

# Numerische Untersuchung der Mindestzündenergie in Ammoniak-Wasserstoff-Luft Mischungen

Bachelorarbeit von  
Annika Hipp

Karlsruher Institut für Technologie  
Institut für Technische Thermodynamik

Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrich Maas  
Zweitgutachter: Dr.-Ing. Robert Schießl  
Betreuernder Mitarbeiter: M. Sc. Marcel Reinbold

01.07.2025 - 30.09.2025

# **Eigenständigkeitserklärung**

Ich versichere wahrheitsgemäß, die Arbeit selbstständig verfasst, alle benutzten Hilfsmittel vollständig und genau angegeben und alles kenntlich gemacht zu haben, was aus Arbeiten anderer unverändert oder mit Abänderungen entnommen wurde sowie die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet zu haben.

Karlsruhe, 30.09.2025

.....  
Annika Hipp

# Zusammenfassung

Diese Bachelorarbeit untersucht numerisch die Mindestzündenergie (MZE) von Ammoniak-Wasserstoff-Luft-Mischungen und deren Abhängigkeit vom Zündradius. Unter Verwendung des Programms INSFLA werden eindimensionale sphärische und flache Geometrien untersucht. Die stöchiometrischen Mischungen liegen bei Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur, wobei der Radius der Zündquelle variiert wird.

Zur Bewertung wird die Mindestzündenergie für die Kerninitialisierung ( $MZE_{ini}$ ) und für die Flammenausbreitung ( $MZE_{prop}$ ) herangezogen. Die Ergebnisse zeigen einen deutlichen Geometrieeinfluss: Für einen Zündradius größer 0,5 mm steigt  $MZE_{prop}$  nahezu proportional mit dem Zündvolumen, während sie für kleinere Radien gegen einen konstanten Grenzwert ( $\approx 2,25 \text{ mJ}$  im untersuchten Fall) strebt.

Dies wird auf zunehmende Wärmeleitungs- und Diffusionsverluste in kleinen Zündvolumina zurückgeführt. Zudem erhöht die Flammenkrümmung die erforderliche Zündenergiedichte deutlich, denn die flache Geometrie erfordert bei kleinen Zündradien signifikant geringere Energiedichten als die sphärische.

Abschließend deuten radiale Temperaturprofile auf das Erfordernis eines kritischen Flammenradius hin ( $\approx 2 \text{ mm}$ ) für eine nachhaltige Flammenausbreitung.

Die Ergebnisse liefern ein verbessertes Verständnis zündrelevanter Mechanismen in  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-Luft}$ -Mischungen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>vi</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>vii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1 Thermodynamische Grundlagen . . . . .	3
2.1.1 Erhaltungsgleichungen . . . . .	3
2.1.2 Wärmeleitung . . . . .	4
2.1.3 Diffusion . . . . .	4
2.2 Chemische Grundlagen . . . . .	5
2.2.1 Reaktionsgleichungen . . . . .	5
2.2.2 Reaktionsgeschwindigkeit . . . . .	6
2.2.3 Äquivalenzverhältnis . . . . .	6
2.3 Verbrennungen . . . . .	6
2.3.1 Zündungen . . . . .	6
2.3.2 Mindestzündenergie . . . . .	7
2.4 Numerische Berechnung . . . . .	8
2.4.1 Rechengitter und Zeitschritte . . . . .	8
2.4.2 Geometrien . . . . .	9
2.5 Ammoniak und Wasserstoff als Brennstoffe . . . . .	11
2.5.1 Mindestzündenergie von Ammoniak-Wasserstoff-Luft-Mischungen	12
<b>3 Methodik</b>	<b>13</b>
3.1 Simulationsbedingungen . . . . .	13
3.1.1 Annahmen und Vereinfachungen . . . . .	13
3.1.2 Globale Reaktionsgleichung und Bestimmung der Molenbrüche	13
3.2 Mindestzündenergie . . . . .	14
3.2.1 Unterscheidung $MZE_{prop}$ und $MZE_{ini}$ . . . . .	14
3.2.2 Mindestzündenergiedichte . . . . .	18
3.3 Berechnungsverfahren der Mindestzündenergie . . . . .	19
<b>4 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>20</b>
4.1 Untersuchung der MZE für verschiedene Zündradien . . . . .	20
4.1.1 Berechnung von $MZE_{prop}$ . . . . .	20
4.1.2 Berechnung von $MZE_{ini}$ . . . . .	24
4.2 Untersuchung der Krümmung der Flamme . . . . .	24
4.3 Analyse der Zündung . . . . .	27
4.3.1 Einstein-Smoluchowski . . . . .	28
4.3.2 Untersuchung Gemeinsamkeiten für kleine Zündradien . . . . .	29
4.3.3 Berechnung des kritischen Flammenradius nach Kelley et al.	33

**5 Fazit und Ausblick**

**35**

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Räumliche Abhängigkeit der Energiedichte von der externen Energiequelle, Grafik übernommen von Wu et al. [1] . . . . .	7
2.2	Verteilung der Stützpunkte in einem Temperaturprofil in INSFLA . . . . .	8
2.3	Verteilung der Zeitschritte in INSFLA . . . . .	9
2.4	Schematische Abbildung des unendlichen Spalts, in grün das Zündvolumen . . . . .	10
2.5	Schematische Abbildung des Zylinders, in grün das Zündvolumen . . . . .	10
2.6	Schematische Abbildung der Kugel, in grün das Zündvolumen . . . . .	11
3.1	Temperaturprofile bei einem Zündradius von $r_Z = 1 \text{ mm}$ . 3.1a für eine Zündenergie von $3 \text{ mJ}$ und 3.1b für eine Zündenergie von $3,5 \text{ mJ}$ ; in Rot der Zeitraum der Zündenergiezufuhr . . . . .	15
3.2	Zeitlicher Verlauf des Maximalwerts des $\text{H}_2\text{O}$ -Massenbruchs für drei verschiedene Zündenergien bei $r_Z = 0,4 \text{ mm}$ . . . . .	16
3.3	Zeitlicher Verlauf des Maximalwerts des $\text{H}_2\text{O}$ -Massenbruchs für drei verschiedene Zündenergien bei $r_Z = 0,4 \text{ mm}$ , logarithmische Skalierung der y-Achse . . . . .	17
3.4	Maximalwert des $\text{H}_2\text{O}$ -Massenbruchs in Abhängigkeit der zugeführten Zündenergie $E_Z$ . . . . .	18
4.1	Mindestzündenergie ( $MZE_{prop}$ ) über Zündradius für eine Zündzeit von $0,5 \text{ ms}$ , lineare Skala . . . . .	21
4.2	Mindestzündenergie über Zündradius für eine Zündzeit von $0,5 \text{ ms}$ , doppel-logarithmische Skala . . . . .	21
4.3	Mindestzündenergie über Zündvolumen für eine Zündzeit von $0,5 \text{ ms}$ , lineare Skala . . . . .	22
4.4	Mindestzündenergie über Zündvolumen für eine Zündzeit von $0,5 \text{ ms}$ , doppel-logarithmische Skala . . . . .	22
4.5	Approximierung Korrelation MZE und $r_Z$ . . . . .	23
4.6	Approximierung Korrelation MZE und $V_Z$ . . . . .	23
4.7	Mindestzündenergiedichte über Zündradius . . . . .	26
4.8	Schematische Darstellung der Aufweitung des Zündkerns . . . . .	27
4.9	Temperatur im Zentrum über Zeit, bis $t = 0,04 \text{ s}$ . . . . .	29
4.10	Temperatur im Zentrum über Zeit, bis $t = 0,01 \text{ s}$ . . . . .	30
4.11	Temperaturverlauf über dem Radius zum Zeitpunkt $t = 0,002 \text{ s}$ . . . . .	31
4.12	Temperaturverlauf über dem Radius zum Zeitpunkt $t = 0,005 \text{ s}$ . . . . .	31
4.13	Temperaturverlauf über dem Radius zum Zeitpunkt $t = 0,007 \text{ s}$ . . . . .	32
4.14	Temperaturverlauf über dem Radius zum Zeitpunkt $t = 0,01 \text{ s}$ . . . . .	32

# Tabellenverzeichnis

2.1	Vergleich ausgewählter Eigenschaften von Ammoniak, Wasserstoff, Methan und Benzin bei Normalbedingungen ( $T = 20^\circ\text{C}$ , $p = 1 \text{ bar}$ ), Zündgrenzen gelten für Mischungen mit Luft [2, 3, 4]. . . . .	12
3.1	Molenbrüche und Stoffmengen in der Mischung . . . . .	14
3.2	Bestimmung der Mindestzündenergie mittels Bisektionsverfahren . . . . .	19
4.1	Mindestzündenergie pro Zündradius und Zündvolumen, sphärische Geometrie . . . . .	20
4.2	$\text{MZE}_{\text{ini}}$ und $\text{MZE}_{\text{prop}}$ pro Zündradius, sphärische Geometrie . . . . .	24
4.3	$\text{MZE}_{\text{ini}}$ und $\text{MZE}_{\text{prop}}$ pro Zündradius, unendlicher Spalt . . . . .	25
4.4	Mindestzündenergiedichten für sphärische und flache Geometrien . . . . .	26

# Nomenklatur

## Allgemeine Abkürzungen

$Le$	Lewis-Zahl	—
$MZE$	Mindestzündenergie	J
$MZE_{ini}$	Mindestzündenergie für Flammenkerninitialisierung	J
$MZE_{prop}$	Mindestzündenergie für Flammenausbreitung	J

## Griechische Zeichen

$\alpha$	Geometrieabhängige Variable in INSFLA	—
$\alpha_{H_2}$	Wasserstoffanteil im Brennstoff	—
$\Delta$	Kopplungsparameter zw. Translations- und inneren Freiheitsgraden	—
$\dot{\omega}$	Bildungsgeschwindigkeit	$\frac{\text{mol}}{\text{s}}$
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	$\frac{\text{W}}{\text{mK}}$
$\lambda_{in}$	Innerer Betrag der Wärmeleitfähigkeit	$\frac{\text{W}}{\text{mK}}$
$\lambda_{tr}$	Translationsbetrag der Wärmeleitfähigkeit	$\frac{\text{W}}{\text{mK}}$
$\mu$	Dynamische Viskosität	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
$\Omega$	Stoßintegral	—
$\phi$	Äquivalenzverhältnis	—
$\psi$	Lagrange-Koordinate	kg
$\rho$	Dichte	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
$\sigma$	intermolekularer Längenparameter	m
$\xi$	Von Stoßintegralen und Freiheitsgraden abhängiger Faktor	—

## Lateinische Zeichen

$\dot{q}$	Wärmestromdichte	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$
$\dot{r}$	Reaktionsgeschwindigkeit	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}}$
$\vec{j}_i^d$	Massendiffusion, Fick'sche Diffusion	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$

$\vec{j}_i^p$	Diffusion durch Druckgradienten	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$
$\vec{j}_i^T$	Thermodiffusion	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$
$A$	Arrhenius-Faktor	—
$A^*$	Korrekturfaktor	—
$a_i, b_i$	Stöchiometrische Koeffizienten	—
$b$	Temperaturexponent	—
$c$	Konzentration	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$
$c_v$	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen	$\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$
$C_{v,int}$	Spezifische Wärmekapazität der inneren Freiheitsgrade	$\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$
$D^D$	Diffusionskoeffizient	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
$D^T$	Thermodiffusionskoeffizient	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
$D_Z$	Mindestzündenergiedichte	$\frac{\text{J}}{\text{m}^3}$
$D_{int}$	Parameter für innere Diffusion	—
$e$	Eulersche Zahl	—
$E_a$	Aktivierungsenergie	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
$E_Z$	Zündenergie	J
$f^0$	Laminarer Brennstofffluss	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$
$h$	Spezifische Enthalpie	$\frac{\text{J}}{\text{kg}}$
$j_q$	Wärmestrom	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$
$k$	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient	$\frac{1}{\text{s}}$
$k_{T,i}$	Thermodiffusionsverhältnis	—
$l_0$	Flammendicke	m
$M$	Molare Masse	mol
$m$	Masse	kg
$n_i$	Stoffmenge	mol
$p$	Druck	Pa
$R$	Universelle Gaskonstante	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
$r$	Radius	m

## NOMENKLATUR

---

$r_Z$	Zündradius	m
$r_{f,c}$	Kritischer Flammenradius	m
$s_L$	Laminare Flammengeschwindigkeit	$\frac{m}{s}$
$T$	Temperatur	K
$t$	Zeit	s
$T_b^0$	Adiabatische Temperatur des verbrannten Zustands	K
$T_u$	Temperatur des unverbrannten Zustands	K
$t_Z$	Zündzeit	s
$v$	Geschwindigkeit	$\frac{m}{s}$
$V_Z$	Zündvolumen	$m^3$
$w$	Massenbruch	—
$x$	Molenbruch	—
$z$	Strecke, Eindringtiefe	m

# 1 Einleitung

Der fortschreitende Klimawandel stellt eine der größten globalen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts dar. Um dessen Folgen zu begrenzen, wurden auf internationaler und europäischer Ebene ehrgeizige Klimaziele beschlossen. Im Rahmen des Pariser Klimaschutzabkommens verpflichteten sich die teilnehmenden Staaten, die Erderwärmung auf deutlich unter  $2^{\circ}\text{C}$ , möglichst auf  $1,5^{\circ}\text{C}$  gegenüber dem vorindustriellen Niveau zu begrenzen [5]. Aufbauend darauf hat die Europäische Union mit dem „European Green Deal“ das Ziel formuliert, bis zum Jahr 2050 Klimaneutralität zu erreichen. Als Zwischenetappe wurde eine Reduktion der Treibhausgasemissionen um mindestens 55% bis zum Jahr 2030 gegenüber dem Basisjahr 1990 festgelegt [6]. Auch auf nationaler Ebene hat Deutschland mit der Novellierung des Klimaschutzgesetzes im Jahr 2021 die Zielvorgaben weiter verschärft. So soll bereits bis 2045 Klimaneutralität erreicht werden, wobei die Emissionen bis 2030 um mindestens 65% gegenüber 1990 gesenkt werden sollen [7]. Diese Zielsetzungen erfordern einen tiefgreifenden Wandel des Energiesystems und des Verkehrssektors. Neben der Elektrifizierung von Mobilität und Energieerzeugung rücken alternative,  $\text{CO}_2$ -arme oder -neutrale Energieträger zunehmend in den Fokus der Forschung und Industrie.

Unter diesen alternativen Kraftstoffen gilt Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) als besonders interessanter Energieträger. Ammoniak kann sowohl direkt als Brennstoff eingesetzt werden als auch als Speichermedium für Wasserstoff dienen. Die Herstellung kann mittels grünen Wasserstoffs aus erneuerbaren Quellen erfolgen, wodurch Ammoniak zu einem vollständig  $\text{CO}_2$ -freien Energieträger wird. Zudem ist die Infrastruktur für Produktion, Lagerung und Transport bereits weit entwickelt, da Ammoniak weltweit in großen Mengen in der chemischen Industrie eingesetzt wird. Dadurch bietet sich Ammoniak als möglicher Energieträger sowohl für stationäre Anwendungen (z. B. in Gaskraftwerken oder der Stahlindustrie) als auch für mobile Anwendungen, insbesondere im Schiffsverkehr, an.

Allerdings weist Ammoniak im Vergleich zu konventionellen fossilen Brennstoffen ungünstige Verbrennungseigenschaften auf, etwa eine geringe Flammengeschwindigkeit, hohe Zündtemperatur und eine enge Zündgrenzenbreite [8]. Diese Eigenschaften erschweren eine stabile und effiziente Verbrennung. Eine Möglichkeit zur Verbesserung stellt die Zugabe von Wasserstoff dar, der durch seine hohe Reaktivität und Flammengeschwindigkeit die Zünd- und Verbrennungseigenschaften des Ammoniaks deutlich verbessert. Die resultierenden Ammoniak-Wasserstoff-Mischungen gelten daher als aussichtsreiche Option für zukünftige, klimaneutrale Verbrennungssysteme.

Für den Betrieb solcher Systeme werden häufig Fremdzündverfahren, beispielsweise mittels Zündkerzen, eingesetzt. Damit die Verbrennung zuverlässig initiiert werden kann, muss der Mischung eine bestimmte Energiemenge zugeführt werden, die als Mindestzündenergie (MZE) bezeichnet wird. Sie beschreibt die kleinste Energie-

menge, die erforderlich ist, um unter gegebenen Bedingungen eine selbstständige Flammenausbreitung in der Brennstoff-Luft-Mischung zu erreichen.

