch das gleiche Verhältnis zwischen Luft und Brennstoff erreicht werden kann, während zusätzlich die Erhaltung der (im Vergleich zum unverdünnten Brennstoff) adiabaten Verbrennungstemperatur die Erhöhung der Frischgastemperatur erfordert. Da sich diese jedoch wieder auf die Verdampfung und die Gasgeschwindigkeit auswirkt, wird in diesem Fall nur die

chemische Ähnlichkeit zwischen wasserfreiem und emulgiertem Brennstoff beibehalten. Daraus resultiert für den emulgierten Brennstoff eine geringere Temperatur. Dies folgt aus der Notwendigkeit der Erhöhung des Spray-Massenstroms, der (als Kerosin maskiert) durch die Verdampfungsenthalpie zur Reduktion der Temperatur führt. Zusätzlich wirkt das gasförmige Wasser als thermischer Ballast.

Ein Vergleich der Auslass-Temperaturen aus der Simulation ist in Tabelle 5.13 dargestellt.

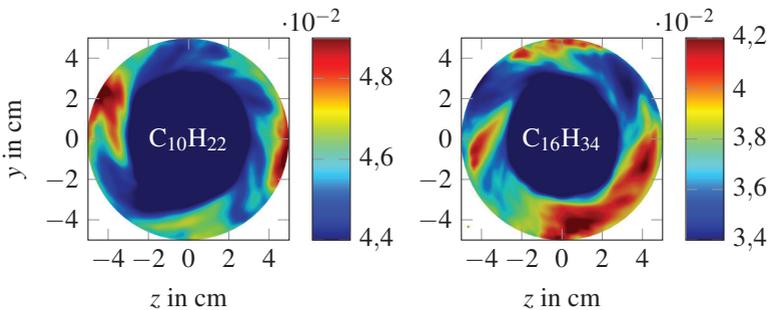
**Tabelle 5.13:** Mittlere Temperaturen am Auslass der Brennkammer sowie Gleichgewichtstemperaturen

Brennstoff	$y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$	$T_{\text{CFD}}$ in K	$T_{\text{HP}}$ in K	$\Delta T / T_{\text{HP}}$
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	0,00	2250 K	2290 K	2 %
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	0,15	2110 K	2260 K	8 %
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	0,00	2260 K	2290 K	1 %

Im Vergleich dazu wird die adiabate Verbrennungstemperatur (bei konstanter Enthalpie und Druck) angegeben, die jeweils für die Gasphase (ohne den Einfluss der Verdampfung) berechnet wurde. Die Abweichung ist mit ca. 2 % bis 3 % auf die Erwärmung und Verdampfung des Brennstoffmassenstroms zurückzuführen. Entsprechend ist integral in der Simulation mit Wasseranteil ein Temperaturfehler von bis zu 5 % enthalten. Eine mögliche Erklärung dafür liegt in dem vermehrten Vorkommen von lokalen Bereichen mit unterstöchiometrischer Mischung, für die die Tabelle weniger fein diskretisiert ist und Interpolationsfehler einen höheren Einfluss haben. Die Ergebnisse sind entsprechend mit einer Unsicherheit von bis zu 5 % behaftet, was jedoch für die qualitative Analyse unerheblich ist.

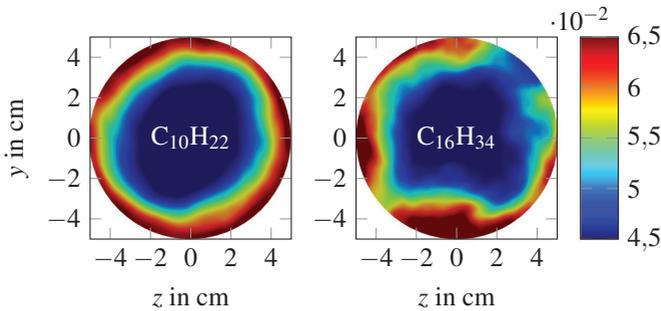
## 5.7.2 Diskussion der Mischung

In den Abbildungen 5.52 und 5.51 sind Schnittbilder der zeitlichen Mittelwerte des gefilterten Mischungsbruchs  $\langle \tilde{F} \rangle$  dargestellt. Die Schnitte orthogonal zur  $x$ -Achse orientieren sich an dem Koordinatensystem in Abbildung 4.7 und erfolgen für  $x = 1$  cm innerhalb der Eckenwirbel und  $x = 10$  cm hinter der Reaktionszone. Eine schematische Darstellung der Strömungsprofile mit äußerer und innerer Rezirkulationszone ist für eine bessere räumliche Vorstellung in Abbildung 4.8 gezeigt.



**Abbildung 5.51:** Schnittebene des (über 0,5 s gemittelten) Mischungsbruchs  $\langle \tilde{F} \rangle$  von  $C_{10}H_{22}$  (links) und  $C_{16}H_{34}$  (rechts) für  $x = 0,01$  m unter Verwendung der Reaktionskinetiken [192] und [120]

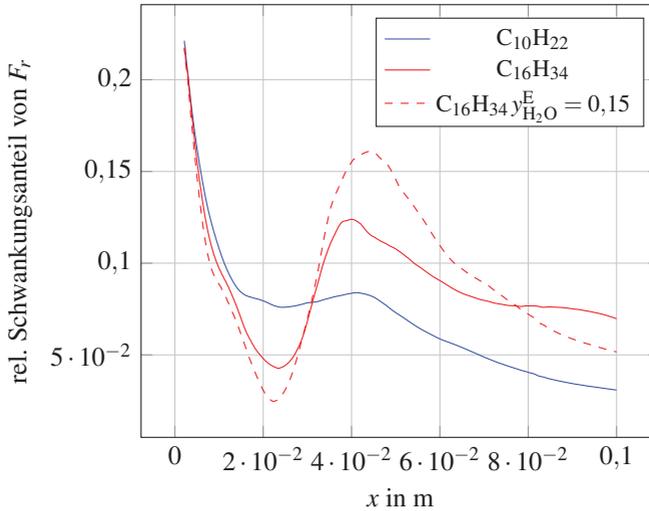
Sowohl für  $C_{10}H_{22}$  als auch für  $C_{16}H_{34}$  besteht innerhalb der Eckenwirbel nach einer Laufzeit von 500 ms (entsprechend 20 Durchströmungen) noch eine deutliche Inhomogenität der Mischung. Hinter der Flamme erhält man hingegen für  $C_{10}H_{22}$  bereits ein relativ homogenes Konzentrationsprofil, während für  $C_{16}H_{34}$  noch eine Inhomogenität besteht. Da jedoch ein vermeintlich besserer Mittelwert wohl mindestens die dreifache Laufzeit und dadurch einen kaum zu vertretenden Rechenaufwand bedeutet, wird durch das in Anhang A.3 dargestellte Vorgehen die Vergleichbarkeit der Simulationen durch eine zusätzliche, im Folgenden durch  $\hat{\phi}$  gekennzeichnete Mittelung in Umfangsrichtung gewährleistet.



**Abbildung 5.52:** Schnittebene des (über 0,5 s gemittelten) Mischungsbruchs ( $\bar{F}$ ) von  $C_{10}H_{22}$  (links) und  $C_{16}H_{34}$  (rechts) für  $x = 0,1\text{ m}$  unter Verwendung der Reaktionskinetiken [192] und [120]

Durch die flussgewichtete radiale Integration des reaktiven Mischungsbruchs  $\hat{F}_r$  sowie durch die flussgewichtete Integration des in radialer Richtung vorliegenden Schwankungsanteils des reaktiven Mischungsbruchs kann in Abbildung 5.53 der in axialer Richtung verlaufende relative Anteil der Schwankung der Mischung dargestellt werden.

Diese Darstellung gibt daher Aufschluss über die (flussgewichtete) radiusgemittelte Schwankung der Mischung im Bezug auf den jeweiligen Mittelwert im axialen Verlauf. Die vergleichsweise hohe relative Schwankung in der Nähe der Düse ( $x = 0$ ) ist auf den dort vorliegenden geringen Mittelwert des Mischungsbruchs zurückzuführen, auf den der Schwankungsanteil normiert ist. Der für die Flussgewichtung relevante Massenstrom wird hier hauptsächlich durch den Jet bestimmt. In diesem liegt der Brennstoff fast ausschließlich in flüssiger Form vor, weshalb der Anteil in der Gasphase gering ausfällt. Daher wird eine in Umfangsrichtung vorliegende Schwankung in Düsennähe stärker gewichtet. Für alle Simulationen sinkt der relative Anteil der Schwankung der Mischung im axialen Verlauf zwar zunächst ab, steigt jedoch im Bereich der Reaktionszone wieder an. Für  $C_{10}H_{22}$  ist die Mischung dort bereits deutlich homogener als für  $C_{16}H_{34}$ . Hinter der Reaktionszone sinkt der Schwankungsanteil wieder ab. Ein ähnliches Profil und Magnitude zeigt auch die (nicht dargestellte) Temperatur. Ein quanti-



**Abbildung 5.53:** Radialer Mittelwert des flussgewichteten Schwankungsanteils des reaktiven Mischungsbruches, normiert auf den jeweiligen Mittelwert der Mischung im axialen Verlauf

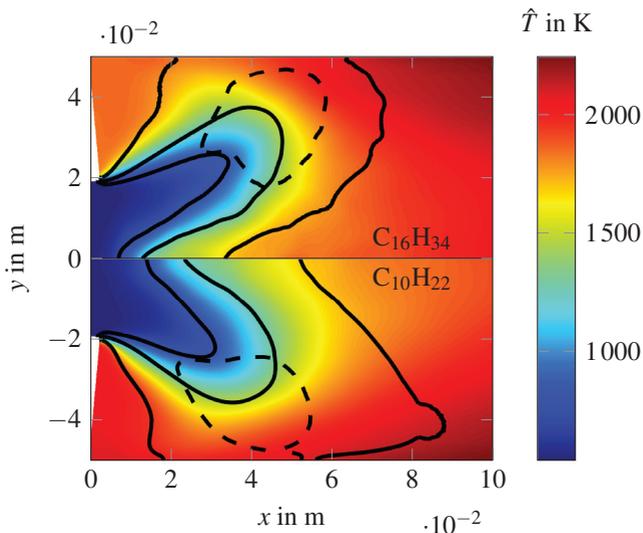
tativer Vergleich der Simulationen ist im Bereich der Reaktionszone daher nicht exakt möglich. Dennoch kann mit den vorliegenden Ergebnissen die Realisierbarkeit der Implementierung des Wassereinflusses in die Reaktionskinetik gezeigt und diskutiert werden.

### 5.7.3 Einfluss verschiedener Brennstoffe

Zunächst wird die validierte Kerosin-Flamme im Vergleich zu einer n-Hexadecan-Flamme bei gleicher Luftzahl entsprechend Tabelle 5.12 beschrieben. Das n-Hexadecan ist unter Verwendung der Kinetik von [120] für magere Flammen und geringem Wasseranteil gemäß Abbildung 5.14 ebenfalls repräsentativ für Heizöl (HEL).

## Temperatur und Flammenstruktur

Der Vergleich der Temperatur  $\hat{T}$  ist in Abbildung 5.54 dargestellt. Darin ist der Reaktionsfortschritt für drei durchgezogene Isolinien durch die Werte  $\hat{C} \in [0,3; 0,7; 0,97]$  dargestellt. Der Reaktionsfortschritt von  $\hat{C} = 0,3$  befindet sich nahe der Düse. Dahinter schneidet die Isolinie mit  $\hat{C} = 0,7$  die Reaktionszone (gestrichelte Linie) und weiter stromab liegt mit nahezu abgeschlossener Reaktion die Isolinie entsprechend  $\hat{C} = 0,97$  im Abgas. Dadurch können jeweils die Vorwärmzone, die Reaktionszone und das Abgas lokalisiert werden. Die als gestrichelte Linie dargestellte Isolinie repräsentiert einen Wert von 30 % des jeweiligen Maximums der Reaktionsrate der Reaktionsfortschrittsvariablen.

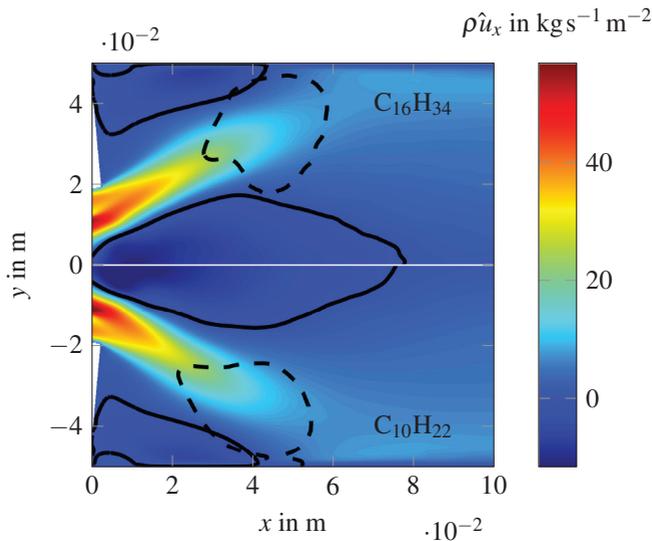


**Abbildung 5.54:** Vergleich der Temperatur  $\hat{T}$  von  $C_{16}H_{34}$  (oben) und  $C_{10}H_{22}$  (unten) unter Verwendung der Reaktionskinetiken [120] und [192]. Der Reaktionsfortschritt  $\hat{C}$  ist für drei Werte  $[0,3; 0,7; 0,97]$  mit durchgezogenen Isolinien dargestellt. Die gestrichelte Isolinie stellt 30 % der maximalen Reaktionsrate dar.

Das Verhältnis der laminaren Brenngeschwindigkeit beider Brennstoffe bei gleicher Einlasstemperatur von 540 K und gleicher Luftzahl zeigt für

$C_{10}H_{22}$  im Bezug auf  $C_{16}H_{34}$  für die verwendeten Reaktionskinetiken eine um Faktor  $S_{C_{10}}/S_{C_{16}} = 1,07$  größere Brenngeschwindigkeit und damit entsprechend eine höhere Wärmefreisetzungsrate bei sonst ähnlichen molekularen Transportbedingungen und vergleichbarer Flammentemperatur.

Die Rezirkulationsgebiete sind durch Isolinien des Wertes null der axialen Geschwindigkeit ( $\rho\hat{u}_x = 0$ ) in Abbildung 5.55 dargestellt.

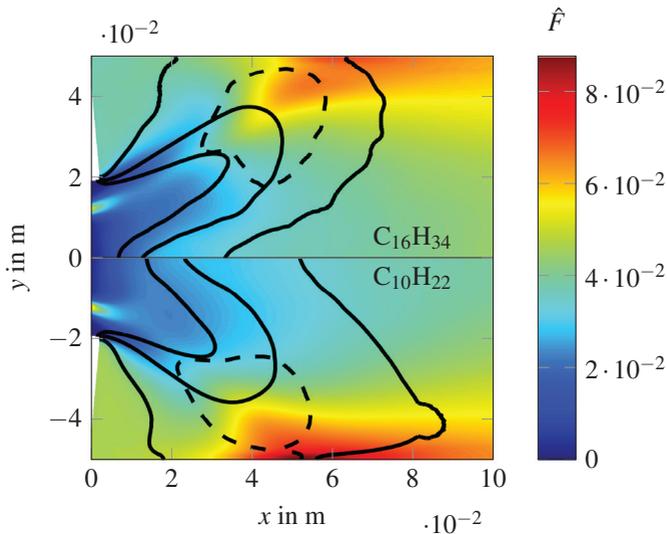


**Abbildung 5.55:** Vergleich des spezifischen Massenstroms  $\rho\hat{u}_x$  von  $C_{16}H_{34}$  (oben) und  $C_{10}H_{22}$  (unten) unter Verwendung der Reaktionskinetiken [120] und [192]. Die durchgezogene Isolinie stellt den Wert  $\rho\hat{u}_x = 0$  dar. Die gestrichelte Isolinie stellt 30% der maximalen Reaktionsrate dar.

Die Stabilisierung der Reaktionszone erfolgt für  $C_{16}H_{34}$  etwas weiter stromab und reicht näher an die innere Rezirkulationszone heran, die für  $C_{16}H_{34}$  räumlich stärker ausgedehnt ist. Die äußeren Rezirkulationszonen unterscheiden sich in der Temperatur, wobei hier bei  $C_{10}H_{22}$  heißeres Abgas rezirkuliert wird. Eine Interpretation der Unterschiede ist jedoch im Kontext der noch vorhandenen Unsicherheit der dargestellten Mittelwerte zu bewerten.

## Mischung

Der Mischungsbruch  $\hat{F}$  ist in Abbildung 5.56 dargestellt. Da beide Brennstoffe durch ihr ähnliches C/H-Verhältnis bei gleicher globaler Luftzahl ein fast identisches AFR besitzen, ist ein direkter Vergleich des Mischungsbruches durch einen vertretbaren Fehler von 0,4 % gerechtfertigt. Entsprechend der höheren Temperatur der Eckenwirbel besteht für  $C_{10}H_{22}$  auch ein lokal höherer Mischungsbruch, da hier mehr Brennstoff in den Einfluss der Rezirkulationszone gerät. Im Gegensatz dazu gelangt weniger Brennstoff in den Fokus der inneren Rezirkulationszone. Die global gesehen leicht überstöchiometrische Mischung ist lokal innerhalb der Reaktionszone bereits stöchiometrisch. In beiden Fällen besteht auch hinter der Flamme noch ein relativ inhomogenes Profil.



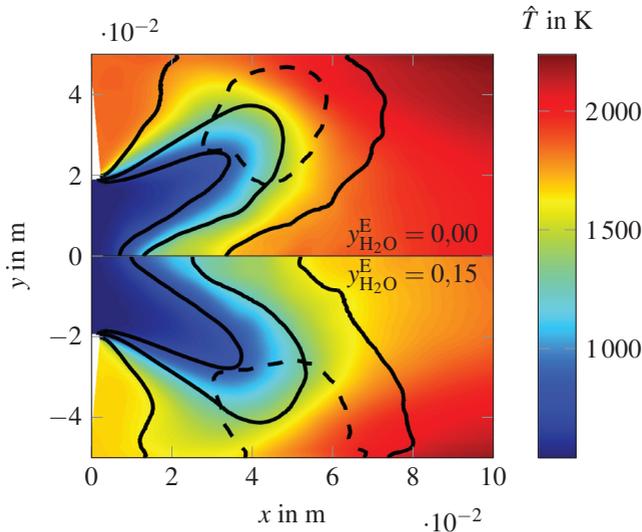
**Abbildung 5.56:** Vergleich des Mischungsbruches  $\hat{F}$  von  $C_{16}H_{34}$  (oben) und  $C_{10}H_{22}$  (unten) unter Verwendung der Reaktionskinetiken [120] und [192]. Der Reaktionsfortschritt  $\hat{C}$  ist für drei Werte [0, 3; 0, 7; 0, 97] mit durchgezogenen Isolinien dargestellt. Die gestrichelte Isolinie stellt 30% der maximalen Reaktionsrate dar.

### 5.7.4 Wassereinfluss

Für die Beschreibung des Wassereinflusses wird in den folgenden Diagrammen die Simulation mit reinem  $C_{16}H_{34}$  im oberen Bildausschnitt und für den Wassermassenanteil von  $y_{H_2O}^E = 0,15$  im unteren Ausschnitt dargestellt. Das Verhältnis der laminaren Brenngeschwindigkeit von Emulsion (E) zu reinem Brennstoff (Br) beträgt für die vorliegende (globale) Luftzahl  $S_E/S_{Br} = 0,96$ .

#### Temperatur und Flammenstruktur

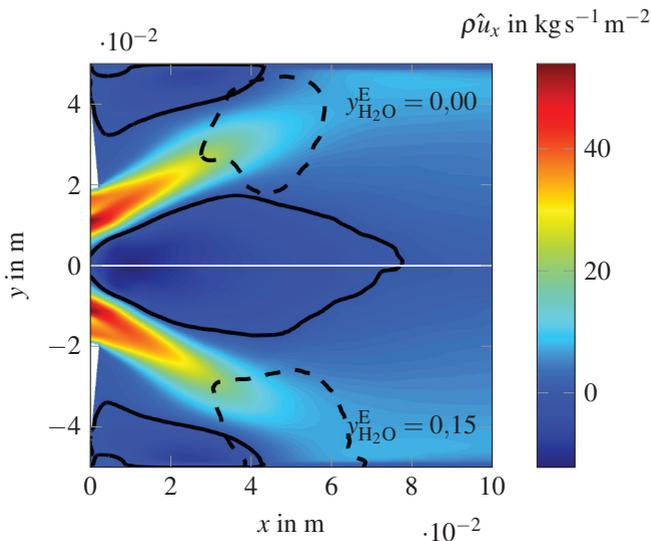
Das Temperaturfeld in Abbildung 5.57 wird besonders in den Eckenwirbeln reduziert, was auf den erhöhten thermischen Ballast durch die Verdampfung zurückgeführt werden kann.