Die Mindestzündenergie ist dabei nicht nur eine entscheidende Größe für die Auslegung und Optimierung von Verbrennungssystemen, sondern spielt auch eine zentrale Rolle in der Sicherheitstechnik. In industriellen Anwendungen, bei denen brennbare Gase verarbeitet oder gelagert werden, ist die Kenntnis der MZE entscheidend, um Zündgefahren und Explosionen zu vermeiden. Sie stellt somit eine sicherheitstechnisch relevante Kenngröße dar, die sowohl in der Entwicklung von Zündsystemen als auch bei der Bewertung von Prozessrisiken von zentraler Bedeutung ist.

Neben experimentellen Untersuchungen ist die numerische Simulation bei der Erforschung von Zünd- und Verbrennungsprozessen von großer Bedeutung. Simulationen ermöglichen es, die zugrunde liegenden physikalischen und chemischen Prozesse detailliert zu analysieren, Parameter gezielt zu variieren und deren Einfluss auf die Zündung zu untersuchen, bei gleichzeitig deutlich geringeren Kosten und Risiken im Vergleich zu Experimenten. Die Kombination aus experimenteller Validierung und numerischer Modellierung erlaubt eine umfassende Beschreibung des Zündvorgangs sowie der frühen Flammenausbreitung.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss des Zündradius, welcher modellhaft dem Radius eines Zündfunkens entspricht, auf die erforderliche Mindestzündenergie untersucht. Ziel ist es, ein besseres Verständnis über die Zusammenhänge zwischen der Geometrie des Energieeintrags und der Zündfähigkeit zu gewinnen. Dabei wird das Verhalten von Ammoniak-Wasserstoff-Mischungen betrachtet, um ein tiefgreifenderes Verständnis für mögliche alternative Energieträger zu erlangen in Bezug auf das Zündverhalten.

# 2 Grundlagen

Computersimulationsprogramme unterstützen die Untersuchung und Modellierung von Verbrennungsprozessen. Sie basieren auf mathematischen Modellen und berechnen numerisch die Veränderungen von physikalischen Größen. Diese sind beispielsweise die Konzentration  $c$ , Geschwindigkeit  $v$ , Temperatur  $T$ , Druck  $p$  und Dichte  $\rho$  über Zeit  $t$  und Radius  $r$  [9]. Für diese Arbeit wurde das Simulationsprogramm INSFLA verwendet. INSFLA berechnet mit den grundlegenden thermodynamischen Erhaltungsgleichungen, einem detaillierten Reaktionsmechanismus und Transportmodell verschiedene physikalische Problemstellungen [10].

In diesem Kapitel werden die thermodynamischen und chemischen Grundlagen behandelt, die für diese Arbeit relevant sind. Außerdem werden einige Besonderheiten von INSFLA dargestellt.

## 2.1 Thermodynamische Grundlagen

### 2.1.1 Erhaltungsgleichungen

Für ein chemisches System, z.B. eine Mischung von Gasen, gelten die Erhaltungsgleichungen der Gesamtmasse, der Teilchenmassen, des Impulses und der Energie [10]. Um die numerische Berechnung des dadurch entstehenden partiellen Differentialgleichungssystems zu erleichtern, wird ein räumlich konstanter Druck im Reaktionsgefäß angenommen. Es wird also angenommen, dass keine Druckgradienten existieren und Druckerhöhungen sich unendlich schnell über das gesamte System verteilen [10]. Maas et al. [11] haben für Wasserstoff-Sauerstoff-Mischungen gezeigt, dass die Annahme eines räumlich konstanten Drucks keine Auswirkung auf die Mindestzündenergien für Zündzeiten  $t_Z > 0,1 \text{ ms}$  hat. Durch die Annahme eines räumlich konstanten Drucks lassen sich die Rechenzeiten um bis zu 90% verkürzen [10].

Für eindimensionale instationäre Verbrennungsprozesse gelten die folgenden transformierten Erhaltungsgleichungen.

$$\frac{\partial r}{\partial \psi} - \frac{1}{\rho r^\alpha} = 0 \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial p}{\partial \psi} = 0 \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{1}{\rho c_p} \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{1}{c_p} \frac{\partial}{\partial \psi} \left( \rho r^{2\alpha} \lambda \frac{\partial T}{\partial \psi} \right) + \frac{r^\alpha}{c_p} \sum_{i=1}^n \rho c_p j_i \frac{\partial T}{\partial \psi} + \frac{1}{\rho c_p} \sum_{i=1}^n \dot{\omega}_i h_i M_i = \frac{\dot{q}}{\rho c_p} \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \psi} (\rho r^\alpha j_i) - \frac{\dot{\omega}_i M_i}{\rho} = 0 \quad (2.4)$$

Dabei ist  $\psi$  die Lagrange-Koordinate und  $\alpha$  eine Variable, die von der Simulations-Geometrie abhängig ist, mehr zu  $\alpha$  in Abschnitt 2.4.2.  $c_p$  ist die Wärmekapazität bei konstantem Druck,  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit der Mischung und  $\dot{\omega}_i$  die Bildungsgeschwindigkeit. Der Index  $i$  steht dabei für die betrachtete Spezies, dies gilt im gesamten Abschnitt.  $h_i$  ist die spezifische Enthalpie,  $M_i$  die molare Masse und  $D_i^D$  der Diffusionskoeffizient.  $w_i$  ist der Massenbruch,  $x_i$  der Molenbruch und  $D_i^T$  der Thermodiffusionskoeffizient.  $q$  ist der Quellterm für Strahlung und externe Energiequellen [10, 12]. In Abschnitt 2.3.1 wird letzteres näher beleuchtet.

Diese Erhaltungsgleichungen bilden zusammen mit der Zustandsgleichung die Grundlage für die Berechnungen in INSFLA.

### 2.1.2 Wärmeleitung

Durch Temperaturgradienten in der Mischung kommt es zur Wärmeleitung. Das Fourier'sche Wärmeleitungsgesetz beschreibt den Wärmestrom, der die Wärme von einer Region mit hoher Temperatur in eine Region mit niedriger Temperatur leitet.

$$j_q = -\lambda \operatorname{grad} T \quad (2.5)$$

Dabei ist  $T$  die Temperatur und  $\lambda$  der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient.  $\lambda$  lässt sich nach Mason und Monchick in einen Translations- und einen inneren Betrag, der die Energieübertragung bei inelastischen Stößen beschreibt, unterteilen,

$$\lambda = \lambda_{tr} + \lambda_{int}. \quad (2.6)$$

$\lambda_{tr}$  und  $\lambda_{int}$  lassen sich wie folgt bestimmen,

$$\lambda_{tr} = \frac{5}{2} \frac{R}{M} \left( \frac{3}{2} - \Delta \right) \xi \mu, \quad (2.7)$$

$$\lambda_{int} = \frac{6}{5} \frac{R}{M} \left( \frac{D_{int}}{M} \right) \left( \frac{\tilde{C}_{v,int}}{R} + \Delta \right) A^* \mu. \quad (2.8)$$

$R$  ist die universelle Gaskonstante und  $\Delta$  ein Kopplungsparameter zwischen Translations- und inneren Freiheitsgraden.  $\xi$  ein Faktor, der abhängig von Stoßintegralen und Freiheitsgraden ist, und  $\mu$  die dynamische Viskosität.  $\tilde{C}_{v,int}$  beschreibt die spezifische Wärmekapazität der inneren Freiheitsgrade und  $D_{int}$  ist ein Parameter für die innere Diffusion.  $A^*$  ist ein Korrekturfaktor zur Berücksichtigung der Effizienz der Energieübertragung bei inelastischen Stößen [11].

### 2.1.3 Diffusion

Diffusion kann durch Konzentrationsgradienten in der Mischung entstehen, sowie durch Temperatur- und Druckgradienten. Der entstehende Massenstrom  $\vec{j}_i$  ergibt sich zu

$$\vec{j}_i = \vec{j}_i^d + \vec{j}_i^T + \vec{j}_i^p. \quad (2.9)$$

Diffusion durch Druckgradienten ist im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigbar klein ( $\vec{j}_i^p = 0$ ) [10].

Die Massendiffusion  $\vec{j}_i^d$ , auch Fick'sche Diffusion genannt, kann nach Curtiss und Hirschfelder angenähert werden durch

$$\vec{j}_i^d = -\rho \frac{w_i}{x_i} D_i^D \operatorname{grad} x_i. \quad (2.10)$$

$D_i^D$  kann bestimmt werden zu [10, 9]

$$D_i^D = \frac{1 - w_i}{\sum_{j \neq i} x_j / D_{ij}}. \quad (2.11)$$

Der Diffusionskoeffizient binärer Mischungen ist basierend auf der Chapman-Enskog-Theorie gegeben als

$$D_{ij} = \frac{3}{16} \left( \frac{2\pi kT}{m_{ij}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{kT}{P\pi\sigma_{ij}^2\Omega_{D,ij}^*}. \quad (2.12)$$

Dabei ist  $m_{ij}$  die reduzierte Molekülmasse,  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $\Omega_{D,ij}^*$  ein Stoßintegral und  $\sigma_{ij}$  ein intermolekularer Längenparameter [10].

Die Thermodiffusion  $\vec{j}_i^T$  kann nach der kinetischen Theorie der Gase beschrieben werden durch [11]

$$\vec{j}_i^T = -D_i^T \operatorname{grad} \ln(T). \quad (2.13)$$

Der Thermodiffusionskoeffizient berechnet sich zu

$$D_i^T = k_{T,i} D_i^D c M_i \frac{1 - w_i}{1 - x_i}, \quad (2.14)$$

dabei beschreibt  $k_{T,i}$  das Thermodiffusionsverhältnis.

Das zweite Fick'sche Gesetz beschreibt, wie sich die Stoffkonzentration zeitlich in Abhängigkeit von ihrer räumlichen Verteilung verändert,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}, \quad (2.15)$$

dabei ist  $z$  die Strecke. Aus dem Gesetz kann die Einstein-Smoluchowski-Gleichung hergeleitet werden, sie beschreibt die mittlere quadratische Verschiebung einzelner Teilchen als Funktion der Zeit,

$$z^2 = 2Dnt, \quad (2.16)$$

$n$  gibt dabei die betrachteten Dimensionen an [13].

## 2.2 Chemische Grundlagen

### 2.2.1 Reaktionsgleichungen

Chemische Reaktionen beschreiben den Austausch, bzw. die Umordnung von Atomen zwischen kollidierenden Molekülen in reaktiven Mischungen [9]. Reaktionen chemischer Mischungen lassen sich in Form von Reaktionsgleichungen beschreiben,

$$a_1 A_1 + a_2 A_2 + \cdots + a_n A_n \rightarrow b_1 A_1 + b_2 A_2 + \cdots + b_n A_n. \quad (2.17)$$

Dabei sind  $a_i$  und  $b_i$  die stöchiometrischen Koeffizienten der Stoffe  $A$ , die in der Gesamtzahl  $n$  vorliegen. Reaktionsgleichungen beschreiben, welche Edukte zu welchen Produkten reagieren [10].

## 2.2.2 Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit  $\dot{r}_i$  einer chemischen Reaktion beschreibt, wie stark sich die Konzentration eines Stoffes  $i$  pro Zeit ändert und lässt sich bestimmen über

$$\dot{r}_i = k_i \prod_{i=1}^n c_i^{a_i}. \quad (2.18)$$

Dabei ist  $k_i$  der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient und  $c_i$  die Konzentration der Spezies  $i$ . Das Arrhenius-Gesetz beschreibt die Temperaturabhängigkeit vom Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten,

$$k = A T^b \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (2.19)$$

$A$  ist der Arrhenius-Faktor und beschreibt die Häufigkeit von erfolgreichen Molekülzusammenstößen pro Zeiteinheit.  $b$  ist ein Temperaturexponent und  $E_a$  die Aktivierungsenergie, welche die Reaktanten mindestens aufbringen müssen, um in den reaktiven Zustand überzugehen [9, 10].

## 2.2.3 Äquivalenzverhältnis

Das Äquivalenzverhältnis  $\phi$  beschreibt das Verhältnis des stöchiometrischen Verhältnisses zum tatsächlichen Brennstoff-Luft-Verhältnis,

$$\phi = \frac{x_{\text{Luft,stöch.}}/x_{\text{Brennst.,stöch.}}}{x_{\text{Luft}}/x_{\text{Brennst.}}} \quad (2.20)$$

Eine Mischung ist stöchiometrisch ( $\phi = 1$ ), wenn Brennstoff und Oxidationsmittel im idealen Verhältnis für eine vollständige Verbrennung vorliegen. Werte  $\phi < 1$  kennzeichnen magere Mischungen (Überschuss an Oxidationsmittel), während  $\phi > 1$  fette Mischungen (Überschuss an Brennstoff) darstellen [9].

## 2.3 Verbrennungen

### 2.3.1 Zündungen

Zündvorgänge beschreiben chemische Reaktionen zwischen einem Brennstoff und einem Oxidationsmittel, die in eine brennende Flamme übergehen. Die Zündung kann in Selbstzündung und Fremdzündung unterteilt werden, abhängig davon, ob eine externe Zündquelle vorhanden ist oder nicht [12].

Im Falle einer Selbstzündung können zündfähige Gasmischungen unter bestimmten thermodynamischen Bedingungen eine Reaktion initiieren, die sich anschließend selbstständig durch das gesamte Volumen ausbreitet [14]. Während der sogenannten Zündverzugszeit sammeln sich aktive Radikale an, ohne dass zunächst eine signifikante Temperaturerhöhung in der Mischung auftritt. Erst wenn die Konzentration reaktiver Spezies einen kritischen Schwellenwert erreicht, kommt es zu einer beschleunigten Kettenreaktion, die dann zur Zündung der Mischung führt.

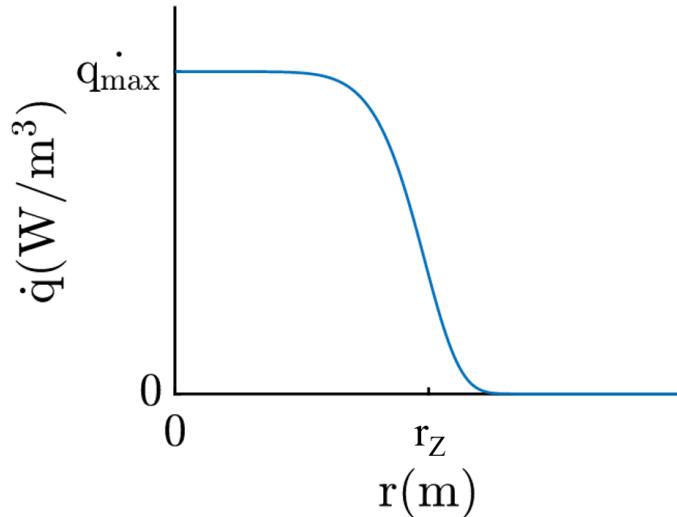
Die Fremdzündung erfolgt durch eine externe Zündquelle, die in ein begrenztes Volumen Energie einbringt und dadurch eine lokale Temperaturerhöhung verursacht. Innerhalb dieses Volumens muss die Temperatur über einen bestimmten Zeitraum einen kritischen Wert überschreiten, damit erste chemische Reaktionen einsetzen und die Verbrennung initiiert wird [10].

Ob die Zündung erfolgreich ist, hängt vom Verhältnis zwischen der erzeugten Wärme durch chemische Reaktionen und den auftretenden Wärmeverlusten, beispielsweise durch Wärmeleitung in die kalte umgebende Mischung, ab. Überschreitet die Wärmefreisetzung die Wärmeverluste, stabilisiert sich der Flammenkern, und eine selbsttragende Flammenausbreitung setzt ein. Andernfalls kommt es zu einer Fehlzündung [12].

Nach erfolgreicher Bildung des Flammenkerns breitet sich die Flammenfront in die unverbrannte Mischung aus. In der frühen Phase der Flammenausbreitung können verschiedene Effekte zur Flammenlöschung führen. Wird die Verlöschung jedoch vermieden, geht der Flammenkern in eine selbsterhaltende Flamme über [12].