**Abbildung 5.57:** Vergleich der Temperatur  $\hat{T}$  von  $C_{16}H_{34}$  für den Emulsionswassermassenanteil  $y_{H_2O}^E = 0,00$  (oben) und  $y_{H_2O}^E = 0,15$  (unten) unter Verwendung der Reaktionskinetik [120]. Der Reaktionsfortschritt  $\hat{C}$  ist für drei Werte [0,3; 0,7; 0,97] mit durchgezogenen Isolinien dargestellt. Die gestrichelte Isolinie stellt 30% der maximalen Reaktionsrate dar.

Ebenso nimmt die Ausdehnung der Reaktionszone durch den Wassereinfluss zu, was durch die Abnahme der Reaktionsrate und damit auch der Temperatur begründet ist.

Die Rezirkulationsgebiete sind in Abbildung 5.58 im Kontext des spezifischen Massenstroms dargestellt. Die inneren Rezirkulationsgebiete sind ähnlich bezüglich ihrer Ausdehnung.



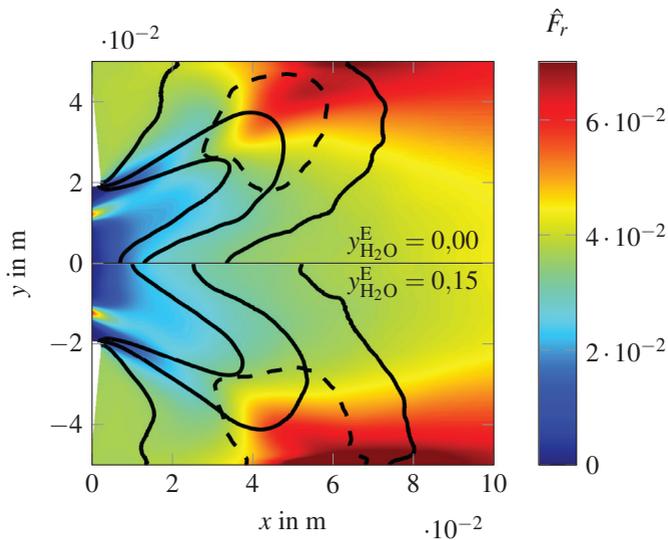
**Abbildung 5.58:** Vergleich des spezifischen Massenstroms  $\rho \hat{u}_x$  von  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  für den Emulsionswasseranteile  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,00$  (oben) und  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,15$  (unten) unter Verwendung der Reaktionskinetik [120]. Die durchgezogene Isolinie stellt den Wert  $\rho \hat{u}_x = 0$  dar. Die gestrichelte Isolinie stellt 30 % der maximalen Reaktionsrate dar.

Insgesamt bietet die Brennkammer bereits für einen geringen Wasseranteil keinen ausreichenden Raum, sodass ein Teil des Sprays die Brennkammerwand erreicht. Dies ist sowohl auf die reduzierte Reaktionsrate als auch auf den erhöhten Spray-Massenstrom zurückzuführen, der durch die Verdampfung zu einem lokal erhöhten thermischen Ballast führt. Entsprechend findet auch ein signifikanter Anteil der Reaktion in Wandnähe statt, wobei im Experiment hier Quencheffekte zu erwarten wären, die in der Simulation

nicht berücksichtigt werden. Die Position der Reaktionszone von emulgiertem Brennstoff wird daher maßgeblich über den thermischen Ballast durch den höheren Spraymassenstrom und die geringere Reaktionsrate bestimmt.

## Mischung

Die Mischung in Abbildung 5.59 zeigt für wasseremulgierten Brennstoff eine deutlich höhere Konzentration von Brennstoff in Wandnähe.



**Abbildung 5.59:** Vergleich des reaktiven Mischungsbruches  $\hat{F}_r$  von  $C_{16}H_{34}$  für den Emulsionswassermassenanteil  $y_{H_2O}^E = 0,00$  (oben) und  $y_{H_2O}^E = 0,15$  (unten) unter Verwendung der Reaktionskinetik [120]. Der Reaktionsfortschritt  $\hat{C}$  ist für drei Werte [0,3; 0,7; 0,97] mit durchgezogenen Isolinien dargestellt. Die gestrichelte Isolinie stellt 30% der maximalen Reaktionsrate dar.

Der Mischungsbruch ist hier in den reaktiven Mischungsbruch  $\hat{F}_r$  umgerechnet, sodass nur der brennstoffbezogene Mischungsbruch verglichen wird. Durch die reduzierte Wärmefreisetzungsrate und die ausgedehntere Reaktionszone vergrößert sich der Bereich, innerhalb dessen die Verbrennung unterstöchiometrisch erfolgt.

## Zusammenfassung

Durch Simulationen konnte die Realisierbarkeit der Implementierung des Wassereinflusses in die Reaktionskinetik für die Modellflamme gezeigt werden. Durch den Wassereinfluss verlagert sich die Reaktionszone bis in Wandnähe, da zum einen das Zeitmaß der Wärmefreisetzung reduziert und zum anderen der thermische Ballast durch die zusätzliche Verdampfungswärme erhöht wird. Letztere beeinflusst vor allem die Stabilität der Flamme, sodass hier nur vergleichsweise geringe Emulsionswassermassenbrüche untersucht werden können. Die Verwendung des reaktiven Mischungsbruches ermöglicht dabei den direkten Vergleich der lokalen Mischung für Simulationen mit und ohne Wasser. Der chemische Einfluss von Wasser, der erst bei vergleichsweise hohen Emulsionswasseranteilen zum Tragen kommt, kann hier vernachlässigt werden.

Für zukünftige Untersuchungen kann die Stabilität der Flamme durch die Anhebung der Vorwärmtemperatur zur Erhaltung der adiabaten Verbrennungstemperatur erhöht werden, wodurch der Emulsionswassermassenanteil gesteigert werden kann. Allerdings wirkt sich ein Temperaturanstieg negativ auf die, durch das Konzept zu reduzierenden Stickoxidemissionen aus. Auch ist die aktuelle Brennkammergeometrie bezüglich ihrer radialen Ausdehnung für das Zeitmaß der Verdampfung grenzwertig klein. Insbesondere bei der Implementierung des tatsächlichen Verdampfungsmodells von  $C_{16}H_{34}$  ist die Ausdehnung der Brennkammer für die vorliegende Vorwärmtemperatur unzureichend.

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Verbrennung von komplexen Flüssigbrennstoff-Wasser-Mischungen in der Gasphase sowohl experimentell als auch numerisch im Kontext von Emulsionen charakterisiert. Dazu wurde zunächst die experimentelle Methodik zur Messung der laminaren Brenngeschwindigkeit entwickelt, was einen Kernpunkt der Arbeit darstellt. Dadurch konnten Messdaten der laminaren ungestreckten Brenngeschwindigkeit für Emulsionen mit Heizöl und n-Hexadecan bis 4 bar erhoben werden. Die Messdaten wurden für die Validierung von Reaktionskinetiken eingesetzt, wodurch numerisch der Wassereinfluss auf die Verbrennung langkettiger Brennstoffe sowohl thermisch als auch chemisch dargestellt werden konnte. Für die reale Brennergeometrie einer drallstabilisierten Sprayflamme wurde abschließend der Einfluss von wasseremulgiertem Brennstoff auf die Stabilität und die Lage der Reaktionszone diskutiert. Die wesentlichen Ergebnisse sind im Folgenden aufgeführt:

### Methodenentwicklung

Die experimentelle Methodenentwicklung erforderte die technische Überarbeitung der Versuchsanlage und der Messtechnik zur Bestimmung der Brenngeschwindigkeit von Flüssigbrennstoff-Wasser-Mischungen sowie die thermodynamische Charakterisierung von komplexen Flüssigbrennstoffen wie Heizöl. Auf numerischer Seite war entsprechend die Implementierung des Emulsionsbezugs notwendig, um Gleichgewichtsthermodynamik, eindimensionale Flammen sowie eine Sprayflamme mit wasseremulgierten Brennstoffen simulieren zu können.

## **Erweiterung der Versuchsanlage und Messmethoden**

Die bestehende Anlage zur Bestimmung von Brenngeschwindigkeiten nach der Methode der sphärisch expandierenden Flamme wurde für die Anwendung von Flüssigbrennstoff-Wasser-Mischungen erweitert. Kernstück der Anlage ist ein Behälter mit einem Volumen von 2,75 L, in dem die quasi-isobare Verbrennung einer sphärisch expandierenden Flamme durch optische und druckbasierte Messtechniken aufgezeichnet werden kann. Über den zeitaufgelösten Druckanstieg kann thermodynamisch die Umsatzrate des Brennstoffs und damit eine auf das sphärische Abgasvolumen bezogene Brenngeschwindigkeit bestimmt werden. Bei der optischen Methode wird eine zweidimensionale Schnittfläche der Flamme durch eine Laserebene visualisiert und durch eine Hochgeschwindigkeitskamera aufgezeichnet. Aus den Aufnahmen kann eine der Schnittfläche äquivalente sphärische Flammenoberfläche mit zugehöriger Brenngeschwindigkeit definiert werden. Für die Applikation von Wasser wurde ein neues Injektionssystem für das separate Eindüsen von Flüssigbrennstoff und Wasser entwickelt. Zudem wurden die Temperaturbeständigkeit der Anlage und das Dichtungskonzept überarbeitet, um so den hohen Anforderungen an die Einstellgenauigkeit des Partialdrucks gerecht werden zu können.

Für das Druckmesssystem zur Bestimmung laminarer Brenngeschwindigkeiten liegt durch die sowohl technische als auch theoretische Überarbeitung (Zwei-Zonen-Modell) der Mindestflammenradius bei unter 20 mm statt wie bisher bei ca. 30 mm. Dadurch ist erstmals der direkte Vergleich der Druckmethode und der optischen Methode über einen breiten Flammenradiusbereich möglich. Insgesamt konnte die Druckmethode bezüglich ihrer Genauigkeit um mindestens 10 % verbessert werden. Dadurch ist für zukünftige Arbeiten auch die Kopplung zwischen Druckmethode und optischer Methode möglich, sodass der Messbereich der optischen Methode (bezüglich des maximalen Flammenradius) nicht mehr auf die Annahme einer freibrennenden (quasi-isobaren) Flamme beschränkt ist.

Auch die optische Messmethode wurde weitreichend erneuert. Dazu zählt insbesondere die Einführung einer Korrektur des Raucheinflusses innerhalb des Laser-Licht-Schnitt-Verfahrens. Die im Rauch enthaltenen Rußpartikeln bilden das Seeding für die Mie-Streuung des Lichts im Frischgas. Dadurch kann über den Kontrast von Frischgas und Abgas aus dem Laser-Schnitt ein Flammenradius bestimmt werden. Die im Trägergas der Rußpartikeln enthaltenen gasförmigen Verbrennungsprodukte werden dabei ebenfalls dem Frischgas zugeführt, was dessen Sauerstoffanteil senkt. Insbesondere für Messungen unter Vorwärmung kommt es dann zu einer Verschiebung der Luftzahl sowie zu einer Absenkung der Brenngeschwindigkeit. Durch die entwickelte Korrektur in Form der Kompensation des Sauerstoffanteils lässt sich der Einfluss deutlich reduzieren. Zusätzlich wurde ein weiteres (auf dem Flammeneigenleuchten basierendes) Messverfahren entwickelt, das auf die Zugabe von Additiven in das Frischgas verzichtet und so völlig nicht-invasiv ist. Sowohl die Rauchkorrektur als auch das neue Lumineszenzverfahren wurden durch Messdaten mit hoher Übereinstimmung zu Simulationsdaten und Literaturdaten validiert. Des Weiteren wurde die Korrektur des Einflusses der Flammenstreckung auf die Brenngeschwindigkeit durch nicht-lineare Modelle höherer Ordnung aus der Literatur implementiert. Allerdings zeigen diese bezüglich der mittleren quadratischen Abweichung zu den Messdaten keine höhere Genauigkeit und auch die resultierenden Marksteinzahlen sind vergleichbar.

Neben der Rauchkorrektur und der Lumineszenzmethode ist ein drittes Verfahren entwickelt worden, das die quantitative Bestimmung laminarer Brenngeschwindigkeiten (und qualitativ auch die Marksteinzahlen) aus der Extrapolation turbulent gestreckter Flammen ermöglicht. Dabei wird die Änderung der Streckung und deren Einfluss auf die Brenngeschwindigkeit nicht wie bisher über die flammenradiusabhängige Krümmung der sphärischen Flamme korreliert, sondern durch das Aufprägen eines turbulenten Strömungsfeldes mit variabler Intensität. Dies ist dann interessant, wenn eine Mischung mit negativer Marksteinzahl zur Destabilisierung der laminaren Flammenfront führt und dadurch die Streckung und die Oberfläche der Flamme nicht mehr über den globalen Krümmungsradius beschrieben wer-

den können. Wenn hingegen die Faltung der Oberfläche der Flamme durch ein turbulentes Strömungsfeld mit bekannten Eigenschaften dominiert wird, lässt sich daraus der Streckungseinfluss auf die Brenngeschwindigkeit quantifizieren. Entsprechend hat die Methode das Potenzial, den Messbereich für instabile Flammen erweitern zu können.

Durch die Vielzahl an Messmethoden wurde eine neue Nomenklatur eingeführt, die die Brenngeschwindigkeit immer im Kontext der jeweiligen Referenzkugeloberfläche darstellt. Dieser Ansatz ist auch physikalisch sinnvoll, da die Brenngeschwindigkeit einer sphärischen Flamme ohne den Kontext ihrer Bezugsfläche nutzlos ist. Zudem besteht über die Referenzkugeloberfläche auch gleichzeitig der Bezug zur Messmethode. Dadurch wird die Interpretation der mit verschiedenen Methoden (auch innerhalb der Literatur) bestimmten Brenngeschwindigkeiten erleichtert.

### **Vergleichbarkeit der Messmethoden**

Durch die Überlappung des Messbereichs der Flammenradien der optischen Methode und der Druckmethode wurde auch die umfangreiche Validierung beider Verfahren möglich. Für laminare Flammen zeigt sich, dass bei gleichem Zeitpunkt nach der Zündung sowohl die Druckmethode als auch die optischen Methoden jeweils leicht unterschiedliche Flammenradien (von im Mittel jeweils  $\pm 10\%$ ) definieren. Die Flammenfrontgeschwindigkeiten (und damit die zeitlichen Radiusänderungen) liegen für beide optischen Methoden im Mittel leicht (6 %) über der Druckmethode. Für turbulente Flammen zeigt sich ein ähnliches Bild jedoch mit höherer Schwankung. Die grundsätzliche Vergleichbarkeit der turbulenten Brenngeschwindigkeit aus dem 2D-Laser-Licht-Schnitt-Verfahren mit der volumenbezogenen (3D) Druckmethode zeigt hingegen, dass für moderate Flammenfaltung ein vergleichbares Ergebnis erhalten wird. Voraussetzung dafür ist aber eine ausreichende Anzahl an Messungen. Für turbulente Flammen sind jeweils mindestens fünf bis sieben Messungen notwendig. Bei laminaren Bedingungen

erfordert vor allem die Bestimmung der Marksteinzahl die Durchführung von wenigstens drei Experimenten.

Durch die Erfassung unterschiedlicher Flammenradien mithilfe verschiedener Methoden kann die Extrapolation der ungestreckten Brenngeschwindigkeit und der Marksteinzahl beeinflusst werden. Ursächlich hierfür ist der funktionale Zusammenhang zwischen dem Flammenradius und der Flammenstreckung, über der die Extrapolation der Brenngeschwindigkeit erfolgt. Es konnte ferner gezeigt werden, dass die Flammenfrontgeschwindigkeit selbst nicht von der Wahl der durch das Messverfahren erfassten Flammenoberfläche abhängt, solange diese stets die gleiche Isotemperatur darstellt und die Änderung der Flammendicke im Verhältnis zum Flammenradius vernachlässigbar ist. Die Vernachlässigung der Flammendicke selbst führt jedoch in jedem Fall zu einem Einfluss auf die resultierende Brenngeschwindigkeit. Dieser Einfluss ist für typische Kohlenwasserstoffe erst ab einem Flammenradius von etwa 30 mm zu vernachlässigen und liegt damit außerhalb des derzeit möglichen Messbereichs. Damit hat der Flammenradius bzw. dessen Auswertebereich einen wesentlichen Einfluss auf die Erhebung von Marksteinzahlen. Um den Fehler minimieren zu können, ist die Auswertung großer Flammenradien vorteilhaft, was jedoch ein entsprechendes Behältervolumen voraussetzt. Die Bilanzierung eines idealen Behältervolumens für die Methode der sphärisch expandierenden Flamme führt auf 20 L, während die derzeitige Anlage ein Volumen von 2,75 L aufweist. Dadurch könnte die Auswertung bei deutlich größeren Radien (bis zu 50 mm) und damit niedriger Streckung erfolgen, wodurch gleichzeitig der zu extrapolierende (im Verhältnis zum gemessenen) Bereich reduziert würde. Für die damit bestimmten Marksteinzahlen wäre dann mit einem geringeren systematischen – sowohl auf die Anlage als auch auf die Methode bezogenen – Einfluss zu rechnen.

## Thermodynamische Charakterisierung von Heizöl

Da die Messung der laminaren Brenngeschwindigkeit komplexer Brennstoffe (wie Heizöl) eine detaillierte Kenntnis der Zusammensetzung erfordert, wurde ein Verfahren entwickelt, das die thermodynamische Modellierung aus einfach zugänglichen Messdaten (Heizwert, Kohlenstoffmassenverteilung und Elementaranalyse) ermöglicht. Dadurch können die für die Auswertung der Brenngeschwindigkeit notwendigen thermodynamischen Gleichgewichtsparameter berechnet und die mittlere Molmasse für die Einstellung des Partialdrucks (und damit der Luftzahl) im Behälter bestimmt werden. Das Verfahren ist auch für zukünftige komplexe Brennstoffmischungen anwendbar. Der dadurch generierte Modellbrennstoff für Heizöl besteht aus einer Kombination von einem Alkan und einem Aromaten mit der mittleren Kettenlänge von  $C_{14,8}H_{27,6}$ .

Neben der Zusammensetzung ist auch die experimentelle Bestimmung der notwendigen Vorwärmtemperatur zur vollständigen Verdampfung langkettiger Gemischbrennstoffe (Heizöl) notwendig. Dazu wurde eine empirische Methode entwickelt, die die Abweichung zwischen dem linearen Zusammenhang des Partialdrucks und der injizierten Brennstoffmasse quantifiziert. Für Heizöl kann dadurch bei 500 K Vorwärmung der Gasphase bis zu einem Vordruck von 4 bar gearbeitet werden. Da die Vorwärmung durch Heizpatronen in der Behälterwand erzielt wird, kommt es jedoch zu einer inhomogenen Temperaturverteilung der Innenwand mit heißeren und kälteren Bereichen in Bezug auf die mittlere Temperatur der Gasphase. Eine verbesserte Homogenität der Behälterinnenwandtemperatur könnte den Messbereich für langkettige Flüssigbrennstoffe weiter vergrößern. Die maximale Vorwärmung ist derzeit gegeben durch eine Temperatur der Gasphase von 530 K mit einer lokalen Inhomogenität an der Behälterinnenwand von ca.  $\pm 25$  K.

## **Einführung emulsionsbezogener Definitionen**

Für die Quantifizierung des Wasseranteils in der Mischung wurde ein Emulsionsbezug definiert. Dabei stellt der Wassermassenanteil in einer Emulsion einen physikalisch sinnvollen Bezug zur Reduktion deren (massenbezogenen) Heizwertes dar und ist für Emulsionen von langkettigen Brennstoffen daher ähnlich. Zudem ist durch die Festlegung des Emulsionswassermassenanteils gleichzeitig der Zusammenhang zur Luftzahl und dem Mischungsbruch eindeutig definiert. Als weitere Mischungsgröße wurde der reaktive Mischungsbruch eingeführt, der das Emulsionswasser ausschließt und (ähnlich der Luftzahl) so nur die reaktive Brennstoff-Luft-Mischung beschreibt. Die Umrechnung der Mischungsgrößen ist in Abhängigkeit des Emulsionswasseranteils durch umfangreiche Bilanzgleichungen dargestellt worden. Neben der Anwendung für das Frischgas lässt sich der reaktive Mischungsbruch unter bestimmten Voraussetzungen auch für reagierende Mischungen und Abgas anwenden. Dies ist vor allem dann interessant, wenn das Mischungsfeld (beispielsweise in einer LES) für einen emulgierten Brennstoff mit einem Reinbrennstoff verglichen werden soll.