Bei Fremdzündungen in der vorliegenden Arbeit hat die eingebrachte Energiedichte  $\dot{q}$  eine exponentielle Form bezüglich der Raumkoordinate während der Zündzeit [12]:

$$\dot{q} = \dot{q}_{\max} e^{-\left(\frac{r}{r_Z}\right)^8}. \quad (2.21)$$



**Abbildung 2.1:** Räumliche Abhängigkeit der Energiedichte von der externen Energiequelle, Grafik übernommen von Wu et al. [1]

Dabei ist  $r_Z$  der Zündradius. Nach der Zünddauer wird  $\dot{q} = 0$  gesetzt.

### 2.3.2 Mindestzündenergie

Im Falle einer Fremdzündung ist die von der Zündquelle eingebrachte Energie entscheidend. Diese Energie muss einen bestimmten Grenzwert überschreiten, damit

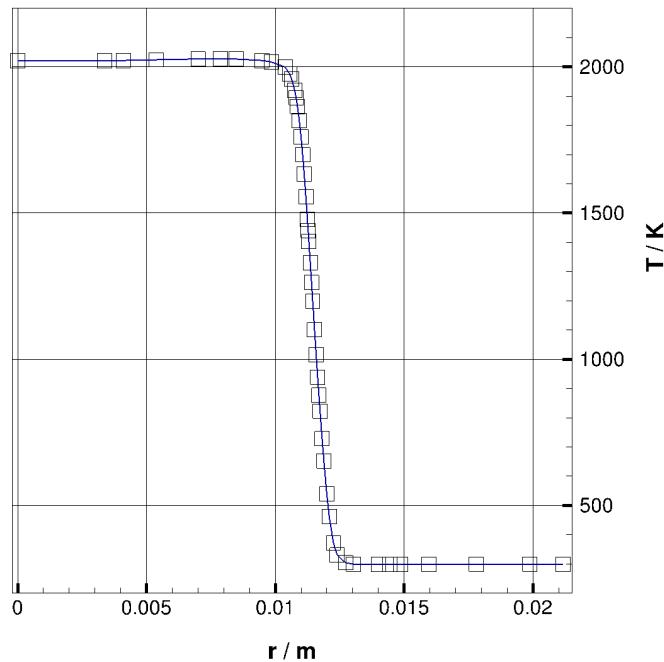
die Zündung erfolgreich ist und sich die Flamme anschließend selbstständig ausbreitet. Dieser Grenzwert wird als Mindestzündenergie (MZE) bezeichnet [14].

Die Mindestzündenergie ist von verschiedenen Ausgangsparametern abhängig, wie unter anderem der Mischungszusammensetzung, dem Druck, der Temperatur, dem Turbulenzgrad, der Zünddauer und dem Radius der Zündquelle. Wie bereits einleitend erwähnt hat Mindestzündenergie Relevanz in der chemischen Sicherheitstechnik, bei Beurteilungen der Zündbarkeit von Gasmischungen oder der Zündfähigkeit von Zündquellen, und auch für technische Anwendungen, wie beispielsweise Verbrennungsmotoren [12, 14].

## 2.4 Numerische Berechnung

### 2.4.1 Rechengitter und Zeitschritte

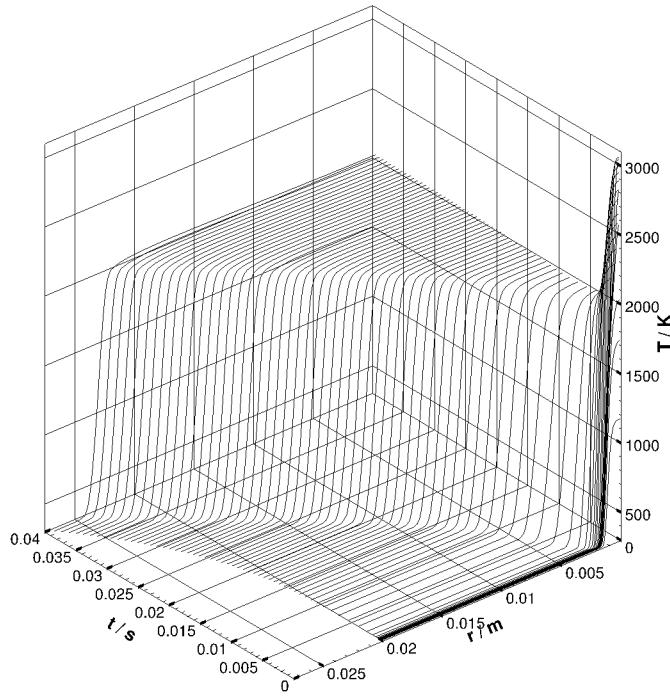
In INSFLA werden die Gleichungen dynamisch diskretisiert, das heißt, dass Ortsgrid und die Zeitschrittweite variabel angepasst werden. In Bereichen hoher Gradienten der abhängigen Variablen ist eine hohe Dichte der Stützpunkte notwendig, um Interpolationsfehler zu minimieren, die die Genauigkeit der Ergebnisse negativ beeinflussen und auch zum Versagen des Lösungsverfahrens führen können. In folgender Abbildung wird die Verteilung der Stützpunkte für einen ausgewählten Zeitschritt demonstriert.



**Abbildung 2.2:** Verteilung der Stützpunkte in einem Temperaturprofil in INSFLA

Es ist zu erkennen, dass in Bereichen mit hohen Temperaturgradienten die Stützpunkte sehr eng beieinander liegen, das Gitter also sehr fein ist, während sie bei geringen Gradienten (bspw. ab  $r > 0,015$  m) weiter auseinander liegen. INSFLA passt das Rechengitter sowohl für die Temperatur, als auch für die Spezies dynamisch

an. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei der Zeitschrittverteilung. An Stellen mit großen zeitlichen Änderungen, wie beispielsweise während der frühen Zündphase, wird die Zeitschrittweite sehr klein gewählt, um das Lösungsverfahren stabil und die Integrationsfehler gering zu halten. Das wird in folgender Abbildung deutlich, in der anfangs die Zeitschritte deutlich dichter liegen als gegen Ende.

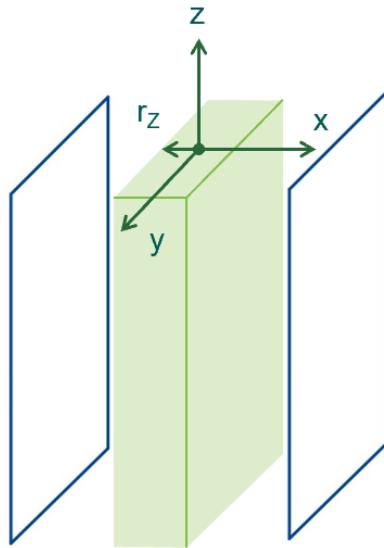


**Abbildung 2.3:** Verteilung der Zeitschritte in INSFLA

## 2.4.2 Geometrien

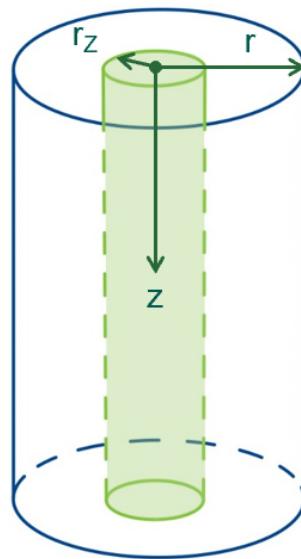
Um den numerischen und zeitlichen Aufwand zu reduzieren, werden in INSFLA alle Simulationen auf drei vereinfachte eindimensionale Geometrien beschränkt. Inhomogenitäten werden dabei nur entlang einer Raumkoordinate betrachtet [10].

Die erste Geometrie ist der unendliche Spalt, bei dem Abhängigkeiten nur entlang der  $x$ -Achse berücksichtigt werden, während die Mischung in  $y$ - und  $z$ -Richtung homogen angenommen wird. Diese Geometrie entspricht einer flachen Flamme und wird mathematisch durch Einsetzen von  $\alpha = 0$  in die Gleichungen (2.1) bis (2.4) realisiert [10].



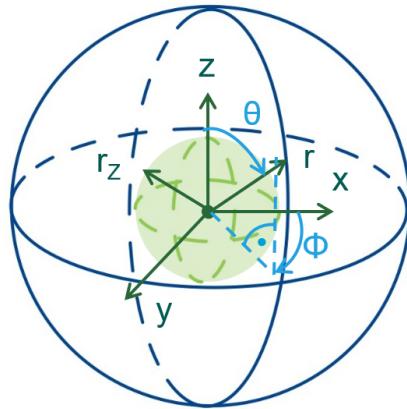
**Abbildung 2.4:** Schematische Abbildung des unendlichen Spalts, in grün das Zündvolumen

Die zweite Geometrie ist der unendliche Zylinder, bei dem Rotationssymmetrie um die Zylinderachse sowie Translationssymmetrie entlang der  $z$ -Achse angenommen wird. Diese Geometrie eignet sich beispielsweise zur Simulation von Fremdzündungen durch zylindrische Laserstrahlen und wird durch Einsetzen von  $\alpha = 1$  in die Erhaltungsgleichungen realisiert [10].



**Abbildung 2.5:** Schematische Abbildung des Zylinders, in grün das Zündvolumen

Die dritte Geometrie in INSFLA ist die sphärische Geometrie, welche für einen Großteil der Untersuchungen verwendet wird. Die Raumkoordinate liegt in der Richtung des Radius  $r$ , in  $\phi$ - und  $\theta$ -Richtung wird Homogenität angenommen. Für die Kugel-Geometrie gilt  $\alpha = 2$ .



**Abbildung 2.6:** Schematische Abbildung der Kugel, in grün das Zündvolumen

Der Diffusionsterm in der Teilchenerhaltung (siehe Gleichung (2.4)) lautet

$$\frac{1}{r^\alpha} \frac{\partial}{\partial r} (r^\alpha j_i) = \frac{\partial}{\partial r} j_i + \frac{\alpha}{r} j_i. \quad (2.22)$$

Für  $\alpha = 0$  (unendlicher Spalt) ergibt sich also  $\frac{\partial}{\partial r} j_i$ . Bei gekrümmten Geometrien, wie dem Zylinder und der Kugel, entsteht hingegen ein zusätzlicher Term, der die Diffusion verstärkt [12].

Im weiteren Verlauf der Arbeit spielt die Diffusion von verschiedenen Geometrien eine wichtige Rolle, weshalb an dieser Stelle näher darauf eingegangen wurde.

## 2.5 Ammoniak und Wasserstoff als Brennstoffe

Da Ammoniak bei der Reaktion mit Luft kein CO<sub>2</sub> emittiert, wird er momentan als klimaneutraler Energieträger untersucht. Da Ammoniak in anderen Verfahren, wie dem Haber-Bosch-Prozess, bereits viel genutzt wird, existiert eine weltweit gut ausgebauten Infrastruktur. Ammoniak kann in der Energieerzeugung und in der Mobilität eingesetzt werden [8]. Nachteile beim Einsatz von Ammoniak als Brennstoff sind die Entstehung von Schadstoffen, wie Stickoxiden (NO<sub>x</sub>), sowie seine geringe Reaktivität und Zündfähigkeit, verglichen mit herkömmlichen Brennstoffen [8]. Reine Ammoniak/Luft-Mischungen weisen enge Entzündbarkeitsbereiche auf und Flammen neigen zur Verlöschung [1]. Die folgende Tabelle vergleicht Ammoniak mit Benzin und Methan.

Eigenschaft	Ammoniak	Wasserstoff	Methan	Benzin
Summenformel	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	-
Dichte ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	0,720	0,089	0,717	750
Siedepunkt ( $^\circ\text{C}$ )	-33	-253	-161	$\leq 210$
Schmelzpunkt ( $^\circ\text{C}$ )	-78	-259	-183	-45
Unterer Heizwert (MJ/kg)	18,8	120,1	50	42
Unterer Heizwert ( $\text{MJ}/\text{m}^3$ )	13,5	10,8	35,85	$31,5 \cdot 10^3$
Untere Zündgrenze (Vol.-%)	15	4	5	0,6
Obere Zündgrenze (Vol.-%)	34	75	15	7,6

**Tabelle 2.1:** Vergleich ausgewählter Eigenschaften von Ammoniak, Wasserstoff, Methan und Benzin bei Normalbedingungen ( $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $p = 1 \text{ bar}$ ), Zündgrenzen gelten für Mischungen mit Luft [2, 3, 4].

Um die Verbrennungseigenschaften zu verbessern können dem Ammoniak-Brennstoff Verbrennungsförderer, wie zum Beispiel Wasserstoff beigemischt werden [1]. Wasserstoff enthält, wie Ammoniak, auch keinen Kohlenstoff, wodurch kein  $\text{CO}_2$  bei der Verbrennung entsteht. Er zeichnet sich durch eine hohe Reaktivität und eine stabile Flammenausbreitung aus [8].

### 2.5.1 Mindestzündenergie von Ammoniak-Wasserstoff-Luft-Mischungen

Wie bereits erwähnt, wird im Rahmen der Klimaziele an  $\text{CO}_2$ -neutralen Energieträgern geforscht, wobei die MZE eine zentrale Rolle sowohl für Verbrennungsanwendungen als auch für die Sicherheitstechnik spielt. In der vorliegenden Arbeit wird daher die MZE von Ammoniak-Wasserstoff-Luft-Mischungen untersucht.

Wu et al. [15] führten entsprechende Studien durch, um den Einfluss des Wärmeverlustes durch Strahlung auf die MZE zu analysieren und diese mit experimentellen Daten zu vergleichen. Der Zündradius wurde dabei konstant gehalten. Da der Radius des Funkens in experimentellen Untersuchungen nur schwer messbar ist, ist es besonders wichtig, den Einfluss des Zündradius auf die MZE zu kennen. Dieser Einfluss wird im weiteren Verlauf der Arbeit ausführlich untersucht.

# 3 Methodik

In diesem Kapitel werden die Rahmenbedingungen der Untersuchungen und verwendeten Methoden erklärt.

## 3.1 Simulationsbedingungen

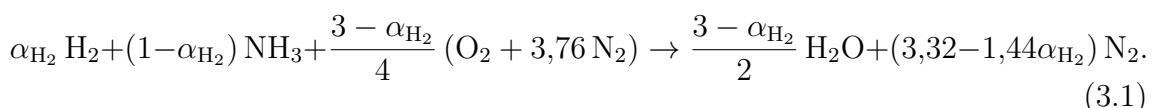
### 3.1.1 Annahmen und Vereinfachungen

Um die numerische Berechnung mit INSFLA effizient durchführen zu können, wurden folgende Annahmen getroffen.

- Wie schon in Abschnitt 2.1.1 erwähnt, wird ein konstanter Druck mit  $p = 1 \text{ bar}$  angenommen.
- In Experimenten von Wu et al. [1] konnte festgestellt werden, dass sich der Flammenkern im Anfangszustand näherungsweise als Kugel-Geometrie betrachten lässt. Daher wurde zur Untersuchung der MZE in INSFLA die sphärische Geometrie verwendet. Allerdings hat die Krümmung der Oberfläche einen Einfluss auf die Werte, weshalb zusätzlich mit dem Modell des unendlichen Spalts verglichen wird.
- Es wird ein detailliertes Transportmodell verwendet, welches den Soret-Effekt berücksichtigt und bereits in Abschnitt 2.1.1 erläutert wurde.
- Als Zündzeit, also der Zeitraum, in dem die Zündquelle Energie in die Mischung einträgt, wurden 0,5 ms gewählt und als Eingangstemperatur 300 K, gleich wie in den Untersuchungen von Wu et al. [1].
- Die Untersuchungen wurden bei einem Äquivalenzverhältnis von  $\phi = 1$  (stöchiometrisch) durchgeführt.

### 3.1.2 Globale Reaktionsgleichung und Bestimmung der Molenbrüche

Die folgende globale Reaktionsgleichung, die für den stöchiometrischen Fall gilt, wurde für die Untersuchungen verwendet [16],



Dabei ist  $\alpha_{\text{H}_2}$  der Wasserstoff-Anteil im Brennstoff, er berechnet sich wie folgt:

$$\alpha_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3}}. \quad (3.2)$$

Die Untersuchungen wurden mit einem Wasserstoffanteil von 10 % in der Brennstoffmischung durchgeführt, wie in den Untersuchungen von Wu et al. [1]. So können in einer Folgearbeit die experimentellen Werte mit den hier numerisch bestimmten Werten verglichen werden.

Zur Berechnung der Molenbrüche der einzelnen Stoffe wurde  $\alpha_{\text{H}_2} = 0,1$  in die globale Reaktionsgleichung eingesetzt. Die Molenbrüche  $x_i$  berechnen sich über die Stoffmengen  $n_i$  wie folgt:

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{ges}}} \quad (3.3)$$

mit

$$n_{\text{ges}} = \sum_{z=1}^Z n_z \quad (3.4)$$

bei einem System mit  $Z$  Komponenten.

Daraus konnte gefolgert werden:

	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	$\Sigma$
n <sub>i</sub>	0,1	0,9	0,725	2,726	4,451
x <sub>i</sub>	0,0225	0,2022	0,1629	0,6124	1

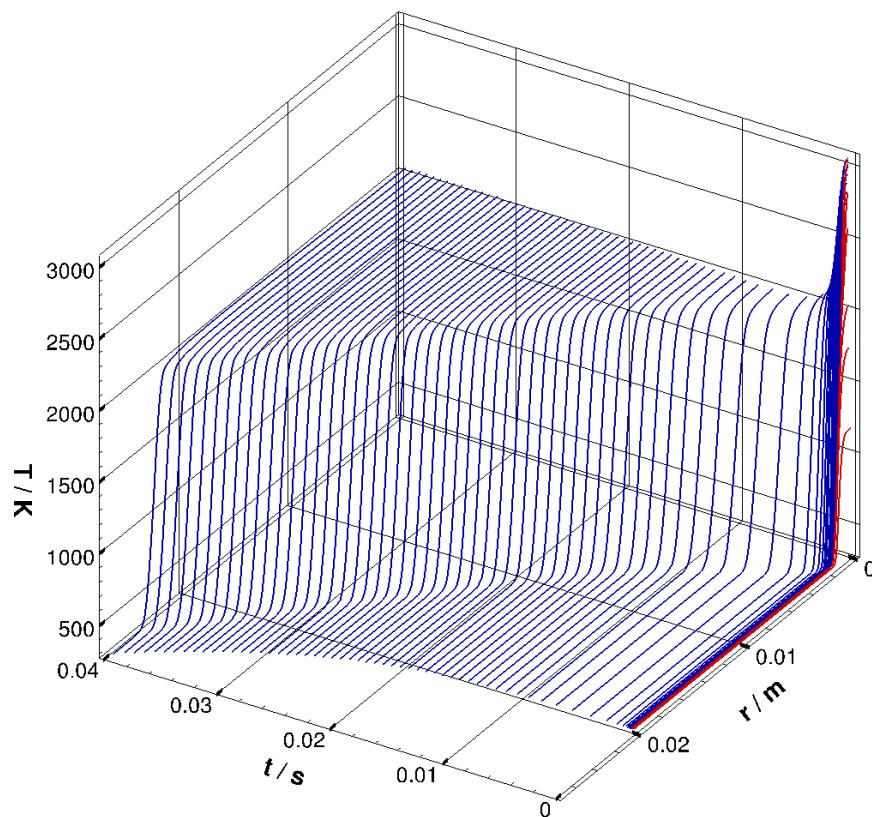
**Tabelle 3.1:** Molenbrüche und Stoffmengen in der Mischung

## 3.2 Mindestzündenergie

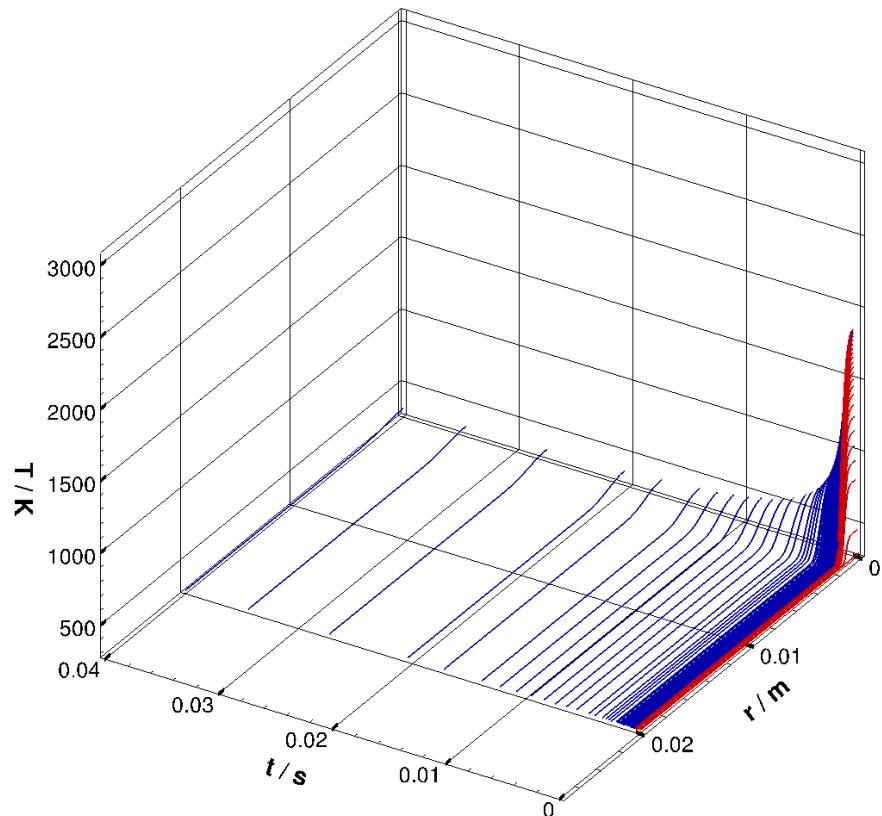
Um zu entscheiden, ob eine Zündung erfolgreich ist oder nicht, können verschiedene Kriterien verwendet werden, auf die folgend näher eingegangen wird. Außerdem wird noch erklärt, wie der Einfluss der Krümmung in den Untersuchungen beachtet werden kann.

### 3.2.1 Unterscheidung $MZE_{\text{prop}}$ und $MZE_{\text{ini}}$

Die Mindestzündenergie beschreibt die Energie, die eine Mischung braucht, um zu zünden. Um zu unterscheiden, ob eine Flammenausbreitung stattfindet, kann das Temperaturprofil über Radius und Zeit betrachtet werden.



(a) »Go«-Fall



(b) »No Go«-Fall

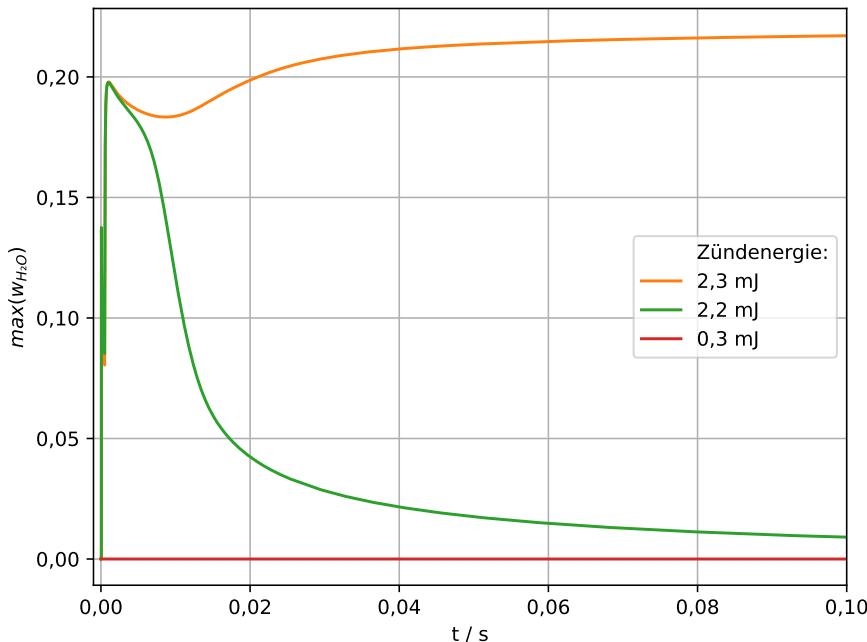
**Abbildung 3.1:** Temperaturprofile bei einem Zündradius von  $r_Z = 1$  mm.  
3.1a für eine Zündenergie von 3 mJ und 3.1b für eine Zündenergie von  
3,5 mJ; in Rot der Zeitraum der Zündenergiezufuhr

Abbildung 3.1 zeigt die Temperaturprofile eines »No Go«- und eines »Go«-Falles, was einer nicht erfolgreichen bzw. erfolgreichen Zündung mit anschließender Flammenausbreitung entspricht. Im »No Go«-Fall sinkt die Temperatur im Zentrum nach Erhitzen der Mischung durch die Zündquelle wieder auf 300 K ab, während sich der heiße Kern im »Go«-Fall zu einer propagierenden Flamme entwickelt. Die in den Simulationen ermittelte Mindestzündenergie (MZE) wird definiert als die kleinste Zündenergie, die einen »Go«-Fall erzeugt.

Da jedoch selbst im »No Go«-Fall anfangs eine Zündung stattfindet und ein Flammenkern entsteht, der dann wieder abkühlt, wird die Mindestzündenergie differenziert betrachtet:

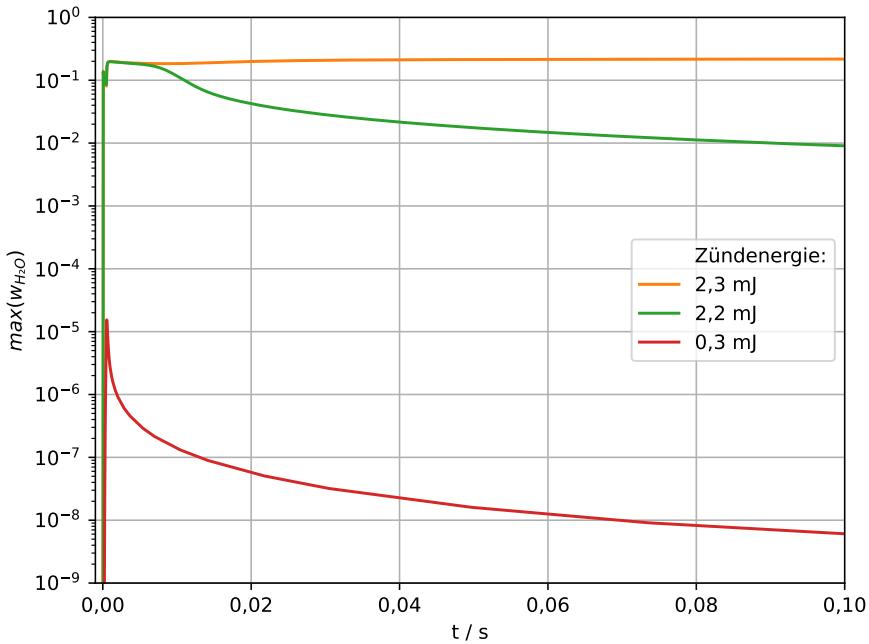
- $MZE_{ini}$ : die Mindestzündenergie, die für die Flammenkerninitialisierung benötigt wird. Unterhalb dieser Zündenergie entsteht kein Flammenkern.
- $MZE_{prop}$ : die Mindestzündenergie für eine Flammenausbreitung. Oberhalb dieser Zündenergie wird eine sich selbst erhaltende Flamme gebildet, die sich durch das gesamte Reaktionsvolumen ausbreitet.

Gut erkennen lässt sich der Unterschied bei Betrachtung des Hauptproduktes Wasser, da bei der Bildung eines Flammenkerns  $H_2O$  als Reaktionsprodukt entsteht (Gleichung 3.1).



**Abbildung 3.2:** Zeitlicher Verlauf des Maximalwerts des  $H_2O$ -Massenbruchs für drei verschiedene Zündenergien bei  $r_Z = 0,4 \text{ mm}$

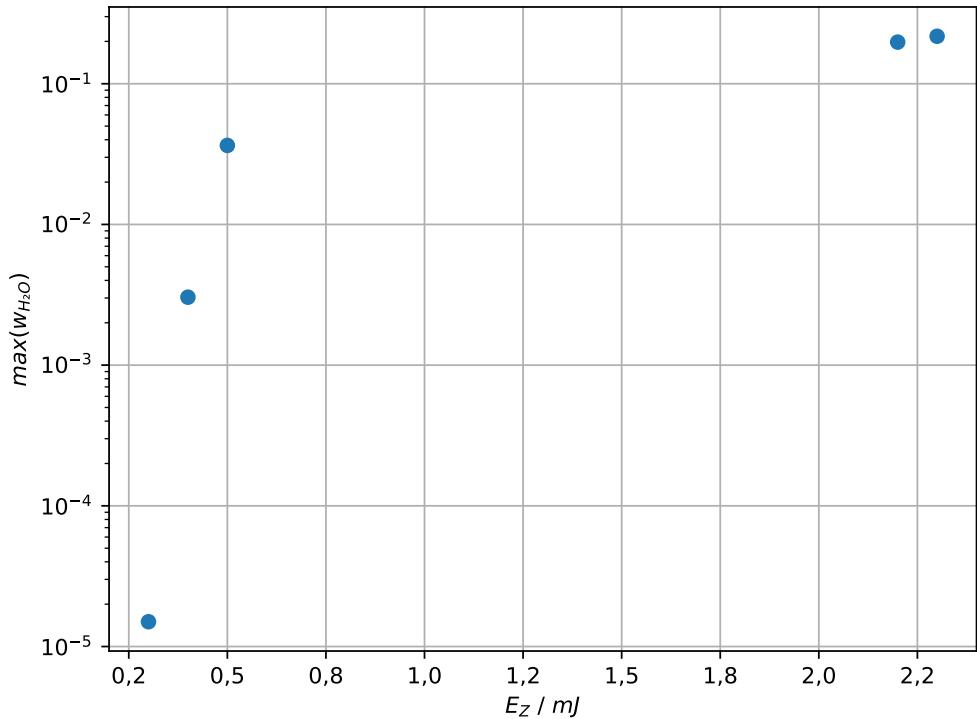
Zur genaueren Betrachtung werden nachfolgend die gleichen Daten mit logarithmischer y-Achse dargestellt.



**Abbildung 3.3:** Zeitlicher Verlauf des Maximalwerts des  $H_2O$ -Massenbruchs für drei verschiedene Zündenergien bei  $r_Z = 0,4\text{ mm}$ , logarithmische Skalierung der y-Achse

Für  $0,3\text{ mJ}$  liegt keine Zündung vor, da kein Flammenkern entsteht. Letzteres wird anhand der vernachlässigbar kleinen Produktion von Wasser festgemacht ( $w_{H_2O} \approx 10^{-5}$ ). Für  $2,2\text{ mJ}$  wird zwar ein Flammenkern gebildet, die Flamme breitet sich aber nur bis zu einem bestimmten Zeitpunkt aus und erlischt anschließend. Das Wasser, was zu Beginn von der Flamme gebildet wurde, wird durch die Diffusion im Reaktionsvolumen verteilt. Für  $2,3\text{ mJ}$  findet Flammenausbreitung ohne Verlöschung statt; es bildet sich eine selbsterhaltende Flamme aus.

Im Falle keiner Zündung ist der maximale  $H_2O$ -Massenbruch ca. 100-mal kleiner als bei den Fällen mit erfolgreicher Flammenkernbildung, was in dieser Arbeit als Unterscheidungskriterium definiert wird. In folgender Abbildung lässt sich erkennen, dass bereits eine kleine Variation der Zündenergie  $E_Z$  (z. B. zwischen  $0,3\text{ mJ}$  und  $0,4\text{ mJ}$ ) einen sehr großen Einfluss auf den maximalen  $H_2O$ -Massenbruch hat.



**Abbildung 3.4:** Maximalwert des  $H_2O$ -Massenbruchs in Abhängigkeit der zugeführten Zündenergie  $E_Z$

Im folgenden wird sich, wenn von der Mindestzündenergie gesprochen wird, immer auf  $MZE_{prop}$  bezogen.

### 3.2.2 Mindestzündenergiedichte

Um den Einfluss der Krümmung auf die Ergebnisse zu untersuchen, wurden ergänzend Simulationen mit dem Modell der flachen Flamme durchgeführt. Hier wurde die Mindestzündenergie mit dem Bisektionsverfahren bestimmt, welches im folgenden Abschnitt erläutert wird. Bei der flachen Flamme wird die Zündenergie  $E_Z$  als Energie pro Fläche ( $J/m^2$ ) berechnet, während sie für sphärische Geometrien in  $J$  berechnet wird [12].