## **Erweiterung der numerischen Methodik**

Auch die numerische Methodik musste bezüglich des Emulsionsbezugs erweitert werden. In diesem Zusammenhang wurde insbesondere die Software zur Tabellierung von Vormischflammen ergänzt, sodass dieses Werkzeug für den relativen Vergleich des thermischen und chemischen Wassereinflusses genutzt werden kann. Dadurch kann bereits im Vorfeld einer Simulation der Einfluss von Wasser auf die relevanten Parameter in Abhängigkeit von Reaktionsfortschritt und Mischungsbruch charakterisiert werden. Zudem besteht über die tabellierten Vormischflammen die Schnittstelle für die Modellierung der Verbrennung einer Sprayflamme.

## Charakterisierung der Verbrennung von Emulsionen

### Modellierung der Wärmefreisetzung

Im Kapitel *Ergebnisse und Diskussion* erfolgt die Validierung von Reaktionskinetiken durch Messdaten der laminaren Brenngeschwindigkeit von Heizöl und n-Hexadecan für Vordrücke bis zu 4 bar und Emulsionswasseranteile bis 60 %. Es konnte gezeigt werden, dass die Modellierung der Wärmefreisetzung von Heizöl unter bestimmten Bedingungen durch ein repräsentatives Alkan (n-Hexadecan) erfolgen kann. Durch die Kombination eines Alkans mit einem alkylierten Aromaten lässt sich hingegen die laminare Brenngeschwindigkeit auch unter Wassereinfluss besser abbilden. Allerdings kann die hier zugrunde liegende Reaktionskinetik die mittlere Kettenlänge nicht korrekt abbilden, wodurch die Druckabhängigkeit der Brenngeschwindigkeit weniger exakt abgebildet wird als durch n-Hexadecan-Kinetiken. Aus diesem Grund ist die Auswahl einer geeigneten Reaktionskinetik für Heizöl vom Anwendungsfall (Luftzahlbereich, Vordruck, Wasseranteil) abhängig. Die Marksteinzahlen von Heizöl und n-Hexadecan zeigen den für langkettige Brennstoffe repräsentativen Verlauf. Durch die Entwicklung von Flammeninstabilitäten ist der Messbereich durch die herkömmliche Methode auf vorwiegend magere Flammen beschränkt. Für die Validierung der Messdaten sind nur für n-Hexadecan atmosphärische laminare Brenngeschwindigkeiten in der Literatur veröffentlicht, die in guter Übereinstimmung mit den hier erhobenen Messdaten stehen. Da sowohl n-Hexadecan als auch die Alkan-Aromat-Kinetik nicht das identische C/H-Verhältnis von Heizöl abbilden, erfordert deren Einsatz in einer Simulation die Verwendung äquivalenter Luftzahlen (anstelle von gleichen Mischungsbrüchen), wodurch vergleichbare Gleichgewichtstemperaturen erreicht werden.

## **Thermodynamischer Einfluss auf das Frischgas**

Durch die thermodynamischen Parameter Dichte, Wärmekapazität und Temperaturleitfähigkeit kann über die eindimensionale thermische Theorie ein Bezug zur Brenngeschwindigkeit durch den Emulsionswassereinfluss hergestellt werden. Für den technisch relevanten Luftzahlbereich besteht für Alkane durch Wasserzugabe in Form einer Emulsion immer eine Reduktion der Dichte in der Gasphase, während sich die mittlere Wärmekapazität erhöht. Für die Temperaturleitfähigkeit besteht bei hoher Temperatur (entsprechend der Vorwärmzone einer laminaren Flamme) eine leichte Erhöhung durch Wasserzugabe. Für praktisch relevante Wasseranteile sind die Effekte jedoch im Vergleich zum thermischen Ballast des Wassers vernachlässigbar. Der thermische Ballast wird (bezogen auf eine Mischung mit reinem Brennstoff bei gleicher Luftzahl) durch wasseremulgierte Brennstoffe erhöht. Gleichzeitig reduziert sich entsprechend der Brennstoff-Luft-Anteil, sodass sich weniger spezifische Wärme auf einen größeren inerten Ballast verteilt. Bei konstantem Emulsionswassermassenanteil steigt mit abnehmender Luftzahl der durch Wasser bedingte thermische Ballast an, da Wasser und Brennstoff über die Emulsion in einem definierten Verhältnis stehen. Insgesamt stellt der thermische Ballast den dominierenden Einfluss von Wasser dar. Auch der chemische Einfluss auf die laminare Brenngeschwindigkeit kann im Verhältnis zum thermischen Ballast für technisch relevante Emulsionen mit maximal 5 % für atmosphärische Bedingungen zumeist vernachlässigt werden.

## **Skalierung der Brenngeschwindigkeit**

Aus den Mess- und Simulationsdaten konnte ferner ein Skalierungsgesetz für den Wassereinfluss auf die laminare Brenngeschwindigkeit magerer Vormischflammen definiert werden. Im unterstöchiometrischen Bereich wird hingegen durch den höheren thermischen Ballast die laminare Brenngeschwindigkeit überproportional reduziert, sodass die Skalierung auf magere

Flammen beschränkt ist. Der Ansatz basiert auf einem physikalisch sinnvollen funktionalen Zusammenhang und besitzt nur einen freien Parameter, der durch Mess- oder Simulationsdaten erhoben werden kann. Dadurch wird auch der Vergleich des Wassereinflusses auf verschiedene Brennstoffe erleichtert, der für Kohlenwasserstoffe ähnlich ausfällt. Es wurde gezeigt, dass der Einfluss von Druck die Reduktion der Brenngeschwindigkeit durch Wasser zusätzlich verstärkt. Das Skalierungsgesetz wurde durch Mess- und Simulationsdaten sowohl unter Druck- als auch unter Wassereinfluss validiert.

### **Verschiebung des Maximums der Brenngeschwindigkeit**

Das sich durch Emulsionswasser verschiebende Maximum der laminaren Brenngeschwindigkeit vom leicht unterstöchiometrischen Bereich in Richtung Stöchiometrie wird auf zwei Effekte zurückgeführt. Zum einen verschiebt sich durch Wasserzugabe das Maximum der Temperatur gleichfalls, was jedoch erst bei hohen Wasseranteilen signifikant ist. Zum anderen hat das Emulsionswasser für unterstöchiometrische Bedingungen einen stärkeren Einfluss auf das Temperaturprofil und die Brennstoffabbaurate, was hauptsächlich auf den thermodynamischen Einfluss zurückgeführt werden kann. Dabei ist der durch den Emulsionsbezug resultierende thermische Ballast für eine fette Mischung größer als für eine stöchiometrische Mischung, sodass sich das Maximum der Brenngeschwindigkeit in Richtung der Stöchiometrie verschiebt (bzw. für sehr hohe Emulsionswasseranteile sogar bis in den mageren Bereich).

### **Tabellierte Chemie emulgierter Brennstoffe**

Im Kontext der tabellierten laminaren Vormischflammen ist vor allem der Wassereinfluss auf den Mischungsbruch und den Reaktionsfortschritt von

Interesse. Da hier stets ein definierter Bezug zwischen Wasser und Brennstoff besteht, kann Wasser (und damit auch Emulsionswasser) als Massenbruch in der Reaktionsfortschrittsvariablen bestehen. Durch die Zugabe von Wasser ergibt sich im Vergleich zu reinem Brennstoff bezüglich der Temperaturänderung über dem Reaktionsfortschritt ein homogeneres Bild und auch die örtliche Auflösung bleibt erhalten. Dadurch wirkt sich Emulsionswasser innerhalb der Reaktionsfortschrittsvariablen sogar vorteilhaft aus.

Die Tabellierung laminarer Vormischflammen wird deshalb hier auch als Werkzeug zur relativen Darstellung des Wassereinflusses auf laminare Vormischflammen verwendet. Dazu wird der thermische (durch inertes Wasser) und der chemische (reaktive) Einfluss von Emulsionswasser in einem relativen Bezug sowohl für Methan als auch für n-Hexadecan dargestellt:

Die *thermisch* bedingte Temperaturreduktion steigt mit dem Mischungsbruch und verlagert sich für beide Brennstoffe bis in die Vorwärmzone, was auf den thermischen Ballast des Emulsionswassers zurückgeführt werden kann. Diese Beobachtung korreliert dabei mit der verstärkten Abnahme der laminaren Brenngeschwindigkeit. Die Abbaurate des Brennstoffs wird durch die Zugabe von inertem Wasser zu größeren Reaktionsfortschritten verlagert, was besonders für n-Hexadecan und im unterstöchiometrischen Bereich ausgeprägt ist. Entsprechend ist dort auch der reaktive Mischungsbruch lokal erhöht. Die Radikalkonzentration von OH sinkt durch den thermischen Einfluss für beide Brennstoffe ähnlich stark. Da diese Reduktion mit einer erhöhten Konzentration von  $\text{CO}_2$  einhergeht, ist eine thermisch bedingte Verlagerung des Gleichgewichts der exothermen Wassergas-Shift-Reaktion wahrscheinlich. Die CH-Radikale werden über alle Mischungsbrüche im Bereich der Reaktionszone reduziert, wobei die Reduktion für den unterstöchiometrischen Bereich ebenfalls ausgeprägter ist. Methan und n-Hexadecan zeigen hier ebenfalls eine ähnliche Charakteristik.

*Chemisch* bedingt steigt die Temperatur lokal im unterstöchiometrischen Bereich vor allem für das langkettige n-Hexadecan in der Vorwärmzone. Am Auslass besteht jedoch nur noch eine vernachlässigbare chemisch bedingte Temperaturerhöhung. Dieser lokale Temperaturanstieg wird von einer (dem

thermischen Effekt gegensätzlich wirkenden) Erhöhung der Brennstoffabbaurate begleitet. Im überstöchiometrischen Bereich ist die Wirkung der chemisch bedingten Verschiebung der Brennstoffabbaurate hingegen ähnlich dem thermischen Einfluss. Die OH-Radikale werden im Bereich der zuvor beobachteten thermischen Reduktion erhöht, sodass der chemische Einfluss von Wasser hier kompensierend wirkt. Chemisch bedingt wird dabei durch  $\text{H}_2\text{O}$  (und OH) die Lage des Gleichgewichts der Wassergas-Shift-Reaktion (nach dem Prinzip von Le Chatelier) zugunsten der Produkte verschoben, wodurch mehr CO zu  $\text{CO}_2$  oxidiert wird und gleichzeitig  $\text{H}_2\text{O}$  abgebaut wird. Die Konzentrationsprofile der laminaren Vormischflammen (am Auslass) entsprechen dabei dem chemischen Gleichgewicht. Die Wassergas-Shift-Reaktion ist dabei maßgeblich für unterstöchiometrische Bedingungen relevant, da nur hier CO integral in entsprechender Konzentration gebildet wird. Die CH-Radikale werden chemisch bedingt für alle Mischungsbrüche zunächst reduziert, wobei der Einfluss im unterstöchiometrischen Bereich ausgeprägter ist. Im mageren Bereich folgt der Reduktion jedoch wieder eine geringfügige Erhöhung. Die über den gesamten Konzentrationsbereich auftretende Reduktion der CH-Radikale korreliert mit der chemisch bedingten Reduktion der laminaren Brenngeschwindigkeit. Im mageren Bereich ist der chemische Einfluss auf den reaktiven Mischungsbruch in der wasserfreien Formulierung als Feldgröße (selbst bei hohem Wasseranteil für beide Brennstoffe) gering. Im fetten Bereich wird der reaktive Mischungsbruch jedoch deutlich stärker beeinflusst. Durch den chemisch (durch Wasser) verstärkten Abbau bei kleinen Reaktionsfortschritten gelangen mehr reaktive Zwischenspezies durch Diffusion in die Vorwärmzone.

Die aus der tabellierten Chemie gewonnenen Erkenntnisse lassen sich mit praktischem Nutzen auf die Berechnung des reaktiven Mischungsbruches  $F_r$  im Kontext komplexer CFD-Simulationen übertragen. Dabei kann  $F_r$  für magere Flammen und moderate Wasseranteile sowohl für inertes als auch reales Wasser unabhängig vom Reaktionsfortschritt in guter Näherung innerhalb der Flamme als konstant betrachtet werden. Wenn das Verhältnis von Brennstoff und Wasser (Emulsionsbezug) auch lokal in der Simulation

überall ähnlich ist, kann der reaktive Mischungsbruch aus dem Mischungsbruch dann über globale Bilanzgleichungen bestimmt werden.

### **Wassereinfluss bei diffusiver Mischung**

Um auch den Einfluss von Diffusion bei nicht vorgemischten Flammen zu untersuchen, wird für eine Gegenstromdiffusionsflamme das Wasser jeweils in beide Edukte (Luft und Methan) gegeben. Die Mischung in der Reaktionszone ist für beide Edukte durch die globale Reaktionsgleichung des Brennstoffs für stöchiometrische Verbrennung bestimmt und kann (sowohl für die Verdünnung mit inertem als auch realem Wasser) durch die Einlasskonzentrationen der Edukte berechnet werden. Der effiziente Einsatz von Emulsionswasser ist daher nicht an eines der Edukte gebunden, sondern wird in einer technischen Anwendung durch die globale Luftzahl bestimmt. Für magere Bedingungen ist demnach der Einsatz im Brennstoff sinnvoll, für fette Bedingungen in der Luft. Auch die Stabilität der Flamme und die Emissionen zeigen bis auf geringfügige Unterschiede keinen Vorteil hinsichtlich der Zugabe zu einem der Edukte. Die geringfügige Abmagerung der Reaktionszone tritt, ähnlich der Verschiebung des Maximums der Brenngeschwindigkeit, auch hier bei der Diffusionsflamme auf.

### **LES einer emulgierten Sprayflamme**

Der Einfluss von Wasser auf die LES einer drallstabilisierten Sprayflamme wird über die Tabellierung von wasserverdünnten Vormischflammen untersucht. Es wird zunächst mit reinem Brennstoff ein Vergleich mit einer Kerosinflamme mit etwas höherer Wärmefreisetzungsrate durchgeführt. Durch die leicht unterschiedliche Lage der Reaktionszone resultiert ein geringfügig anderes Flammenbild. Bei der Simulation mit Wasser wird das globale Verhältnis von Luft und Brennstoff sowie die thermische Leistung konstant gehalten. Da der Spraymassenstrom jedoch für die wasserverdünnte Flamme erhöht werden muss und der Wasseranteil in der Flamme als thermischer

Ballast wirkt, ist die Gleichgewichtstemperatur der wasserverdünnten Flamme am Austritt der Brennkammer geringer. Durch Wasserzugabe sinkt die Reaktionsrate von n-Hexadecan, wodurch sich die Reaktionszone deutlich weiter in Wandnähe verschiebt und die Stabilität der Flamme abnimmt. Aus diesem Grund bedingt eine Untersuchung höherer Emulsionswassermassenteile für die untersuchte Brennergeometrie das Anheben der Vorwärmtemperatur. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Integration der tabellierten wasserverdünnten Vormischflammen in die LES einer Drallflamme die Untersuchung des Wassereinflusses auf technisch relevante Verbrennungsprozesse realisiert werden kann.

## 7 Summary

In the present work, the combustion of complex liquid-fuel-water-mixtures in the gas phase has been investigated both experimentally and numerically to derive a combustion model. The experimental methodology for measuring the laminar burning velocity was further developed for this purpose, which represents a core point of the work. This allowed collecting measurement data of laminar unstretched burning velocities for water-emulsified fuel oil and n-hexadecane. The measurement data were used for the validation of reaction kinetics which allowed the numerical investigation of the water impact on the combustion of long-chain fuels, both thermally and chemically. For a burner geometry of a swirl-stabilized spray flame, the influence of water-emulsified fuel on the stability and location of the reaction zone was finally discussed. The main results are summarised in the following:

### **Method development**

The experimental method development required the technical improvement of the test facility and the measuring technique for the determination of burning velocities of liquid fuel water mixtures as well as the characterization of complex liquid fuels such as fuel oil. On the numerical part, the implementation of emulsion related characteristics was necessary to simulate chemical equilibrium thermodynamics, one-dimensional flames and finally a spray flame with water-emulsified fuel.

## Extension of the test facility and measurement methods

The existing facility for the determination of burning velocities according to the spherically expanding flame method was extended for the application of liquid fuel-water-mixtures. The core of the system is a vessel with a volume of 2,75 l in which the quasi-isobaric combustion of a spherically expanding flame can be recorded using optical and pressure-based measurement techniques. The time-resolved pressure rise is associated with the thermodynamic conversion rate of the fuel and can thus be used to determine a burning velocity, which is related to the spherical shape of the exhaust gas volume. Within the optical method, a two-dimensional cut surface of the flame is visualized by a laser plane and recorded by a high-speed camera. From the images, the spherical flame surface can be reconstructed to derive the corresponding burning velocity. For the application of water, a new injection system for the separate injection of liquid fuel and water was developed. In addition, the temperature resistance of the system and the sealing concept were revised to be able to meet the high demands on the setting accuracy of the partial pressures.

For the pressure measurement system for the determination of laminar burning velocities, the smallest detectable flame radius decreased from 30 mm to less than 20 mm due to both a technical and a theoretical revision (two-zone model). This makes it possible for the first time to directly compare the pressure method and the optical method over a wide flame radius range. Overall, the accuracy of the pressure method was improved by at least 10 %. This also allows the coupling of pressure- and optical methods for future works, so that the measuring range of the optical method (concerning the maximum flame radius) is no longer limited to the assumption of a freely-burning (quasi-isobaric) flame.

The optical measuring method has also been extensively renewed. This includes, in particular, the introduction of a correction for the influence of smoke within the laser-based optical method, where the soot particles contained in the smoke form the seeding for the Mie-scattering of laser-light in

the fresh gas. This allows the flame radii to be determined via the contrast between fresh gas and exhaust gas within the laser-light-sheet. However, the gaseous combustion products contained in the carrier gas of the soot particles are also supplied to the fresh gas, which lowers the oxygen content of the fresh gas. Especially for measurements under preheating there is a shift of the air number as well as a reduction of the burning velocity. By the developed correction method in the form of a compensation of the oxygen fraction, the influence can be significantly reduced. In addition, a further measuring method (based on the flame self-luminescence) has been developed which does not require the addition of additives to the fresh gas and is therefore completely non-invasive. Both the smoke correction and the new luminescence method were validated by measurement data with a high agreement to simulation data and literature data. Furthermore, additional non-linear and higher order correction models for flame stretch influence on the burning velocity were implemented from the literature. However, with regard to the mean quadratic deviation from the measured data, these do not show any higher accuracy, and the resulting Markstein numbers are also comparable.

In addition to the smoke correction and the new luminescence method, a third method has been developed which allows the quantitative determination of laminar burning velocities (and also Markstein numbers) from the extrapolation of turbulently stretched flames. The flame stretch and its influence on the burning velocity is not correlated as before by the flame radius dependent curvature of the spherical flame, but by applying a turbulent flow field with variable intensity. This is of interest if a fresh gas mixture with a negative Markstein number leads to a destabilization of the laminar flame front and thus the flame stretch and the flame surface can no longer be described via the global radius of curvature. If, on the other hand, the folding of the surface of the flame is dominated by a turbulent flow field with known properties, the influence of stretch on the burning velocity can be quantified. Accordingly, the method has the potential to extend the measuring range for unstable flames.

Due to the multitude of measurement methods, a new nomenclature was introduced, which always represents the burning velocity in the context of the respective reference sphere flame surface. This approach also has a physical meaning as the burning velocity of a spherical flame is not fully defined without the context of its reference surface. Besides, the reference sphere-surface is also the reference to the specific measuring method. This facilitates the interpretation of the burning velocities determined by various methods (also within the literature).

### **Comparability of measuring methods**

The overlap of the measured flame radius range by the optical and the pressure method also enabled the extensive validation of both methods. For laminar flames, it is shown that at the same time after ignition both the pressure method and the optical methods define slightly different flame radii (on average  $\pm 10\%$ ). The flame front velocities (and thus the temporal radius changes) for both optical methods are on average slightly (6%) above the pressure method. For turbulent flames, however, the case is similar but with higher fluctuations. However, the basic comparability of the turbulent burning velocity from the 2D laser-light-section method with the volume-related (3D) pressure method shows that a similar result is obtained for moderate flame folding. However, this requires a sufficient number of measurements. At least five to seven measurements are required for turbulent flames. Under laminar conditions, the determination of the Markstein number requires the performance of at least three experiments.

By measuring different flame radii using different methods, the extrapolation of the unstretched burning velocity and the resulting Markstein numbers can be influenced. The reason for this is the functional relationship between the flame radius and flame stretch within the extrapolation. It was shown that the flame front velocity itself does not depend on the choice of the flame surface area covered by the measurement method, as long as this always represents the same iso-temperature and the change in flame thick-

ness is negligible in relation to the flame radius. The neglect of the flame thickness itself, however, always leads to an influence on the resulting burning velocity. For typical hydrocarbons, this influence can only be neglected for flame radii of about 30 mm and thus lies outside the currently possible measuring range. Thus, the flame radius or its evaluation range can have a significant influence on the determination of Markstein numbers. In order to minimize the error, the evaluation of large flame radii is advantageous, which, however, requires a higher vessel volume. The estimation of an ideal vessel volume for the spherically expanding flame method leads to about 20 l, while the current vessel has a volume of 2,75 L. The higher volume would allow the evaluation to take place at significantly larger radii (up to 50 mm) and thus a lower flame stretch ratio, which would at the same time reduce the extrapolated range (in relation to the measured range). For the Markstein numbers determined in this way, a smaller systematic error – relating both to the vessel and the method – would then have to be reckoned with.