Die eingebrachte Zündenergie ergibt sich aus der Integration der Energiedichte  $\dot{q}$  und berücksichtigt so die Geometrie der Energiequelle:

$$E_Z = \begin{cases} t_Z \int_0^\infty \dot{q} \, dr & \text{unendlicher Spalt} \\ t_Z \int_0^\infty 4\pi r^2 \dot{q} \, dr & \text{Kugel} \end{cases} \quad (3.5)$$

$\dot{q}$  bezieht sich auf die Energiedichte (Gleichung (2.21)) und  $t_Z$  steht für die Zünddauer. Da  $E_Z$  in unterschiedlichen geometrischen Formen angegeben wird, ist ein direkter Vergleich der MZE zwischen flachen und sphärischen Flammen nicht möglich.

Zur besseren Vergleichbarkeit wird daher die Zündenergiedichte  $D_Z$  eingeführt. Sie normiert die MZE auf das Zündvolumen [10, 12]:

$$D_Z = \begin{cases} \text{MZE}/(0,9417 r_Z) & \text{unendlicher Spalt} \\ \text{MZE}/(0,8889 \frac{4}{3}\pi r_Z^3) & \text{Kugel} \end{cases} \quad (3.6)$$

Durch diese Definition werden die Mindestzündenergien unabhängig von der zugrundeliegenden Geometrie vergleichbar. Die Faktoren 0,9417 und 0,8889 resultieren aus der Integration der räumlichen Energieverteilung  $\dot{q}(r) = \dot{q}_{\max} \exp(-(r/r_Z)^8)$ .

### 3.3 Berechnungsverfahren der Mindestzündenergie

Ziel der Untersuchung war es, eine mögliche Korrelation zwischen dem Zündradius und der Mindestzündenergie (MZE) zu identifizieren.

Zur Bestimmung der MZE wurde der Zündradius im Eingabedatensatz von INS-FLA variiert und anschließend mithilfe des Bisektionsverfahrens der Energiebereich schrittweise eingegrenzt, in dem sich die Mindestzündenergie befindet. Das Vorgehen ist in Tabelle 3.3 exemplarisch für einen Zündradius von 2 mm dargestellt.

Versuch Nr.	Zündenergie in mJ	Flammenbildung
1	10	Nein
2	30	Ja
3	20	Ja
4	15	Nein
5	18	Nein
6	19	Nein
7	19,5	Nein

**Tabelle 3.2:** Bestimmung der Mindestzündenergie mittels Bisektionsverfahren

Im ersten Simulationslauf wurde eine Zündenergie von 10 mJ vorgegeben. Die Auswertung des Temperaturverlaufs über Raum und Zeit in Tecplot zeigte, dass keine Flammenbildung auftrat (vgl. Abbildung 3.1b). Im anschließenden Lauf mit 30 mJ bildete sich dagegen eine stabile Flamme (vgl. Abbildung 3.1a). Damit musste die Mindestzündenergie zwischen diesen beiden Werten liegen.

Nach dem Bisektionsverfahren wurde das Intervall schrittweise halbiert, bis die Grenze zwischen Zündung und Nichtzündung eindeutig bestimmbar war. Bei einer Zündenergie von 20 mJ trat erneut eine Flammenbildung auf, bei 15 mJ hingegen nicht. Dieses Vorgehen wurde fortgesetzt, bis sich zeigte, dass die MZE für einen Zündradius von 2 mm zwischen 19,5 mJ und 20 mJ liegt. Als Näherungswert wurde der Mittelwert von 19,75 mJ angenommen.

Das gleiche Verfahren wurde für weitere Zündradien durchgeführt. Dabei wurde der Zündradius zwischen 0,1 mm und 5 mm variiert. Für Simulationen mit sphärischer Geometrie wurde ein minimales Bisektionsintervall von 0,3 mJ gewählt. Für die Simulationen der flachen Flamme wurde ein minimales Bisektionsintervall von 10 J/m<sup>2</sup> gewählt.

# 4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Simulationen präsentiert und diskutiert. Zunächst werden die ermittelten Mindestzündenergien für verschiedene Zündradien dargestellt. Anschließend wird der Einfluss der Krümmung analysiert und schließlich die physikalischen Ursachen des beobachteten Verhaltens diskutiert.

## 4.1 Untersuchung der MZE für verschiedene Zündradien

Zentrales Ziel ist der Nachweis eines Zusammenhangs zwischen Zündradius und Mindestzündenergie für Ammoniak–Wasserstoff–Luft-Mischungen. Die Ergebnisse werden im Folgenden schrittweise dargestellt.

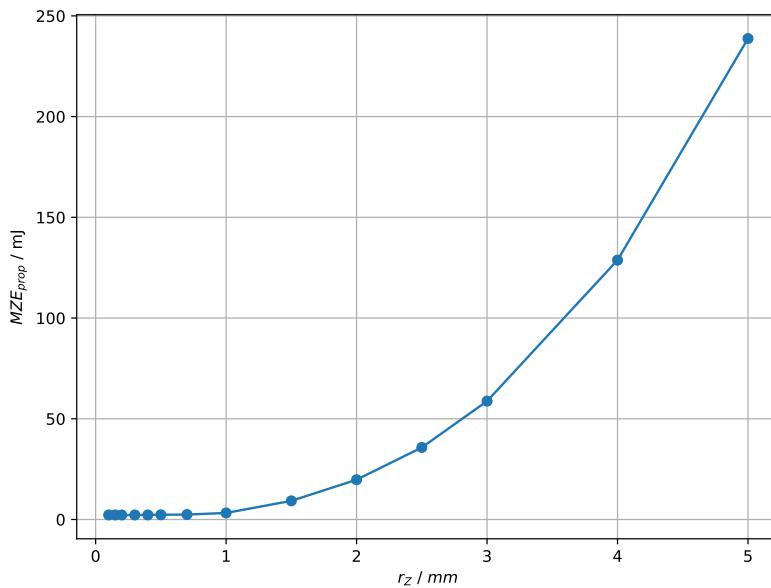
### 4.1.1 Berechnung von $MZE_{prop}$

Die Mindestzündenergie  $MZE_{prop}$  für verschiedene Zündradien wurde mittels Bisektionsverfahren ermittelt. In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse samt dem berechneten Zündvolumen  $V_Z = \frac{4}{3}\pi r_Z^3$  aufgeführt.

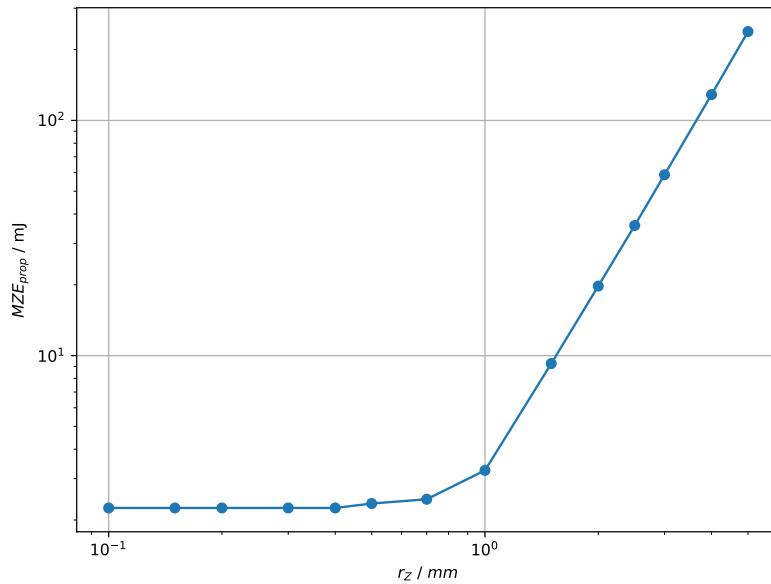
Zündradius $r_Z$ in mm	Zündvolumen $V_Z$ in mm <sup>3</sup>	Mindestzündenergie $MZE_{prop}$ in mJ
0,1	0,004	2,25
0,15	0,014	2,25
0,2	0,034	2,25
0,3	0,113	2,25
0,4	0,268	2,25
0,5	0,524	2,35
0,7	1,44	2,45
1	4,19	3,25
1,5	14,1	9,25
2	33,5	19,75
2,5	65,5	35,75
3	113	58,75
4	268	128,75
5	524	238,75

**Tabelle 4.1:** Mindestzündenergie pro Zündradius und Zündvolumen, sphärische Geometrie

In Abbildungen 4.1 und 4.2 sind die Daten linear bzw. doppel-logarithmisch dargestellt.



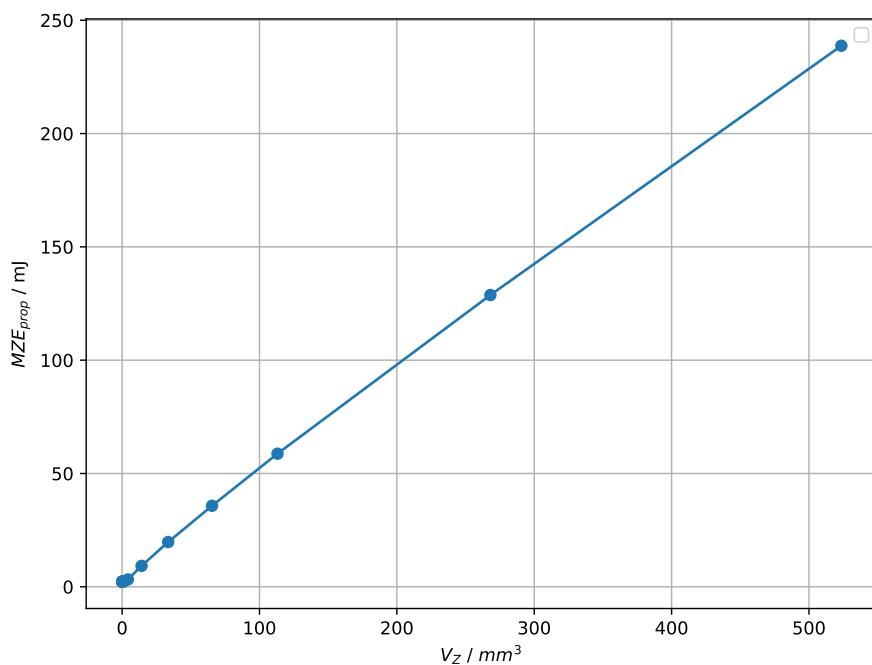
**Abbildung 4.1:** Mindestzündenergie ( $MZE_{prop}$ ) über Zündradius für eine Zündzeit von 0,5 ms, lineare Skala



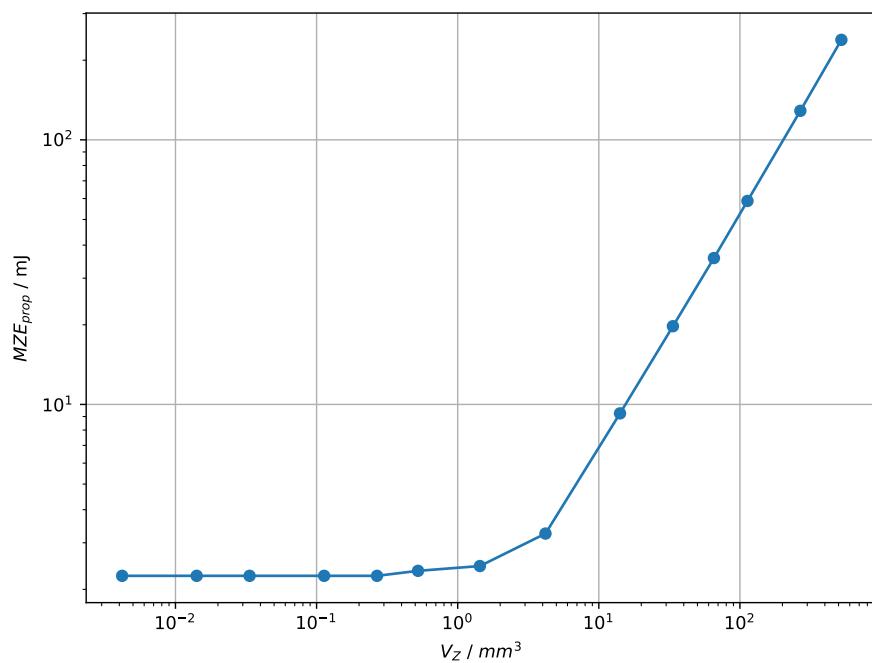
**Abbildung 4.2:** Mindestzündenergie über Zündradius für eine Zündzeit von 0,5 ms, doppel-logarithmische Skala

Auf der doppel-logarithmischen Skala zeigt sich, dass sich bei  $r_Z = 0,5$  mm der Zusammenhang zwischen  $MZE_{prop}$  und  $r_Z$  ändert. Für kleinere Radien ( $r_Z < 0,5$  mm) strebt  $MZE_{prop}$  gegen einen konstanten Wert.

Um den Zusammenhang zwischen  $MZE_{prop}$  und der Geometrie der Zündquelle besser zu verstehen, wird  $MZE_{prop}$  über das Volumen aufgetragen. Es zeigt sich für größere Radien ein linearer Zusammenhang (vgl. Abbildungen 4.1 und 4.2).



**Abbildung 4.3:** Mindestzündenergie über Zündvolumen für eine Zündzeit von 0,5 ms, lineare Skala



**Abbildung 4.4:** Mindestzündenergie über Zündvolumen für eine Zündzeit von 0,5 ms, doppel-logarithmische Skala

Die Korrelation für große Zündradien lässt sich graphisch mit einer linearen Regression annähern:

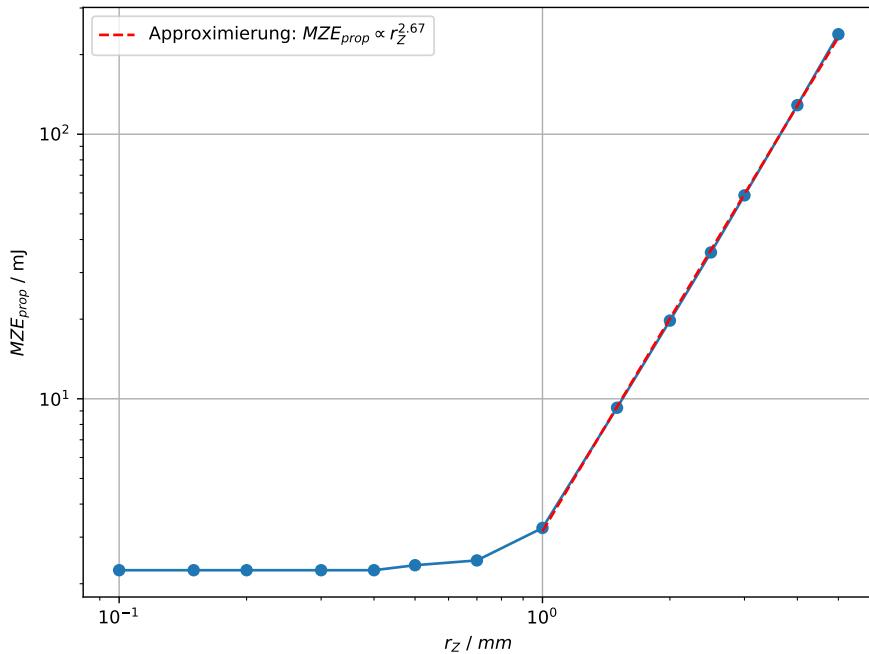


Abbildung 4.5: Approximierung Korrelation MZE und  $r_Z$

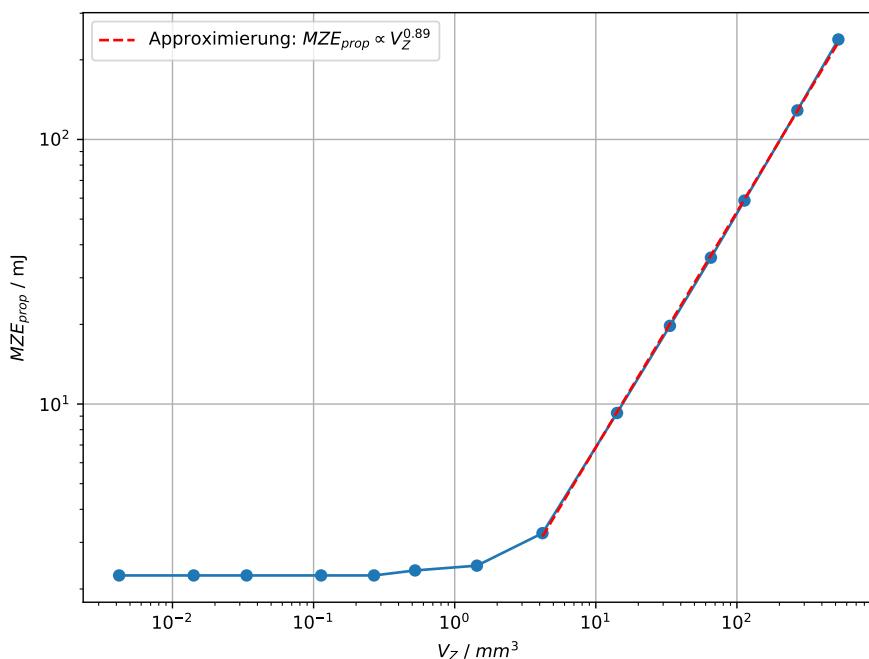


Abbildung 4.6: Approximierung Korrelation MZE und  $V_Z$

Wie im Plot dargestellt, ergibt sich eine potenzielle Proportionalität:

$$MZE_{prop} \propto r_Z^{2,7} \quad (4.1)$$

$$MZE_{prop} \propto V_Z^{0,9} \quad (4.2)$$

Die Mindestzündenergie verläuft annähernd proportional zum Volumen. Dieses Verhalten wird in Abschnitt 4.3 weiter untersucht. Eine mögliche Ursache für die Abweichung von einer perfekten Proportionalität könnte in Diffusions- und Wärmeleitungseffekten liegen, die zu einer Aufweitung der Grenzen des Zündvolumens führen. Darüber hinaus kann das im Bisektionsverfahren verwendete kleinste Intervall von 0,3 mJ zu einer leichten Ungenauigkeit der ermittelten MZE-Werte beitragen, was die beobachteten Abweichungen zusätzlich erklären könnte.