### **Thermodynamic characterization of fuel oil**

Since the measurement of laminar burning velocities of complex fuels (such as fuel oil) requires detailed knowledge of the composition, a method has been developed which allows thermodynamic modeling from easily accessible measurement data (calorific value, carbon mass distribution and elemental analysis). Thus the thermodynamic equilibrium parameters necessary for the evaluation of the burning velocity can be calculated, and the mean molar mass for the adjustment of the partial pressure (and thus the air number) in the vessel can be determined. The process can also be used for future complex fuel mixtures. The resulting model fuel for fuel oil consists of a combination of an alkane and an aromatic compound with an average chain length of  $C_{14,8}H_{27,6}$ .

In addition to the composition, the experimental determination of the necessary preheating temperature for the complete evaporation of long-chain

mixture fuels (fuel oil) is also required. For this purpose, an empirical method was developed which quantifies the deviation between the linear relationship of the partial pressure and the injected fuel mass. For the application of fuel oil, the fresh gas can be preheated up to 500 K at a pressure of 4 bar. Since preheating is achieved by heating cartridges in the vessel wall, however, there is an inhomogeneous temperature distribution of the inner wall with hotter and colder spots in relation to the mean temperature of the gas phase. Improved homogeneity of the internal vessel wall temperature could further increase the measuring range for long-chain liquid fuels. The maximum preheating is currently given by a gas phase temperature of 530 K with a local inhomogeneity at the inner vessel wall of about  $\pm 25$  K.

### **Introduction of emulsion related definitions**

An emulsion reference was defined for the quantification of the water content in fuel/water mixtures. The water mass fraction of an emulsion represents a physically related reference to the reduction of the (mass related) calorific value and is therefore similar for emulsions of long-chain fuels. In addition, the determination of the emulsion water mass fraction also clearly defines the relationship to the air number and the mixture fraction. The reactive mixture fraction was introduced as a further mixture quantity, which excludes the emulsion water and (similar to the air number) thus only describes the reactive fuel-air mixture. The conversion of the mixture fractions has been derived, depending on the emulsion water fraction in the form of balance equations. In addition to the application for the fresh gas, the reactive mixture fraction can also be used for reacting mixtures and exhaust gas under certain conditions. This is particularly interesting if the mixing field (for example in an LES) for an emulsified fuel is to be compared with a pure fuel.

## Extension of the numerical methodology

The numerical methodology also had to be extended with regard to the emulsion reference. In this context, the software for the tabulation of premixed flames was implemented so that this tool can be used for the relative comparison of the thermal and chemical influence of water. This allows the influence of water on relevant parameters to be characterized in advance of simulations as a function of reaction progress and mixture fraction. Also, the tabulated premixed flames provide the interface for modeling the combustion of a spray flame.

## Characterizing the combustion of emulsions

### Modeling of the heat release

In chapter *results and discussion*, the validation of reaction kinetics is performed by measurement data of the laminar burning velocity of fuel oil and n-hexadecane for initial pressures up to 4 bar and emulsion water mass fractions up to 60%. It could be shown that the modeling of the heat release of fuel oil under certain conditions can be done by a representative alkane with a similar chain length (n-hexadecane). By combining an alkane with an alkylated aromatic compound, however, the laminar burning velocity can be better reproduced even under the influence of water. However, the underlying reaction kinetics here cannot correctly describe the mean chain length, which means that the pressure dependence of the burning velocity is less accurately represented than by n-hexadecane kinetics. For this reason, the selection of a suitable reaction kinetic for fuel oil depends on the application (air number range, inlet pressure, water content). The Markstein numbers for fuel oil and n-hexadecane show the typical characteristics for long-chain fuels. Due to the development of flame instabilities, the measuring range is limited by the conventional method to predominantly lean flames. For the validation of the measured data only atmospheric laminar burning velocities

are published in the literature for n-hexadecane, which are in good agreement with the measured data collected here. Since both the n-hexadecane kinetic and the alkane-aromatic kinetic do not precisely match the identical C/H-ratio of fuel oil, their use in simulations requires the use of equivalent air numbers (instead of identical mixture fractions), whereby comparable equilibrium temperatures are achieved.

### **Thermodynamic influence on the fresh gas**

The thermodynamic parameters density, heat capacity, and thermal diffusivity can be used to establish a reference to the burning velocity due to the influence of emulsion water via the one-dimensional thermal theory. For the technically relevant air number range, there is always a reduction of the density in the fresh gas phase for alkanes by adding water in the form of an emulsion, while the average heat capacity increases. At high temperatures (corresponding to the preheating zone of a laminar flame) the thermal diffusivity is slightly increased by adding water. For practically relevant water components, however, the effects are negligible compared to the thermal ballast of the water. The thermal ballast is increased by water-emulsified fuels (with reference to a mixture with pure fuel at the same air number). At the same time, the fraction of fuel and air is reduced accordingly, so that less combustion heat is distributed over a larger inert ballast. For a constant emulsion water mass fraction, the thermal ballast increases with decreasing air number, since water and fuel are in a defined ratio. Overall, the thermal ballast represents the dominant influence of water. The chemical influence on the laminar burning velocity can also be neglected in relation to the thermal ballast for technically relevant emulsions with a maximum of 5 % for atmospheric pressures.

### **Scaling of the burning velocity**

From the measurement and simulation data, it was also possible to define a scaling law for the influence of water on the laminar burning velocity of lean premixed flames. In the fuel-rich range, on the other hand, the higher thermal ballast reduces the laminar burning velocity disproportionately, so that the scaling is limited to lean flames. The approach is based on a physically reasonable functional context and has only one free parameter, which can be collected by measurement or simulation data. This also makes it easier to compare the influence of water on different fuels, which is similar in the case of hydrocarbons. It has been shown that the influence of pressure additionally increases the reduction of the burning velocity for emulsified fuels. The scaling law was validated by measurement and simulation data under both pressure and water influence.

### **Displacement of the maximum burning velocity**

The maximum laminar burning velocity is displaced for emulsified fuels from slightly fuel-rich air numbers towards stoichiometry, which is attributed to two effects: On the one hand, the addition of water also shifts the maximum temperature, which, however, is only significant for high water contents. On the other hand, the emulsion water has a stronger influence on the temperature profile and the fuel consumption rate for fuel-rich conditions, which can mainly be attributed to the thermodynamic influence of water. The thermal ballast resulting from the emulsion reference is larger for a rich mixture than for a lean mixture so that the maximum burning velocity shifts in the direction of stoichiometry.

### **Tabulated chemistry of emulsified fuels**

In the context of tabulated laminar premixed flames, the influence of water on the mixture fraction and the reaction progress is of particular interest.

Since there is always a defined relationship between water and fuel here, water (and thus also emulsion water) can exist as a mass fraction within the reaction progress variable. In comparison to pure fuel, the addition of water results in a more homogeneous temperature change as a function of the reaction progress and the local resolution is also maintained. Thus emulsion water even has a beneficial effect within the application of the reaction progress variable.

The tabulation of laminar premixed flames is also used here as a tool for the relative representation of the influence of water on laminar premixed flames. The thermal (by inert water) and the chemical (reactive) influence of emulsion water was investigated for methane as well as n-hexadecane:

The *thermal* temperature reduction increases with the mixture fraction and shifts for both fuels to the preheating zone, which can be attributed to the thermal ballast of the emulsion water. This observation correlates with the increased decrease of the laminar burning velocity. The consumption rate of the fuel is shifted by the addition of inert water to larger reaction progresses, which is particularly pronounced for n-hexadecane and sub-stoichiometric conditions. Accordingly, the reactive mixture fraction also locally changes there. The radical concentration of OH decreases similarly for both fuels due to the thermal influence. Since this reduction is accompanied by an increased concentration of CO<sub>2</sub>, a thermally induced shift of the equilibrium of the exothermic water gas shift reaction is likely. The CH-radicals are reduced for all mixture fractions in the reaction zone, with the reduction also being more pronounced for the fuel-rich regions. Methane and n-hexadecane also show similar characteristics here.

The *chemical* influence causes the temperature to rise locally in the sub-stoichiometric range, especially for the long-chain n-hexadecane in the preheating zone. At the outlet, however, there is only a negligible chemically induced temperature increase. This local temperature rise is accompanied by an increase in fuel consumption rate (contrary to the thermal effect). In the sub-stoichiometric range, however, the chemically induced shift of the fuel consumption rate is similar to the effect caused by the thermal wa-

ter influence. The OH-radicals are increased in the range of the reaction progress where the previously observed thermal reduction occurred so that the chemical influence of water has a compensating effect here. Chemically conditioned by H<sub>2</sub>O (and OH) the balance of the water gas shift reaction (Le Chatelier principle) is shifted in favor of the products, thereby oxidizing more CO to CO<sub>2</sub> and simultaneously reducing H<sub>2</sub>O. The concentration profiles of the laminar premixed flames (at the outlet) correspond to the chemical equilibrium. The water gas shift reaction is relevant for sub-stoichiometric conditions, since only here CO is present at the outlet. The CH-radicals are initially reduced for chemical reasons for all mixture fractions, whereby the influence is more pronounced in the sub-stoichiometric range. In the lean range, however, the reduction is followed by a slight increase. The reduction of CH-radicals correlates with the chemically induced reduction of the laminar burning velocity in the lean range. The chemical influence on the reactive mixture fraction within the flame is low (even at high water content for both fuels) for lean mixtures. In the fat range, however, the reactive mixture fraction is higher influenced.

The knowledge gained from tabulated chemistry can be applied with practical benefit to the calculation of the reactive mixture fraction  $F_r$  in the context of complex CFD simulations. For lean flames and moderate water contents,  $F_r$  can be regarded as constant for both inert and real water regardless of the reaction progress in good approximation within the flame. If the ratio of fuel to water (emulsion reference) is similar everywhere in the simulation, the reactive mixture fraction can be determined using global balance equations.

### **Water influence on diffusive mixture**

To investigate the influence of diffusion on non-premixed flames, water is added to both educts (air and methane) for a counterflow diffusion flame. The mixture in the reaction zone for both reactants is determined by the global reaction equation of the fuel for stoichiometric combustion and can

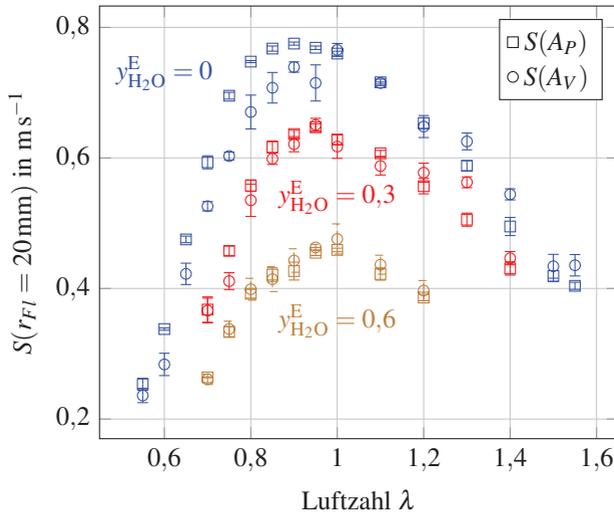
be calculated (both for dilution with inert and real water) by the inlet concentrations of the reactants. The efficient use of emulsion water is therefore not dependent on one of the educts but is affected in a technical application by the global air number. For lean conditions, the use in fuel makes sense, for sub-stoichiometric conditions in the air. Also, the stability of diffusion flames and the emissions show no advantage with regard to the addition to one of the educts, apart from minor differences. A slightly leaner reaction zone, similar to the shift of the maximum burning velocity, also occurs here for diffusion flames.

### **LES of an emulsified spray flame**

The influence of water on the LES of a swirl-stabilized spray flame is investigated for tabulated water-diluted premixed flames. A comparison with a kerosene flame with a slightly higher heat release rate is first carried out with pure fuel. The slightly different position of the reaction zone results in a slightly different flame pattern. When simulating with water, the global air/fuel ratio and thermal power are kept constant. However, since the mass flow of the spray must be increased for the water-diluted flame, and the water content in the flame acts as thermal ballast, the equilibrium temperature of the water-diluted flame at the outlet of the combustion chamber is lower. The addition of water lowers the reaction rate of n-hexadecane, which moves the reaction zone towards the wall and reduces the stability of the flame. For this reason, an investigation of higher emulsion water mass fractions for the investigated burner geometry requires an increase in the preheating temperature. It could be shown that by integrating the tabulated water-diluted premixed flames into the LES of a swirl flame, it is possible to investigate the influence of water on technically relevant combustion processes.

# A Anhang

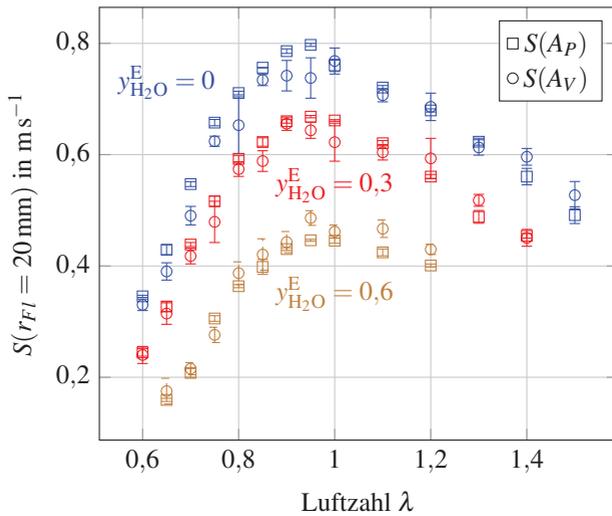
## A.1 Abbildungen und Tabellen



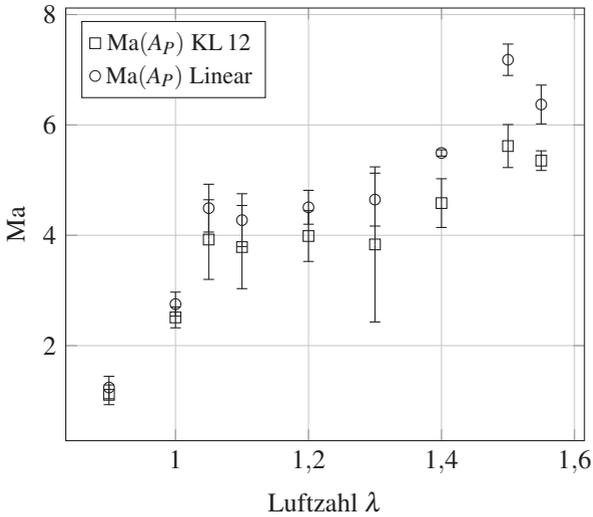
**Abbildung A.1:** Laminare Brenngeschwindigkeit von  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  für Frischgas bei 473 K, 1 bar, gemessen mit der Lumineszenzmethode  $S(A_p)$  und der Druckmethode  $S(A_v)$  bei dem jeweiligen Referenzflammenradius  $r_{Fl} = 20 \text{ mm}$ , für unterschiedliche Emulsionswassermassenanteile  $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,0$  bis  $0,6$

**Tabelle A.1:** Spezies und Konzentrationen des Modellbrennstoffs für HEL

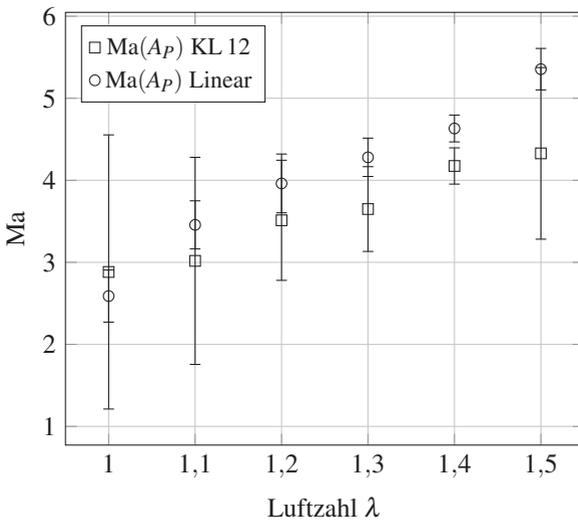
Spezies	Molenbruch	Massenbruch
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0,0016	0,0007
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	0,0123	0,0064
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	0,0314	0,0196
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	0,0338	0,0211
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	0,0225	0,0156
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	0,0497	0,0345
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	0,0331	0,0252
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	0,0506	0,0375
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0,0506	0,0420
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,1103	0,0991
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	0,0548	0,0477
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,0548	0,0531
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0,1016	0,1053
C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	0,0454	0,0447
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,0454	0,0501
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	0,0783	0,0918
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,0646	0,0802
C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0,0506	0,0662
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,0382	0,0526
C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,0276	0,0400
C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	0,0187	0,0283
C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	0,0241	0,0383



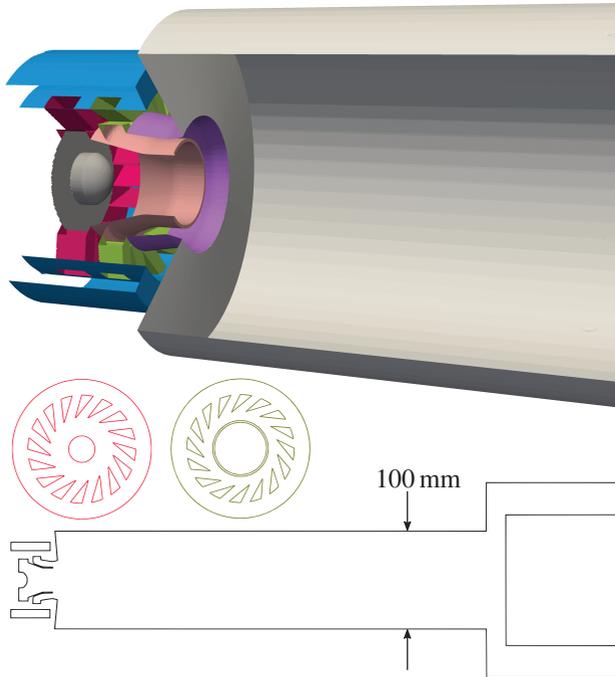
**Abbildung A.2:** Laminare Brenngeschwindigkeit von Heizöl (HEL) für Frischgas bei 500 K, 1 bar, gemessen mit der Lumineszenzmethode  $S(A_P)$  und der Druckmethode  $S(A_V)$  bei dem jeweiligen Referenzflammenradius  $r_{Fl} = 20 \text{ mm}$ , für unterschiedliche Emulsionswassermassenanteile  $y_{\text{H}_2\text{O}}^E = 0,0$  bis  $0,6$



**Abbildung A.3:** Marksteinzahlen von  $C_{16}H_{34}$  für Frischgas bei 473 K, 4 bar, mit Lumineszenzmethode  $S(A_p)$  gemessen, bei einem Emulsionswassermassenanteil von  $y_{H_2O}^E = 0,6$



**Abbildung A.4:** Marksteinzahlen von Heizöl (HEL) für Frischgas bei 500 K, 4 bar, mit Lumineszenzmethode  $S(A_p)$  gemessen, bei einem Emulsionswassermassenanteil von  $y_{H_2O}^E = 0,6$



**Abbildung A.5:** Detaillierte Darstellung der Brennkammergeometrie: Im oberen Bildausschnitt farblich hervorgehoben sind die Drallerzeuger (rot und grün), die vom Plenum (blau) gespeist werden. Auf der Achse sitzend ist der Druckzerstäuber (in grau) angedeutet. Im unteren Bildteil ist ein Schnittbild der gesamten Rechendomäne gezeigt. Die beiden Drallerzeuger sind ergänzend jeweils in Schnittbildern dargestellt.

## A.2 Diffusive Mischung eines Inertstoffs

Die Bilanzierung eines Inertstoffs in einer Diffusionsflamme basiert auf folgenden Annahmen:

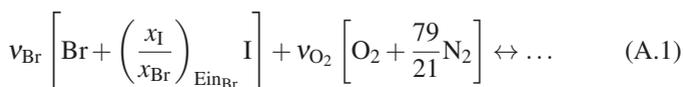
- Die Edukte liegen (nach der Annahme gemischt=verbrannt) in der Reaktionszone der Diffusionsflamme im annähernd stöchiometrischen Verhältnis vor, sodass diese durch die jeweilige stöchiometrische Reaktionsgleichung bestimmt werden.
- Der Inertstoff (I) steht in der Reaktionszone im gleichen Molverhältnis zu dem (verdünnten) Edukt wie am jeweiligen Brenneraustritt, sodass bevorzugte Diffusion keinen relevanten Einfluss hat.

Aus diesen Annahmen lässt sich mithilfe der linken Seite der stöchiometrischen Gleichung für die Verbrennung von Brennstoff (Br) in Luft gemäß  $v_{\text{Br}}\text{Br} + v_{\text{O}_2} \left[ \text{O}_2 + \frac{79}{21} \text{N}_2 \right] \leftrightarrow \dots$ , der Molanteil von Inertstoff  $x_{\text{I}}^{\text{Fl}}$  in der Reaktionszone der Flamme berechnen. Das Oxidationsmittel (hier Luft) wird mit Ox (für Oxidationsmittel) abgekürzt.

Die Verdünnung von Brennstoff bzw. Luft mit Wasser wird jeweils separat bilanziert. Die Bilanzierung bezieht sich dabei allgemein auf einen inerten Stoff, wobei hier in erster Linie der Bezug zu Wasser besteht. Um eine betragsmäßige Notation zu vermeiden, werden hier die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte  $v_i$  positiv definiert.

### A.2.1 Inertstoff im Brennstoff (WF)

Das Edukt *Brennstoff* (Br) wird mit Inertstoff (I) verdünnt. Die Abkürzung WF bezieht sich auf *wet fuel* für den Fall, dass der Inertstoff  $\text{H}_2\text{O}$  ist. Gemäß den Annahmen gilt daher für die Molmengen der Spezies in der Flamme:



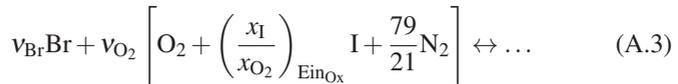
Der Molanteil des Inertstoffs  $x_1^{Fl}$  in der Flamme beträgt demnach:

$$\begin{aligned}
 x_1^{Fl}(\text{WF}) &= \frac{v_{\text{Br}} \left( \frac{x_1}{x_{\text{Br}}} \right)_{\text{EinBr}}}{v_{\text{Br}} \left[ 1 + \left( \frac{x_1}{x_{\text{Br}}} \right)_{\text{EinBr}} \right] + v_{\text{O}_2} \left[ 1 + \frac{79}{21} \right]} \\
 &= \left[ \frac{v_{\text{Br}} + v_{\text{O}_2} \left( 1 + \frac{79}{21} \right)}{v_{\text{Br}} \left( \frac{x_1}{x_{\text{Br}}} \right)_{\text{EinBr}}} + 1 \right]^{-1}
 \end{aligned} \tag{A.2}$$

Der Molenbruch  $\left( \frac{x_1}{x_{\text{Br}}} \right)_{\text{EinBr}}$  beschreibt das molare Verhältnis von Inertstoff zu Brennstoff am Brennstoff-Einlass ( $\text{EinBr}$ ). Durch die Schließbedingung  $1 = x_1^{\text{EinBr}} + x_{\text{Br}}^{\text{EinBr}}$  ist durch die Festlegung des Molenbruchs die gesamte Mischung am Brennstoff-Brenner definiert. Für den Luft-Einlass ( $\text{EinOx}$ ) gilt entsprechend  $1 = x_{\text{O}_2}^{\text{EinOx}} + x_{\text{N}_2}^{\text{EinOx}} = x_{\text{O}_2}^{\text{EinOx}} \left( 1 + \frac{79}{21} \right)$  mit  $x_{\text{O}_2}^{\text{EinOx}} = 0,21$ .

### A.2.2 Inertstoff in Luft (WA)

Das Edukt *Sauerstoff* wird mit Inertstoff verdünnt. Die Abkürzung WA bezieht sich auf *wet air* für den Fall dass der Inertstoff  $\text{H}_2\text{O}$  ist. Gemäß der Annahmen gilt daher:



Der Molanteil des Inertstoffs  $x_1^{Fl}$  in der Flamme beträgt demnach:

$$\begin{aligned}
 x_1^{Fl}(\text{WA}) &= \frac{v_{\text{O}_2} \left( \frac{x_1}{x_{\text{O}_2}} \right)_{\text{EinOx}}}{v_{\text{Br}} + v_{\text{O}_2} \left[ 1 + \left( \frac{x_1}{x_{\text{O}_2}} \right)_{\text{EinOx}} + \frac{79}{21} \right]} \\
 &= \left[ \frac{v_{\text{Br}} + v_{\text{O}_2} \left( 1 + \frac{79}{21} \right)}{v_{\text{O}_2} \left( \frac{x_1}{x_{\text{O}_2}} \right)_{\text{EinOx}}} + 1 \right]^{-1}
 \end{aligned} \tag{A.4}$$

Der Molenbruch  $\left( \frac{x_1}{x_{\text{O}_2}} \right)_{\text{EinOx}}$  beschreibt das molare Verhältnis von Inertstoff zu Sauerstoff am Luftereinlass ( $\text{EinOx}$ ). Auch hier ist durch die Definition des Molenbruchs die gesamte Mischung am Luft-Einlass definiert durch die Schließbedingung  $1 = x_1^{\text{EinOx}} + x_{\text{O}_2}^{\text{EinOx}} [1 + 79/21]$ . Für den Brennstoff-Einlass gilt entsprechend  $1 = x_{\text{Br}}^{\text{EinBr}}$ .

### A.2.3 Identischer Inertanteil in Luft und Brennstoff (WA und WF)

Mit den Gleichungen (A.2), (A.4) lässt sich das notwendige Molverhältnis von Inertstoff und verdünntem Edukt am jeweiligen Brenneinlass bestimmen, sodass gilt  $x_1^{Fl}(\text{WA}) = x_1^{Fl}(\text{WF})$ , was einem identischen Molanteil von Inertstoff in der Flamme entspricht. Daraus lässt sich die für WF und WA jeweils notwendige Molkonzentration  $x_1^{\text{Ein}}$  von Inertstoff am jeweiligen Einlass berechnen, sodass in der (bei lokalem  $\lambda = 1$  angenommenen) Reaktionszone eine identische Verdünnung erreicht wird.

Durch die Bedingung  $x_1^{Fl}(\text{WF}) = x_1^{Fl}(\text{WA})$  muss gemäß Gleichung (A.2) und Gleichung (A.4) gelten, dass:

$$v_{\text{Br}} \left( \frac{x_1}{x_{\text{Br}}} \right)_{\text{EinBr}} = v_{\text{O}_2} \left( \frac{x_1}{x_{\text{O}_2}} \right)_{\text{EinOx}} \tag{A.5}$$

Als Funktion von  $x_I^{\text{Ein}}$  am jeweiligen Einlass ausgedrückt lautet die Gleichung schließlich wie folgt:

$$v_{\text{Br}} \left( \frac{x_I}{1 - x_I} \right)_{\text{EinBr}} = v_{\text{O}_2} \left( \frac{x_I}{1 - x_I} \left[ 1 + \frac{79}{21} \right] \right)_{\text{EinO}_x} \quad (\text{A.6})$$

Bei bekanntem Inertanteil für WF am Brenneinlass, lässt sich daraus der notwendige Molanteil für WA berechnen, sodass die Bedingung erfüllt ist (und umgekehrt). Die Gleichung (A.5) zeigt am Beispiel von Methan (mit  $v_{\text{O}_2} = 2$ ,  $v_{\text{Br}} = 1$ ), dass am (jeweiligen) Einlass der Molanteil von Inertstoff zu Methan bei verdünntem Brennstoff doppelt so groß sein muss wie das Verhältnis von Inertstoff zu Sauerstoff bei verdünnter Luft. In der Literatur wird ein ähnlicher Zusammenhang (jedoch ohne Validierung) in [107] definiert.

#### A.2.4 Effizienz der Verdünnung

Die Effizienz der Verdünnung basiert auf der Berechnung des notwendigen Inertstoffanteils in Bezug auf alle Stoffströme. Daraus lässt sich unter der Bedingung identischen Anteils von Inertstoff in der Flamme, die tatsächlich aufzuwendende Menge in Abhängigkeit einer global definierten Luftzahl  $\lambda$  berechnen, die sich auf die gesamte Mischung bezieht.

$$x_I^{\text{ges}} \equiv \frac{\dot{n}_I}{\dot{n}_{\text{ges}}} \quad (\text{A.7})$$

Die Berechnung der Effizienz wird im Folgenden in Abhängigkeit der Inertmolanteile und einer global definierten Luftzahl für WA und WF hergeleitet.

Die Summe aller Stoffströme definiert sich durch:

$$\dot{n}_{\text{ges}} = \dot{n}_{\text{Br}} + \dot{n}_{\text{O}_2} + \dot{n}_{\text{N}_2} + \dot{n}_I \quad (\text{A.8})$$

Die Terme  $\dot{n}_{O_2}$ ,  $\dot{n}_{Br}$  und  $\dot{n}_{N_2}$  können je nach Fall durch die folgenden Bilanzen ersetzt werden:

$$\frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_{Br}} = \lambda \widetilde{O}_{2\min} = \lambda \frac{v_{O_2}}{v_{Br}} \quad (\text{A.9})$$

$$\dot{n}_{N_2} = \dot{n}_{O_2} \frac{79}{21} \quad (\text{A.10})$$

$$\left( \frac{x_I}{x_{Br}} \right)_{\text{EinBr}} = \left( \frac{\dot{n}_I}{\dot{n}_{Br}} \right)_{\text{EinBr}} = \frac{\dot{n}_I}{\dot{n}_{Br}} \quad (\text{WF}) \quad (\text{A.11})$$

$$\left( \frac{x_I}{x_{O_2}} \right)_{\text{EinOx}} = \left( \frac{\dot{n}_I}{\dot{n}_{O_2}} \right)_{\text{EinOx}} = \frac{\dot{n}_I}{\dot{n}_{O_2}} \quad (\text{WA}) \quad (\text{A.12})$$

Für WF ergibt sich entsprechend durch die Gleichungen (A.8), (A.10), (A.9) und (A.11) die folgende Abhängigkeit für den Molanteil des Inertstoffs bezogen auf die gesamte Mischung aus allen Stoffströmen:

$$x_I^{\text{ges}}(\text{WF}) = \left[ \frac{v_{Br} + \lambda v_{O_2} \left(1 + \frac{79}{21}\right)}{v_{Br} \left(\frac{x_I}{x_{Br}}\right)_{\text{EinBr}}} + 1 \right]^{-1} \quad (\text{A.13})$$

Für WA lässt sich mit den Gleichungen (A.8), (A.10), (A.9) und (A.12) folgende Abhängigkeit herleiten:

$$x_I^{\text{ges}}(\text{WA}) = \left[ \frac{v_{Br} \frac{1}{\lambda} + v_{O_2} \left(1 + \frac{79}{21}\right)}{v_{O_2} \left(\frac{x_I}{x_{O_2}}\right)_{\text{EinOx}}} + 1 \right]^{-1} \quad (\text{A.14})$$

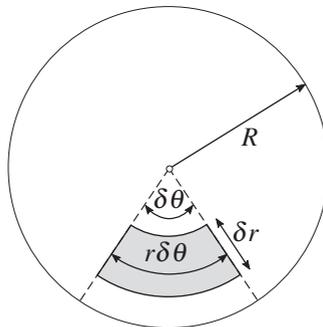
Für  $\lambda = 1$  gehen die Bilanzen entsprechend in die für die Reaktionszone (mit lokal ebenfalls stöchiometrischen Bedingungen) hergeleiteten Bilanzgleichungen (A.2) und (A.4) über. Entsprechend wird deutlich, dass ein optimaler Inertstoffeinsatz (Minimierung von  $\dot{n}_I$  bei Maximierung von  $x_I^{\text{ges}}$ ) das Verdünnen von Brennstoff bei global magerer Luftzahl bedingt, während fette Verbrennung den Einsatz von Inertstoff in der Luft bedingt.

## A.3 Berechnung radialer Mittelwerte (LES)

Die Feldgrößen aus der Large Eddy Simulation (LES) stellen gefilterte Feldgrößen  $\tilde{\phi}$  dar. Zusätzlich wird eine zeitliche Mittelung der Größen über einen Zeitraum von 500 ms durchgeführt, was durch die Operatoren  $\langle \tilde{\phi} \rangle$  gemäß Abschnitt 4.1.2 gekennzeichnet ist.

Da wie in Abschnitt 5.7.2 gezeigt nach einer zeitlichen Mittelung von 500 ms noch eine Inhomogenität bezüglich der radialen Verteilung der Feldgrößen vorliegt, kann der Vergleich der verschiedenen Simulationen untereinander nicht durch eine beliebige Schnittebene – entsprechend der Darstellung 4.7 – vorgenommen werden.

Um dennoch die Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Simulationen – ähnlich der Darstellung und Definition des Koordinatensystems in – Abbildung 4.7 gewährleisten zu können, muss zuvor eine radiale Mittelung durchgeführt werden. Anschaulich kann dies durch die Verwendung von Polarkoordinaten ausgedrückt werden, wobei ausgehend von einer konstanten Position  $x$  für eine zur  $x$ -Achse orthogonalen Schnittfläche (wie in Abbildung 5.52) ausgehend vom Schnittkreismittelpunkt für jeden Radius  $r$  im Abstand  $\delta r$  über alle Winkel  $\theta$  gemittelt wird. Eine schematische Darstellung der differentiellen Elemente ist in Abbildung A.6 visualisiert.



**Abbildung A.6:** Schematische Darstellung der differentiellen Ringelemente

Der entsprechende mittlere radiusabhängige Massenstrom  $\delta\dot{m}(r)$  definiert dazu den Fluss von Masse durch den Kreisring  $\delta A(r) = \int_0^{2\pi} r\delta r d\theta$  der Breite  $\delta r$  im Abstand  $r \in [0, R]$  gemäß Formel (A.15). Den gesamten Massenstrom durch die Schnittfläche erhalte man, indem  $\delta r$  bzw.  $\delta\dot{m}$  in ein totales Differenzial ( $dr$  und  $d\dot{m}$ ) überführt und entsprechend auf beiden Seiten integriert würde.

$$\delta\dot{m}(r) = \int_0^{2\pi} (\langle\tilde{\rho}\rangle\langle\tilde{u}_x\rangle)r\delta r d\theta \quad (\text{A.15})$$

Die durch den lokalen Fluss von Masse gewichtete Mittelung einer Größe  $\langle\tilde{\phi}\rangle$  erhält man dann entsprechend durch Gleichung (A.16).

$$\hat{\phi}(r) = \frac{1}{\delta\dot{m}(r)} \int_0^{2\pi} (\langle\tilde{\rho}\rangle\langle\tilde{u}_x\rangle\langle\tilde{\phi}\rangle)r\delta r d\theta \quad (\text{A.16})$$

Formal definiert sich dadurch für jeden Punkt  $x$  die durch den radialen Massenfluss gewichtete Größe  $\hat{\phi}(r)$ , wobei der Radius entsprechend einer anschaulicheren Darstellung gemäß Abbildung 4.7 wieder in ein kartesisches Koordinatensystem transformiert im Folgenden als  $\hat{\phi}(x, y)$  aufgetragen wird.

Es hat sich herausgestellt, dass zwischen der hier dargestellten massengewichteten und einer einfachen flächengemittelten Formulierung kein signifikanter Unterschied besteht. Die radiale Verteilung von Masse ist demnach für jeweils konstanten Radius über den Umfang homogen genug, sodass auch eine flächenspezifische Mittelung gemäß Gleichung (A.17) mit gleicher Aussagekraft durchgeführt werden kann.

$$\hat{\phi}(r) = \frac{1}{\delta A(r)} \int_0^{2\pi} \langle\tilde{\phi}\rangle r\delta r d\theta \quad (\text{A.17})$$

Der durch die numerische Umsetzung der dargestellten Integrale entstandene Fehler wurde durch Integration von Gleichung (A.15)  $\dot{m} = \int d\dot{m}$  im Vergleich mit dem tatsächlichen Massenstrom quantifiziert und beträgt ca. 1 %.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Darstellung der eindimensionalen thermischen Theorie . . . . .	23
2.2	Planare Flamme im abgasseitig offenen Rohr . . . . .	29
2.3	Planare Flamme im abgasseitig verschlossenen Rohr . . . . .	30
2.4	Schematische Darstellung sphärischer Flammen . . . . .	34
2.5	Darstellung hydrodynamischer Streckung . . . . .	41
2.6	Darstellung normaler Streckung . . . . .	41
2.7	Zellulare Strukturen . . . . .	51
2.8	Populationsverlauf . . . . .	55
2.9	Histogramm der Population . . . . .	56
2.10	Skizze eines turbulenten Makrowirbels . . . . .	65
2.11	Borghi-Diagramm . . . . .	74
3.1	Schematische Darstellung der Versuchsanlage . . . . .	98
3.2	Druck- und Temperaturanstieg des Frischgases . . . . .	115
3.3	Generischer Vergleich der Zonen-Modelle . . . . .	117
3.4	Sphärische Flamme im Laser-Licht-Schnitt (Skizze) . . . . .	119
3.5	Sphärische Flamme im Laser-Licht-Schnitt . . . . .	120
3.6	Konturen einer laminaren Methan-Flamme . . . . .	121
3.7	Proportionalität von Brenn- und Flammenfrontgeschwindigkeit im geschlossenen Volumen . . . . .	123
3.8	Messbereich der Druckmethode . . . . .	127
3.9	Turbulente sphärische Flamme im Laser-Licht-Schnitt . . . . .	128
3.10	Konturen einer turbulenten Methan-Flamme . . . . .	130
3.11	Nomenklatur der Brenngeschwindigkeit . . . . .	134
3.12	Raucheinfluss auf die laminare Brenngeschwindigkeit . . . . .	135
3.13	Raucheinfluss auf die Marksteinzahl . . . . .	136

3.14	Brenngeschwindigkeit aus Lumineszenz- und Druckmethode . . .	139
3.15	Ungestreckte Brenngeschwindigkeit aus Lumineszenzmethode und Laser-Licht-Schnitt-Methode . . . . .	140
3.16	Literaturvergleich abgasbezogener Marksteinlängen . . . . .	141
3.17	Anwendung verschiedener Extrapolationsmodelle . . . . .	145
3.18	RMS-Abweichungen zwischen Messdaten und Extrapolationsmodellen . . . . .	147
3.19	Darstellung des idealen Behältervolumens . . . . .	151
3.20	Vergleich laminarer Flammenradien für verschiedene Brennstoffe und Messverfahren . . . . .	158
3.21	Vergleich turbulenter Flammenradien für verschiedene Brennstoffe und Messverfahren . . . . .	159
3.22	Vergleich abgasbezogener laminarer Brenngeschwindigkeiten für verschiedene Brennstoffe und Messverfahren . . . . .	160
3.23	Vergleich abgasbezogener turbulenter Brenngeschwindigkeiten für verschiedene Brennstoffe und Messverfahren . . . . .	161
3.24	Konturen einer zellularen Flammenfront . . . . .	163
3.25	Auftragung des Exponenten $x$ über der Flammenfaltung $W$ . . .	166
3.26	Ausschnitte der Laser-Licht-Schnitt-Aufnahmen sowie der Umfangslinien (1 bar) . . . . .	168
3.27	Anwendung des Extrapolationsmodells mit Fehlerfortpflanzung der Messwerte . . . . .	169
3.28	Ausschnitte der Laser-Licht-Schnitt-Aufnahmen sowie der Umfangslinien (5 bar) . . . . .	172
3.29	Relativer Vergleich des (unteren) Heizwertes von Alkanen . . .	174
3.30	Wassermassenbruch $y_{H_2O}$ der Frischgasmischung in Abhängigkeit von Luftzahl und Mischungsbruch . . . . .	180
3.31	GC-FID Messdaten der Kohlenstoffverteilung von HEL . . . . .	185
3.32	Massen- und Moldichtevertielung von HEL . . . . .	186
3.33	Thermodynamischer Fehler des reduzierten Modellbrennstoffes	190
3.34	Heizölanteil in der Gasphase über der injizierten Masse in reiner Stickstoffatmosphäre (1 bar) . . . . .	192