#### 4.1.2 Berechnung von $MZE_{ini}$

$MZE_{ini}$  wurde wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben über das Schwellenkriterium der H<sub>2</sub>O-Produktion bestimmt (max. H<sub>2</sub>O-Massenbruch ca. Faktor 100 geringer im No-Go-Fall). Tabelle 4.2 listet  $MZE_{ini}$  und die entsprechenden  $MZE_{prop}$ -Werte für die Kugelgeometrie auf.

Zündradius in mm	$MZE_{ini}$ in mJ	$MZE_{prop}$ in mJ
0,1	0,1	2,25
0,2	0,1	2,25
0,3	0,2	2,25
0,4	0,3	2,25
0,5	0,5	2,35
1	2,5	3,25
1,5	7,5	9,25
2	16	19,75
4	116	128,75
5	222	238,75

Tabelle 4.2:  $MZE_{ini}$  und  $MZE_{prop}$  pro Zündradius, sphärische Geometrie

## 4.2 Untersuchung der Krümmung der Flamme

Als nächster Schritt wurden die Simulationen für die Geometrie des unendlichen Spalts durchgeführt, um die Wirkung der Krümmung zu untersuchen. Tabelle 4.3 zeigt die ermittelten Mindestzündenergien in J/m<sup>2</sup> für die flache Geometrie.

Zündradius in mm	MZE <sub>prop</sub> J/m <sup>2</sup>	MZE <sub>ini</sub> J/m <sup>2</sup>
0,1	245	205
0,2	265	225
0,3	295	255
0,4	340	295
0,5	375	335
1	585	535
1,5	785	745
2	995	945
4	1805	1725
5	2145	2145

**Tabelle 4.3:** MZE<sub>ini</sub> und MZE<sub>prop</sub> pro Zündradius, unendlicher Spalt

Um die Ergebnisse zwischen Kugel und Spalt vergleichbar zu machen, wurden die Mindestzündenergiedichten  $D_Z$  berechnet. Bei einem Zündradius von  $r_Z = 0,4$  mm gilt für die Kugel

$$\begin{aligned}
 D_{Z,prop} &= \frac{MZE_{prop}}{V_Z} = \frac{MZE_{prop}}{0,8889 \cdot \frac{4}{3}\pi r_Z^3} \\
 &= \frac{2,25 \cdot 10^{-3} \text{ J}}{0,8889 \cdot \frac{4}{3}\pi (0,4 \cdot 10^{-3} \text{ m})^3} \\
 &= 9,4 \frac{\text{mJ}}{\text{mm}^3}.
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

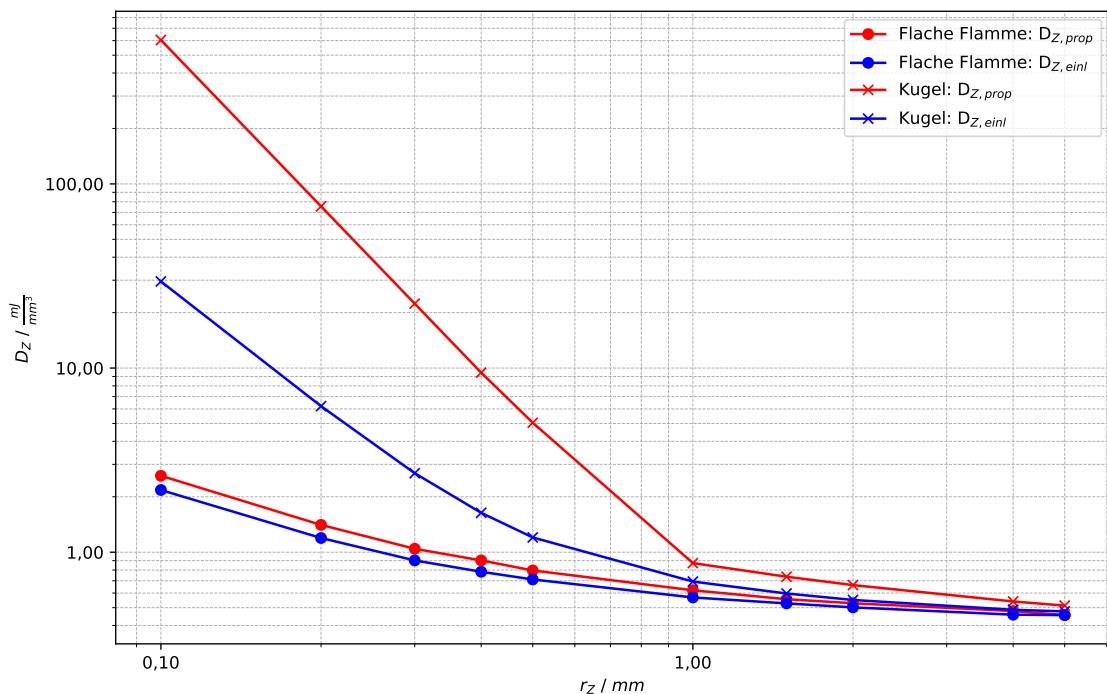
Für den flachen Spalt gilt:

$$\begin{aligned}
 D_{Z,prop} &= \frac{MZE_{prop}}{V_Z} = \frac{MZE_{prop}}{0,9417 \cdot r_Z} \\
 &= \frac{340 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}}{0,9417 \cdot 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}} \\
 &= 0,9 \frac{\text{mJ}}{\text{mm}^3}.
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

Daraus folgen die Definitionen von  $D_Z$  (MZE normiert auf die entsprechende geometrische Größe). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst und in Abb. 4.7 graphisch dargestellt.

Zündradius in mm	Unendlicher Spalt		Kugel-Geometrie	
	D <sub>Z,ini</sub> in mJ/mm <sup>3</sup>	D <sub>Z,prop</sub> in mJ/mm <sup>3</sup>	D <sub>Z,ini</sub> in mJ/mm <sup>3</sup>	D <sub>Z,prop</sub> in mJ/mm <sup>3</sup>
0,1	2,18	2,60	29,5	604
0,2	1,19	1,41	6,2	75,5
0,3	0,90	1,04	2,7	22,4
0,4	0,78	0,90	1,4	9,44
1	0,57	0,62	0,69	0,87
1,5	0,53	0,56	0,60	0,74
2	0,50	0,53	0,55	0,66
4	0,46	0,48	0,49	0,54

**Tabelle 4.4:** Mindestzündenergiedichten für sphärische und flache Geometrien



**Abbildung 4.7:** Mindestzündenergiedichte über Zündradius

Es ist zu beobachten, dass für die flache Geometrie die Differenz zwischen  $D_{Z,prop}$  und  $D_{Z,ini}$  immer ungefähr gleich groß ist, während sie für die Kugel-Geometrie mit kleinen Radien wächst.

Aus Tabelle 4.4 und Abb. 4.7 lässt sich schließen, dass die Krümmung einen signifikanten Einfluss auf die benötigte Mindestzündenergiedichte hat. Für kleine Radien ist der Unterschied zwischen Kugel- und Spaltgeometrie besonders ausgeprägt.

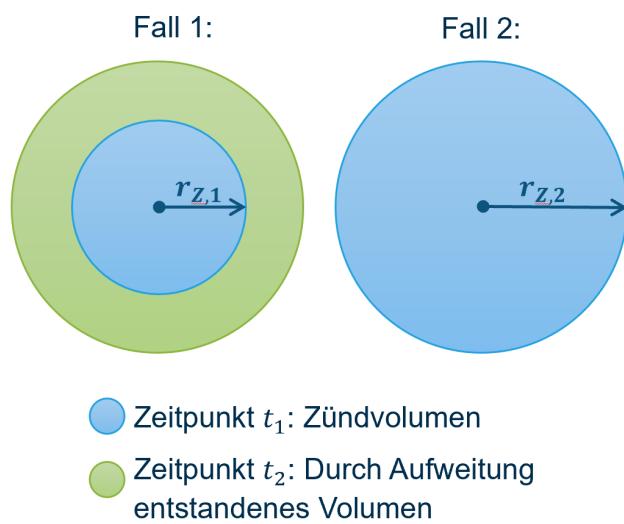
Wie bereits in Abschnitt 2.4.2 erwähnt, tritt bei kugelförmigen Geometrien die Diffusion verstärkt auf. Der Term  $\frac{\alpha}{r} j_i$  wird besonders bei kleinen Radien größer, wodurch der Einfluss der Krümmung auf die MZE für kleine Radien erklären lässt. Aus Abbildung 4.7 lässt sich ableiten, dass die Krümmung der Flamme bei kleinen Radien zum Verlöschen führen kann, nachdem der Flammenkern gezündet wurde; bei

kugelförmigen Geometrien ist der Abstand zwischen  $D_{Z,ini}$  und  $D_{Z,prop}$  groß, während er bei flacher Geometrie überall gleich bleibt.

### 4.3 Analyse der Zündung

Damit eine Mischung zündet, muss im Zentrum eine bestimmte Temperatur für einen gewissen Zeitraum vorliegen, damit eine stabile Flammenausbreitung stattfinden kann. Während die Energiequelle auf das Zündvolumen einwirkt, wirken ihr die Wärmeleitung und Diffusion entgegen [10]. Diese Effekte sind am Rand der Zündquelle am stärksten, da dort starke Temperatur- und Konzentrationsgradienten auftreten. Das Zündvolumen weitet sich auf und kühlt ab, wodurch die zur Erreichung einer bestimmten Temperatur nötige Energie steigt. Je größer die Zündradien, desto unabhängiger sind die Mindestzündenergien von Wärmeleitungs- und Diffusionseffekten. Hier ergibt sich, wie schon erwähnt, eine Proportionalität. In diesem Beispiel gilt das für Radien  $r_Z > 0,5$  mm. Bei kleinen Radien jedoch wird die Temperatur durch Wärmeleitung und Diffusion stark beeinflusst, daher folgt die nötige Mindestzündenergie nicht weiter der Proportionalität. Es stellt sich die Frage: Warum läuft die Mindestzündenergie für kleine Radien aber gegen einen konstanten Wert?

Die MZE steigt für kleiner werdende Radien nicht an, weil sich die Energie durch die Aufweitung der Zündquelle über einen größeren Radius verteilt. Die Mindestzündenergie, die zur Zündung des nun größeren Radius benötigt ist, kann nicht größer sein, als die eines Systems, dessen Zündradius dem aufgeweiteten Radius entspricht [10]. Daher steigt die Mindestzündenergie nicht wieder weiter an. Folgende Abbildung dient zur grafischen Unterstützung.



**Abbildung 4.8:** Schematische Darstellung der Aufweitung des Zündkerns

Warum sie auch nicht weiter sinkt, hängt mit dem Einfluss von Wärmeleitung und Diffusion zusammen, der, wie schon erwähnt, die benötigte Energie steigen lässt. Letzteres wird in den folgenden Abschnitten näher beleuchtet.

### 4.3.1 Einstein-Smoluchowski

Mit der Einstein-Smoluchowski-Gleichung lässt sich eine grobe Abschätzung machen, wann der Einfluss von Diffusion so stark ist, dass die Mindestzündenergie nicht weiter sinkt.

$$z^2 = 2Dnt \quad (4.5)$$

$$\Leftrightarrow z = \sqrt{2Dnt} \quad (4.6)$$

Genauer gesagt, beschreibt die Einstein-Smoluchowski-Gleichung die Eindringtiefe  $z$  der Diffusionseffekte. Diffusion entsteht durch Konzentrationsgradienten, die am Rande der Zündquelle vorliegen. Ist der Zündradius aber sehr klein, dann kann es dazu kommen, dass Diffusion und Wärmeleitung bis in das Zentrum wirken. Mit Bestimmung der Eindringtiefe lässt sich also grob sagen, ab welchem Zündradius die Mindestzündenergie konstant wird. Ab dem Punkt, wo die Eindringtiefe größer als der Zündradius ist, entscheidet nur noch die absolut eingebrachte Energiemenge, ob eine Zündung erfolgreich ablaufen kann, oder nicht.

Zur Bestimmung der Eindringtiefe muss zuerst der Diffusionskoeffizient von der Mischung (Ammoniak-Wasserstoff in Luft) bestimmt werden.

$$D_{\text{NH}_3+\text{H}_2,\text{Luft}} = \frac{1 - w_{\text{NH}_3+\text{H}_2}}{\frac{x_{\text{NH}_3}}{D_{\text{NH}_3,\text{Luft}}} + \frac{x_{\text{H}_2}}{D_{\text{H}_2,\text{Luft}}}} \quad (4.7)$$

Der Massenbruch von Ammoniak-Wasserstoff in Luft berechnet sich über die molaren Massen [3]

$$\begin{aligned} w_{\text{NH}_3+\text{H}_2} &= \frac{M_{\text{NH}_3+\text{H}_2} \cdot x_{\text{NH}_3+\text{H}_2}}{M_{\text{NH}_3+\text{H}_2} \cdot x_{\text{NH}_3+\text{H}_2} + M_{\text{O}_2+\text{N}_2} \cdot x_{\text{O}_2+\text{N}_2}} \\ &= \frac{19,046 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,2247}{19,046 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,2247 + 60,012 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,7753} \\ &= 0,084 \end{aligned} \quad (4.8)$$

So ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten

$$D_{\text{NH}_3+\text{H}_2,\text{Luft}} = \frac{1 - 0,084}{\frac{0,2022}{0,228 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}} + \frac{0,0225}{0,756 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}}} = 0,999 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}. \quad (4.9)$$

Mit  $n = 3$  für die sphärische Geometrie ergibt sich für die Eindringtiefe

$$\begin{aligned} z &= \sqrt{2 \cdot D_{\text{NH}_3+\text{H}_2,\text{Luft}} \cdot n \cdot t} = \sqrt{2 \cdot 0,999 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \cdot 3 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} \text{s}} \\ &= 0,055 \text{ cm} = 0,55 \text{ mm} \end{aligned} \quad (4.10)$$

ergibt. Für  $t$  wurde in diesem Fall die Zündzeit (0,5 ms) verwendet.

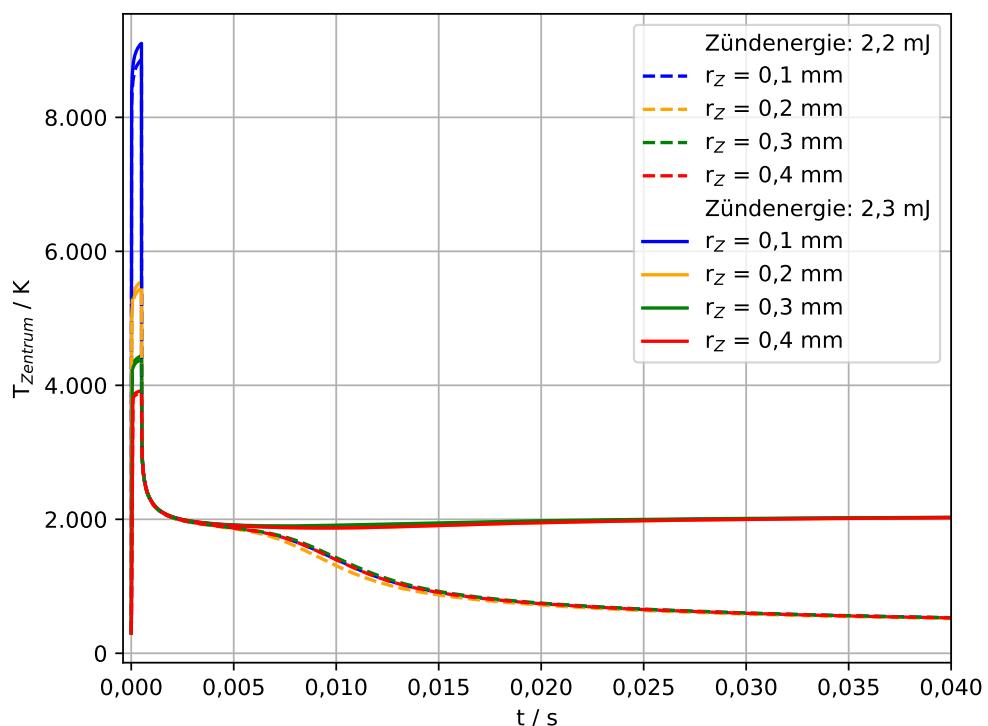
Die Einstein-Smoluchowski-Gleichung liefert eine grobe Näherung, weshalb der berechnete Wert nicht exakt mit den numerischen Berechnungen übereinstimmt. In den Simulationen zeigt sich, dass die Mindestzündenergie ab einem Zündradius von  $r_Z < 0,5$  mm weitgehend konstant bleibt. Die berechnete Eindringtiefe liegt jedoch in etwa im gleichen Bereich, was darauf hindeutet, dass Diffusion und Wärmeleitung den weiteren Rückgang der Mindestzündenergie verhindern. Damit lässt sich erklären, warum ab einer bestimmten Größe des Zündbereichs die eingebrachte Energie allein entscheidet, ob eine Zündung erfolgreich ist oder nicht, unabhängig vom Radius der Zündquelle.

### 4.3.2 Untersuchung Gemeinsamkeiten für kleine Zündradien

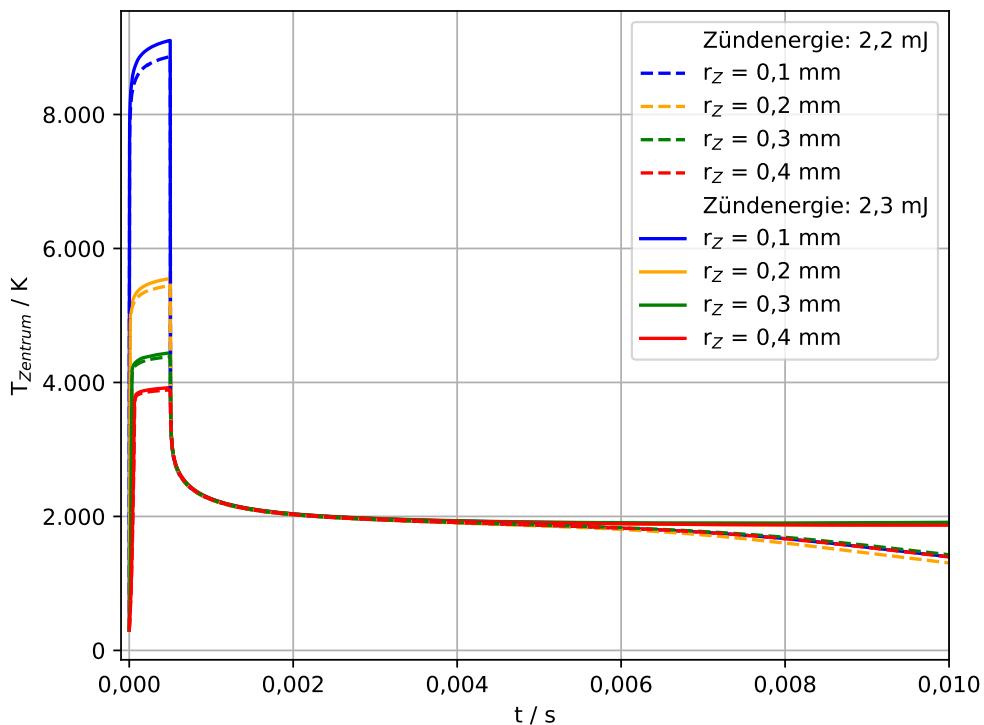
Zur Identifikation eines praktischen Kriteriums für die erfolgreiche Bildung einer sich selbst erhaltenden Flamme bei Zündradien  $r_Z < 0,5$  mm wurden zeitliche und radiale Temperaturverläufe des Flammenkerns verglichen.

#### Temperatur über Zeit

Der Temperatur-Verlauf im Zentrum des Flammenkerns wurde von verschiedenen Zündradien mit  $MZE = 2,25$  mJ über der Zeit betrachtet. Einmal für den Fall, dass eine Flamme propagiert (Zündenergie 2,3 mJ) und für den Fall, dass die Mischung wieder abkühlt (Zündenergie 2,2 mJ):



**Abbildung 4.9:** Temperatur im Zentrum über Zeit, bis  $t = 0,04$  s

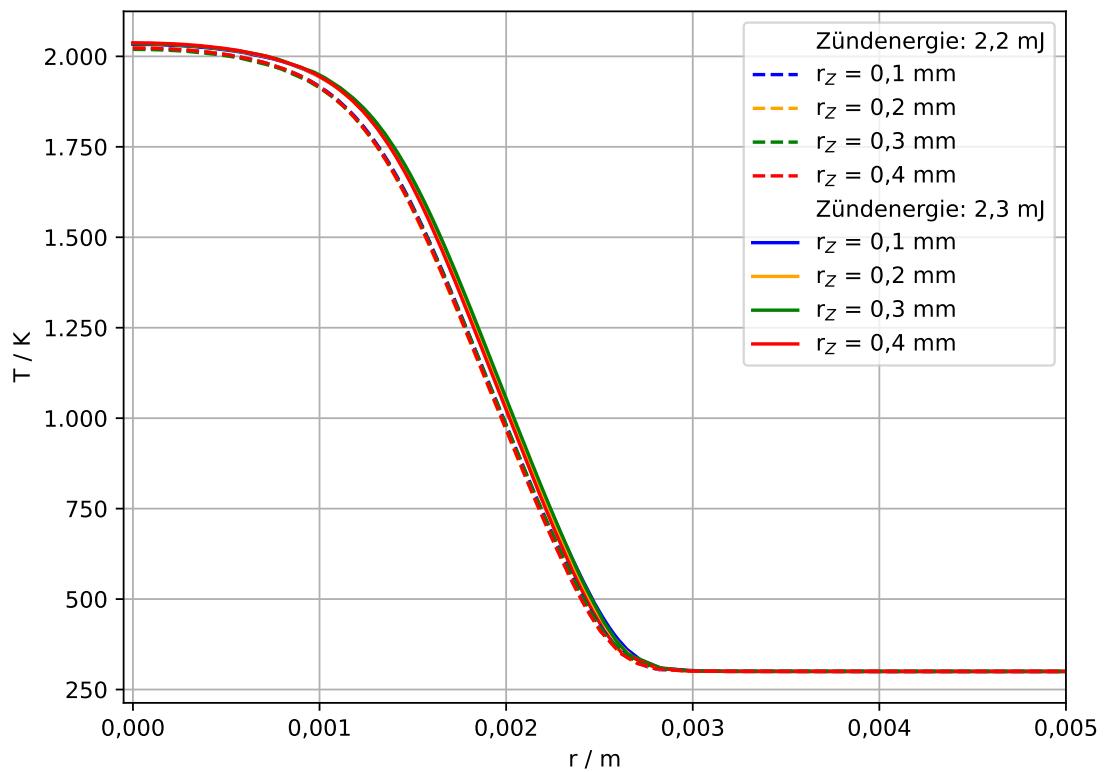


**Abbildung 4.10:** Temperatur im Zentrum über Zeit, bis  $t = 0,01\text{ s}$

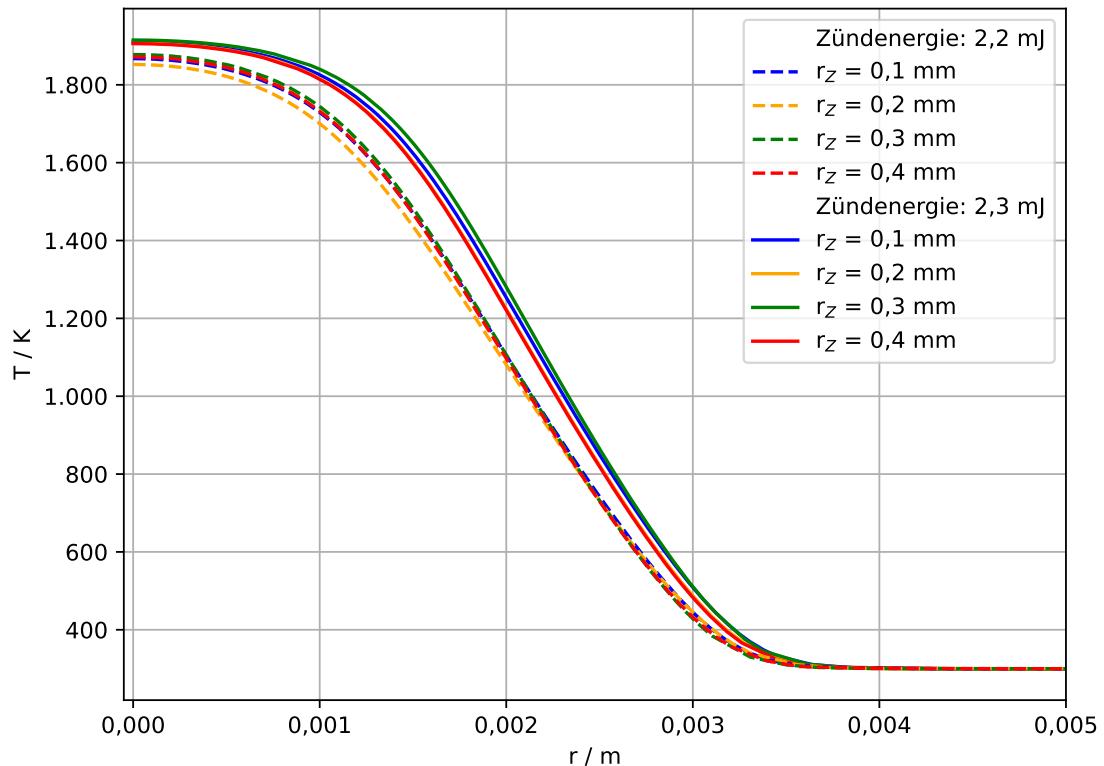
Während der Zündzeit unterscheiden sich die maximalen Temperaturen je nach eingebrachter Energie. Nach Abschalten der Quelle zeigt sich jedoch ein nahezu identisches Verhalten: bei erfolgreichen Fällen folgt ein Wachstum des heißen Kerns (Radius nimmt zu), bei nicht erfolgreichen Fällen schrumpft der Kern und kühlt ab.

### Temperatur über Radius

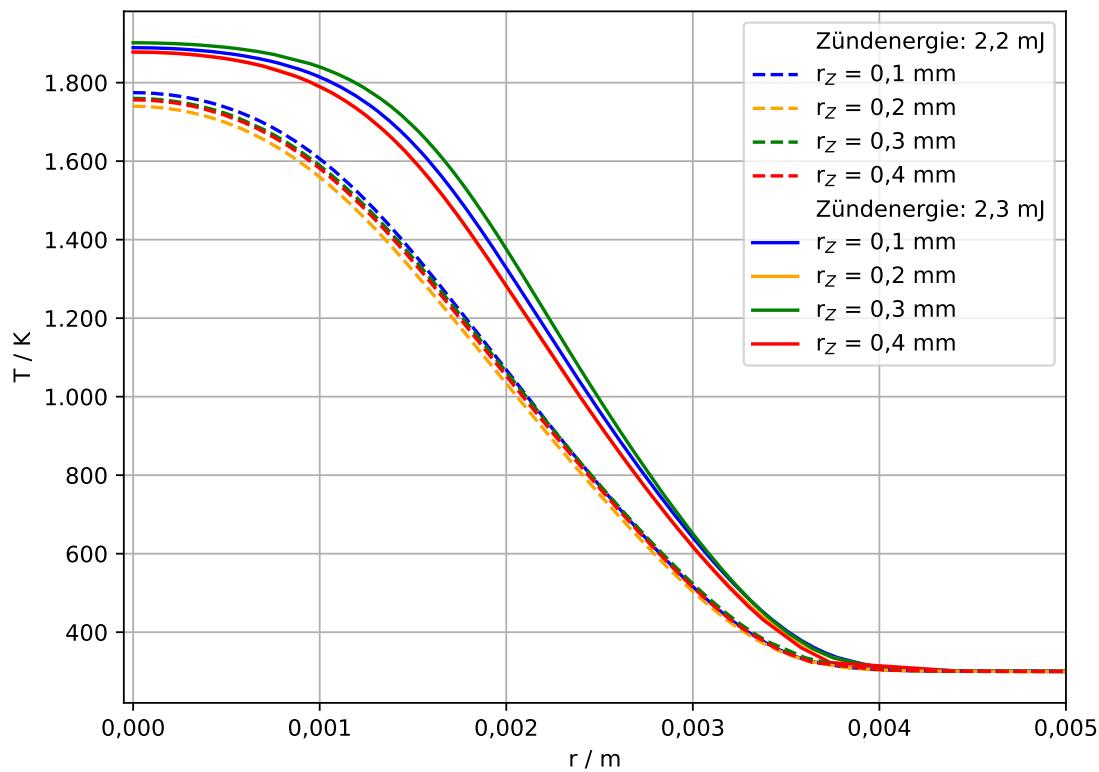
Um den Grund für die beobachtete Trennung der Temperatur-Zeit-Verläufe bei den Zündenergien  $E_Z = 2,3\text{ mJ}$  und  $E_Z = 2,2\text{ mJ}$  besser zu verstehen, wurde der Temperaturverlauf über dem Radius zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Zündzeit analysiert.



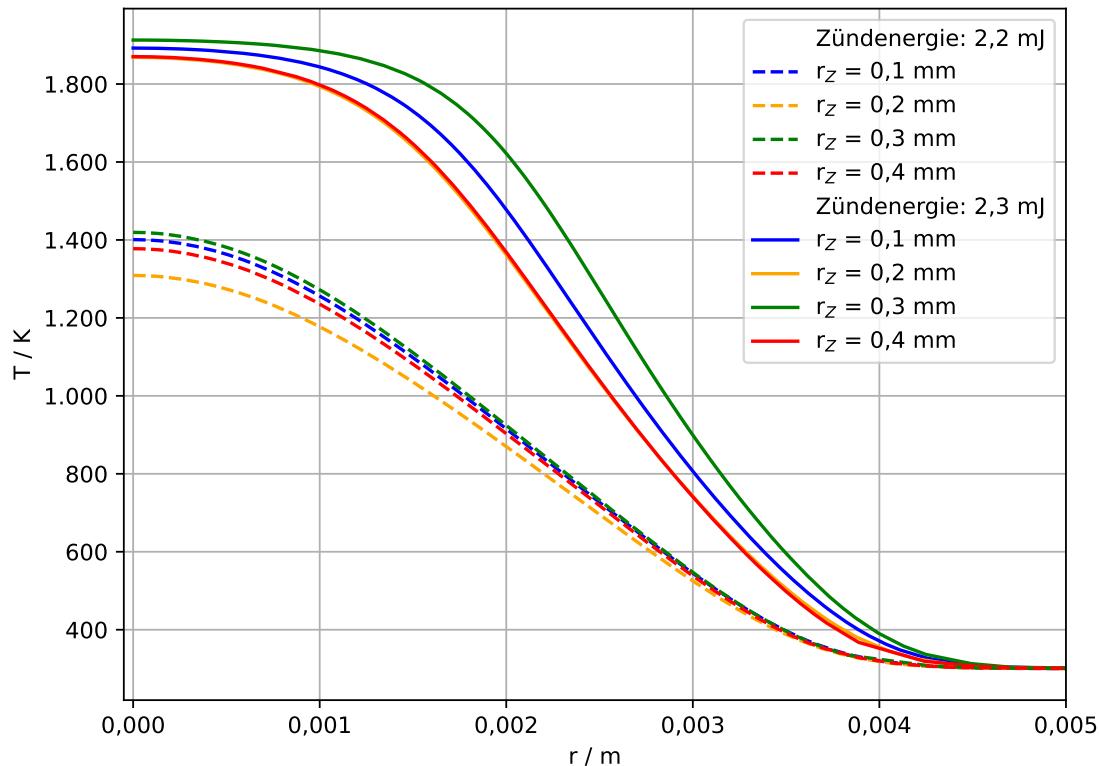
**Abbildung 4.11:** Temperaturverlauf über dem Radius zum Zeitpunkt  $t = 0,002 \text{ s}$ .



**Abbildung 4.12:** Temperaturverlauf über dem Radius zum Zeitpunkt  $t = 0,005 \text{ s}$ .



**Abbildung 4.13:** Temperaturverlauf über dem Radius zum Zeitpunkt  $t = 0,007 \text{ s}$ .



**Abbildung 4.14:** Temperaturverlauf über dem Radius zum Zeitpunkt  $t = 0,01 \text{ s}$ .

Die Temperaturverteilungen zeigen deutlich, dass sich der Radius des heißen Kerns nach der Zündzeit unterschiedlich entwickelt. Für den Fall, dass eine Flamme propagiert ( $E_Z = 2,3 \text{ mJ}$ ), dehnt sich der heiße Kern für alle Radien mit der Zeit aus, während er im Fall der nicht erfolgreichen Zündung ( $E_Z = 2,2 \text{ mJ}$ ) kontinuierlich schrumpft und schließlich abköhlt.

Dieses Verhalten legt nahe, dass der Erfolg einer Zündung, unabhängig von  $r_Z$ , davon abhängt, ob der heiße Kern einen kritischen Radius überschreiten kann, bevor er durch Wärmeverluste zusammenfällt. Ein mögliches Zündungskriterium könnte somit auf einem Mindest- oder kritischen Radius basieren, der erreicht werden muss, um eine stabile Flammenausbreitung zu ermöglichen.

In dieser Arbeit wurde der Flammenradius als der Punkt des größten Temperaturgradienten definiert. Aus den Abbildungen 4.11 bis 4.14 geht hervor, dass der steilste Temperaturgradient im Fall einer erfolgreichen Zündung bereits bei  $t = 0,007 \text{ s}$  (siehe Abbildung 4.13) über einem Radius von etwa 2 mm liegt. Im Gegensatz dazu nimmt der Radius im Fall der erlöschenden Flamme nicht weiter zu, während gleichzeitig die Temperatur wieder absinkt.

Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass ein kritischer Flammenradius von ungefähr 2 mm überschritten werden muss, damit sich eine stabile Flammenausbreitung einstellt.

### 4.3.3 Berechnung des kritischen Flammenradius nach Kelley et al.

Kelley et al. [17] untersuchten genau dieses Kriterium für Wasserstoff-Luft-Mischungen und fanden für Mischungen mit einer Lewis-Zahl  $Le > 1$  eine Gleichung, die den kritischen Flammenradius bestimmt, den der heiße Kern übersteigen muss, um eine stabile Flammenausbreitung zu ermöglichen. Dieser kritische Flammenradius berechnet sich zu

$$r_{f,c} = -\frac{l_0 e E_a}{R T_b^0} \cdot I\left(Le, \frac{T_u}{T_b^0}\right) \quad (4.11)$$

Dabei ist  $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$  die universelle Gaskonstante,  $e = 2,718$  die eulersche Zahl und  $T_b^0$  die adiabatische Temperatur des verbrannten Zustands.  $I(Le, \frac{T_u}{T_b^0})$  ist definiert als

$$I = \int_{\epsilon}^1 \frac{1}{x} \left( \left( \frac{x-\epsilon}{1-\epsilon} \right)^{Le-1} - 1 \right) dx, \quad (4.12)$$

mit  $\epsilon = T_u/T_{b0}$ , dabei beschreibt  $T_u$  die Temperatur des unverbrannten Zustands. Die Flammendicke  $l_0$  berechnet sich über:

$$l_0 = \frac{T_{b0} - T_u}{(dT/dx)_{max}} \quad (4.13)$$

Die Aktivierungsenergie  $E_a$  berechnet sich wie folgt,

$$E_a = -2R \frac{\partial \ln f^0}{\partial (1/T_b^0)}. \quad (4.14)$$

$f^0$  ist der laminare Brennstofffluss und ist das Produkt von Dichte  $\rho$  im unverbrannten Zustand und laminarer Flammengeschwindigkeit  $s_L$ . Die laminare Flammengeschwin-

digkeit wird als Funktion über  $T_b^0$  über kleine Veränderungen im Äquivalenzverhältnis  $\phi$  beschrieben:

$$s_L = f(T_b^0) \quad (4.15)$$

In INSFLA ließen sich in einer Simulation mit der flachen Geometrie die adiabatische Temperatur des verbrannten Zustands  $T_b^0$  und die Temperatur des unverbrannten Zustands  $T_u$  bestimmen:

$$T_b^0 = 2075 \text{ K} \quad (4.16)$$

$$T_u = 300 \text{ K} \quad (4.17)$$

Die Lewis-Zahl konnte aus dem Paper von Zitouni et al. [18] ermittelt werden mit  $Le = 1,02$ . Somit ergab sich für  $I(Le, \frac{T_u}{T_b^0})$ , mit  $\epsilon = T_u/T_b^0 = 0,145$

$$I = -0,0597 \quad (4.18)$$

Um  $f^0(T_b^0)$  zu bestimmen wurde die laminare Flammengeschwindigkeit  $s_L$  und die adiabatische Temperatur des verbrannten Zustands  $T_b^0$  für verschiedene  $\phi$  bestimmt und ein Polynom berechnet, das annähernd den Verlauf von  $s_L$  über  $T_b^0$  beschreibt:

$$s_L = \left( 2 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{T_b^0}{\text{K}^2} - 0,0843 \cdot \frac{T_b^0}{\text{K}} + 86,371 \right) \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (4.19)$$

In INSFLA konnte die Dichte  $\rho$  des unverbrannten Zustandes bestimmt werden mit  $\rho = 1,037 \text{ kg/m}^3$ . Somit ergab sich für  $f^0(T_b^0)$

$$f^0(T_b^0) = \rho \cdot s_L(T_b^0) = \left( 2,074 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{T_b^0}{\text{K}^2} - 0,087 \cdot \frac{T_b^0}{\text{K}} + 89,567 \right) \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}, \quad (4.20)$$

wodurch sich für die Aktivierungsenergie

$$E_a = 38162 \frac{\text{J}}{\text{mol}}, \quad (4.21)$$

ergab, und für die Flammendicke

$$l_0 = 0,0017 \text{ m}. \quad (4.22)$$

Final berechnete sich so der kritische Flammenradius zu

$$r_{fc} = I \frac{l_0 e E_a}{R T_{b0}} \quad (4.23)$$

$$= -0,0597 \cdot \frac{0,0017 \text{ m} \cdot 2,718 \cdot 38162 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 2075 \text{ K}} \quad (4.24)$$

$$\approx 0,6 \text{ mm} \quad (4.25)$$

Bei den Untersuchungen in dieser Arbeit wurden Ammoniak-Wasserstoff-Luft-Mischungen untersucht, Kelley et al. hingegen kalibrierten die Formel für pure Wasserstoff-Luft-Mischungen. Daher ist es nicht überraschend, dass das Ergebnis für den kritischen Flammenradius nicht genau übereinstimmt mit den Beobachtungen. Ammoniak-Wasserstoff-Luft-Mischungen weisen im Vergleich zu Wasserstoff-Luft-Mischungen eine geringere Reaktivität auf. Der Flammenkern muss größer sein, um die Reaktionen aufrechtzuerhalten und den dadurch entstehenden Wärmeertrag. Daher wird der Radius für die hier untersuchte Mischung unterschätzt.

Der kritische Flammenradius ist ein physikalisches Kriterium für den Übergang zwischen erfolgreicher und nicht erfolgreicher Zündung. Unterschreitet der heiße Kern diesen Wert, dominieren Wärmeverluste und der Reaktionsbereich kollabiert, sodass keine Zündung erfolgt.

## 5 Fazit und Ausblick

Die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen zeigen, dass die Mindestzündenergie von Ammoniak–Wasserstoff–Luft-Mischungen signifikant vom Zündradius abhängt. Für große Radien besteht eine annähernde Proportionalität zwischen der eingebrachten Energie und dem Zündvolumen, was darauf hinweist, dass in diesem Bereich die Wärmeverluste gegenüber der Energieeinbringung vernachlässigbar werden. Bei kleinen Radien ( $r_Z < 0,5$  mm) weicht das Verhalten jedoch deutlich von dieser Proportionalität ab: die MZE strebt gegen einen konstanten Grenzwert. Diese Beobachtung lässt sich durch zunehmende Einflüsse von Wärmeleitung und Diffusion erklären, die in kleinen Zündvolumina dominieren und die Energieeffizienz der Zündung stark verringern.

Die berechnete Diffusionstiefe nach der Einstein–Smoluchowski-Gleichung liegt mit etwa 0,55 mm im gleichen Größenbereich wie der beobachtete Übergang zu konstanten MZE-Werten. Damit wird bestätigt, dass Wärme- und Stofftransportprozesse einen kritischen Einfluss auf die Stabilität der initialen Reaktionszone haben. Ab dem Punkt, an dem die Eindringtiefe der Diffusion größer ist als der Zündradius, ist nur noch die absolut eingebrachte Energiemenge entscheidend, unabhängig vom Radius der Energiequelle.

Analysen der Temperaturverläufe zeigen zudem, dass der Zündungserfolg nicht allein durch das Erreichen einer bestimmten Temperatur bestimmt wird. Entscheidend ist vielmehr, ob der heiße Reaktionskern einen kritischen Radius überschreiten kann, bevor er durch Wärmeverluste und Diffusion kollabiert. Der Einfluss der Flammenkrümmung wurde ebenfalls isoliert betrachtet durch Simulationen mit flacher Geometrie. Dieses Verhalten stimmt mit theoretischen Überlegungen und Literaturergebnissen überein, nach denen die Ausbildung einer stabilen Flamme von der Überschreitung eines kritischen Flammenradius abhängt. Unter Anwendung der von Kelley et al. vorgeschlagenen Korrelation ergibt sich für Wasserstoff–Luft-Mischungen ein kritischer Flammenradius von etwa 0,6 mm. Die in dieser Arbeit beobachteten Werte für Ammoniak–Wasserstoff–Luft-Mischungen liegen jedoch höher (ca. 2 mm), was sich durch die geringere Reaktivität dieser Mischung erklären lässt.

Insgesamt kann daher gefolgert werden, dass der Erfolg einer Zündung durch das Zusammenspiel zweier Faktoren bestimmt wird: die Erreichung einer ausreichenden Temperatur im Zentrum und das Überschreiten eines kritischen Radius, der eine nachhaltige Flammenausbreitung ermöglicht. Dieses kombinierte Kriterium beschreibt den Übergang zwischen erfolgreicher und nicht erfolgreicher Zündung physikalisch konsistent und liefert eine Grundlage für zukünftige Untersuchungen zur Modellierung und Vorhersage von Zündvorgängen in reaktiven Mischungen.

# Literaturverzeichnis

- [1] C. Wu, Y.-R. Chen, V. T. Mai, R. Schießl, S. S. Shy, C. Yu, U. Maas, Experimental and numerical investigation of the induced ignition process in ammonia/air and ammonia/hydrogen/air mixtures, Proceedings of the Combustion Institute 40 (1-4) (2024) 105466. doi:10.1016/j.proci.2024.105466.  
URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1540748924002748>
- [2] M. Härtl, Eigenschaften von E-Fuels, in: M. Härtl (Ed.), Emissionsfreie Mobilität und Energiewende: Funktionelle E-Fuels, Springer, Berlin, Heidelberg, 2023, pp. 37–62.  
URL [https://doi.org/10.1007/978-3-662-67425-3\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-662-67425-3_3)
- [3] NIST Office of Data and Informatics, NIST Chemistry WebBook, aufgerufen am 28.8.2025.  
URL <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [4] chemie.de - Das Chemie Fachportal vom Labor bis zum Prozess, aufgerufen am 9.09.2025.  
URL <https://www.chemie.de/>
- [5] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Abkommen von Paris, aufgerufen am 7.09.2025.  
URL <https://www.bundeswirtschaftsministerium.de/Redaktion/DE/Artikel/Industrie/klimaschutz-abkommen-von-paris.html>
- [6] Europäische Kommission, Der europäische Grüne Deal, aufgerufen am 7.09.2025.  
URL [https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal\\_de](https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_de)
- [7] S. Schmid, Deutscher Bundestag - Bundestag verschärft das Klimaschutzgesetz, aufgerufen am 7.09.2025.  
URL <https://www.bundestag.de/dokumente/textarchiv/2021/kw25-de-klimaschutzgesetz-846922>
- [8] S. Essmann, J. Dymke, J. Höltkemeier-Horstmann, D. Möckel, C. Schierding, M. Hilbert, C. Yu, U. Maas, D. Markus, Ignition characteristics of hydrogen-enriched ammonia/air mixtures, Applications in Energy and Combustion Science 17 (2024) 100254. doi:10.1016/j.jaecs.2024.100254.  
URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2666352X24000098>
- [9] J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble, Combustion, Springer Berlin Heidelberg, 2006. doi:10.1007/978-3-540-45363-5.  
URL <http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-45363-5>

- [10] U. Maas, Mathematische Modellierung instationärer Verbrennungsprozesse unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen, Ph.D. thesis (1988).  
URL <https://katalog.ub.uni-heidelberg.de/titel/2568235>
- [11] U. Maas, J. Warnatz, Ignition processes in hydrogen-oxygen mixtures, Combustion and Flame 74 (1988) 53–69. doi:10.1016/0010-2180(88)90086-7.  
URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0010218088900867>
- [12] C. Wu, Numerical Studies on the Induced Ignition Process of Various Fuels, Ph.D. thesis (2025). doi:10.5445/IR/1000178235/v2.  
URL <https://publikationen.bibliothek.kit.edu/1000178235>
- [13] K.-H. Gericke, Diffusion: Das 2. Ficksche Gesetz, aufgerufen am 28.8.2025.  
URL [http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC2/Kap\\_0/Diffusion\\_2.htm](http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC2/Kap_0/Diffusion_2.htm)
- [14] S. Dietlen, Ermittlung der Mindestzündenergie brennbarer Gase in Mischung mit Luft, 1976.
- [15] C. Wu, Y.-R. Chen, R. Schießl, S. Shy, U. Maas, Numerical and experimental studies on minimum ignition energies in primary reference fuel/air mixtures, Proceedings of the Combustion Institute 39 (2) (2023) 1987–1996. doi:10.1016/j.proci.2022.08.043.  
URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1540748922003352>
- [16] C. Lhuillier, P. Brequigny, F. Contino, C. Mounaïm-Rousselle, Experimental study on ammonia/hydrogen/air combustion in spark ignition engine conditions, Fuel 269 (2020) 117448. doi:10.1016/j.fuel.2020.117448.  
URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236120304439>
- [17] A. P. Kelley, G. Jomaas, C. K. Law, Critical radius for sustained propagation of spark-ignited spherical flames, Combustion and Flame 156 (5) (2009) 1006–1013. doi:10.1016/j.combustflame.2008.12.005.  
URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010218008003933>
- [18] S. Zitouni, P. Brequigny, C. Mounaim-Rousselle, Influence of hydrogen and methane addition in laminar ammonia premixed flame on burning velocity, Lewis number and Markstein length, Combustion and Flame 253 (2023) 112786. doi:10.1016/j.combustflame.2023.112786.  
URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010218023001700>