4.1	Schematische Darstellung des modellierten turbulenten Anteils von RANS, LES und DNS im Energiespektrum . . . . .	196
4.2	Darstellung verschiedener Filterfunktionen im Zeitbereich . . . . .	199
4.3	Darstellung von gefiltertem Anteil und Residuum eines Signals . . . . .	200
4.4	Dimensionslose Darstellung normierter Profile einer Vormischflamme für Methan-Luft (500 K, 1 bar, $\lambda = 1$ ) . . . . .	219
4.5	Dimensionslose Darstellung normierter Profile einer Gegenstromdiffusionsflamme für Methan-Luft (373 K, 1 bar) . . . . .	221
4.6	Schematische Darstellung der Interaktion von CFD und Tabelle . . . . .	229
4.7	Darstellung der simulierten Brennkammergeometrie . . . . .	230
4.8	Innere und äußere Rezirkulationszone (Skizze) . . . . .	231
4.9	Schematische Darstellung der Definition der reaktiven Mischung . . . . .	236
5.1	Laminare Brenngeschwindigkeit von $C_{16}H_{34}$ (473 K, 1 bar bis 4 bar) – Methodenvergleich . . . . .	245
5.2	Laminare ungestreckte Brenngeschwindigkeit von $C_{16}H_{34}$ (473 K, 1 bar) . . . . .	247
5.3	Laminare ungestreckte Brenngeschwindigkeit von $C_{16}H_{34}$ (473 K, 1 bar bis 4 bar) . . . . .	248
5.4	Marksteinzahlen von $C_{16}H_{34}$ (473 K, 1 bar bis 4 bar) . . . . .	251
5.5	Laminare Brenngeschwindigkeit von HEL (500 K, 1 bar bis 4 bar) – Methodenvergleich . . . . .	252
5.6	Laminare ungestreckte Brenngeschwindigkeit von HEL (500 K, 1 bar bis 4 bar) . . . . .	254
5.7	Marksteinzahlen von HEL (500 K, 1 bar bis 4 bar) . . . . .	255
5.8	Literaturvergleich der laminaren ungestreckten Brenngeschwindigkeit von HEL und $C_{16}H_{34}$ . . . . .	258
5.9	Einfluss eines Aromaten (Xylol) auf die Brenngeschwindigkeit . . . . .	261
5.10	Laminare ungestreckte Brenngeschwindigkeit von HEL (500 K, 1 bar bis 4 bar) . . . . .	263
5.11	Unterschied der Gleichgewichtstemperaturen von $C_{16}H_{34}$ und $C_{12}H_{26}$ -Xylol im Vergleich zu HEL . . . . .	266
5.12	Laminare ungestreckte Brenngeschwindigkeit von $C_{16}H_{34}$ (473 K, 1 bar, $y_{H_2O}^E = 0,0$ bis $0,6$ ) . . . . .	270

---

5.13	Marksteinzahlen von $C_{16}H_{34}$ (473 K, 1 bar, $y_{H_2O}^E = 0,0$ bis 0,6)	271
5.14	Laminare ungestreckte Brenngeschwindigkeit von HEL (500 K, 1 bar, $y_{H_2O}^E = 0,0$ bis 0,6)	272
5.15	Marksteinzahlen von HEL (500 K, 1 bar, $y_{H_2O}^E = 0,0$ bis 0,6)	273
5.16	Dichte der Frischgasmischung über dem reaktiven Mischungsbruch $F_r$	276
5.17	Spezifische Wärmekapazität der Frischgasmischung über dem reaktiven Mischungsbruch $F_r/F_r^{st}$	277
5.18	Normierter thermischer Ballast von Mischungen mit wasseremulgiertem Frischgas	279
5.19	Temperaturleitfähigkeit der Frischgasmischung über dem reaktiven Mischungsbruch $F_r/F_r^{st}$	282
5.20	Überlagerte chemische Effekte von $H_2O$ für $CH_4$ (500 K, 1 bar, $y_{H_2O}^E = 0,75$ )	284
5.21	Normierte Brenngeschwindigkeit von $CH_4$ für verschiedene Beladungen $Y_{H_2O}^E$ (500 K, 1 bar)	287
5.22	Mittlere norm. Brenngeschwindigkeit für unterschiedliche Emulsionswassermassenanteile (500 K, 1 bar)	288
5.23	Mittelwerte der norm. Brenngeschwindigkeit von $CH_4$ aufgetragen über $Y_{H_2O}^E$ (500 K, 1 bar, $1 \leq \lambda \leq 2$ )	289
5.24	Validierung der Korrelation durch die laminare ungestreckte Brenngeschwindigkeit von $C_{16}H_{34}$ (473 K, 4 bar, $y_{H_2O}^E = 0,6$ )	294
5.25	Validierung der Korrelation durch laminare ungestreckte Brenngeschwindigkeit von HEL (500 K, 4 bar, $y_{H_2O}^E = 0,6$ )	295
5.26	Luftzahl für max. Brenngeschwindigkeit von $CH_4$ aufgetragen über $Y_{H_2O}^E$ (500 K, 1 bar)	298
5.27	Thermodynamische Gleichgewichtstemperatur $T_{EQ}$ von wasserbeladenem $CH_4$ und $C_{16}H_{34}$ (500 K, 1 bar)	299
5.28	Temperaturgradient $\nabla_C T_{rel}(F, C)$ für $C_{16}H_{34}$ (500 K, 1 bar, $y_{H_2O}^E = 0,0$ bis 0,6)	304
5.29	Auflösung des Gradienten der Reaktionsfortschrittsvariablen für $C_{16}H_{34}$ (500 K, 1 bar, $y_{H_2O}^E = 0,0$ bis 0,6)	305
5.30	Relative Temperaturdifferenz $T_{rel}^{th}(F_r, C)$ für $CH_4$ und $C_{16}H_{34}$ (500 K, 1 bar, $y_{H_2O_{inert}}^E = 0,6$ )	310

5.31	Relativer reaktiver Mischungsbruch $\overset{\text{th}}{\text{rel}}F_r(F_r, C)$ für $\text{CH}_4$ und $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (500 K, 1 bar, $y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0, 6$ ) . . . . .	312
5.32	Relative Brennstoffabbaurate $\overset{\text{th}}{\text{rel}}r_{\text{Br}}(F_r, C)$ für $\text{CH}_4$ und $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (500 K, 1 bar, $y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0, 6$ ) . . . . .	314
5.33	Relative Änderung des OH-Massenbruches $\overset{\text{th}}{\text{rel}}y_{\text{OH}}(F_r, C)$ für $\text{CH}_4$ und $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (500 K, 1 bar, $y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0, 6$ ) . . . . .	315
5.34	Relative Änderung des CH-Massenbruches $\overset{\text{th}}{\text{rel}}y_{\text{CH}}(F_r, C)$ für $\text{CH}_4$ und $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (500 K, 1 bar, $y_{\text{H}_2\text{O}_{\text{inert}}}^{\text{E}} = 0, 6$ ) . . . . .	316
5.35	Relative Temperaturdifferenz $\overset{\text{ch}}{\text{rel}}T(F, C)$ für $\text{CH}_4$ und $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (500 K, 1 bar) . . . . .	319
5.36	Relative Brennstoffabbaurate $\overset{\text{ch}}{\text{rel}}r_{\text{Br}}(F, C)$ für $\text{CH}_4$ und $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (500 K, 1 bar) . . . . .	321
5.37	Relativer OH-Massenbruch $\overset{\text{ch}}{\text{rel}}y_{\text{OH}}(F, C)$ für $\text{CH}_4$ und $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (500 K, 1 bar) . . . . .	322
5.38	Relativer CH-Massenbruch $\overset{\text{ch}}{\text{rel}}y_{\text{CH}}(F, C)$ für $\text{CH}_4$ und $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (500 K, 1 bar) . . . . .	323
5.39	Relativer $\text{CO}_2$ -Massenbruch $\overset{\text{ch}}{\text{rel}}y_{\text{CO}_2}(F, C)$ für $\text{CH}_4$ und $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (500 K, 1 bar) . . . . .	324
5.40	Relativer (totaler) $\text{H}_2\text{O}$ -Massenbruch $\overset{\text{ch}}{\text{rel}}y_{\text{H}_2\text{O}}(F, C)$ für $\text{CH}_4$ und $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (500 K, 1 bar) . . . . .	325
5.41	Relativer $\text{CO}$ -Massenbruch $\overset{\text{ch}}{\text{rel}}y_{\text{H}_2\text{O}}(F, C)$ für $\text{CH}_4$ und $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (500 K, 1 bar) . . . . .	326
5.42	Gleichgewichtskonstante der Wassergas-Shift-Reaktion für $\text{CH}_4$ und $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (500 K, 1 bar) . . . . .	327
5.43	Relativer reaktiver Mischungsbruch $\overset{\text{ch}}{\text{rel}}F_r(F, C)$ für $\text{CH}_4$ und $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (500 K, 1 bar) . . . . .	329
5.44	Molenbruch (total) von Wasser über dem Einlassmolenbruch einer Gegenstromdiffusionsflamme (373 K, 1 bar) . . . . .	333
5.45	Inertwassermolenbruch bei $z(F_r/F_r^{\text{st}} = 1)$ einer Gegenstromdiffusionsflamme (373 K, 1 bar) . . . . .	334
5.46	Streckung $K_{\text{ext}}$ bei $z(F_r/F_r^{\text{st}} = 1)$ einer Gegenstromdiffusionsflamme (373 K, 1 bar) . . . . .	336
5.47	EINO bei $z(F_r/F_r^{\text{st}} = 1)$ einer Gegenstromdiffusionsflamme (373 K, 1 bar) . . . . .	338

5.48	Temperatur bei $z( \dot{\omega}_{\text{O}_2} _{\text{max}})$ einer Gegenstromdiffusionsflamme (373 K, 1 bar) . . . . .	339
5.49	Reaktiver Mischungsbruch bei $z( \dot{\omega}_{\text{O}_2} _{\text{max}})$ einer Gegenstromdiffusionsflamme (373 K, 1 bar) . . . . .	340
5.50	Verschiebung $\Delta z/L$ bei $z( \dot{\omega}_{\text{O}_2} _{\text{max}})$ einer Gegenstromdiffusionsflamme (373 K, 1 bar) . . . . .	342
5.51	Schnittebene des (über 0,5 s gemittelten) Mischungsbruchs $\langle \tilde{F} \rangle$ von $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ (links) und $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (rechts) für $x = 0,01$ m . . . . .	349
5.52	Schnittebene des (über 0,5 s gemittelten) Mischungsbruchs $\langle \tilde{F} \rangle$ von $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ (links) und $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (rechts) für $x = 0,1$ m . . . . .	350
5.53	Schwankungsanteil der Mischung im axialen Verlauf. . . . .	351
5.54	Vergleich der Temperatur $\hat{T}$ von $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ . . . . .	352
5.55	Vergleich des spezifischen Massenstroms $\rho \hat{u}_x$ von $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ . . . . .	353
5.56	Vergleich des Mischungsbruches $\hat{F}$ von $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ . . . . .	354
5.57	Vergleich der Temperatur $\hat{T}$ von $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ für $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,00$ und $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,15$ . . . . .	355
5.58	Vergleich des spezifischen Massenstroms $\rho \hat{u}_x$ von $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ für $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,00$ und $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,15$ . . . . .	356
5.59	Vergleich des reaktiven Mischungsbruches $\hat{F}_r$ von $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ für $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,00$ und $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,15$ . . . . .	357
A.1	Methodenvergleich der Messung laminarer Brenngeschwindigkeiten von $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (473 K, 1 bar, $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,0$ bis 0,6) . . . . .	385
A.2	Methodenvergleich der Messung laminarer Brenngeschwindigkeiten von Heizöl (HEL) (500 K, 1 bar, $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = 0,0$ bis 0,6) . . . . .	387
A.3	Marksteinzahlen von $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (473 K, 4 bar, $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}=0,6$ ) . . . . .	388
A.4	Marksteinzahlen von HEL (500 K, 4 bar, $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}=0,6$ ) . . . . .	388
A.5	Detaillierte Darstellung der Brennkammergeometrie . . . . .	389
A.6	Schematische Darstellung der differentiellen Ringelemente . . . . .	395

# Tabellenverzeichnis

2.1	Beträge der Geschwindigkeiten für das abgasseitig offene Rohr .	29
2.2	Beträge der Geschwindigkeiten für das abgasseitig geschlossene Rohr . . . . .	30
3.1	Verschiedene Brenngeschwindigkeiten und zugehörige Referenzkugeloberflächen . . . . .	133
3.2	Messwerte der ungestreckten laminaren Brenngeschwindigkeit von Methan-Luft . . . . .	137
3.3	Brennstoffmischungen für die Anwendung des Extrapolationsverfahrens . . . . .	167
3.4	Ergebnisse der turbulenten Extrapolation für 1 bar . . . . .	170
3.5	Ergebnisse der turbulenten Extrapolation für 5 bar . . . . .	171
3.6	Vergleich charakteristischer Kenngrößen von HEL und dem entwickelten Modellbrennstoff . . . . .	188
3.7	Vergleich charakteristischer Kenngrößen des detaillierten und des reduzierten Modellbrennstoffs . . . . .	189
3.8	Molare und massenbezogene Zusammensetzung des reduzierten Modellbrennstoffs . . . . .	190
5.1	Eingesetzte n-Hexadecan-Reaktionsmechanismen . . . . .	243
5.2	Mittlere Reaktionsordnung von $C_{16}H_{34}$ (473 K, 1 bar bis 4 bar) .	250
5.3	Mittlere Reaktionsordnung von HEL (500 K, 1 bar bis 4 bar) . .	254
5.4	Eingesetzter n-Dodecan-Xylol-Reaktionsmechanismus für HEL	260
5.5	Zusammensetzung aus $C_{12}H_{26}$ und Xylol zur Abbildung der laminaren Brenngeschwindigkeit von HEL . . . . .	263
5.6	Charakteristische Messgrößen von HEL im Vergleich zu $C_{16}H_{34}$ und $C_{12}H_{26}$ -Xylol . . . . .	265

5.7	Stöchiometrische Mischungsbrüche verschiedener Brennstoffe . . . . .	268
5.8	Relative Unterschiede von $c_p$ , $a$ , $\rho$ der Frischgasmischung zwischen emulgiertem und reinem Brennstoff . . . . .	283
5.9	Koeffizient $B$ für verschiedene Brennstoffe (500 K, 1 bar) . . . . .	290
5.10	Koeffizient $B$ für verschiedene magere Mischungen von HEL und $C_{16}H_{34}$ (4 bar, 500 K bzw. 473 K) . . . . .	291
5.11	Norm. Änderung der zur max. Brenngeschwindigkeit gehörenden Luftzahl, bezogen auf reinen Brennstoff (500 K, 1 bar) . . . . .	297
5.12	Definition des Betriebspunktes der Simulation (LES) durch verschiedene Kennzahlen . . . . .	345
5.13	Mittlere Temperaturen am Auslass der Brennkammer sowie Gleichgewichtstemperaturen . . . . .	348
A.1	Spezies und Konzentrationen des Modellbrennstoffs für HEL . . . . .	386

# Literaturverzeichnis

- [1] OECD PUBLISHING: *World Energy Outlook 2017 (IEA)*. Paris : OECD Publishing, 2017
- [2] BP PLC: *BP Energy Outlook – 2018 edition*. (2018)
- [3] EEA: *Air quality in Europe — 2017 report*. Luxembourg : Publications Office of the European Union, 2017
- [4] MINKOS, Andrea ; DAUERT, Ute ; FEIGENSPAN, Stefan ; KESSINGER, Susan: *Luftqualität 2016 - Vorläufige Auswertung*. In: *Umweltbundesamt Publikationen* (2017)
- [5] JONSSON, Maria ; YAN, Jinyue: *Humidified gas turbines - a review of proposed and implemented cycles*. In: *Energy* 30 (2005), Nr. 7, S. 1013–1078
- [6] SANAYE, Sepehr ; TAHANI, Mojtaba: *Analysis of gas turbine operating parameters with inlet fogging and wet compression processes*. In: *Applied Thermal Engineering* 30 (2010), Nr. 2-3, S. 234–244
- [7] RYDSTRAND, M.: *An analysis of the efficiency and economy of humidified gas turbines in district heating applications*. In: *Energy* 29 (2004), Nr. 12-15, S. 1945–1961
- [8] CÂRDU, Mircea ; BAICA, Malvina: *Gas turbine installation with total water injection in the combustion chamber*. In: *Energy Conversion and Management* 43 (2002), Nr. 17, S. 2395–2404
- [9] WANG, Yongqing ; LIOR, Noam: *Performance analysis of combined humidified gas turbine power generation and multi-effect thermal vapor compression desalination systems — Part 1: The desalination unit and its combination with a steam-injected gas turbine power system*. In: *Desalination* 196 (2006), Nr. 1-3, S. 84–104

- [10] ABU-ZAID, M.: Performance of single cylinder, direct injection Diesel engine using water fuel emulsions. In: *Energy Conversion and Management* 45 (2004), Nr. 5, S. 697–705
- [11] HUO, Ming ; LIN, Shenlun ; LIU, Haifeng ; LEE, Chia-fon F.: Study on the spray and combustion characteristics of water–emulsified diesel. In: *Fuel* 123 (2014), S. 218–229
- [12] BOUSHAKI, T. ; DHUÉ, Y. ; SELLE, L. ; FERRET, B. ; POINSOT, T.: Effects of hydrogen and steam addition on laminar burning velocity of methane–air premixed flame: Experimental and numerical analysis. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012), Nr. 11, S. 9412–9422
- [13] HWANG, Dong-Jin ; CHOI, Jong-Wook ; PARK, Jeong ; KEEL, Sang-In ; CH, Chang-Bo ; NOH, Dong-Soon: Numerical study on flame structure and NO formation in CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> counterflow diffusion flame diluted with H<sub>2</sub>O. In: *International Journal of Energy Research* 28 (2004), Nr. 14, S. 1255–1267
- [14] ZHAO, D. ; YAMASHITA, H. ; KITAGAWA, K. ; ARAI, N. ; FURUHATA, T.: Behavior and effect on NO<sub>x</sub> formation of OH radical in methane-air diffusion flame with steam addition. In: *Combustion and Flame* 130 (2002), Nr. 4, S. 352–360
- [15] BHARGAVA, Anuj ; COLKET, Med ; SOWA, William ; CASLETON, Kent ; MALONEY, Dan: An Experimental and Modeling Study of Humid Air Premixed Flames. In: *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 122 (2000), Nr. 3, S. 405–411
- [16] LEE, Seungro ; PADILLA, Rosa ; DUNN-RANKIN, Derek ; PHAM, Trinh ; KWON, Oh C.: Extinction limits and structure of counterflow nonpremixed H<sub>2</sub>O-laden CH<sub>4</sub>/air flames. In: *Energy* 93 (2015), S. 442–450
- [17] MENG, Shun ; SUN, Shaozeng ; XU, Huanhuan ; GUO, Yangzhou ; FENG, Dongdong ; ZHAO, Yijun ; WANG, Pengxiang ; QIN, Yukun: The effects of water addition on the laminar flame speeds of

- CO/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O mixtures. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016), Nr. 25, S. 10976–10985
- [18] PARK, Jeong ; KEEL, Sang I. ; YUN, Jin H.: Addition Effects of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on Flame Structure and Pollutant Emissions in Methane–Air Diffusion Flame. In: *Energy & Fuels* 21 (2007), Nr. 6, S. 3216–3224
- [19] SHENG, H. ; LI, X. ; WEI, X. ; WU, D.: The Droplet Group Micro-Explosions, Viscosity and Atomization Characteristics of W/O Emulsions. In: *10th International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems, ICLASS 2006* (2006)
- [20] KADOTA, Toshikazu ; TANAKA, Hajime ; SEGAWA, Daisuke ; NAKAYA, Shinji ; YAMASAKI, Hiroshi: Microexplosion of an emulsion droplet during Leidenfrost burning. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007), Nr. 2, S. 2125–2131
- [21] KIM, Wonho ; YU, Taeu ; YOON, Woongsup: Atomization characteristics of emulsified fuel oil by instant emulsification. In: *Journal of Mechanical Science and Technology* 26 (2012), Nr. 6, S. 1781–1791
- [22] LIF, Anna ; HOLMBERG, Krister: Water-in-diesel emulsions and related systems. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 123-126 (2006), S. 231–239
- [23] SMITH, Gregory P. ; GOLDEN, David M. ; FRENKLACH, Michael ; MORIARTY, Nigel W. ; EITENEER, Boris ; GOLDENBERG, Mikhail ; BOWMAN, C. T. ; HANSON, Ronald K. ; SONG, Soonho ; GARDINER, William C. ; LISSIANSKI, Vitali V. ; QIN, Zhiwei: GRI3.0-Mechanismus. [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech)
- [24] SARATHY, S. M. ; WESTBROOK, C. K. ; MEHL, M. ; PITZ, W. J. ; TOGBE, C. ; DAGAUT, P. ; WANG, H. ; OEHLSCHLAEGER, M. A. ; NIEMANN, U. ; SESHADRI, K. ; VELOO, P. S. ; JI, C. ; EGOLFOPOULOS, F. N. ; LU, T.: Comprehensive chemical kinetic modeling of the oxidation of 2-methylalkanes from C<sub>7</sub> to C<sub>20</sub>. In: *Combustion and Flame* 158 (2011), Nr. 12, S. 2338–2357

- [25] CHONG, C. T. ; HOCHGREB, S.: Measurements of laminar flame speeds of liquid fuels: Jet-A1, diesel, palm methyl esters and blends using particle imaging velocimetry (PIV). In: *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011), S. 979–986
- [26] LI, Bo ; LIU, Ning ; ZHAO, Runhua ; ZHANG, Hai ; EGOLFOPOULOS, F. N.: Flame propagation of mixtures of air with high molecular weight neat hydrocarbons and practical jet and diesel fuels. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013), Nr. 1, S. 727–733
- [27] WHITAKER, Stephen ; IRVINE, Thomas F. ; HARTNETT, James P.: *Elementary Heat Transfer Analysis: Pergamon Unified Engineering Series*. Burlington : Elsevier Science, 1976
- [28] HINZE, Julius O. ; HINZE, Julius O.: *Turbulence*. 2. ed. New York and Düsseldorf : McGraw-Hill, 1975 (McGraw-Hill series in mechanical engineering)
- [29] PIERCE, Charles D.: *Progress-Variable Approach For Large-Eddy Simulations of Turbulent Combustion*. Stanford, Stanford University, Dissertation, 2001
- [30] POINSOT, T. J. ; VEYNANTE, D.: *Theoretical and numerical combustion*. 3. ed. Toulouse : CNRS, 2011
- [31] POPE, Stephen B.: *Turbulent flows*. Cambridge : Cambridge Univ. Press, 2000
- [32] STEPHAN, Peter ; SCHABER, Karlheinz ; STEPHAN, Karl ; MAYINGER, Franz: *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen – Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*. 15., neu bearbeitete Auflage. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2010 (SpringerLink : Bücher)
- [33] KEE, Robert J. ; COLTRIN, Michael E. ; GLARBORG, Peter ; ZHU, Huayang: *Chemically Reacting Flow: Theory, Modeling, and Simulation*. 2nd. Newark : John Wiley & Sons Incorporated, 2017
- [34] TURNS, Stephen R.: *An introduction to combustion: Concepts and applications*. 3. Boston : McGraw-Hill, 2011

- 
- [35] GLASSMAN, Irvin ; GLUMAC, Nick ; YETTER, Richard A.: *Combustion*. 4th. Amsterdam : Academic Press, 2008
- [36] RICHTER, Dieter: *Mechanik der Gase*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010 (Springer-Lehrbuch)
- [37] WARNATZ, J. ; MAAS, U. ; DIBBLE, R. W.: *Combustion Formation: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant*. 4th edition. Berlin Heidelberg New York : Springer, 2006
- [38] ZHANG, Feichi ; BAUST, Tobias ; ZIRWES, Thorsten ; DENEV, Jordan ; HABISREUTHER, Peter ; ZARZALIS, Nikolaos ; BOCKHORN, Henning: Impact of Infinite Thin Flame Approach on the Evaluation of Flame Speed using Spherically Expanding Flames. In: *Energy Technology* 5 (2017), Nr. 7, S. 1055–1063
- [39] POINSOT, T.: Comments on “Flame Stretch Interactions of Laminar Premixed Hydrogen Air Flames at Normal Temperature and Pressure”. In: *Combustion and Flame* (1998), Nr. 113, S. 279–281
- [40] CHUNG, S. H. ; LAW, C. K.: An Invariant Derivation of Flame Stretch. In: *Combustion and Flame* 55 (1984), S. 123–125
- [41] GIANNAKOPOULOS, George K. ; GATZOULIS, Athanasios ; FROUZAKIS, Christos E. ; MATALON, Moshe ; TOMBOULIDES, Ananias G.: Consistent definitions of “Flame Displacement Speed” and “Markstein Length” for premixed flame propagation. In: *Combustion and Flame* 162 (2015), Nr. 4, S. 1249–1264
- [42] LIEUWEN, Timothy C.: *Unsteady combustor physics*. Cambridge : Cambridge University Press, 2013
- [43] SIVASHINSKY, G. I.: Instabilities, Pattern Formation, and Turbulence in Flames. In: *Ann. Rev. Fluid Mech* 15 (1983), S. 179–199
- [44] MARKSTEIN, G. H.: Experimental and theoretical studies of flame-front stability. In: *Journal of Aeronautic Science* (1951), Nr. 18, S. 199–209

- [45] CHEN, Zheng: On the extraction of laminar flame speed and Markstein length from outwardly propagating spherical flames. In: *Combustion and Flame* 158 (2011), Nr. 2, S. 291–300
- [46] WU, Fujia ; LIANG, Wenkai ; CHEN, Zheng ; JU, Yiguang ; LAW, Chung K.: Uncertainty in stretch extrapolation of laminar flame speed from expanding spherical flames. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 35 (2015), Nr. 1, S. 663–670
- [47] RONNEY, P. D. ; SIVASHINSKY, G. I.: A Theoretical Study of Propagation and Extinction of Nonsteady Spherical Flame Fronts. In: *SIAM Journal of Applied Mathematics* 49 (1989), Nr. 4, S. 1029–1046
- [48] KELLEY, A. P. ; LAW, C. K.: Nonlinear effects in the extraction of laminar flame speeds from expanding spherical flames. In: *Combustion and Flame* 156 (2009), Nr. 9, S. 1844–1851
- [49] KELLEY, Andrew P. ; BECHTOLD, John K. ; LAW, Chung K.: Premixed flame propagation in a confining vessel with weak pressure rise. In: *Journal of Fluid Mechanics* 691 (2012), S. 26–51
- [50] FRANKEL, M. L. ; SIVASHINSKY, G. I.: On Effects Due To Thermal Expansion and Lewis Number in Spherical Flame Propagation. In: *Combustion Science and Technology* 31 (1983), Nr. 3-4, S. 131–138
- [51] WEISS, M.: *Untersuchung von Flammenstreckungseffekten auf die sphärische Flammenausbreitung laminarer und turbulenter Brennstoff/Luft-Gemische*. Karlsruhe, Universität Karlsruhe, Dissertation, 2008
- [52] JOULIN, G. ; MITANI, T.: Linear stability analysis of two-reactant flames. In: *Combustion and Flame* 40 (1981), S. 235–246
- [53] BRADLEY, D. ; LAWES, M. ; LIU, Kexin ; VERHELST, S. ; WOOLLEY, R.: Laminar burning velocities of lean hydrogen–air mixtures at pressures up to 1.0 MPa. In: *Combustion and Flame* 149 (2007), Nr. 1-2, S. 162–172

- [54] MANTON, John ; ELBE, Guenther von ; LEWIS, Bernard: Nonisotropic Propagation of Combustion Waves in Explosive Gas Mixtures and the Development of Cellular Flames. In: *The Journal of Chemical Physics* 20 (1952), Nr. 1, S. 153
- [55] LEISENHEIMER, Bert: *Zum Ausbreitungsverhalten von Deflagrationsfronten in laminaren und turbulenten Brenngas-Luft-Gemischen innerhalb geschlossener Behälter*. Karlsruhe, Universität Karlsruhe, Dissertation, 1997
- [56] BECHTOLD, J. K. ; MATALON, M.: Hydrodynamic and diffusion effects on the stability of spherically expanding flames. In: *Combustion and Flame* 67 (1987), Nr. 1, S. 77–90
- [57] VUKADINOVIC, V. ; ZARZALIS, N. ; HABISREUTHER, P. ; SUNTZ, R.: Influence of Pressure on Markstein Number Effect in Turbulent Flame Front Propagation. In: *Proceedings of ASME Turbo Expo 2013* 2013 (2013)
- [58] HU, Erjiang ; HUANG, Zuohua ; HE, Jiajia ; ZHENG, Jianjun ; MIAO, Haiyan: Measurements of laminar burning velocities and onset of cellular instabilities of methane–hydrogen–air flames at elevated pressures and temperatures. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009), Nr. 13, S. 5574–5584
- [59] LI, Hongmeng ; LI, Guoxiu ; SUN, Zuoyu ; YU, Yusong ; ZHAI, Yue ; ZHOU, Zihang: Experimental investigation on laminar burning velocities and flame intrinsic instabilities of lean and stoichiometric H<sub>2</sub>/CO/air mixtures at reduced, normal and elevated pressures. In: *Fuel* 135 (2014), S. 279–291
- [60] HU, Erjiang ; HUANG, Zuohua ; HE, Jiajia ; JIN, Chun ; ZHENG, Jianjun: Experimental and numerical study on laminar burning characteristics of premixed methane–hydrogen–air flames. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009), Nr. 11, S. 4876–4888
- [61] UHLMANN, Markus: *Fluid Mechanics of Turbulent Flows: Lecture Notes*. Karlsruhe, 2015

- [62] DAVIDSON, Peter A.: *Turbulence: An introduction for scientists and engineers*. 2. ed. Oxford : Oxford University Press, 2015
- [63] TENNEKES, Hendrik ; LUMLEY, John L.: *A first course in turbulence*. 22. print. Cambridge, Mass. : MIT Press, 1972
- [64] WILCOX, David C.: *Turbulence modeling for CFD*. 3. ed. [La Cañada, Calif.] : DCW Industries, 2006
- [65] WALLIN, STEFAN ; JOHANSSON, ARNE V.: An explicit algebraic Reynolds stress model for incompressible and compressible turbulent flows. In: *Journal of Fluid Mechanics* 403 (2000), S. 89–132
- [66] FAVRE, Alexandre: Turbulence: Space-time statistical properties and behavior in supersonic flows. In: *Physics of Fluids* 26 (1983), Nr. 10, S. 2851
- [67] ABDEL-GAYED, R. G. ; BRADLEY, D. ; HAMID, M. N. ; LAWES, M.: Lewis number effects on turbulent burning velocity. In: *Symposium (International) on Combustion* 20 (1985), Nr. 1, S. 505–512
- [68] BRADLEY, D. ; ABDEL-GAYED, R. G.: Turbulent burning velocities: a general correlation in terms of straining rates. In: *Series A Mathematical and Physical Sciences* 414 (1987), S. 389–413
- [69] BRADLEY, D. ; LAWES, M. ; MANSOUR, M. S.: Correlation of turbulent burning velocities of ethanol–air, measured in a fan-stirred bomb up to 1.2 MPa. In: *Combustion and Flame* 158 (2011), Nr. 1, S. 123–138
- [70] BRADLEY, D. ; P. H. GASKELL ; A. SEDAGHAT ; X.J.GU: Generation of PDFs for flame curvature and for flame stretch rate in premixed turbulent combustion. In: *Combustion and Flame* 135 (2003), Nr. 4, S. 503–523
- [71] RUTLAND, C. ; TROUVE, A.: Direct simulations of premixed turbulent flames with nonunity Lewis numbers. In: *Combustion and Flame* 94 (1993), Nr. 1-2, S. 41–57

- [72] PETERS, N.: Laminar flamelet concepts in turbulent combustion. In: *Symposium (International) on Combustion* 21 (1986), Nr. 1, S. 1231–1250
- [73] CLAVIN, P.: Dynamic behavior of premixed flame fronts in laminar and turbulent flows. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 11 (1985), Nr. 1, S. 1–59
- [74] LEE, T. ; LEE, J. ; NYE, D. ; SANTAVICCA, D.: Local response and surface properties of premixed flames during interactions with Kármán vortex streets. In: *Combustion and Flame* 94 (1993), Nr. 1-2, S. 146–160
- [75] SELIM, M. Y. E. ; GHANNAM, M. T.: Combustion Study of Stabilized Water-in-Diesel Fuel Emulsion. In: *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 32 (2009), Nr. 3, S. 256–274
- [76] SJÖGREN, Arne: Burning of water-in-oil emulsions. In: *Symposium (International) on Combustion* 16 (1977), Nr. 1, S. 297–305
- [77] OCHOWIAK, M.: The effervescent atomization of oil-in-water emulsions. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 52 (2012), S. 92–101
- [78] BRONIARZ-PRESS, L. ; OCHOWIAK, M. ; ROZANSKI, J. ; WOZIWOZDKI, S.: The atomization of water–oil emulsions. In: *Experimental Thermal and Fluid Science* 33 (2009), Nr. 6, S. 955–962
- [79] LE CONG, T. ; DAGAUT, P.: Experimental and Detailed Modeling Study of the Effect of Water Vapor on the Kinetics of Combustion of Hydrogen and Natural Gas, Impact on NO<sub>x</sub>. In: *Energy & Fuels* 23 (2009), Nr. 2, S. 725–734
- [80] MAZAS, A. N. ; FIORINA, B. ; LACOSTE, D. A. ; SCHULLER, T.: Effects of water vapor addition on the laminar burning velocity of oxygen-enriched methane flames. In: *Combustion and Flame* 158 (2011), Nr. 12, S. 2428–2440

- [81] VANCOILLIE, J. ; CHRISTENSEN, M. ; NILSSON, E.J.K. ; VERHELST, S. ; KONNOV, A. A.: The effects of dilution with nitrogen and steam on the laminar burning velocity of methanol at room and elevated temperatures. In: *Fuel* 105 (2013), S. 732–738
- [82] KOROLL, G. W. ; MULPURU, S. R.: The effect of dilution with steam on the burning velocity and structure of premixed hydrogen flames. In: *Symposium (International) on Combustion* 21 (1988), Nr. 1, S. 1811–1819
- [83] GALMICHE, B. ; HALTER, F. ; FOUCHER, F. ; DAGAUT, P.: Effects of Dilution on Laminar Burning Velocity of Premixed Methane/Air Flames. In: *Energy & Fuels* 25 (2011), Nr. 3, S. 948–954
- [84] WESTBROOK, Charles K. ; DRYER, Frederick L.: Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 10 (1984), Nr. 1, S. 1–57
- [85] PARK, Jeong ; KIM, Kang T. ; PARK, June S. ; KIM, Jeong S. ; KIM, Sungcho ; KIM, Tae K.: A Study on H<sub>2</sub>-Air Counterflow Flames in Highly Preheated Air Diluted with CO<sub>2</sub>. In: *Energy & Fuels* 19 (2005), Nr. 6, S. 2254–2260
- [86] MIYAUCHI, T. ; MORI, Y. ; YAMAGUCHI, T.: Effect of steam addition on NO formation. In: *Symposium (International) on Combustion* 18 (1981), Nr. 1, S. 43–51
- [87] LANDMAN, M. J. ; DERKSEN, M. A. F. ; KOK, J. B. W.: Effect of combustion air dilution by water vapor or nitrogen on NO<sub>x</sub> emission in a premixed turbulent natural gas flame: An experimental study. In: *Combustion Science and Technology* 178 (2006), Nr. 4, S. 623–634
- [88] SUN, Shaozeng ; MENG, Shun ; ZHAO, Yijun ; XU, Huanhuan ; GUO, Yangzhou ; QIN, Yukun: Experimental and theoretical studies of laminar flame speed of CO/H<sub>2</sub> in O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O atmosphere. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016), Nr. 4, S. 3272–3283

- [89] ABIÁN, María ; GIMÉNEZ-LÓPEZ, Jorge ; BILBAO, Rafael ; ALZUETA, María U.: Effect of different concentration levels of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on the oxidation of CO: Experiments and modeling. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011), Nr. 1, S. 317–323
- [90] HONG, Dikun ; LIU, Liang ; HUANG, Yu ; ZHENG, Chuguang ; GUO, Xin: Chemical Effect of H<sub>2</sub>O on CH<sub>4</sub> Oxidation during Combustion in O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O Environments. In: *Energy & Fuels* 30 (2016), Nr. 10, S. 8491–8498
- [91] YANG, Zhen ; YU, Xin ; PENG, Jiangbo ; WANG, Liyuan ; DONG, Zhiwei ; LI, Xiaohui ; SUN, Shaozeng ; MENG, Shun ; XU, Huanhuan: Effects of N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O dilutions on temperature and concentration fields of OH in methane Bunsen flames by using PLIF thermometry and bi-directional PLIF. In: *Experimental Thermal and Fluid Science* 81 (2017), S. 209–222
- [92] SHU, J. ; ATREYA, A.: The effect of water vapor on counterflow diffusion flames. In: *International Conference on Fire Research and Engineering* (1995)
- [93] SINGH, Deepti ; NISHII, Takayuki ; TANVIR, Saad ; QIAO, Li: An experimental and kinetic study of syngas/air combustion at elevated temperatures and the effect of water addition. In: *Fuel* 94 (2012), S. 448–456
- [94] LIANG, Kun: Numerical study of water effects on the laminar burning velocity of methanol. In: *Biomass and Bioenergy* 108 (2018), S. 307–311
- [95] ALBIN, Eric ; NAWROTH, Holger ; GÖKE, Sebastian ; D'ANGELO, Yves ; PASCHEREIT, Christian O.: Experimental investigation of burning velocities of ultra-wet methane–air–steam mixtures. In: *Fuel Processing Technology* 107 (2013), S. 27–35
- [96] HOLBORN, P. G. ; BATTERSBY, P. ; INGRAM, J. M. ; AVERILL, A. F. ; NOLAN, P. F.: Estimating the effect of water fog and nitrogen dilution

- upon the burning velocity of hydrogen deflagrations from experimental test data. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013), Nr. 16, S. 6882–6895
- [97] NONAKA, H.O.B. ; PEREIRA, F. M.: Experimental and numerical study of CO<sub>2</sub> content effects on the laminar burning velocity of biogas. In: *Fuel* 182 (2016), S. 382–390
- [98] SMYTH, KERMIT C.: NO Production and Destruction in a Methane/Air Diffusion Flame. In: *Combustion Science and Technology* 115 (1996), Nr. 1-3, S. 151–176
- [99] WELZ, Oliver ; OLZMANN, Matthias: Kinetics of the NCN + NO Reaction over a Broad Temperature and Pressure Range. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 116 (2012), S. 7293–7301
- [100] CORREA, S. M.: A Review of NO<sub>x</sub> Formation Under Gas-Turbine Combustion Conditions. In: *Combustion Science and Technology* 87 (1993), Nr. 1-6, S. 329–362
- [101] LIPARDI, Antonio C. ; VERSAILLES, Philippe ; WATSON, Graeme M. ; BOURQUE, Gilles ; BERGTHORSON, Jeffrey M.: Experimental and numerical study on NO<sub>x</sub> formation in CH<sub>4</sub> – air mixtures diluted with exhaust gas components. In: *Combustion and Flame* 179 (2017), S. 325–337
- [102] BARLOW, R. S. ; KARPETIS, A. N. ; FRANK, J. H.: Scalar Profiles and NO Formation in Laminar Opposed-Flow Partially Premixed Methane/Air Flames. In: *Combustion and Flame* 127 (2001), S. 2102–2118
- [103] DRYER, F. L.: Water addition to practical combustion systems-Concepts and applications. In: *Symposium (International) on Combustion* 16 (1977), Nr. 1, S. 279–295
- [104] SUNG, C. J. ; LIU, J. B. ; LAW, C. K.: Structural response of counterflow diffusion flames to strain rate variations. In: *Combustion and Flame* 102 (1995), Nr. 4, S. 481–492

- [105] PANDYA, T. P. ; WEINBERG, F. J.: The Structure of Flat, Counter-Flow Diffusion Flames. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 279 (1964), Nr. 1379, S. 544–561
- [106] RIBERT, Guillaume ; ZONG, Nan ; YANG, Vigor ; PONS, Laetitia ; DARABIHA, Nasser ; CANDEL, Sébastien: Counterflow diffusion flames of general fluids: Oxygen/hydrogen mixtures. In: *Combustion and Flame* 154 (2008), Nr. 3, S. 319–330
- [107] SNEGIREV, A. Y.: Perfectly stirred reactor model to evaluate extinction of diffusion flame. In: *Combustion and Flame* 162 (2015), Nr. 10, S. 3622–3631
- [108] VUKADINOVIC, V. ; ZARZALIS, N.: Comparison of the combustion characteristics of commercial and alternative liquid fuels: An experimental study. In: *in 25. Deutscher Flammentag*, 2011, S. 647–652
- [109] VUKADINOVIC, V.: *Untersuchung des Flammenfrontstreckungseffektes auf die laminare und turbulente Verbrennung unter variierten Druck- und Temperaturbedingungen*. Karlsruhe, KIT, Dissertation, 2019
- [110] LUIJTEN, C.C.M. ; DOOSJE, E. ; GOEY, L.P.H. de: Accurate analytical models for fractional pressure rise in constant volume combustion. In: *International Journal of Thermal Sciences* 48 (2009), Nr. 6, S. 1213–1222
- [111] FAGHIH, Mahdi ; CHEN, Zheng: The constant-volume propagating spherical flame method for laminar flame speed measurement. In: *Science Bulletin* 61 (2016), Nr. 16, S. 1296–1310
- [112] LEWIS, Bernard ; ELBE, Guenther von: *Combustion, flames and explosions of gases*. New York : Academic Pr, 1951
- [113] NASTOLL, Willi: *Untersuchung zur instationären turbulenten Flammenausbreitung in geschlossenen Behältern*. Karlsruhe, Universität Karlsruhe, Dissertation, 1989

- [114] BRUTSCHER, T. M.: *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Entflammung und Flammenausbreitung bei funkengezündeten Brenngas-Luft-Gemischen unter besonderer Berücksichtigung bevorzugter Diffusion*. Karlsruhe, Universität Karlsruhe, Dissertation, 2003
- [115] GOODWIN, David G. ; MOFFAT, Harry K. ; SPETH, Raymond L.: *Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes*. 2017
- [116] SANTNER, Jeffrey ; HAAS, Francis M. ; JU, Yiguang ; DRYER, F. L.: Uncertainties in interpretation of high pressure spherical flame propagation rates due to thermal radiation. In: *Combustion and Flame* 161 (2014), Nr. 1, S. 147–153
- [117] YU, Hao ; HAN, Wang ; SANTNER, Jeffrey ; GOU, Xiaolong ; SOHN, Chae H. ; JU, Yiguang ; CHEN, Zheng: Radiation-induced uncertainty in laminar flame speed measured from propagating spherical flames. In: *Combustion and Flame* 161 (2014), Nr. 11, S. 2815–2824
- [118] BRADLEY, D. ; P. H. GASKELL ; X. J. GU: Burning velocities, markstein lengths, and flame quenching for spherical methane-air: flamesA computational study. In: *Combustion and Flame* 104 (1996), Nr. 1-2, S. 176–198
- [119] BRADLEY, D. ; HAQ, M. Z. ; HICKS, R. A. ; KITAGAWA, T. ; LAWES, M. ; SHEPPARD, C.G.W. ; WOOLLEY, R.: Turbulent burning velocity, burned gas distribution, and associated flame surface definition. In: *Combustion and Flame* 133 (2003), Nr. 4, S. 415–430
- [120] RANZI, E. ; FRASSOLDATI, A. ; GRANA, R. ; CUOCI, A. ; FARAVELLI, T. ; KELLEY, A. P. ; LAW, C. K.: Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2012), Nr. 4, S. 468–501
- [121] HU, Erjiang ; HUANG, Zuohua ; HE, Jijia ; JIN, Chun ; MIAO, Haiyan ; WANG, XiBin: Measurement of laminar burning velocities and

- analysis of flame stabilities for hydrogen-air-diluent premixed mixtures. In: *Chinese Science Bulletin* 54 (2009), Nr. 5, S. 846–857
- [122] TAHTOUH, Toni ; HALTER, Fabien ; MOUNAÏM-ROUSSELLE, Christine: Measurement of laminar burning speeds and Markstein lengths using a novel methodology. In: *Combustion and Flame* 156 (2009), Nr. 9, S. 1735–1743
- [123] HALTER, F. ; CHAUVEAU, C. ; DJEBAÏLI-CHAUMEIX, N. ; GÖKALP, I.: Characterization of the effects of pressure and hydrogen concentration on laminar burning velocities of methane–hydrogen–air mixtures. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), Nr. 1, S. 201–208
- [124] HASSAN, M.: Measured and predicted properties of laminar premixed methane/air flames at various pressures. In: *Combustion and Flame* 115 (1998), Nr. 4, S. 539–550
- [125] TAYLOR, S.: *Burning Velocity and the Influence of Flame Stretch*. Leeds, The University of Leeds, Dissertation, 1991
- [126] GIANNAKOPOULOS, G. K. ; MATALON, M. ; FROUZAKIS, C. E. ; TOMBOULIDES, A. G.: The curvature Markstein length and the definition of flame displacement speed for stationary spherical flames. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 35 (2015), Nr. 1, S. 737–743
- [127] BAUST, Tobias ; HABISREUTHER, Peter ; ZARZALIS, Nikolaos: Determination of Laminar Flame Speed and Markstein Numbers Deduced From Turbulent Flames Using the Bomb Method. In: *Proceedings of ASME Turbo Expo 2016* (2016), S. GT2016–57305
- [128] WEISS, M. ; ZARZALIS, N. ; SUNTZ, R.: Experimental study of Markstein number effects on laminar flamelet velocity in turbulent premixed flames. In: *Combust. Flame* 154 (2008), S. 679–691
- [129] TSENG, L.-K. ; ISMAIL, M. A. ; FAETH, G. M.: Laminar burning velocities and Markstein numbers of hydrocarbonair flames. In: *Combustion and Flame* 95 (1993), Nr. 4, S. 410–426

- [130] VAREA, Emilien ; MODICA, Vincent ; VANDEL, Alexis ; RENOU, Bruno: Measurement of laminar burning velocity and Markstein length relative to fresh gases using a new postprocessing procedure: Application to laminar spherical flames for methane, ethanol and isooctane/air mixtures. In: *Combustion and Flame* 159 (2012), Nr. 2, S. 577–590
- [131] GU, X. J. ; HAQ, M. Z. ; LAWES, M. ; WOOLLEY, R.: Laminar burning velocity and Markstein lengths of methane–air mixtures. In: *Combustion and Flame* 121 (2000), Nr. 1-2, S. 41–58
- [132] BECHTOLD, J. K. ; MATALON, M.: The dependence of the Markstein length on stoichiometry. In: *Combustion and Flame* 127 (2001), Nr. 1-2, S. 1906–1913
- [133] GOSWAMI, Mayuri ; DERKS, Sander C. ; COUMANS, Kris ; SLIKKER, Willemyn J. ; DE ANDRADE OLIVEIRA, MARCELO H. ; BASTIAANS, Rob J. ; LUIJTEN, Carlo C. ; DE GOEY, L. PHILIPUS H. ; KONNOV, Alexander A.: The effect of elevated pressures on the laminar burning velocity of methane+air mixtures. In: *Combustion and Flame* 160 (2013), Nr. 9, S. 1627–1635
- [134] OKAFOR, Ekenechukwu C. ; HAYAKAWA, Akihiro ; NAGANO, Yukihide ; KITAGAWA, Toshiaki: Effects of hydrogen concentration on premixed laminar flames of hydrogen–methane–air. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014), Nr. 5, S. 2409–2417
- [135] MIAO, Haiyan ; LIU, Yan: Measuring the laminar burning velocity and Markstein length of premixed methane/nitrogen/air mixtures with the consideration of nonlinear stretch effects. In: *Fuel* 121 (2014), S. 208–215
- [136] AUNG, K. T. ; HASSAN, M. I. ; FAETH, G. M.: Flame Stretch Interactions of Laminar Premixed Hydrogen/Air Flames at Normal Temperature and Pressure: The University of Michigan. In: *Combustion and Flame* 109 (1997), Nr. 1-2, S. 1–24

- [137] PAREJA, Jhon ; BURBANO, Hugo J. ; AMELL, Andrés ; CARVAJAL, Julián: Laminar burning velocities and flame stability analysis of hydrogen/air premixed flames at low pressure. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011), Nr. 10, S. 6317–6324
- [138] DAHOE, A. E.: Laminar burning velocities of hydrogen–air mixtures from closed vessel gas explosions. In: *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 18 (2005), Nr. 3, S. 152–166
- [139] BURKE, Michael P. ; CHAOS, Marcos ; JU, Yiguang ; DRYER, F. L. ; KLIPPENSTEIN, Stephen J.: Comprehensive H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> kinetic model for high-pressure combustion. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 44 (2012), Nr. 7, S. 444–474
- [140] LI, Juan ; ZHAO, Zhenwei ; KAZAKOV, Andrei ; DRYER, F. L.: An updated comprehensive kinetic model of hydrogen combustion. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 36 (2004), Nr. 10, S. 566–575
- [141] BILGER, R. W.: The structure of turbulent nonpremixed flames. In: *Symposium (International) on Combustion* 22 (1989), Nr. 1, S. 475–488
- [142] MUELLER, Charles J. ; CANNELLA, William J. ; BRUNO, Thomas J. ; BUNTING, Bruce ; DETTMAN, Heather D. ; FRANZ, James A. ; HUBER, Marcia L. ; NATARAJAN, Mani ; PITZ, William J. ; RATCLIFF, Matthew A. ; WRIGHT, Ken: Methodology for Formulating Diesel Surrogate Fuels with Accurate Compositional, Ignition-Quality, and Volatility Characteristics. In: *Energy & Fuels* 26 (2012), Nr. 6, S. 3284–3303
- [143] PITZ, W. J. ; MUELLER, Charles J.: Recent progress in the development of diesel surrogate fuels. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 2011 (2011), Nr. 37, S. 330–350
- [144] YUANJIANG PEI, MARCO MEHL, WEI LIU, TIANFENG LU, WILLIAM J. PITZ, SIBENDU SOM: A Multicomponent Blend as a Diesel Fuel Surrogate for Compression Ignition Engine Applications. In: *ASME* 2015 (2015), Nr. 137

- [145] DOBBINS, Richard A. ; FLETCHER, Robert A. ; BENNER, Bruce A. ; HOEFT, Stephen: Polycyclic aromatic hydrocarbons in flames, in diesel fuels, and in diesel emissions. In: *Combustion and Flame* 144 (2006), Nr. 4, S. 773–781
- [146] *GESTIS Substance Database: [www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank](http://www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank)*
- [147] GRÖTZBACH, G.: Revisiting the resolution requirements for turbulence simulations in nuclear heat transfer. In: *Nuclear Engineering and Design* 241 (2011), Nr. 11, S. 4379–4390
- [148] FRÖHLICH, Jochen: *Large Eddy Simulation turbulenter Strömungen*. Wiesbaden : Teubner, 2006 (SpringerLink : Bücher)
- [149] FRÖHLICH, Jochen ; KÜRTEEN, Hans ; GEURTS, Bernard J. ; ARMENIO, Vincenzo: *SpringerLink : Bücher*. Bd. 20: *Direct and Large-Eddy Simulation IX*. Cham : Springer, 2015
- [150] PIERCE, Charles D. ; MOIN, Parviz: Progress-variable approach for large-eddy simulation of non-premixed turbulent combustion. In: *Journal of Fluid Mechanics* 504 (2004), S. 73–97
- [151] KOSOVIĆ, Branko ; PULLIN, Dale I. ; SAMTANEY, Ravi: Subgrid-scale modeling for large-eddy simulations of compressible turbulence. In: *Physics of Fluids* 14 (2002), Nr. 4, S. 1511–1522
- [152] KERN, Matthias: *Modellierung kinetisch kontrollierter, turbulenter Flammen für Magerbrennkonzepete*. Karlsruhe, KIT, Dissertation, 2013
- [153] GALEAZZO, F.: *Simulation of Turbulent Flows with and without Combustion with Emphasis on the Impact of Coherent Structures on the Turbulent Mixing*. Karlsruhe, KIT, Dissertation, 2013
- [154] YOSHIKAWA, Akira: Statistical theory for compressible turbulent shear flows, with the application to subgrid modeling. In: *The Physics of Fluids* 29 (1986), Nr. 7, S. 2152–2164
- [155] GERMANO, Massimo ; PIOMELLI, Ugo ; MOIN, Parviz ; CABOT, William H.: A dynamic subgrid–scale eddy viscosity model. In: *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics* 3 (1991), Nr. 7, S. 1760–1765

- [156] KELLER, J. ; GEBRETSADIK, M. ; HABISREUTHER, P. ; TURRINI, Fabio ; ZARZALIS, Nikolaos ; TRIMIS, Dimosthenis: Numerical and experimental investigation on droplet dynamics and dispersion of a jet engine injector. In: *International Journal of Multiphase Flow* 75 (2015), S. 144–162
- [157] CROWE, C. T. ; SHARMA, M. P. ; STOCK, D. E.: The Particle-Source-In Cell (PSI-CELL) Model for Gas-Droplet Flows. In: *Journal of Fluids Engineering* 99 (1977), Nr. 2, S. 325–332
- [158] NORDIN, N.: *Complex Chemistry Modeling of Diesel Spray Combustion*. Göteborg, Chalmers University of Technology, Dissertation, 2001
- [159] SCHILLER, L. ; NAUMANN, A. ..: Ueber die grundlegenden Berechnungen bei der Schwerkraftaufbereitung. In: *Ver. Deut. Ing.* 77 (1933), S. 318–320
- [160] LIU, Alex B. ; MATHER, Daniel ; REITZ, Rolf D. ; SAE TECHNICAL PAPER 930072 (Hrsg.): *Modeling the Effects of Drop Drag and Breakup on Fuel Sprays*
- [161] KRALJ, C.: Numerical Simulation of Diesel Spray Processes: Dissertation. In: *Imperial College, London* (1995)
- [162] SPALDING, D.: The Combustion of Liquid Fuels. In: *Symposium (International) on Combustion* 4 (1953), S. 847–864
- [163] RANZ, W. E. ; MARSHALL: Evaporation from drops. In: *Chemical Engineering and Processing* 48 (1952), S. 141–146
- [164] SIRIGNANO, William A.: *Fluid dynamics and transport of droplets and sprays*. 2. ed. Cambridge : Cambridge University Press, 2010
- [165] WAKIL, M.M.E. ; UYEHARA, A. ; MYERS, P. S.: A theoretical investigation of the heating-up period of injected fuel droplets vaporizing in air: Technical Report. In: *National Advisory Committee for Aeronautics* (1954)

- [166] RENKSIZBULUT, M. ; YUEN, M. C.: Experimental Study of Droplet Evaporation in a High-Temperature Air Stream. In: *Journal of Heat Transfer* 105 (1983), Nr. 2, S. 384
- [167] BURCAT, A. ; RUSCIC, B. ; CHEMISTRY: *Third millenium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion (with update from active thermochemical tables)*. 2005
- [168] KEE, Robert J.: A Fortran Computer Code Package For The Evaluation of Gas-Phase, Multicomponent Transport Properties. (1986)
- [169] NISHIOKA, M. ; NAKAGAWA, S. ; ISHIKAWA, Y. ; TAKENO, T.: NO Emission Characteristics of Methane-Air Double Flame. In: *Combustion and Flame* 98 (1994), S. 127–138
- [170] PARK, Jeong ; LEE, Kyung-Hwan ; LEE, KeeMan: NO emission characteristics in counterflow diffusion flame of blended fuel of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar. In: *International Journal of Energy Research* 26 (2002), Nr. 3, S. 229–243
- [171] FIALA, Thomas ; SATTELMAYER, Thomas: Nonpremixed Counterflow Flames: Scaling Rules for Batch Simulations. In: *Journal of Combustion* 2014 (2014), S. 1–7
- [172] SESHADRI, K. ; WILLIAMS, F. A.: Laminar flow between parallel plates with injection of a reactant at high reynolds number. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 21 (1978), Nr. 2, S. 251–253
- [173] CHELLIAH, H. K. ; LAW, C. K. ; UEDA, T. ; SMOOKE, M. D. ; WILLIAMS, F. A.: An experimental and theoretical investigation of the dilution, pressure and flow-field effects on the extinction condition of methane-air-nitrogen diffusion flames. In: *Symposium (International) on Combustion* 23 (1991), Nr. 1, S. 503–511
- [174] PARK, J. ; HWANG, D. ; KIM, J. ; KIM, S. ; KEEL, S. ; KIM, T. ; NOH, D.: Edge flame instability in low-strain-rate counterflow diffusion flames. In: *Combustion and Flame* 146 (2006), Nr. 4, S. 612–619

- [175] LI, S. C. ; LIBBY, P. A. ; WILLIAMS, F. A.: Experimental and theoretical studies of counterflow spray diffusion flames. In: *Symposium (International) on Combustion* 24 (1992), Nr. 1, S. 1503–1512
- [176] NIEMANN, U. ; SESHADRI, K. ; WILLIAMS, F. A.: Effect of pressure on structure and extinction of near-limit hydrogen counterflow diffusion flames. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013), Nr. 1, S. 881–886
- [177] GERLINGER, Peter: *Numerische Verbrennungssimulation: Effiziente numerische Simulation turbulenter Verbrennung*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2005
- [178] PIERCE, Charles D. ; MOIN, Parviz: A dynamic model for subgrid-scale variance and dissipation rate of a conserved scalar. In: *Physics of Fluids* 10 (1998), Nr. 12, S. 3041–3044
- [179] FIORINA, B. ; GICQUEL, O. ; VERVISCH, L. ; CARPENTIER, S. ; DARABIHA, N.: Premixed turbulent combustion modeling using tabulated detailed chemistry and PDF. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), Nr. 1, S. 867–874
- [180] FERZIGER, Joel H. ; PERIĆ, Milovan: *Numerische Strömungsmechanik*. Berlin : Springer, 2008 (SpringerLink : Bücher)
- [181] BAUST, Tobias M. ; HABISREUTHER, Peter ; ZARZALIS, Nikolaos: Schlussbericht Entwicklung von Verbrennungstechnologien für die klimaschonende Energieerzeugung: Einzelvorhaben Projekt 1F : Verbrennungsmodell für die Verbrennung von Flüssigbrennstoff-Wasser-Emulsionen. (01.05.2017)
- [182] RISTORI, Alain ; DAGAUT, Philippe ; CATHONNET, M.: The oxidation of n-Hexadecane: experimental and detailed kinetic modeling. In: *Combustion and Flame* 125 (2001), Nr. 3, S. 1128–1137
- [183] FOURNET, R. ; BATTIN-LECLERC, Frédérique ; GLAUDE, P. A. ; JUDENHERC, B. ; WARTH, V. ; CÔME, G. M. ; SCACCHI, G. ; RISTORI, A. ; PENGLOAN, G. ; DAGAUT, P. ; CATHONNET, M.: The gas-phase oxidation of n-hexadecane. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 33 (2001), Nr. 10, S. 574–586

- [184] BIET, Joffrey ; HAKKA, Mohammed H. ; WARTH, Valérie ; GLAUDE, Pierre-Alexandre ; BATTIN-LECLERC, Frédérique: Experimental and Modeling Study of the Low-Temperature Oxidation of Large Alkanes. In: *Energy & Fuels* 22 (2008), Nr. 4, S. 2258–2269
- [185] CHEVALIER, C. ; PITZ, W. J. ; WARNATZ, J. ; WESTBROOK, C. K. ; MELENK, H.: Hydrocarbon ignition: Automatic generation of reaction mechanisms and applications to modeling of engine knock. In: *Symposium (International) on Combustion* 24 (1992), Nr. 1, S. 93–101
- [186] HAKKA, Mohammed H. ; GLAUDE, Pierre-Alexandre ; HERBINET, Olivier ; BATTIN-LECLERC, Frédérique: Experimental study of the oxidation of large surrogates for diesel and biodiesel fuels. In: *Combustion and Flame* 156 (2009), Nr. 11, S. 2129–2144
- [187] ZHANG, H. ; EDDINGS, E. ; SAROFIM, A.: Combustion Reactions of Paraffin Components in Liquid Transportation Fuels Using Generic Rates. In: *Combustion Science and Technology* 179 (2007), Nr. 1-2, S. 61–89
- [188] POON, Hiew M. ; NG, Hoon K. ; GAN, Suyin ; PANG, Kar M. ; SCHRAMM, Jesper: Evaluation and Development of Chemical Kinetic Mechanism Reduction Scheme for Biodiesel and Diesel Fuel Surrogates. In: *SAE International Journal of Fuels and Lubricants* 6 (2013), Nr. 3, S. 729–744
- [189] DAVIS, S. G. ; LAW, C. K.: Determination of and Fuel Structure Effects on Laminar Flame Speeds of C1 to C8 Hydrocarbons. In: *Combustion Science and Technology* 140 (1998), Nr. 1-6, S. 427–449
- [190] MEHL, Marco ; PITZ, W. J. ; WESTBROOK, C. K. ; CURRAN, H. J.: Kinetic modeling of gasoline surrogate components and mixtures under engine conditions. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011), Nr. 1, S. 193–200
- [191] PAYRI, Raúl ; VIERA, Juan P. ; PEI, Yuanjiang ; SOM, Sibendu: Experimental and numerical study of lift-off length and ignition delay of a two-component diesel surrogate. In: *Fuel* 158 (2015), S. 957–967

- [192] HONNET, S. ; SESHADRI, K. ; NIEMANN, U. ; PETERS, N.: A surrogate fuel for kerosene. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009), Nr. 1, S. 485–492
- [193] SHIH, Hsin-Yi: Computed extinction limits and flame structures of H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> counterflow diffusion flames with CO<sub>2</sub> dilution. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009), Nr. 9, S. 4005–4013
- [194] DU, J. ; AXELBAUM, R. L.: The effects of flame structure on extinction of CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> diffusion flames. In: *Symposium (International) on Combustion* 26 (1996), Nr. 1, S. 1137–1142



Verbrennung ist der weltweit wichtigste Prozess zur Umwandlung chemisch gebundener Energie in technisch nutzbare Wärme. Der Einsatz von Wasser hat dabei das Potenzial, Luftschadstoffe wie Stickoxide effizient zu reduzieren. Für die Entwicklung derartiger Verbrennungssysteme sind heute Simulationen wichtige Werkzeuge. In der vorliegenden Arbeit wird dazu der Einfluss von Wasser auf die Verbrennung flüssiger Brennstoffe (mit Emulsionsbezug) durch experimentelle und numerische Methoden modelliert.



Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier