

# Laserdiagnostische Untersuchung der Bildung und Oxidation von Ruß in turbulenten Diffusionsflammen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
von der Fakultät für Chemie  
der Universität Karlsruhe (TH)  
angenommene

## DISSERTATION

von  
Diplom-Chemiker Hilmar Geitlinger  
aus Weil am Rhein

**Dekan:** Prof. Dr. Mathias Ballauff  
**1. Gutachter:** Prof. Dr.-Ing. Henning Bockhorn  
**2. Gutachter:** Priv. Doz. Dr. Detlef Nattland  
**Tag der mündlichen Prüfung:** 11. Mai 2001

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von März 1996 bis  
März 2001 am Institut für Chemische Technik  
der Universität Karlsruhe angefertigt.

Sie wurde durch die folgenden Institutionen finanziell gefördert,  
denen ich hiermit meinen Dank übersenden will:

Bayrische Forschungstiftung  
Deutsche Forschungsgemeinschaft (Projekt Bo 693/7-2)  
Europäische Union (FAIR CT 95-0627)  
Volkswagen Stiftung

**Für die Themenstellung und die Betreuung danke ich  
Herrn Prof. Dr. Henning Bockhorn und  
Herrn Dr. habil. Rainer Suntz.**

Weiterhin möchte ich mich bei den Mitgliedern der Rußgruppe und der Numerikgruppe  
des Arbeitskreises Prof. Bockhorn für deren Unterstützung und Diskussionsbereitschaft  
bei der Erstellung dieser Arbeit bedanken. Besonderen Dank gebührt hier Herrn Dipl.  
Chem. Thorsten Streibel für seine konstruktive Mitarbeit und Geduld bei der  
Entwicklung der RAYLIX Technik. Nicht zu vergessen Frau Dipl. Ing. Susanne  
Geitlinger für ihre Mithilfe bei der Erstellung dieser Arbeit.

*Auch der Zufall ist nicht unergründlich - er hat seine Regelmäßigkeit.*

*Novalis, 1772-1801*

*oder ...*

*Die Wahrheit ist irgendwo da Draußen.*

*Fox Moulder (Romanfigur :-)*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Struktur und Eigenschaften von Ruß . . . . .	1
1.1.1	Nebenprodukt Ruß . . . . .	2
1.1.2	Industrieruß . . . . .	3
1.2	Problemstellung . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Bildung und Oxidation von Ruß</b>	<b>6</b>
2.1	Mechanismus der Rußbildung . . . . .	6
2.1.1	Pyrolyse und Oxidation des Brennstoffes . . . . .	7
2.1.2	Bildung des ersten aromatischen Ringes . . . . .	8
2.1.3	Planares PAK-Wachstum (HACA-Mechanismus) . . . . .	9
2.1.4	Partikelbildung . . . . .	9
2.1.5	Partikelwachstum durch Koagulation und Oberflächenwachstum . . . . .	10
2.1.6	Aggregation . . . . .	11
2.2	Rußoxidation . . . . .	11
2.3	Flamelet-Konzept . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Turbulente Strömungen</b>	<b>14</b>
3.1	Grunderscheinungen . . . . .	14
3.2	Freie Turbulenz . . . . .	17
3.3	Numerische Simulation turbulenter Strömungen . . . . .	18
3.4	Turbulenzmodelle . . . . .	18
<b>4</b>	<b>Optische Methoden zur Bestimmung der Teilcheneigenschaften</b>	<b>23</b>
4.1	Strahlungsgrößen . . . . .	23
4.1.1	Strahlungsaustausch durch Wärmestrahlung . . . . .	24
4.2	Streuung und Extinktion . . . . .	24
4.2.1	Streuung am Einzelpartikel . . . . .	24
4.2.2	Streuung an Teilchenkollektiven . . . . .	25
4.2.3	Extinktion an Teilchenkollektiven . . . . .	27
4.3	Lösungen der Mie Theorie . . . . .	28
4.3.1	Rayleigh-Streuung . . . . .	29
4.4	Laserinduzierte Inkandeszenz . . . . .	30
4.4.1	Analyse des Differentialgleichungssystems . . . . .	32
4.4.2	Numerische Simulation des LII-Signals . . . . .	33

4.5	Schlußfolgerungen für ein bildgebendes Meßverfahren . . . . .	35
<b>5</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>36</b>
5.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	36
5.1.1	Optischer Aufbau . . . . .	36
5.1.2	Elektronischer Aufbau . . . . .	39
5.1.3	Brenner . . . . .	40
5.1.4	Gas/Flüssigkeitsdosierung . . . . .	41
5.2	Auswertung der Messungen . . . . .	43
5.3	Fehlerdiskussion . . . . .	47
5.3.1	Fehlerfortpflanzung . . . . .	50
<b>6</b>	<b>Versuchsergebnisse</b>	<b>52</b>
6.1	Laminare Freistrahldiffusionsflamme . . . . .	52
6.2	Turbulente Diffusionsflamme . . . . .	57
6.2.1	Einzelmessungen . . . . .	57
6.2.2	Korrelationskoeffizienten . . . . .	60
6.2.3	Mittelwerte . . . . .	61
6.2.4	Standardabweichungen . . . . .	63
6.2.5	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (PDF) . . . . .	68
6.2.6	Fourierspektren und Strukturfunktionen . . . . .	80
6.2.7	Korrelationslängen . . . . .	83
6.3	Durchsatzvariation . . . . .	87
6.3.1	Einzelmessungen . . . . .	87
6.3.2	Mittelwerte . . . . .	90
6.3.3	Standardabweichungen . . . . .	93
6.3.4	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen . . . . .	95
6.3.5	Verbundwahrscheinlichkeitsdichten . . . . .	98
6.3.6	Korrelationslängen . . . . .	100
6.3.7	Fourierspektren . . . . .	101
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>102</b>
7.1	Zusammenfassung . . . . .	102
7.2	Ausblick . . . . .	104
<b>8</b>	<b>Anhang</b>	<b>i</b>
8.1	Statistik . . . . .	i
8.2	Optischer Aufbau (Details) . . . . .	iv
8.3	Elektronischer Aufbau (Details) . . . . .	iv
8.4	Software zur Auswertung . . . . .	iv

# Symbolverzeichnis

## Große Arabische Symbole:

$A$	Fläche	$[m^2]$
$C$	Querschnitt (Optik)	$[m^2]$
$C$	Konstante allgemein	
$D$	Dispersion, Varianz	
$F$	Vorfaktor	
$H$	Enthalpie	$[J mol^{-1}]$
$I$	Intensität (Strahlungsflußdichte)	$[W m^{-2}]$
$K$	Koeffizient	$[m^{-1}]$
$L$	Länge	$[m]$
$N$	Anzahl	
$P$	Wahrscheinlichkeit	
$P$	Strahlungs(fluß/leistung)	$[W]$
$Q$	Effizienz	
$R$	Radialer Abstand	$[m]$
$S$	Signal	$[J m^{-2}]$
$Tu$	Turbulenzintensität	
$V$	Volumen	$[m^3]$
$Y$	Massenbruch	
$Z$	Mischungsbruch	
$Z_x$	Elementmassenbruch	

## Kleine Arabische Symbole:

$a$	Expansionskoeffizient	
$b$	Expansionskoeffizient	
$d$	Durchmesser	$[m]$
$f_V$	Volumenbruch	
$h$	relative Häufigkeit (Statistik)	
$h$	spezifische Enthalpie (Strömungsmechanik)	$[J m^{-3}]$
$k$	spezifische turbulente kinetische Energie	$[m^2 s^{-2}]$
$m$	Masse	$[kg]$
$m$	komplexer Brechungsindex (Optik)	
$n$	Partikelgrößenverteilung	$[m^{-4}]$
$p$	Wahrscheinlichkeitsdichte (Statistik)	$[...]$
$p$	Ordnung (Strömungsmechanik)	
$r$	Partikelradius	$[m]$
$r_{ij}$	Reaktionsgeschwindigkeiten	$[mol m^{-3} s^{-1}]$
$t$	Zeit	$[s]$
$v$	Geschwindigkeit	$[m s^{-1}]$
$x$	Ortskoordinate	$[m]$
$x$	$2\pi r \lambda^{-1}$ (Optik)	
$y$	Ortskoordinate	$[m]$
$z$	Ortskoordinate	$[m]$

## Griechische Symbole

$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient	$[W m^{-2} K^{-1}]$
$\gamma$	Polarisierbarkeitsvolumen	$[m^3]$
$\epsilon$	Emissionsgrad (Optik)	
$\epsilon$	Dissipationsrate (Strömungsmechanik)	$[m^2 s^{-3}]$
$\zeta$	Riccati-Bessel Funktion	
$\eta$	Viskosität	$[N s]$
$\theta$	Streuwinkel	
$\lambda$	Wellenlänge	
$\mu$	Kovarianz	
$\mu_0$	magnetische Feldkonstante ( $4\pi \cdot 10^{-7}$ )	$[V s A^{-1} m^{-1}]$
$\nu$	kinematische Viskosität	$[m^2 s^{-1}]$
$\rho$	Dichte	$[kg m^{-3}]$
$\sigma$	Stefan-Boltzmann Konstante (Optik)	$[W m^{-2} K^{-4}]$
$\sigma$	Standardabweichung (Statistik)	
$\tau$	Trübung	
$\phi$	Azimuth-Winkel (Optik)	
$\phi$	Größe allgemein	$[...]$
$\chi$	Skalare Dissipationsrate	$[s^{-1}]$
$\Psi$	Riccati-Bessel Funktion	
$\omega$	Kreisfrequenz (Optik)	$[Hz]$
$\omega$	Reaktionsquellterm (Strömungsmechanik)	$[mol m^{-3} s^{-1}]$
$\Omega$	Raumwinkel	$[sr]$

## Kalligraphische Symbole

$\mathcal{P}$	Strahlungsstärke	$[W sr^{-1}]$
$\mathcal{I}$	Strahlungsdichte	$[W m^{-2} sr^{-1}]$

## Subskripte klein:

abs	Absorption
ein	eingestrahlt
ext	Extinktion
ges	gesamt
h	horizontal polarisiert
i	Laufindex
m	Median
p	Ordnung
str	Streuung
v	vertikal polarisiert
$\lambda$	Mikro-

## Subskripte groß:

C	Kohlenstoff
Verd	Verdampfung
Det	Detektor
F	Brennstoff (fuel)
Kol	Kolmogorov-
LII	Laserinduzierte Inkandescenz
M	Mischungs-
PQ	Partikelquerschnitt
P	Partikel
V	volumenbezogen
$\Lambda$	Makro-

## Superskripte:

"	Favre-Fluktuation
$\sim$	Favre-Mittelwert
-	Ensemble-Mittelwert

## Vektoren:

$\vec{e}$	Einheitsvektor	
$\vec{n}$	Normalenvektor	
$\vec{E}$	Elektrische Feldstärke	$[N A^{-1} s^{-1} = V m^{-1}]$
$\vec{H}$	Magnetische Feldstärke	$[A m^{-1}]$
$\vec{M}$	Transversalwelle	$[N A^{-1} s^{-1} = V m^{-1}]$
$\vec{N}$	Transversalwelle	$[N A^{-1} s^{-1} = V m^{-1}]$
$\vec{R}$	Ortsvektor	$[m]$
$\vec{\Phi}$	Vektor beliebiger Größen $\phi$	$[\dots]$

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Verbrennung von fossilen Energieträgern ist trotz der Beeinflussung des globalen Klimas durch die  $CO_2$ -Emission [47] ein wichtiger Teil der heutigen Energieversorgung. Im Hinblick auf erneuerbare sogenannte  $CO_2$ -neutrale Energieträger wird die Verbrennung auch weiterhin ein wichtiges Feld der Forschung bieten.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Aspekt der Verbrennung genauer untersucht, die Bildung und Oxidation von Ruß. Diese Prozesse sind zwar nur Nebenreaktionen im gesamten Verbrennungsvorgang, stellen aber durch die Bildung und den Abbau eines Feststoffes aus der Gasphase einen außerordentlich komplexen Vorgang dar, der gegenwärtig nur teilweise verstanden ist.

Zudem ist Ruß ein typischer Vertreter der Nanopartikel und in naher Zukunft werden Untersuchungsmethoden, wie sie in dieser Arbeit am Ruß entwickelt wurden, durch die aufkommende Nanotechnologie zunehmende Bedeutung erlangen.

### 1.1 Struktur und Eigenschaften von Ruß

Ruß ist ein schwarzer, überwiegend aus Kohlenstoff bestehender Feststoff, der bei der unvollständigen Verbrennung von kohlenstoffhaltigem Material anfällt. Es sind im wesentlichen zwei Arten von Ruß zu unterscheiden. Zum einen das unerwünschte Nebenprodukt Ruß (engl. soot), welches einen Feststoff mit uneinheitlichen Eigenschaften darstellt und der hohe Anteile (bis 30 Gew%) von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) an der Oberfläche adsorbiert hat. Die zweite Art von Ruß ist der Industrieruß (engl. carbon black). Industrieruß ist ein industriell hergestelltes Produkt, dessen physikalisch-chemische Eigenschaften in engen Grenzen definiert sind. Die in diesem Kapitel erläuterten Informationen sind der Literatur [95] entnommen.

Zunächst soll die Struktur von Ruß als Grundlage für den nächsten Abschnitt, in dem auf die Bildung von Ruß eingegangen wird, dargelegt werden.

Die Grobstruktur von Ruß ist am besten an einer transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahme (TEM) zu erkennen. Abbildung 1.1 zeigt eine TEM-Aufnahme eines Rußes, der mit dem Furnaceruß-Verfahren hergestellt wurde. Ruß besteht aus sphärischen Einzelpartikeln, welche eine Größe von ca. 5 bis 500nm aufweisen. Diese Einzelpartikel oder Primärpartikel bilden Aggregate in Form von Ketten oder Clustern.

Die Primärpartikel bestehen aus einem relativ ungeordneten Kern, der durch konzen-

trisch angelagerte Kohlenstoffschichten umgeben ist. Die Kohlenstoffatome sind wie im Graphit in parallelen Lagen angeordnet, jedoch sind die Kohlenstofflagen untereinander zufällig verdreht (turbostratische Ordnung). Geordnetere Bereiche in den Rußpartikeln können durch Röntgenbeugung erkannt werden. Diese Bereiche höherer Ordnung, in denen die Kohlenstofflagen parallel und äquidistant ausgebildet sind, besitzen meist eine Ausdehnung von 1.5 - 2nm Länge und 1.2 - 1.5nm Breite, was einer Ordnung von 4 bis 5 Kohlenstofflagen entspricht. Diese kristallinen Bereiche machen 60% bis 90% des Rußes aus.

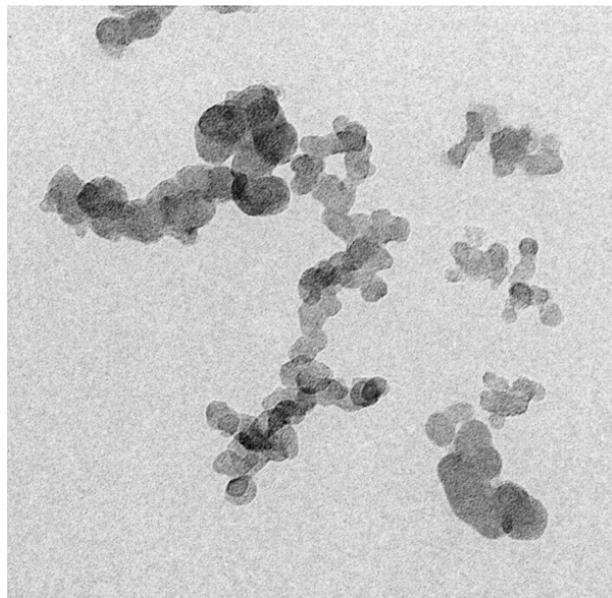


Abbildung 1.1: TEM Aufnahme von Furnace Ruß (500nm x 500nm)

Es treten Wasserstoff-, Carbonsäure-, Hydroxyl-, Carbonyl-, Ether- oder Lacton-Gruppen auf. Stickstoff (0.1-0.7%) ist meist in den aromatischen Kohlenstoff-Lagen lokalisiert. Schwefel ist in der gleichen Größenordnung wie Stickstoff vorhanden. Der Sauerstoffgehalt beeinflußt die Eigenschaften von Ruß am stärksten.

Der hohe Zerteilungsgrad von Ruß in Primärpartikel führt zu einer hohen spezifischen Oberfläche, die zwischen 10 und  $1000 \frac{m^2}{g}$  liegt. Diese Eigenschaft kann bei der Verwendung als Adsorptionsmittel genutzt werden.

Ruß ist ein elektrischer Leiter. Die elektrische Leitfähigkeit ist im wesentlichen durch den Übergangswiderstand zwischen den Partikeln bestimmt. Diese Eigenschaft wird bei der Verwendung als Leitfähigkeits-Zusatz in Kunststoffen oder als Adsorptionsmittel für Elektrolyt-Lösungen in Trockenbatterien ausgenutzt.

Ruß besteht im wesentlichen aus Kohlenstoff (80 - 99.5%), daneben treten andere Elemente auf, die meistens die Kanten der Kohlenstofflagen absättigen. Dies sind der Wasserstoff (0.3 -

### 1.1.1 Nebenprodukt Ruß

Ruß ist für die meisten Wissenschaftler und Ingenieure ein unerwünschtes Nebenprodukt der Verbrennung, das es zu vermeiden gilt. Grund dafür ist, daß verschiedene an Ruß adsorbierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe auf den Menschen kanzerogen wirken [13, 74]. Technische Systeme, wie Verbrennungsmotoren, Gasturbinen oder industrielle Verbrennungseinrichtungen müssen deshalb vom Gesetzgeber vorgegebene Grenzwerte der Partikelemission, wie beispielsweise die neue EURO IV Norm [94] einhalten. Bei der Verbrennung von Dieselöl in Dieselmotoren wird versucht, die Rußemission durch verschiedene Verfahren zu minimieren. Dazu gehören die Optimierung des Brennraums, der Einspritzung des Brennstoffs, aber auch externe Maßnahmen, wie Rußfilter und Katalysa-

toren [30, 84]. Zur optimalen Gestaltung dieser Eingriffe sind Modelle der Rußbildung und Oxidation zu entwickeln, mit denen die Veränderungen am System zumindest qualitativ vorzuberechnen sind. Zur Aufstellung solcher Modelle müssen zunächst die einzelnen Phasen der Rußbildung im Dieselmotor experimentell untersucht werden. Dazu sind viele verschiedene Grundlagenuntersuchungen nötig, von der Untersuchung des Einspritzverhaltens des Kraftstoffs über die Tröpfchenverdampfung bis zur Verbrennung. Diese Arbeit soll zum Verständnis dieser Vorgänge beitragen.

Ruß hat aber auch positive Eigenschaften, so erhöht er die Wärmeabfuhr aus einer Flamme aufgrund der thermischen Strahlung. Dieser oft erwünschte Effekt erleichtert beispielsweise in Kraftwerken den Wärmeübergang vom Brenngut auf den Wärmetauscher. Die Temperaturabsenkung in der Flamme führt auch zu einer leichten Absenkung des temperaturabhängigen Zeldovich- $NO_x$  [5].

Diese Eigenschaft ist wiederum in der Triebwerkstechnik bei Flugzeugen oder in der Raumfahrt unerwünscht, da übermäßige Wärmeabstrahlung aus der Flamme die Brennraumwände belastet. Diese Beispiele zeigen, daß die Beeinflussung der Rußbildung in technischen Systemen von Relevanz ist. Dies gilt sowohl für die Verminderung als auch für die Erhöhung von Rußkonzentrationen.

### 1.1.2 Industrieruß

90 % des industriell hergestellten Rußes wird als Füllstoff in Autoreifen verwendet. Der Ruß erhöht die Abriebbeständigkeit des Reifens und somit dessen Lebensdauer. Ein weiterer großer Teil des produzierten Rußes wird als Pigment verwendet. Untergeordnete Anwendungen sind die Benutzung als Absorptionsmittel oder Leitfähigkeitszusatz.

#### Herstellung von Industrieruß

Die Herstellungsprozesse für Industrieruß sind gegenwärtig hauptsächlich thermisch-oxidative Verfahren. Das jüngste und wichtigste Verfahren dieser Art ist das Furnacerußverfahren. Weltweit werden über 98 % aller Ruße durch den Furnaceruß-Prozeß hergestellt. Das Furnacerußverfahren ist ein kontinuierlicher Prozeß. Abbildung 1.2 zeigt eine schematische Darstellung des Verfahrens.

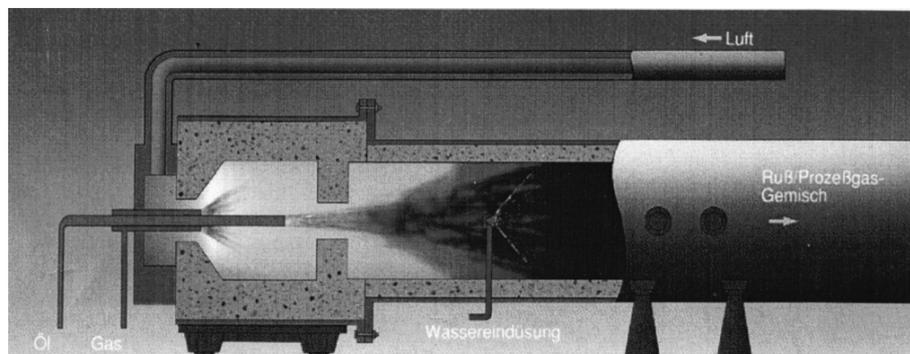


Abbildung 1.2: Furnacerußverfahren [70]

In einer ersten Reaktionskammer wird ein heißer Abgasstrom durch Erdgasverbrennung erzeugt. In das heiße Abgas wird mittels einer Lanze der Rußrohstoff eingedüst, der dann pyrolysiert. Eine Wassereindüsung quencht die Reaktion bei der gewünschten Partikelgröße und verhindert unerwünschte Nebenreaktionen. Eine weitere Abkühlung wird durch Wärmetauscher erreicht, die zugleich die Prozeßluft aufheizen. Der Ruß wird mittels Schlauchfiltern dem Gas entzogen. Die Einengung nahe der Lanze zur Rohstoffeindüsung dient zur Erhöhung der Reynoldszahl und damit zur Optimierung der konvektiven Mischung. Die breite Nutzung dieses Verfahrens ist durch die hohe Flexibilität des Verfahrens bedingt. Es können Ruße mit Primärpartikelgrößen von 10 bis 80 nm hergestellt werden.

Die industriell hergestellten Ruße haben, abhängig vom Herstellungsprozeß, verschiedene funktionelle Gruppen an der Oberfläche. Durch eine oxidative Nachbehandlung des Rußes mit  $NO_2$ , Luft oder Ozon können zusätzliche sauer reagierende Gruppen erzeugt werden. Durch Erhitzen über  $950\text{ }^\circ\text{C}$  können sauerstoffhaltige Oberflächengruppen eliminiert werden. Neben der rein thermischen Behandlung können weitere chemische Reaktionen wie Alkylierungen, Halogenierungen oder Veresterungen eingesetzt werden, um die Oberflächenbeschaffenheit von Ruß zu modifizieren.

Die vorherigen Abschnitte haben gezeigt, daß Ruß sowohl als unerwünschtes Nebenprodukt als auch als Industrieruß von technischem Interesse ist. Entwicklungsbedarf besteht im Besonderen in der Online-Diagnose von Rußeigenschaften. Diese sind sowohl für die Minimierung der Emission von Ruß bei technischen Verbrennungsprozessen als auch für die Optimierung von Verfahren der Rußherstellung wichtig.

## 1.2 Problemstellung

Die vorausgegangenen Abschnitte haben gezeigt, daß hinsichtlich der Vermeidung der Emission von Ruß bei technischen Verbrennungsprozessen, beziehungsweise der Optimierung von Verfahren zur Herstellung von Ruß, Forschungsbedarf besteht. Die Untersuchung der Rußbildung bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen läuft auf die Messung der Größe und der Konzentration der Rußpartikel heraus. Ruß kann als Prototyp eines reaktiven Nanopartikels angesehen werden. Meßmethoden, welche für die Charakterisierung von Ruß entwickelt werden, können auch zur Messung anderer Nanopartikel verwendet werden.

Untersuchungen zur Rußbildung wurden bisher meist in laminaren flachen Vormischflammen durchgeführt. Dieser Flammentyp kann als in erster Näherung eindimensional angesehen werden und ist deshalb durch eine relativ einfache Analyse der gemessenen Größen als Funktion der Höhe über dem Brenner zu beschreiben. Das Fehlen radialer Gradienten in den Flammen läßt die über eine Absorptionsstrecke mittelnde Extinktions-/Streulichtmethode [28] zur Messung des Rußvolumenbruchs, der Teilchenzahldichte und des mittleren Partikelradius zu.

Technische Flammen, besonders diejenigen, bei denen die Rußbildung eine wichtige Rolle spielt, sind jedoch meistens turbulente Diffusionsflammen. Diese besitzen ein Feld von Rußeigenschaften, welches dreidimensional und instationär ist. Die Messung lokaler Rußeigenschaften mittels der Extinktions-/Streulichtmethode ist in solchen Flammen nicht möglich. Aus diesem Grund sind detaillierte Untersuchungen zur Rußbildung dieser Flammen in der Literatur kaum vorhanden [63, 2, 15, 73, 87, 68, 107].

Hier soll deshalb eine Meßmethode, die von Marquardt in ersten Testmessungen verwendet wurde [63], weiterentwickelt werden und an verschiedenen Flammen getestet werden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Untersuchung von Diffusionsflammen. Die Eignung dieser Methode zur Messung von zweidimensionalen Schnitten von Rußvolumenbrüchen, Teilchenzahldichten und mittleren Partikelradien in turbulenten Diffusionsflammen soll aufgezeigt werden. Desweiteren soll eine Analyse der Meßfehler die Verwendungsmöglichkeiten und Grenzen der Methode aufzeigen.

Eine geeignete statistische Untersuchung der Meßwerte soll die wichtigsten Eigenschaften der Rußbildung und Rußoxidation in turbulenten Diffusionsflammen offenlegen. Die Interaktion von turbulentem Strömungsfeld mit den chemischen Reaktionen der Bildung und Oxidation von Ruß soll qualitativ herausgearbeitet werden.

Die Messungen sollen zudem als Grundlage dienen, numerische Modelle zur Simulation der Rußbildung und -oxidation in turbulenten Diffusionsflammen zu entwickeln und zu validieren. Im Mittelpunkt steht dabei die Eignung von Ansätzen, die auf der Annahme schneller chemischer Reaktionen beruhen. Mittels dieser Ansätze kann die Modellierung der komplexen Chemie der Rußbildung von der Simulation des turbulenten Strömungsfeldes getrennt werden. Erfolgversprechend scheint hier der Flamelet-Ansatz [77] in Verbindung mit PDF-Methoden [78] zur Simulation der Rußeigenschaften.

## Kapitel 2

# Bildung und Oxidation von Ruß

### 2.1 Mechanismus der Rußbildung

Die Kinetik der Rußbildung und die chemische Zusammensetzung von Ruß wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht. Die wichtigsten Aussagen zur Rußbildung in laminaren flachen Vormischflammen wurden von Appel [10] wie folgt aus [16, 18, 69, 17, 105, 103, 20, 46, 25, 21, 43, 19] zusammengefaßt:

- Ein höheres C/O-Verhältnis führt zu höheren Rußmengen in der Flamme.
- Flammen unter höheren Drücken beinhalten bei gleicher Stöchiometrie mehr Ruß als bei niedrigen Drücken.
- Die Teilchenzahldichte der Rußpartikel steigt noch in der Reaktionszone sehr stark an und erreicht dort einen Maximalwert, bevor sie schnell wieder auf kleinere Werte abfällt.
- Der Anstieg des Rußvolumenbruches über die Höhe ist im Gegensatz zur Teilchenzahldichte etwas zu größeren Höhen über dem Brenner verschoben und nähert sich asymptotisch einem Maximalwert an.
- Die Teilchengrößenverteilung nimmt schnell die Form einer selbsterhaltenden Größenverteilung an, die durch eine logarithmische Normalverteilung approximiert werden kann.
- Die Temperatur in rußenden Flammen nimmt nach der Reaktionszone ab, wobei sie bei nichtrußenden Flammen in gleicher Konfiguration nahezu konstant bleibt.
- Mit steigender Temperatur nimmt die Rußbildungsgeschwindigkeit oberhalb 1400K zu. Sie besitzt bei 1500-1600K ein Maximum und fällt bei höheren Temperaturen wieder auf sehr geringe Werte ab.
- Unabhängig vom Brennstoff kommen Ethin und Polyethine immer in relativ hohen Konzentrationen in der Abgaszone einer rußenden Flamme vor.
- In rußenden Flammen ist der Anteil an PAK relativ hoch.

Die Bildung von Ruß in Flammen ist ein sehr komplizierter Vorgang, der auf der unvollständigen Verbrennung eines Brennstoffs beruht. Der im Folgenden diskutierte Bildungsmechanismus fußt auf den oben angegebenen experimentellen Tatsachen zur Rußbildung in laminaren flachen Vormischflammen und wurde erstmals von Frenklach und Warnatz

[34] vorgeschlagen. Mit einigen Verfeinerungen im Detail [106, 48, 90] gilt er heute als Stand der Technik.

Grundlage für diesen Reaktionsmechanismus ist einerseits die Annahme, daß die Rußbildung über polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK, PAH) abläuft. Diese Annahme wird durch verschiedene kinetische [98], thermodynamische [99] und allgemeine experimentelle Untersuchungen [100] gestützt. Andererseits wird angenommen, daß die PAK durch Reaktionen mit Ethin anwachsen. Diese Annahme wurde von Strehling et al. [88] vorgeschlagen und ist mittlerweile kinetisch recht gut abgesichert.

Der Reaktionsmechanismus kann in die folgenden sechs Hauptschritte gegliedert werden:

1. Pyrolyse und Oxidation des Brennstoffes
2. Bildung des ersten aromatischen Ringes
3. Planares PAK Wachstum (HACA-Mechanismus)
4. Partikelbildung (PAK-Koaleszenz zu 3-dimensionalen Clustern)
5. Partikelwachstum durch Koagulation und Oberflächenwachstum
6. Aggregatbildung

Frenklach geht davon aus, daß die Unterschiede der verschiedenen Brennstoffe in der Rußbildungstendenz im wesentlichen durch den ersten Schritt, das heißt die Bildung des ersten aromatischen Ringes bedingt sind. Die folgenden Schritte, das PAK-Wachstum, die Partikelbildung und das Partikelwachstum sollen, unabhängig vom primär benutzten Brennstoff, gleich ablaufen.

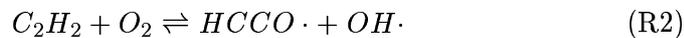
### 2.1.1 Pyrolyse und Oxidation des Brennstoffes

Die Pyrolyse und Oxidation des Brennstoffes führt bei großen Brennstoffmolekülen zum Zerfall des Brennstoffes in kleinere Moleküle und Radikale wie  $C_2H_2$ ,  $C_2H_3\cdot$  oder  $H\cdot$ . Hier soll nur sehr kurz auf die wichtigsten Schritte eingegangen werden, da es sich um einen recht komplexen Mechanismus handelt.

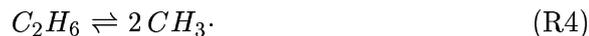
Unter pyrolytischen Bedingungen kommt es zu Beginn der Verbrennung zu C-C oder C-H Brüchen. Der Anfangsschritt der Oxidation ist bei niedrigen Temperaturen meist eine H-Abstraktion durch Sauerstoff:



Eine Ausnahme macht hier das Ethin, welches mit Sauerstoff ein atypisches Produktspektrum liefert:



Bei hohen Temperaturen ist unter pyrolytischen Bedingungen der reine Bindungsbruch bestimmend:



Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der Verbrennung ist durch die Kettenverzweigung des  $H_2/O_2$ -Systems bedingt, die zu einer starken Radikalvermehrung beiträgt.



Weitere wichtige Reaktionen sind H-Abstraktionen durch kleine Radikale wie  $OH\cdot$ ,  $CH_3\cdot$  oder  $H\cdot$ , sowie H-Abspaltungen aus  $C_NH_M$ -Radikalen, die zu stabilen Spezies wie

Alkenen oder Alkinen führen. Die KW-Radikale können sich auch durch  $O_2$ -Moleküle analog zu Reaktion R1 stabilisieren. Interessant für die Rußbildung sind im wesentlichen Reaktionen, welche die Ethin- und Wasserstoffradikalkonzentrationen verändern. Diese Spezies sind die Schlüssel-moleküle für die Bildung von Benzol und den HACA-Mechanismus.

### 2.1.2 Bildung des ersten aromatischen Ringes

Die Bildung des ersten aromatischen Ringes wird in diesem Mechanismus durch zwei Hauptreaktionspfade beschrieben, einen  $C_4$ -Pfad [33] und einen  $C_3$ -Pfad [67, 4, 52, 86]. Der  $C_4$ -Pfad gliedert sich wiederum in eine Niedertemperatur- und eine Hochtemperaturroute. Beide  $C_4$ -Routen beginnen mit dem Angriff von Ethin durch ein Vinylradikal. Bei hohen Temperaturen spaltet sich ein Wasserstoffradikal ab und es entsteht 1-Buten-3-in (Vinylacetylen), welches wiederum ein Wasserstoffradikal abspaltet. Durch Ethinaddition ergibt sich dann ein Phenylradikal, welches mit Benzol im Gleichgewicht steht.

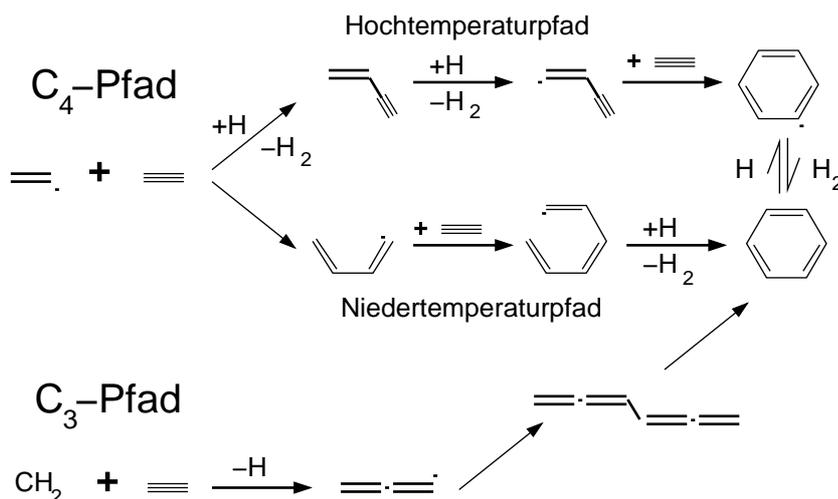


Abbildung 2.1: Benzolbildung in nichtaromatischen Flammen

Die Tieftemperaturroute läuft über ein Butadienradikal, welches Ethin addiert und durch H-Abspaltung zum Benzol führt.

Der Anteil der  $C_3$ -Route, welche eine Dimerisierung von  $C_3H_3\cdot$  (Propargylradikal) darstellt, wird in der Literatur verschieden angegeben. Wang und Frenklach [33] zeigten, daß diese Route bei verschiedenen Flammen keinen Einfluß auf die Benzolbildungsrate hervorruft. Appel [10] hingegen findet in einer Reaktionsflußanalyse, daß Benzol im wesentlichen durch die Propargyldimerisierung entsteht. Die Unterschiede zwischen diesen Angaben sind durch unterschiedliche Reaktionsbedingungen erklärbar.

Das durch diese Mechanismen entstandene Benzol kann als kleinstes PAK angesehen werden, welches über den im Folgenden beschriebenen HACA-Mechanismus weitere Ringe ankondensiert.

### 2.1.3 Planares PAK-Wachstum (HACA-Mechanismus)

Sobald aromatische Ringe gebildet sind, bestimmt der sogenannte **H-Abstraktions C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Additions-Mechanismus**, kurz **HACA-Mechanismus**, das Wachstum der PAK.

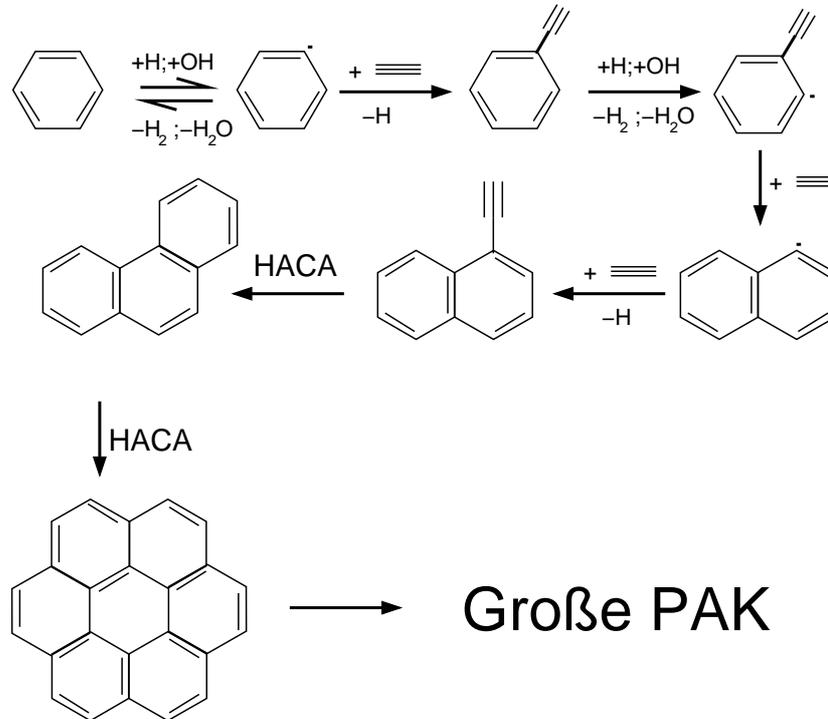


Abbildung 2.2: HACA-Mechanismus des PAK-Wachstums

Bei diesem wird zunächst ein PAK durch eine H-Abstraktion, bei der Wasserstoff gebildet wird, aktiviert. Dann addiert Ethin und es entsteht, im Falle des Beispiels Benzol in Abbildung 2.2, Ethinylbenzol (Phenylacetylen). Dieser Mechanismus wird wiederholt durchlaufen, wobei höhere PAK entstehen. Dabei bilden sich auch hochstabile PAK, wie Pyren oder Coronen. Diese besonders stabilen PAK können den HACA-Mechanismus in Richtung des Produktes (Ruß) lenken, weil diese mit zunehmender Größe des  $\pi$ -Systems stabiler werden.

### 2.1.4 Partikelbildung

Als Partikelbildung versteht man den Prozeß, bei dem aus den planaren PAK eine dreidimensional ausgedehnte Struktur entsteht. Zwei PAK-Moleküle können entweder durch Van-der-Waals Kräfte oder über chemische Bindungen zu einem dreidimensionalen Gebilde verbunden werden. Beschrieben wird der Vorgang im Zusammenhang mit der Koagulation durch die Smoluchowskische Koagulationsgleichung [44]:

$$\frac{\partial N_k}{\partial t} = \frac{1}{2} \left[ \sum_{j=1, i=k-j}^{k-1} b_{ij} N_i N_j \right] - \sum_{i=1}^{\infty} b_{ik} N_i N_k \quad (2.1)$$

mit dem Kollisionsparameter  $b_{ij}$ , bei freier Brownscher Bewegung:

$$b_{ij} = 2.2 \left( \frac{3m_1}{4\pi\rho_p} \right)^{1/6} \left( \frac{6kT}{\rho_p} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{i} + \frac{1}{j} \right)^{1/2} \left( i^{1/3} + j^{1/3} \right)^2 \quad (2.2)$$

Wobei  $N_k$  die Anzahldichte von Teilchen beziehungsweise PAK einer Größenklasse darstellt und  $m_1$  die Masse des kleinsten PAK. Die untere Grenze einer dreidimensionalen Struktur unter Flammenbedingungen ist nach Appel [10] das Pyrendimer. Diese Erkenntnisse basieren auf Ab-initio-Rechnungen zur Stabilität der Dimere [3, 42, 101]. Kleinere Strukturen besitzen eine zu niedrige Wechselwirkungsenergie und zerfallen bei Flammentemperaturen in die Monomere.

### 2.1.5 Partikelwachstum durch Koagulation und Oberflächenwachstum

Die gebildeten Partikel können durch zwei Mechanismen zu größeren Partikeln anwachsen: Entweder durch Koagulation und durch Oberflächenwachstum. Die Koagulation ist das Kollidieren zweier Partikel, wobei die beiden Partikel durch Van-der-Waals Kräfte aneinander haften bleiben. Dieser Prozeß wird, wie zuvor erwähnt, durch die Smoluchowskische Koagulationsgleichung beschrieben. Bei reiner Partikelkoagulation bildet sich aufgrund dieser Kinetik nach einer Relaxationszeit eine selbsterhaltende Partikelgrößenverteilung aus [44]. Diese kann durch eine logarithmische Normalverteilung approximiert werden, die durch den Partikelradiusmedian  $r_m$  und die Standardabweichung  $\sigma$  definiert ist:

$$p(\sigma, r_m, r) = \frac{1}{\sigma r \sqrt{2\pi}} \exp \left( -\frac{1}{2} \frac{(\ln r - \ln r_m)^2}{\sigma^2} \right) \quad (2.3)$$

Die Koagulation führt zu einer intensiven Abnahme der Teilchenzahldichte der zunächst gebildeten Partikel und damit zur Verkleinerung der äußeren Oberfläche des Rußes. Messungen von Schäfer [85] zeigen jedoch, daß die Reaktivität von Ruß nicht von der äußeren Oberfläche der Rußpartikel abhängt. Dies wurde durch Vergleich von Flammen, die mit einem Cäsiumsalz dotiert wurden, mit undotierten Flammen bewiesen. Das Cäsiumsalz führt zum Ladungstransfer auf die Rußpartikel und somit zur Verringerung der Koagulationsgeschwindigkeiten. Die Flammen unterscheiden sich nicht in der Rußbildungsgeschwindigkeit und dem gebildeten Rußvolumenbruch, nur die Teilchenzahldichte bleibt in der gesamten dotierten Flamme auf hohem Niveau.

Das Oberflächenwachstum kann bei Rußpartikeln entweder durch das Aufkondensieren von großen PAK oder durch direkte Oberflächenreaktion mit dem HACA-Mechanismus ablaufen. Das Oberflächenwachstum und die Partikelbildung führen deshalb zu einer deutlichen Reduktion der PAK-Konzentration in der Rußbildungszone [10]. Die Teilchenzahldichte bleibt bei diesem Vorgang konstant, nur der Partikelradius erhöht sich. Das Oberflächenwachstum füllt die bei der Koagulation entstandenen Lücken in den Rußpartikeln auf und führt so zur Koaleszenz des Partikels. Die Partikel haben aufgrund dieses Prozesses eine Form, die einer Kugel sehr nahe kommt. Der Anteil der durch Oberflächenwachstum gebildeten Rußmasse in Vormischflammen wird von Bockhorn et. al. [19] mit 97% angegeben. Dieser ist also deutlich höher als der Masseanteil der durch Partikelbildung erzeugt wird (3%).

### 2.1.6 Aggregation

Die durch Koagulation und Partikelwachstum entstandenen sphärischen Primärpartikel können ebenfalls kollidieren und aneinander haften. Dabei bilden sich Ketten oder Cluster von Primärpartikeln. Diese wurden schon im Abschnitt über die Industrieruße in Abbildung 1.1 gezeigt.

## 2.2 Rußoxidation

Da die Bildung von Ruß in Flammen auch unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre abläuft, soll hier auch kurz die Oxidation von Ruß diskutiert werden. Besonders wichtig ist die Rußoxidation, wenn von der Vermeidung von Ruß, zum Beispiel in Verbrennungsmotoren, gesprochen wird. Ergebnisse von Streibel [8, 7] zeigen daß die Senkung der Rußbildungsgeschwindigkeit, beispielsweise durch Absenkung der Temperatur, die Rußoxidationsgeschwindigkeit ebenfalls verkleinert und damit bei der motorischen Verbrennung zu höheren Rußemissionen führt.

Das bekannteste Oxidationsmodell, welches für die Beschreibung der Rußoxidation eingesetzt wird, ist das Modell von Nagle und Strickland-Constable [71]. Dieses beschreibt die Oxidation von Graphit im Temperaturbereich von 1000 bis 2000°C. Das Modell stellt einen Zusammenhang zwischen der oberflächenbezogene Massenoxidationsrate des Graphits und dem  $O_2$ -Partialdruck her. Dabei wird von der Existenz zweier aktiver Zentren ausgegangen, deren Anteil  $X$  an der Oxidationsrate  $\omega_{OX}$  von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck abhängt.

$$\omega_{OX} = 12 \left[ \frac{k_A p_{O_2}}{1 + k_Z p_{O_2}} X + k_B p_{O_2} (1 - X) \right] \quad (2.4)$$

Die zwei aktiven Zentren besitzen verschiedene Reaktionskinetiken. Der Anteil des aktiveren Zentrums ist durch Gleichung 2.5 gegeben:

$$X = \left[ 1 + \frac{k_T}{k_B p_{O_2}} \right]^{-1} \quad (2.5)$$

Für niedrige Sauerstoffpartialdrücke verhält sich die Reaktion an den aktiveren Zentren wie erster Ordnung und geht bei hohen Partialdrücken in eine Kinetik nullter Ordnung über. Die scheinbare Aktivierungsenergie der Oxidation wird mit 143 kJ/mol angegeben.

Neuere Arbeiten beschreiben die Oxidation von Ruß durch den Angriff von OH-Radikalen oder  $O_2$ -Molekülen an der Rußoberfläche. Der Angriff von OH ist in fetten Flammen dabei der wichtigere. Die Temperaturabhängigkeit der Rußoxidation kann in diesem Fall durch die Änderung der OH-Radikalkonzentration im O/H-System beschrieben werden. [32, 72, 58, 39]. Im Zusammenhang mit der Oxidation ist das Phänomen des Anstieges der Teilchenzahldichte des Rußes durch die Oxidation interessant. Der Ruß wird bei einem Umsatz von zirka 80 % durch die Oxidation in viele kleine Teilchen [72, 63] zerteilt.



$$\chi = 2D \left( \frac{\partial Z}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial Z}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial Z}{\partial z} \right)^2 \quad (2.8)$$

Die Erhaltungsgleichungen werden für eine konstante skalare Dissipationsrate  $\chi$  gelöst. Das Ergebnis ist ein sogenanntes Flamelet, das sind die Spezieskonzentrationen und die Temperatur als Funktion des Mischungsbruchs. Eine wiederholte Rechnung für verschiedene skalare Dissipationsraten führt zu einer Flamelet-Bibliothek, die bei der Übertragung der Lösung auf verschiedene Strömungsgeometrien verwendet wird.

Zur Lösung eines speziellen Strömungsproblems, beispielsweise einer laminaren Diffusionsflamme, wird die Verteilung des Mischungsbruchs bei einem vorgegebenen Temperaturfeld durch Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen (ohne Energieerhaltung) gelöst. Die skalare Dissipationsrate kann aus dem Mischungsbruchfeld bestimmt werden. Jeder Punkt der Strömung ist durch den Mischungsbruch und die skalare Dissipationsrate einem Punkt der Flamelet-Bibliothek zugeordnet. Dadurch ist auch das Temperaturfeld bestimmt. Die Änderung der Temperatur beeinflusst jedoch wieder das Strömungsfeld. Deshalb muß die Strömungsberechnung wiederholt werden. Durch iterative Rechnung nähert sich das Mischungsbruchfeld der Lösung.

In diesem Kapitel wurde ein Rußbildungsmechanismus dargestellt. Aufgrund der hohen Komplexität des Vorgangs ist der Mechanismus noch nicht vollständig validiert und große Teile davon, wie beispielsweise die  $C_3$ - oder  $C_4$ -Bildungsmechanismen von Benzol, werden noch kontrovers diskutiert. Der Rußbildungsmechanismus fußt im wesentlichen auf Messungen in laminaren Vormischflammen. Die Rußbildung in Strahldiffusionsflammen ist, wie die kurze Beschreibung des Flamelet-Modells zeigte, ungleich schwieriger zu beschreiben. Neben dem komplexen Reaktionsmechanismus tritt noch eine komplexe Strömungsmechanik auf. Auch in Messungen ist die Rußbildung in Strahldiffusionsflammen schwieriger zu behandeln als in Vormischflammen, da ein zweidimensionales Konzentrationsfeld vorliegt. Eine weitere Steigerung der Komplexität tritt bei den turbulenten Diffusionsflammen auf, die dreidimensional und instationär sind. Diese Arbeit soll Messungen in diesen Systemen liefern, um auch für Diffusionsflammen numerische Modelle zur Rußbildung aufstellen und validieren zu können.

## Kapitel 3

# Turbulente Strömungen

In dieser Arbeit wird eine Meßtechnik vorgestellt, welche die Messung von Rußpartikeleigenschaften in turbulenten Strömungen zuläßt. In diesem Kapitel wird auf die Eigenschaften turbulenter Strömungen eingegangen, die später für das Verständnis der Vorgänge nötig sind. Desweiteren werden Modelle gezeigt, die zur allgemeinen Beschreibung turbulenter Strömungen verwendet werden.

### 3.1 Grunderscheinungen

Fluide tendieren dazu, ab einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit von der laminaren Strömung, die durch glatte Stromlinien charakterisiert wird, in eine wirbelbehaftete Strömung umzuschlagen. Der Umschlag wird durch die Reynoldszahl  $Re$  [81] beschrieben:

$$Re = \frac{v L}{\nu} = \frac{v L \rho}{\eta} \quad (3.1)$$

Für kleine Reynoldszahlen ist die Strömung glatt und stationär. Strömungen mit hinreichend großer Reynoldszahl sind wirbelbehaftet und instationär, man sagt turbulent. Bei der Strömung in einem Rohr tritt der Umschlag in eine turbulente Strömung bei  $Re \geq 2300$  schlagartig auf.

In einer turbulenten Strömung können an Hand der Wirbelgröße drei Bereiche definiert werden. Die größten Turbulenzelemente werden bestimmt durch die Randbedingungen der Strömung und besitzen keine universellen Eigenschaften, das heißt Eigenschaften, die unabhängig von der Art der Turbulenzerzeugung sind. Mit zunehmendem Zerfall der Wirbel in kleinere Elemente nimmt der Einfluß der Ränder ab. Die Wirbel sind jedoch noch groß genug, so daß die Viskosität noch keinen großen Einfluß besitzt. Dieser Bereich wird Trägheitsbereich oder Inertialbereich genannt. Im Inertialbereich überwiegt der konvektive Transport. Die kleinsten Wirbel werden durch die Dissipation der Energie im molekularen Bereich, d.h. durch die Viskosität des Mediums beeinflusst. Deshalb sind im Viskositätsbereich andere Gesetze gültig als im Inertialbereich. Die im Folgenden beschriebenen Gesetze gelten für den Inertialbereich, der universelle Eigenschaften besitzt.

Die wichtigste Größe in turbulenten Systemen ist die Strömungsgeschwindigkeit  $v$ . Betrachtet man zwei Punkte in einer turbulenten Strömung, die durch die Strecke  $\vec{L}$  getrennt

sind, kann das longitudinale Geschwindigkeitsinkrement  $\delta v_{||}$  definiert werden als:

$$\delta v_{||}(\vec{R}, \vec{L}) = \left[ v(\vec{R} + \vec{L}) - v(\vec{R}) \right] \frac{\vec{L}}{|\vec{L}|} \quad (3.2)$$

Diese Größe kann zur Berechnung der Strukturfunktionen verwendet werden. Eine Strukturfunktion  $p$ -ter Ordnung ist wie folgt definiert:

$$S_p(\vec{L}) = \overline{\delta v_{||}(\vec{R}, \vec{L})^p} \quad (3.3)$$

In verschiedenen Experimenten konnte ermittelt werden, daß die Strukturfunktion zweiter Ordnung in voll ausgebildeter isotroper Turbulenz proportional zu  $|\vec{L}|^{\frac{2}{3}}$  ist. Dieses Ergebnis wurde 1941 theoretisch von Kolmogorov aus Postulaten abgeleitet (K41-Theorie) [54, 55, 56]. Dort wurde auch eine allgemeinere Formulierung vorgeschlagen:

$$S_p(L) = C_p \epsilon^{p/3} L^{p/3} \quad (3.4)$$

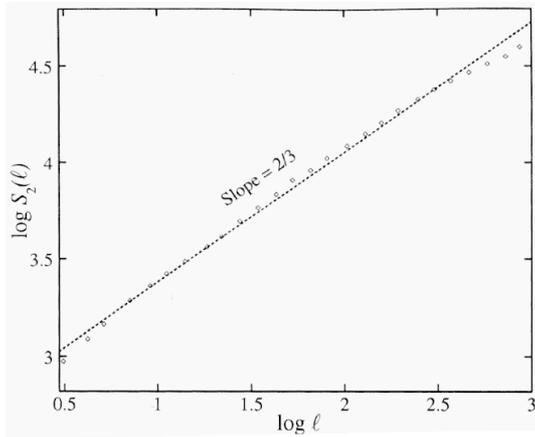


Abbildung 3.1: Strukturfunktion 2. Ordnung ONERA S1 [35]

Hierbei ist  $C_p$  eine Konstante, die von der Ordnung  $p$  abhängt und  $\epsilon$  die Energiedissipationsrate.

Abbildung 3.1 zeigt eine Messung der Strukturfunktion zweiter Ordnung im S1 Windkanal von ONERA. Die Reynoldszahl bei dieser Messung bezogen auf den Durchmesser des Kanals war  $3 \times 10^7$ . Die RMS-Geschwindigkeitsfluktuationen betragen 7% der mittleren Geschwindigkeit. Diese Angabe, die eine turbulente Strömung charakterisiert, wird Turbulenzintensität  $Tu$  genannt. Allgemein wird  $Tu$  für eine Größe  $\phi$  wie folgt definiert:

$$Tu = \frac{\sqrt{\overline{\phi'^2}}}{\bar{\phi}} \quad (3.5)$$

Wird die Turbulenzintensität der Geschwindigkeit betrachtet, so erkennt man, daß die mittlere Geschwindigkeit meist viel höher ist als der RMS-Wert  $\sqrt{v'^2}$ . Diese Betrachtung unterstützt die sogenannte Taylor-Hypothese. Sie besagt, daß zeitliche Verschiebungen  $\tau$  und örtliche Verschiebungen  $L$  über

$$L \approx \bar{v} \tau \quad (3.6)$$

korreliert sind. Sie wird dazu verwendet, beispielsweise Strukturfunktionen vom Zeitraum in den Ortsraum zu transformieren. Diese Betrachtung ist mit der Vorstellung verbunden, daß sich ein Wirbelfeld, welches sich zeitlich nicht ändert, mit der mittleren Geschwindigkeit durch den Detektionsraum bewegt. Die zeitlichen Fluktuationen spiegeln dann die Form des Wirbelfeldes wider.

Ein weiterer wichtiger funktionaler Zusammenhang, der von Kolmogorov hergeleitet wurde, ist die folgende Gleichung, die das Energiespektrum im Inertialbereich beschreibt:

$$E(k) = C_{Kol} \epsilon^{\frac{2}{3}} k^{-\frac{5}{3}} \quad (3.7)$$

Das Energiespektrum beschreibt die Verteilung der Energie auf die verschiedenen Wirbelgrößen der Strömung. Das 5/3-Gesetz in Gleichung 3.7 zeigt, daß die Energie der Strömung im wesentlichen in den großen Strukturen zu finden ist, da das Energiespektrum mit zunehmender Frequenz bzw. Wellenzahl der Schwankungen abfällt. In Abbildung 3.2 ist ein Energiespektrum gezeigt, welches im zuvor genannten Windkanal aufgenommen wurde. Über einen weiten Bereich kann eine  $k^{-\frac{5}{3}}$  Abhängigkeit zwischen Wellenzahl und turbulenter kinetischer Energie festgestellt werden. Dieser Bereich ist um so breiter, je höher die Reynoldszahl ist.

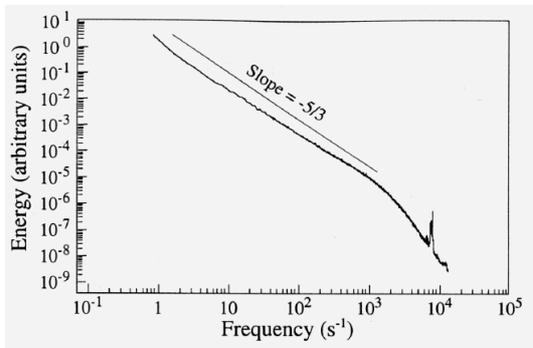


Abbildung 3.2: Energiespektrum ONERA S1 [35]

Die Makrolänge kann aus der Raumkorrelationsfunktion  $R(x, \Delta x)$  berechnet werden. Wenn die Taylor-Hypothese gilt, kann auch die Autokorrelationsfunktion  $R(t, \Delta t)$  zur Berechnung der Makrolänge benutzt werden. Die Korrelationsfunktionen sind im statistischen Anhang 8.1 definiert.

$$L_{\Lambda}(x) = \int_0^{\infty} R(x, \Delta x) d\Delta x \quad (3.8)$$

Abbildung 3.3 zeigt eine typische Raumkorrelationsfunktion. Das Integral unter der Kurve ist die Makrolänge  $L_{\Lambda}$ . Die Makrolänge kann an der Abszisse abgelesen werden, wenn die beiden schraffierten Flächen gleich sind. In dieser Abbildung ist auch die Definition der Mikrolänge  $L_{\lambda}$  eingezeichnet, die im Folgenden definiert wird. Das Makrolängenmaß hängt von der Ausdehnung des turbulenten Feldes ab und ist bei hochturbulenten Systemen nicht von der Reynoldszahl abhängig.

Ein Maß für die *Mikrolänge* ist die Krümmung der Autokorrelationsfunktion bei der Länge  $x = 0mm$ . Um dies quantitativ zu fassen, wird die Autokorrelationsfunktion in einer Taylorreihe entwickelt und die Autokorrelationsfunktion als Parabel approximiert.

$$R(\Delta x) = 1 - \left(\frac{\Delta x}{L_{\lambda}}\right)^2 = 1 + \left(\frac{\partial R}{\partial \Delta x}\right)_0 \Delta x + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 R}{\partial \Delta x^2}\right)_0 \Delta x^2 + \dots \quad (3.9)$$

Die Steigung der Autokorrelationsfunktion bei  $x = 0$  ist definitionsgemäß Null. Unter Vernachlässigung der höheren Glieder ergibt sich die Mikrolänge:

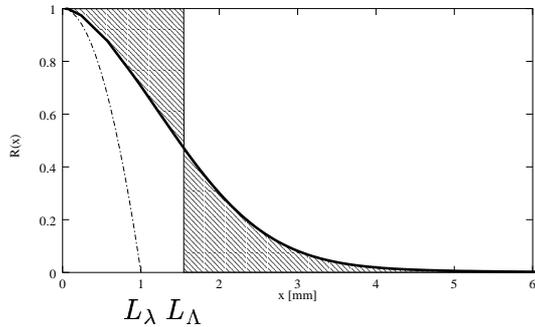


Abbildung 3.3: Raumkorrelationsfunktion der Turbulenzelemente charakterisiert:

$$L_\lambda = \sqrt{-\frac{2}{\frac{\partial^2 R}{\partial \Delta x^2}|_0}} \quad (3.10)$$

Die Mikrolänge ist ein Mittelwert der in der Strömung anzutreffenden Wirbelabmessungen mit einer sehr starken Gewichtung auf die Feinstruktur. Diese darf nicht mit dem Kolmogorov'schen Mikrolängenmaß oder kurz – der *Kolmogorovlänge* – verwechselt werden, welche die kleinsten auftretenden

$$L_{Kol} = \left(\frac{\nu^3}{\epsilon}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.11)$$

Die Fluidelemente mit einer Größe der Makrolänge werden im wesentlichen konvektiv beeinflusst. Die kleinsten Elemente sind ausschließlich von viskosen Kräften bestimmt. Unterhalb der Kolmogorovlänge kann die Strömung als laminar angesehen werden. Die Kolmogorovlänge kann bei hohen Reynoldszahlen aus dem Makrolängenmaß bestimmt werden. Dazu wird zunächst die turbulente Reynoldszahl  $Re_t$  berechnet:

$$Re_t = \frac{\sigma(v) L_\Lambda}{\nu} \quad (3.12)$$

Die turbulente Reynoldszahl ist ein Maß für das Verhältnis von Makrolängenmaß und der Kolmogorovlänge. Die Kolmogorovlänge ist dann definiert zu:

$$L_{Kol} = \frac{L_\Lambda}{Re_t^{\frac{3}{4}}} \quad (3.13)$$

## 3.2 Freie Turbulenz

Freistrahldiffusionsflammen, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, können durch den Begriff der freien Turbulenz charakterisiert werden. Strömungsformen, die der freien Turbulenz zugerechnet werden, besitzen Grenzschichtcharakter. Die Gradienten der Feldgrößen, wie z.B. die mittlere Geschwindigkeit, weisen senkrecht zur Hauptströmungsrichtung größere Werte auf als parallel dazu. Der Impulstransport in Strömungen, die der freien Turbulenz zuzurechnen sind, beruht fast ausschließlich auf turbulenten Mechanismen, im Gegensatz beispielsweise zur Rohrströmung, bei der die Reibung am Rohr nicht zu vernachlässigen ist.

### 3.3 Numerische Simulation turbulenter Strömungen

Turbulente reaktive Strömungen sind durch die Lösung der Erhaltungsgleichungen für Masse, Speziesmassen, Impuls und Energie [95] berechenbar. Es handelt sich bei den Erhaltungsgleichungen um einen Satz von gekoppelten partiellen Differentialgleichungen. Die Kopplung der Energie- und Stoffhaltungsgleichungen erfolgt bei reaktiven Systemen im wesentlichen über die Temperatur, da die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Reaktionen exponentiell temperaturabhängig ist. Bei der Simulation der Verbrennung müssen sehr viele chemische Reaktionen ( $\approx 200-500$ ) und sehr viele Spezies ( $\approx 50$ ) berücksichtigt werden, um sinnvolle Lösungen zu erhalten. Für jede Spezies muß eine Speziesmassenerhaltungsgleichung gelöst werden und die Energieerhaltungsgleichung gestaltet sich entsprechend komplizierter. Das Differentialgleichungssystem, welches zur Berechnung der Verbrennung gelöst werden muß, ist deshalb sehr umfangreich und zudem stark über die Temperatur gekoppelt. Die Lösung des gesamten Systems von Differentialgleichungen ist speziell bei der Rußbildung, bei der die Rußpartikelgrößenverteilung noch modelliert werden muß, schon im nulldimensionalen Fall (Rührkessel, Flamelet) mit immensem numerischen Aufwand verbunden [10]. Bei der Simulation von dreidimensionalen turbulenten Strömungen wächst der Aufwand um ein Vielfaches an, da dreidimensional gerechnet wird und dabei das System bis zur Kolmogorov-Länge aufgelöst werden muß. Zudem steigt der numerische Aufwand mit der Reynoldszahl stark an. Aus diesem Grund ist die direkte Lösung der Erhaltungsgleichungen für Probleme der Turbulenz, die sogenannte **Direkte Numerische Simulation (DNS)**, heute noch beschränkt auf einfache Geometrien, wie die Kugel [22] oder einfache Scherströmungen [109]. Zudem ist die numerische Auflösung dieser Rechnungen mit  $256^3$  bis  $1024^3$  noch recht gering. Diese Untersuchungen sind jedoch zur Erweiterung des Verständnisses des Phänomens Turbulenz sehr gut geeignet.

### 3.4 Turbulenzmodelle

Aufgrund der technischen Relevanz turbulenter Strömungen wurden Wege gesucht, um, ausgehend von den Erhaltungsgleichungen, turbulente Systeme annähernd durch Modelle zu beschreiben. Diese Turbulenzmodelle dienen im wesentlichen dazu, den numerischen Aufwand der DNS soweit zu verringern, daß eine analytische oder numerische Lösung der Gleichungen in einem angemessenen Zeitraum möglich ist. Zur Erläuterung der Probleme, welche durch die Modellierung der Turbulenz auftreten, werden im Folgenden einige dieser Modelle kurz dargestellt.

#### Mittelung der Erhaltungsgleichungen

Der numerische Aufwand zur Lösung der Differentialgleichungen kann durch zeitliche Mittelung der Differentialgleichungen drastisch gesenkt werden. Das zur Simulation verwendete Gitter kann bei der Verwendung einer Mittelung eine viel größere Maschenweite aufweisen, weil die kleinskaligen instationären Strukturen durch die Mittelung verloren gehen.

Damit sind auch die Informationen über das zeitliche, bzw. statistische Verhalten der Größen in der turbulenten Strömung nicht mehr bestimmbar. Bei vielen Anwendungen in der Technik sind jedoch Aussagen über die mittleren Größen völlig ausreichend. Technische Prozesse sind auch sehr oft stationäre Prozesse, so daß diese Methode ohne Probleme bei der Mittelung angewandt werden kann. Es zeigt sich, daß sich die gemittelten Erhaltungsgleichungen besonders kompakt darstellen lassen, wenn bei der Mittelung mit der Dichte des Systems gewichtet wird. Ausgehend von den Erhaltungsgleichungen ergeben sich durch die Favre-Mittelung die folgenden gemittelten Erhaltungsgleichungen:

**Gesamtmasse:**

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \operatorname{div} (\bar{\rho} \tilde{\vec{v}}) = 0 \quad (3.14)$$

**Speziesmasse:**

$$\frac{\partial (\bar{\rho} \tilde{Y}_i)}{\partial t} + \operatorname{div} (\bar{\rho} \tilde{\vec{v}} \tilde{Y}_i) + \operatorname{div} (-\overline{\rho D_i \operatorname{grad} Y_i} + \overline{\rho \tilde{v}'' Y_i''}) = \overline{M_i \omega_i} \quad (3.15)$$

**Impuls:**

$$\frac{\partial (\bar{\rho} \tilde{\vec{v}})}{\partial t} + \operatorname{div} (\bar{\rho} \tilde{\vec{v}} \otimes \tilde{\vec{v}}) + \operatorname{div} (\overline{\bar{\rho}} + \overline{\rho \tilde{v}'' \circ \tilde{v}''}) = \bar{\rho} \vec{g} \quad (3.16)$$

**Energie:**

$$\frac{\partial (\bar{\rho} \tilde{h})}{\partial t} - \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \operatorname{div} (\bar{\rho} \tilde{\vec{v}} \tilde{h}) + \operatorname{div} (\overline{\lambda \operatorname{grad} T} + \overline{\rho \tilde{v}'' h''}) = \overline{q_r} \quad (3.17)$$

In diesen Gleichungen treten Terme auf, die den Mittelwert des Produktes der Geschwindigkeitsfluktuation und der Fluktuation einer Größe enthalten. Es können Terme mit der Einheit einer Spannung oder eines Flusses sein. Analog dazu werden die Terme als Reynoldsspannungen und Reynoldsflüsse bezeichnet. Diese Terme stellen das sogenannte Schließungsproblem der Turbulenz dar, da für diese Terme noch keine empirischen Gesetze formuliert sind. Es sind die Unbekannten, die eine Schließung der gemittelten Differentialgleichungen verhindern. Die Terme können als Transportterme interpretiert werden, weil sie als Flüsse und Spannungen analog zu einem Transportterm in einem Gradientenansatz formuliert werden können. Dieser Ansatz wurde 1877 von Boussinesq eingeführt [23]:

$$\overline{\rho \tilde{v}'' \phi''} = -\bar{\rho} v_T \operatorname{grad} \tilde{\phi} \quad (3.18)$$

Der Koeffizient  $v_T$  wird als turbulenter Austauschkoefizient, Wirbelviskosität oder turbulente Viskosität bezeichnet. In Gleichung 3.18 wird angenommen, daß der turbulente Transport proportional und entgegen dem Gradienten der mittleren Größe abläuft. Leider ist dieser Ansatz in manchen Systemen experimentell widerlegt [45]. Es kann sogar ein Transport in Richtung des Gradienten der mittleren Größe auftreten. Dennoch wird dieser Ansatz weiterhin allgemein zur Definition von  $v_T$  benutzt.

### Modellierung der turbulenten Austauschkoefizienten

Ein Turbulenzmodell muß die durch die Mittelung entstandenen unbekanntenen Reynoldsspannungen und Reynoldsflüsse, beziehungsweise die Austauschkoefizienten, als Funktion

der Mittelwerte der Variablen des Modells beschreiben. Diese Modelle werden an Hand der Anzahl der dafür zu lösenden Differentialgleichungen charakterisiert.

Die ältesten Modelle, die sogenannten Null-Gleichungs-Modelle, geben direkt eine Gleichung für den turbulenten Austauschkoefizienten an. Die Prandtl'sche Mischungslängen-Formel [79] ist beispielsweise eine Gleichung dieses Typs:

$$v_T = L_M^2 \left| \frac{\partial \tilde{v}}{\partial z} \right| \quad (3.19)$$

Sie gibt den Austauschkoefizienten  $v_T$  als Funktion des mittleren Geschwindigkeitsgradienten an. Der Parameter  $L_M$ , die sogenannte Mischungslänge, ist für ein bestimmtes Problem als Funktion des Ortes experimentell zu bestimmen. Die Mischungslänge kann als der Weg angesehen werden, den einheitliche Flüssigkeitsballen quer zur Hauptströmungsrichtung durchschnittlich zurücklegen bis sie dissipiert sind.

Die Ein-Gleichungsmodelle benötigen zur Beschreibung des Austauschkoefizienten eine Differentialgleichung. Meistens wird eine Transportgleichung für die turbulente kinetische Energie  $k$  gelöst und ein Längenmaß  $L_M$  vorgegeben.

Das bekannteste Zwei-Gleichungsmodell ist das  $k$ - $\epsilon$ -Modell von Launder und Spalding. Es enthält eine Differentialgleichung für  $\tilde{k}$  und die Dissipationsrate  $\tilde{\epsilon}$ , welche wie folgt aus dem Längenmaß  $L_M$  und der turbulenten Schwankungsenergie  $\tilde{k}$  berechnet werden kann:

$$\tilde{\epsilon} = \frac{\tilde{k}^{3/2}}{L_M} \quad (3.20)$$

Der turbulente Austauschkoefizient ist in diesem Modell definiert als:

$$v_T = C_v \frac{\tilde{k}^2}{\tilde{\epsilon}} \quad (3.21)$$

Die Differentialgleichungen zur Bestimmung der mittleren turbulenten kinetischen Energie  $\tilde{k}$  und der mittleren Dissipationsrate  $\tilde{\epsilon}$  können der Literatur entnommen werden [50].

Diese Modelle enthalten experimentell zu bestimmende Konstanten, wie beispielsweise ein Längenmaß. Experimentelle Untersuchungen sind deshalb sowohl zur Validierung der Gültigkeitsbereiche der Modelle als auch zur Ermittlung von charakteristischen Längen- oder Zeitskalen nötig.

### Mittlere Reaktionsgeschwindigkeiten

Die bisher beschriebenen Modelle gehen vorwiegend das Problem der turbulenten Mischung (Strömungsmechanik) an. In reaktiven Strömungen tritt ein weiteres Problem auf. Die Mittelung der Erhaltungsgleichungen führt zu Quelltermen der Form  $\overline{\omega_i} = \overline{\sum_j \nu_j r_{ij}}$ . Die darin enthaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_{ij}$  sind nichtlinear von der Temperatur abhängig, was eine Berechnung der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit aus der mittleren Temperatur ausschließt. Ein weiteres Problem ist die Mittelung von Termen der Form  $r_C = A \exp(-Ea/RT) c_A c_B$ , welche bei der Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten auftreten. Die Mittelung führt zu Ausdrücken, wie  $\overline{r_C} = k \left( \overline{c_A c_B} - \overline{c'_A c'_B} \right)$ , die Konzentrationsfluktuationen, bzw. -korrelationen enthält. Diese sind von der Strömungsmechanik des Systems abhängig und müssen deshalb entweder berechnet, modelliert oder gemessen werden.

Die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit kann berechnet werden, wenn die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (PDF)  $p(T, c_i, p, \vec{x})$  des Problems bekannt ist. Diese Funktion ist in Abschnitt 8.1 definiert. Die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit wird aus den berechenbaren Reaktionsgeschwindigkeiten für bekannte Konzentrationen durch Gewichtung mit der Wahrscheinlichkeitsdichte berechnet. Beispielsweise für das obenstehende Problem zu:

$$\overline{r_C(\vec{x})} = \int_{c_A=0}^{\infty} \int_{c_B=0}^{\infty} \int_{T=0}^{\infty} A \exp(-Ea/RT) c_A c_B P(T, c_A, c_B, \vec{x}) dT dc_A dc_B \quad (3.22)$$

Diese Vorgehensweise ist Grundlage für die PDF-Methoden.

### PDF-Methoden

Eine weitere Gruppe von Methoden zur Turbulenzmodellierung stellen die sogenannten PDF-Methoden dar. Sie beruhen auf der Verwendung von Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (engl.: probability density functions PDF) für die zu beschreibenden Größen wie Geschwindigkeit, Temperatur, Druck oder die Spezieskonzentrationen.

Die allgemeinste Form der PDF-Methode ist die Lösung von Transportgleichungen für die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen [95]. Damit läßt sich die zeitliche und örtliche Änderung der PDF, die das Problem beschreibt, berechnen. Dies hat gegenüber der Mittelungsmethode den Vorteil, daß die chemischen Reaktionen korrekt beschrieben werden können, da keine mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten verwendet werden müssen. Dies wird durch einen hohen numerischen Aufwand erkauft, denn die PDFs müssen mit einem Monte-Carlo-Verfahren, in dem die PDF durch viele Realisationen des Systems dargestellt wird, berechnet werden. Ein Teil der Probleme, die durch die statistische Beschreibung der turbulenten reaktiven Strömung entstehen, sind durch die PDF-Beschreibung gelöst. In den Modellen für die Geschwindigkeit treten jedoch wieder die Reynoldsspannungen auf, die phänomenologisch modelliert werden müssen.

### Empirische Konstruktion von PDFs

Die Lösung von PDF-Transportgleichungen ist für Systeme mit vielen chemischen Reaktionen zu aufwendig, da schon die Verwendung von Ein-Punkt-PDFs (Ort) bei realen Verbrennungsreaktionen ein erhebliches numerisches Problem darstellt. Eine drastische Vereinfachung stellt die empirische Konstruktion von PDFs dar. Dabei wird die PDF einer Größe  $P(\phi)$  durch eine Gleichung beschrieben und die gesamte PDF als Produkt der PDFs der Einzelgrößen dargestellt:

$$P(\vec{\Phi}) = P(\phi_1)P(\phi_2) \dots P(\phi_n) \quad (3.23)$$

Dieser Ansatz beinhaltet, daß die einzelnen Größen  $\phi_i$  sich statistisch unabhängig voneinander verhalten. Dies ist eine sehr schlechte Annahme, besonders wenn es sich um die PDFs von Massenbrüchen handelt, da diese über die Stöchiometrie der Reaktionen sehr wohl voneinander abhängig sind. Es zeigt sich jedoch, daß bei geeigneter Wahl der modellierten Größen (z.B Mischungsbruch und skalare Dissipationsrate) die genaue Form der PDF keinen erheblichen Einfluß auf die Simulation der turbulenten reaktiven Strömung besitzt [78], so daß dieses Modell annehmbare Ergebnisse bringt.

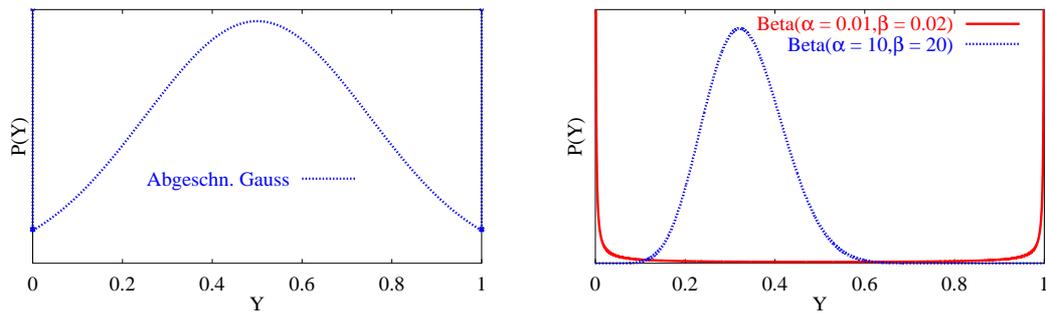


Abbildung 3.4: Abgeschnittene Gauß-Funktion und Beta-Funktionen

Die eindimensionalen PDFs können beispielsweise durch eine sogenannte abgeschnittene Gauß-Funktion, die eine Gauß-Funktion mit zwei Dirac-Deltafunktionen darstellt oder die  $\beta$ -Funktion [41] beschrieben werden. Diese Funktionen, die in Abbildung 3.4 gezeigt sind, beschreiben den Massenbruch eines Stoffes in der Mischung durch eine gaußartige Funktion und die ungemischten Einzelstoffe durch das Ansteigen bei  $Y = 0$  und 1.

Sind die PDFs der Massenbrüche der Spezies, der Temperatur und der Dichte eines Systems hinreichend genug bekannt, kann die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit durch die Integration der Formel für den Mittelwert, analog zu Gleichung 3.22, bestimmt werden. Auf diese Weise kann das Problem der mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten gelöst werden.

### Zusammenfassung und Folgerungen

Die direkte numerische Simulation von turbulenten reaktiven Strömungen ist im Prinzip möglich, da die Navier-Stokes-Gleichungen das Problem vollständig beschreiben. Zur Berechnung chemischer Reaktionen unter technisch relevanten Bedingungen (Geometrie, Reynoldszahl), wie beispielsweise der Rußbildung in turbulenten Freistrahldiffusionsflammen, muß jedoch das gesamte System mit der Genauigkeit der Kolmogorov-Länge örtlich aufgelöst und die unzähligen Reaktionen und Spezies berücksichtigt werden. Dies erfordert einen immensen Rechen- und Speicheraufwand, der trotz der rasanten technischen Entwicklung auch in den nächsten Jahren nicht erreicht werden wird. Aus diesem Grund ist die Modellierung der Turbulenz heute noch ein sehr wichtiges Arbeitsgebiet.

Dieses Kapitel hat gezeigt, daß Messungen auf dem Gebiet der turbulenten reaktiven Strömungen benötigt werden, um beispielsweise Längenskalen für Modellierungen zu erhalten. Im experimentellen Teil dieser Arbeit wird eine Meßmethode vorgestellt, die es ermöglicht, Rußeigenschaften in turbulenten Flammen zu messen. Weiterhin werden die Meßwerte statistisch untersucht, um Aussagen und Kenngrößen, wie Korrelationslängen oder Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen von Rußeigenschaften zu erhalten, welche zur Modellbildung und -validierung beitragen können.

## Kapitel 4

# Optische Methoden zur Bestimmung der Teilcheneigenschaften

Messungen von Rußteilcheneigenschaften in Diffusionsflammen, welche durch das Absaugen von rußbeladenem Gas durchgeführt werden, führen zu massiven Veränderungen der Flammenstruktur aufgrund der Beeinflussung der Flammentemperatur und der Strömungsmechanik. Um Ruß ohne Störung der reaktiven Strömung zu messen, müssen berührungslose Meßmethoden eingesetzt werden. Optische Methoden sind für diesen Zweck hervorragend geeignet.

### 4.1 Strahlungsgrößen

Um die Vorgänge bei der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit einem Rußpartikel zu beschreiben, ist es sinnvoll zunächst einige Grundgrößen zu definieren. Die Definitionen die in diesem Abschnitt vorgestellt werden sind der Literatur entnommen [14, 61, 40].

Der Strahlungsfluß oder die Strahlungsleistung  $P$  von elektromagnetischer Strahlung ist die Energie, die pro Zeit transportiert wird, also:

$$P = \frac{dE}{dt} \quad (4.1)$$

Die oft als Intensität  $I$  bezeichnete Strahlungsflußdichte ist der Strahlungsfluß pro senkrecht zur Ausbreitungsrichtung stehender Fläche:

$$I = \frac{dP}{dA_{\perp}} \quad (4.2)$$

Die Strahlungsstärke  $\mathcal{P}$  ist der Strahlungsfluß pro Raumwinkel  $\Omega = A/R^2$ . Die Fläche  $A$  ist eine Teilfläche der Kugel, welche die Strahlungsquelle im Abstand  $R$  umschließt.  $\Omega$  geht wegen  $A_{max} = 4\pi R^2$  von 0 bis  $4\pi$ .

$$\mathcal{P} = \frac{dP}{d\Omega} \quad (4.3)$$

Beim Strahlungsaustausch zwischen strahlenden Flächen ist die Strahlungsdichte  $\mathcal{I}$  besonders wichtig, sie beschreibt die Strahlungsflußdichte pro Fläche und Raumwinkel oder die Strahlungsstärke pro Fläche:

$$\mathcal{I} = \frac{dI}{dA_{\perp}} = \frac{\partial^2 P}{\partial A_{\perp} \partial \Omega} \quad (4.4)$$

### 4.1.1 Strahlungsaustausch durch Wärmestrahlung

Der Strahlungsfluß  $dP_{1,2}$  zwischen einer Quelle 1 und einer Senke 2 ist durch die Transmission  $T_{1,2}$  auf dem Weg zwischen Quelle und Senke, die Strahlungsdichte der Quelle  $\mathcal{I}$ , die projizierte Fläche der Quelle  $\cos \theta_1 dA_1$  und den Raumwinkel des Detektors  $d\Omega$  bestimmt. Es gilt deshalb:

$$dP_{1,2} = T_{1,2} \mathcal{I} \cos \theta_1 dA_1 d\Omega \quad (4.5)$$

Das Einsetzen des Raumwinkels des Detektors  $d\Omega = \frac{dA_2 \cos \theta_2}{R^2}$  und eine Integration über die Quell- und Senkeflächen ergibt eine Gleichung für den Strahlungsfluß zwischen zwei Flächen:

$$P_{1,2} = \int_{A_2} \int_{A_1} T_{1,2}(R) \frac{\mathcal{I}}{R^2} \cos \theta_1 \cos \theta_2 dA_1 dA_2. \quad (4.6)$$

Die spektrale Strahlungsdichte  $\mathcal{I}_{\lambda}$  eines strahlenden Festkörpers ergibt sich nach Planck zu:

$$\mathcal{I}_{\lambda} = \frac{d\mathcal{I}}{d\lambda} = \epsilon_{\lambda} \frac{m_{gas}^2}{\pi} 2\pi hc^2 \lambda^{-5} \left[ \exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (4.7)$$

Das Integral dieser Gleichung über alle Wellenlängen für einen schwarzen Strahler ( $\epsilon_{\lambda} = 1$ ) ergibt das Stefan-Boltzmann Gesetz:

$$\mathcal{I}_B = \int_0^{\infty} \mathcal{I}_{\lambda} d\lambda = \frac{\sigma}{\pi} T^4 \text{ mit } \sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} = 5.67 * 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4} \quad (4.8)$$

## 4.2 Streuung und Extinktion

### 4.2.1 Streuung am Einzelpartikel

Trifft elektromagnetische Strahlung auf einen Partikel, so wird ein Teil davon absorbiert und ein anderer Teil gestreut, der Rest der Strahlung breitet sich weiter in der Fortpflanzungsrichtung aus.

Die gestreute Strahlungsleistung  $P_{str}$  ist der eingestrahlten Strahlungsflußdichte  $I_{ein}$ , im folgenden eingestrahlte Intensität genannt, proportional. Die gesamte gestreute Leistung kann durch Integrieren der Streuintensität über eine gedachte Detektionskugeloberfläche ermittelt werden. Die Winkel  $\theta$  und  $\phi$  und der Detektionsabstand  $R$  sind in Abbildung 4.1 definiert.

$$P_{str} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi I_{str} R^2 \sin\theta \, d\theta \, d\phi \quad (4.9)$$

Der Proportionalitätsfaktor zwischen eingestrahelter Intensität und gestreuter Strahlungsleistung wird Streuquerschnitt  $C_{str}$  genannt.

$$P_{str} = C_{str} I_{ein} \quad (4.10)$$

Der Teil der Strahlung, der im Partikel absorbiert wird, kann analog durch den Absorptionsquerschnitt beschrieben werden:

$$P_{abs} = C_{abs} I_{ein} \quad (4.11)$$

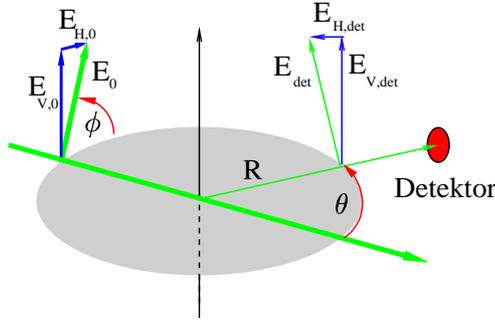


Abbildung 4.1: Definition der Streuung Sowohl die Streuung als auch die Absorption entfernen Strahlungsleistung aus der einfallenden elektromagnetischen Welle. Der Effekt beider Anteile wird Extinktion genannt. Der Extinktionsquerschnitt ist die Summe von Absorptions- und Streuquerschnitt.

$$P_{ext} = C_{ext} I_{ein} \quad (4.12)$$

$$C_{ext} = C_{str} + C_{abs} \quad (4.13)$$

Aus der eingestrahelten Leistung und der gestreuten Leistung kann ein Wirkungsgrad der Streuung, die Streueffizienz  $Q_{str}$ , berechnet werden. Die Streueffizienz stellt auch das Verhältnis von Streuquerschnitt zum geometrischen Partikelquerschnitt  $A_{PQ}$  dar. Der Partikelquerschnitt entspricht der zur eingestrahelten Welle senkrecht stehenden Fläche  $A_\perp$ .

$$P_{ein} = A_\perp I_{ein} \quad (4.14)$$

$$P_{ein} = A_{PQ} I_{ein} \quad (4.15)$$

$$Q_{str} = \frac{P_{str}}{P_{ein}} = \frac{C_{str} I_{ein}}{P_{ein}} = \frac{C_{str}}{A_{PQ}} \quad (4.16)$$

Diese Gleichungen gelten auch für Absorption und Extinktion:

$$Q_{abs} = \frac{P_{abs}}{P_{ein}} = \frac{C_{abs}}{A_{PQ}} \quad (4.17)$$

$$Q_{ext} = \frac{P_{ext}}{P_{ein}} = \frac{C_{ext}}{A_{PQ}} \quad (4.18)$$

Analog zum Extinktionsquerschnitt gilt für die Extinktionseffizienz:

$$Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{str} \quad (4.19)$$

#### 4.2.2 Streuung an Teilchenkollektiven

Bei der Streuung an Rußpartikeln wird meist an sehr vielen Teilchen gleichzeitig gestreut. Hierbei auftretende hohe Teilchenzahldichten führen dazu, daß die Teilchen bei der Streuung nicht unabhängig voneinander betrachtet werden können.

Es treten dabei folgende Effekte auf:

- Direkte Beeinflussung der elektrischen Felder
- Mehrfachstreuung
- Interferenz

Wenn sich Partikel näher als ca. 3 Partikeldurchmesser kommen, so können sich die *elektrischen Felder* der Partikel gegenseitig so stark *beeinflussen*, daß beide Partikel wie ein einziger streuen [51]. Zwei sphärische Partikel wirken dann wie ein asphärischer. Besonders anfällig für diesen Effekt sind Partikelagglomerate. Die Ausrichtung solcher Agglomerate im elektromagnetischen Feld übt einen großen Einfluß auf die gestreute Welle aus. Jones [49] hat den Effekt kohärenter Streuung in linearen Partikelketten untersucht. Es zeigt sich, daß das Streu- und Absorptionsverhalten von ausgerichteten Ketten deutliche Abweichungen zum Einzelstreuer zeigt. Zufällig ausgerichtete Ketten zeigen jedoch keine größeren Abweichungen.

Auf größere Entfernungen wirkt die *Interferenz*, d.h. die Überlagerung der gestreuten Wellen, jedoch nur, wenn die Partikel zueinander feste Positionen einnehmen (Braggsche Interferenz). Diese tritt beispielsweise in der Röntgenbeugung an Kristallen auf.

Ein weiterer Effekt ist die Mehrfachstreuung. Tritt ein Photon in ein partikelbeladenes Medium ein, kann es vorkommen, daß das Photon mehrfach hintereinander an verschiedenen Partikeln gestreut wird. Dies nennt man Mehrfachstreuung. Der Einfluß der *Mehrfachstreuung* kann mit dem Extinktionsquerschnitt abgeschätzt werden.

Durchquert ein Photon die Strecke  $L$  in einem partikelbeladenen Medium, wird das Photon von allen Partikeln gestreut, die sich im Volumen  $C_{ext} L$  befinden. Zur Erklärung dieses Sachverhalts kann die Rolle von Partikel und Photon umgekehrt werden. Das Partikel bewegt sich um die Strecke  $L$  durch den Raum und das Photon ist an einer festen Position. Ein Partikel besitzt für das Photon eine Querschnittsfläche von  $C_{ext}$  in Lichtstrahlrichtung. Das Partikel trifft deshalb das Photon, wenn es sich im Volumen  $C_{ext} L$  befindet und umgekehrt. Bei einer Teilchenzahldichte von  $N_V$  trifft der Lichtstrahl bei einer Strecke von  $L$  also auf  $N_S = N_V C_{ext} L = K_{ext} L$  Partikel. Wird die Grenze zur Mehrfachstreuung auf  $N_S = 1$  gelegt, so gilt:

$$N_S = K_{ext} L = \tau = -\ln \frac{I}{I_0} = 1 \quad (4.20)$$

$$\frac{I}{I_0} = 0.37 \quad (4.21)$$

Bei einer Transmission von unter 37% tritt deshalb auf jeden Fall signifikante Mehrfachstreuung auf. Dies ist auch in Hinsicht der Veränderung der Intensität der eingestrahlten Welle auf  $0.37 I_0$  verständlich. Das in Gleichung 4.20 verwendete Gesetz zur Berechnung der Transmission  $I/I_0$  wird im Folgenden beschrieben.

Im Folgenden werden die wichtigsten Formeln zur Betrachtung der Streuung und der Extinktion an einem Teilchenkollektiv unter der Annahme vernachlässigbarer Mehrfachstreuung und zufälligen Ortsbeziehungen zwischen den Teilchen erläutert. Unter diesen Umständen kann die gestreute Leistung von  $N$  Teilchen als die Summe der Einzelleistungen ermittelt werden.  $N_V$  ist die Teilchenzahldichte und  $P_{V, str}$  die pro Volumen gestreute Leistung.

$$P_{V, str} = N_V P_{str} \quad (4.22)$$

Das Analogon zum Streuquerschnitt beim Einzelpartikel ist der Streukoeffizient  $K_{str}$ , der wie folgt definiert ist:

$$K_{str} = N_V C_{str} = \frac{P_{V, str}}{I_{ein}} \quad (4.23)$$

Der Extinktions-  $K_{ext}$  und der Absorptionskoeffizient  $K_{abs}$  sind wiederum durch den analogen Zusammenhang festgelegt. Die Summe aus Absorptions- und Streukoeffizient ist der Extinktionskoeffizient.

Bis zu diesem Punkt wurde nicht darauf eingegangen, daß die Teilchen im Probevolumen auch verschieden groß sein können. Diese Eigenschaft wird durch die Einführung einer Partikelgrößenverteilung  $n(r)$  berücksichtigt.

$$K_{str} = \int_0^\infty n(r) C_{str}(r) dr = \frac{P_{V, str}}{I_{ein}} \quad (4.24)$$

### 4.2.3 Extinktion an Teilchenkollektiven

Fällt ein Lichtstrahl durch einen partikelbeladenes Volumen, wird der Strahl durch Extinktion geschwächt. Beim Durchqueren eines infinitesimal kleinen Volumens  $dV$  ändert sich die Leistung des Strahles um  $dP$  pro Volumen:

$$-dP_{V, ext} = N_V C_{ext} I = K_{ext} I \quad (4.25)$$

Multipliziert man diese Gleichung mit dem Volumen  $dV = A dx$ , wobei  $A$  die Querschnittsfläche des Strahles und  $dx$  die durchlaufene Länge darstellt, erhält man die dem Lichtstrahl entzogene Leistung  $dP$ :

$$-dP = K_{ext} I A dx \quad (4.26)$$

Für die Intensitätsänderung gilt dann:

$$-dI = -\frac{dP}{A} = K_{ext} I dx \quad (4.27)$$

Durch die integrale Betrachtung über eine Länge  $L$  erhält man das Lambert-Beersche Gesetz zur Berechnung der Intensität an der Stelle  $L$ :

$$-\int_{I_{ein}}^I \frac{dI}{I} = \int_0^L K_{ext} dx \quad (4.28)$$

$$\frac{I}{I_{ein}} = \exp\left(-\int_0^L K_{ext} dx\right) = \exp(-\tau) \quad (4.29)$$

$\tau$  wird Trübung genannt. Wie schon zuvor erwähnt, ist bei  $\tau > 1$  mit Mehrfachstreuung zu rechnen.

### 4.3 Lösungen der Mie Theorie

Die bisher beschriebenen Formeln zur Berechnung der Streuintensitäten oder der Extinktion enthalten immer einen Koeffizienten, der die Streuung oder Extinktion beschreibt.

Diese Koeffizienten lassen sich durch Lösung der Maxwell'schen Gleichungen des Problems ermitteln. Die Maxwell'schen Gleichungen stellen ein partielles Differentialgleichungssystem für das Vektorfeld der elektrischen und magnetischen Feldstärke dar. Die Lösungen der Maxwell'schen Gleichungen können durch Reihenentwicklungen dargestellt werden, wobei  $a_n$  und  $b_n$  die sogenannten Expansionskoeffizienten und  $\vec{M}_n$  und  $\vec{N}_n$  Transversalwellen sind.

$$\vec{E} = -\sum_n (a_n \vec{M}_n + b_n \vec{N}_n) \quad (4.30)$$

$$\vec{H} = -\frac{k}{i\omega\mu_0} \sum_n (a_n \vec{N}_n + b_n \vec{M}_n) \quad (4.31)$$

Um die Streuung zu beschreiben, werden die Maxwell'schen Gleichungen in einem sphärischen Koordinatensystem gelöst. Es wird eine Kugel mit dem komplexen Brechungsindex  $m$  beschrieben, die im Vakuum ( $m = 1$ ) schwebt. Die Randbedingungen, die zur Lösung dieser Differentialgleichung verwendet werden, stellen sicher, daß sich die tangentialen Komponenten des elektrischen und des magnetischen Feldes an der Partikeloberfläche stetig verhalten. Die erste Lösung dieser Gleichungen in sphärischen Koordinaten wurden von G. Mie [66] 1908 abgeleitet. Hier kann nur auf die wichtigsten Ergebnisse und Definitionen eingegangen werden, da die Mie Theorie den Rahmen dieser Arbeit sprengt.

Die gestreute Welle ist proportional zur einfallenden Welle. Deshalb wird die Streuwelle wie folgt definiert:

$$\vec{E}_{str} = \frac{e^{ik_0 R}}{k_0 R} S \vec{E}_{ein} \quad (4.32)$$

Die Streumatrix  $S$  besitzt vier Komponenten:

$$S = \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \quad (4.33)$$

Daraus folgt für die gestreute Intensität  $I_{str}$ :

$$I_{str} = \frac{1}{k_0^2 R^2} [(S_2 S_2^* + S_4 S_4^*) I_{ein,h} + (S_1 S_1^* + S_3 S_3^*) I_{ein,v} + 2\Re[(S_2 S_3^* + S_1 S_4^*) E_{ein,h} E_{ein,v}^*]] \quad (4.34)$$

Die Expansionskoeffizienten werden durch die Mie Theorie bestimmt zu:

$$a_n^s = \frac{m\Psi_n(k_0 r)\Psi_n'(mk_0 r) - \Psi_n'(k_0 r)\Psi_n(mk_0 r)}{m\zeta_n(k_0 r)\Psi_n'(mk_0 r) - \zeta_n'(k_0 r)\Psi_n(mk_0 r)} \quad (4.35)$$

$$b_n^s = \frac{\Psi_n(k_0 r)\Psi_n'(mk_0 r) - m\Psi_n'(k_0 r)\Psi_n(mk_0 r)}{\zeta_n(k_0 r)\Psi_n'(mk_0 r) - m\zeta_n'(k_0 r)\Psi_n(mk_0 r)} \quad (4.36)$$

Die Funktionen  $\Psi_n$  und  $\zeta_n$  werden Riccati-Bessel Funktionen genannt. Sie sind durch Rekursionsformeln [60] berechenbar.

Damit kann die Streumatrix und somit alle wichtigen Werte für Streuung und Extinktion berechnet werden:

$$S_1(\theta) = -iE_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n^s \pi_n(\cos \theta) + b_n^s \tau_n(\cos \theta)] \quad (4.37)$$

$$S_2(\theta) = -iE_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n^s \tau_n(\cos \theta) + b_n^s \pi_n(\cos \theta)] \quad (4.38)$$

$$S_3 = S_4 = 0 \quad (4.39)$$

Zur Bestimmung des Extinktionsquerschnittes wird der Energiefluß durch eine Kugel, die den streuenden Partikel umgibt, betrachtet. Dabei interferiert die einfallende Welle mit der Streuwelle. Es muß also die vektorielle Summe aus beiden Wellen untersucht werden. Man erhält nach einigen Rechenschritten:

$$C_{ext} = -\frac{4\pi}{k_0^2} \Im[S(0)] = \frac{2\pi}{k_0^2} \Re \left[ \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(a_n^s + b_n^s) \right] \quad (4.40)$$

Für die Extinktionseffizienz gilt dann:

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\pi r^2} = \frac{2}{x^2} \Re \left[ \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(a_n^s + b_n^s) \right] \quad (4.41)$$

Die Streueffizienz ergibt sich aus dem Integral der Intensität über eine Kugel um den Partikel als:

$$Q_{str} = \frac{C_{ext}}{\pi r^2} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n^s|^2 + |b_n^s|^2) \quad (4.42)$$

### 4.3.1 Rayleigh-Streuung

Im vorigen Abschnitt wurde auf die Streuung an sphärischen Partikeln beliebiger Größe eingegangen. Bei sehr kleinen Teilchen ( $r \ll \lambda$ ) wird, unabhängig von der Größe, immer die gleiche Winkelabhängigkeit des Streusignals gefunden. Der Grund dafür ist, daß das elektrische Feld im Partikel konstant ist, wenn das Partikel viel kleiner ist als die Wellenlänge. Das Partikel verhält sich dann wie ein Hertzscher Dipol und streut eingestrahletes vertikal polarisiertes Licht in alle Winkel  $\theta$  gleich stark. Das Streuverhalten kann direkt über die Polarisierbarkeit  $\gamma$  des Teilchens beschrieben werden:

$$\vec{p} = \gamma \vec{E}_{ein} \quad (4.43)$$

Der induzierte Dipol  $\vec{p}$  oszilliert dann kohärent zu  $\vec{E}_{ein}$  und für die Intensität des gestreuten Lichts folgt:

$$\begin{pmatrix} I_{str,h} \\ I_{str,v} \end{pmatrix} = \frac{k_0^4}{R^2} |\gamma|^2 \begin{pmatrix} I_{ein,h} \cos^2 \theta \\ I_{ein,v} \end{pmatrix} \quad (4.44)$$

Die Streu- und Absorptionsquerschnitte ergeben sich dann zu:

$$C_{str} = \frac{8\pi k_0^4}{3} |\gamma|^2 \quad (4.45)$$

$$C_{abs} = 4\pi k_0 \Re(i\gamma) \quad (4.46)$$

Für eine Kugel gilt der folgende Zusammenhang zwischen der Polarisierbarkeit  $\gamma$ , dem Volumen  $V$  und dem komplexen Brechungsindex  $m$ :

$$\gamma = \frac{3V}{4\pi} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \quad (4.47)$$

Daraus ergeben sich die Effizienzen  $Q_{str}$  und  $Q_{ext}$  für sehr kleine Partikel zu:

$$Q_{str} = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (4.48)$$

$$Q_{ext} = 4x \Im \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \approx Q_{abs} \quad (4.49)$$

## 4.4 Laserinduzierte Inkandeszenz

Laserinduzierte Inkandeszenz (LII) ist ein Phänomen, welches zunächst als Störsignal bei der Messung der Raman-Streuung in rußenden Flammen von Eckbreth [31] entdeckt wurde. Es wird auch lasermodulierte Inkandeszenz oder laserinduzierte Weißglut genannt. Eckbreth zeigte, daß das LII-Signal der erhöhten Wärmestrahlung entspricht, welche durch Rußpartikel emittiert wird, die durch einen Laserstrahl aufgeheizt werden.

Das Aufheizen eines Rußpartikels in einem Laserstrahl und das nachfolgende Abkühlen wurde 1984 durch Melton und Dasch theoretisch beschrieben [64, 29]. Dasch versuchte damit, die geänderte Extinktion einer Diffusionsflamme zu berechnen, die durch die Verdampfung des Rußes bedingt wird. Melton untersuchte die Anwendbarkeit der laserinduzierten Inkandeszenz als Meßmethode für die Partikelgröße.

Im Folgenden wird die Ableitung in Analogie zu Melton kurz beschrieben. Der Wärmeübergangsterm wird jedoch nur allgemein formuliert, weil sich die meisten heute verwendeten Modelle in diesem Term deutlich unterscheiden. Die neuesten Modelle weisen zudem noch Modifikationen im Verdampfungsterm auf [36].

Zunächst wird eine Energiebilanz über einen Rußpartikel aufgestellt, der von einer Gasatmosphäre umgeben und Laserstrahlung ausgesetzt ist. Einem Rußpartikel kann über folgende Prozesse Energie zu-, beziehungsweise abgeführt werden:

- Absorption von Laserstrahlung (Energiezufuhr)
- Wärmeübergang (Energieabfuhr)
- Wärmeabfuhr durch Verdampfung (Energieabfuhr)
- Wärmestrahlung (Energieabfuhr)

Unter der Annahme, daß der Rußpartikel eine konstante innere Temperatur besitzt, da die Wärmeleitung im Partikel viel schneller erfolgt [31], ergibt sich folgende Energiebilanz oder besser Leistungsbilanz:

$$\begin{aligned}
& \underbrace{Q_{abs} \pi r^2 I_{ein}}_{\text{Absorption}} \quad - \underbrace{4\pi r^2 \epsilon \sigma (T^4 - T_{Raum}^4)}_{\text{Strahlung}} \quad - \underbrace{\alpha (T - T_{Gas}) 4\pi r^2}_{\text{Wärmeübergang}} \\
& + \underbrace{\frac{\Delta H_{verd}}{M_{C_3}} \frac{\partial m}{\partial t}}_{\text{Verdampfung}} \quad - \underbrace{\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{Ru\beta} C_{Ru\beta} \frac{\partial T}{\partial t}}_{\text{Temperaturänderung}} \quad = 0W
\end{aligned} \tag{4.50}$$

$T_{Gas}$  ist die Temperatur des Gases, welches den Rußpartikel umgibt, d. h. meist die Flammentemperatur. Die Raumtemperatur  $T_{Raum}$  gibt die Temperatur des Raumes (Wände) an, welcher die Flamme umschließt.  $T$  entspricht der Partikeltemperatur. Der Wärmeübergangsterm ist in Gleichung 4.50 in seiner einfachsten Form mit dem Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$  gegeben. Dieser Term wird oft komplizierter modelliert, da der Wärmeübergang zum Medium durch die Molekülstöße, je nach Geometrie und Modell, verschieden dargestellt wird [104, 82, 64, 36]. Das Emissionsverhältnis  $\epsilon$  im Strahlungsterm ist im Strahlungsgleichgewicht gleich der Absorptionseffizienz  $Q_{abs}$  (Kirchhoffsches Gesetz). Für Rußpartikel, die viel kleiner als die Wellenlänge der benutzten Strahlung sind, ist die Absorptionseffizienz viel kleiner als 1 und zudem proportional zum Partikelradius. Die vom Partikel emittierte Strahlung ist deshalb proportional zum Radius  $r$  und zur Oberfläche ( $4\pi r^2$ ). Insgesamt strahlt das Partikel deshalb proportional zu  $r^3$ , also proportional zum Partikelvolumen. Das LII-Signal stellt aus diesem Grund ein Meßsignal dar, welches bei konstanter Partikeltemperatur proportional zum Partikelvolumen ist.

Der abdampfende Kohlenstoff wird durch dessen thermische Bewegung abtransportiert. Die verdampfte Masse an Ruß ist gleich der wegtransportierten Masse.

$$-\frac{1}{4\pi r^2} \frac{dm}{dt} = -\rho_{Ru\beta} \frac{dr}{dt} = \rho_C v_C \tag{4.51}$$

Die Geschwindigkeit  $v_C$  stellt die Molekülgeschwindigkeit des abdampfenden Kohlenstoffs dar. Im Modell von Melton wird angenommen, daß es sich dabei um  $C_3$ -Moleküle handelt. Diese Annahme stützt sich auf die Verdampfung von Graphit mittels intensiven Laserpulsen [75] und Berechnungen der Gleichgewichtsdampfdrücke [59]. Dies stellt jedoch nur eine modellhafte Vereinfachung dar. In Wirklichkeit handelt es sich um ein breites Spektrum von Kohlenstoffclustern. Die Geschwindigkeit der  $C_3$ -Moleküle kann durch die kinetische Gastheorie bestimmt werden.

$$\overline{v_C} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_{C_3}}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{C_3}}} \tag{4.52}$$

Die Dichte des Kohlenstoffdampfes kann über den Dampfdruck aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung [12] bestimmt werden.

$$p_C = p_C^* \exp\left(\frac{\Delta H_{verd} (T - T^*)}{RTT^*}\right) = \frac{n_C RT}{V_C} \tag{4.53}$$

$$\rho_C = \frac{M_{C_3} p_C}{RT} = \frac{M_{C_3} p_C^*}{RT} \exp\left(\frac{\Delta H_{verd} (T - T^*)}{RTT^*}\right) \tag{4.54}$$

Der Verdampfungsterm in Gleichung 4.50 kann nun durch Einsetzen der Gleichung 4.51 vereinfacht werden.

$$\begin{aligned}
& Q_{abs} I_{ein} - 4 \epsilon \sigma (T^4 - T_{Raum}^4) - 4\alpha (T - T_{Gas}) \\
& - \frac{\Delta H_{Verd}}{M_{C3}} 4 \rho_C v_C - \frac{4}{3} r \rho_{Ru\beta} C_{Ru\beta} \frac{\partial T}{\partial t} = 0W
\end{aligned} \tag{4.55}$$

Es ergibt sich ein Differentialgleichungssystem mit 2 Gleichungen für die Temperatur des Partikels  $T$  und den Partikelradius  $r$ :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{3}{4 r \rho_{Ru\beta} C_{Ru\beta}} \tag{4.56}$$

$$\left[ Q_{abs} I_{ein} - 4 \epsilon \sigma (T^4 - T_{Raum}^4) - 4\alpha (T - T_{Gas}) - \frac{\Delta H_{Verd}}{M_{C3}} 4 \rho_C v_C \right]$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\rho_C v_C}{\rho_{Ru\beta}} \tag{4.57}$$

#### 4.4.1 Analyse des Differentialgleichungssystems

Die Terme der beschriebenen Differentialgleichung werden in Abbildung 4.2 zunächst gegen die Temperatur aufgetragen, um deren Relevanz abzuschätzen. Dazu werden die folgenden Annahmen getroffen, um die Bedingungen in der Umgebung eines Rußpartikels in einer atmosphärischen Diffusionsflamme bei der laserinduzierten Inkandeszenz zu simulieren:

- Gastemperatur: 1800 K
- Raumtemperatur: 300 K
- Druck: 100 kPa = 1 bar
- Laserintensität:  $400 \frac{GW}{m^3}$
- Partikelradius: 10nm
- Laserwellenlänge: 532nm
- Wärmeübergang durch Oberflächenstöße mit Stickstoff (kin. Gastheorie)

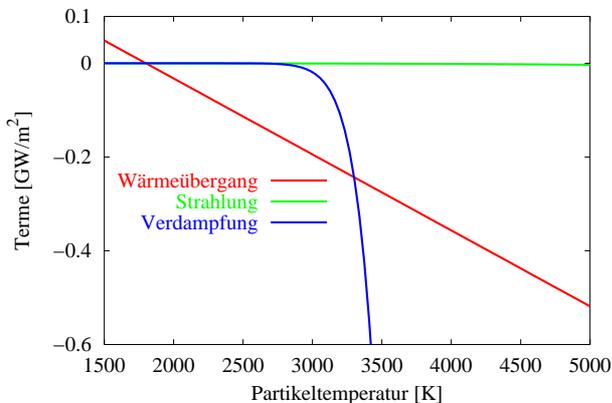
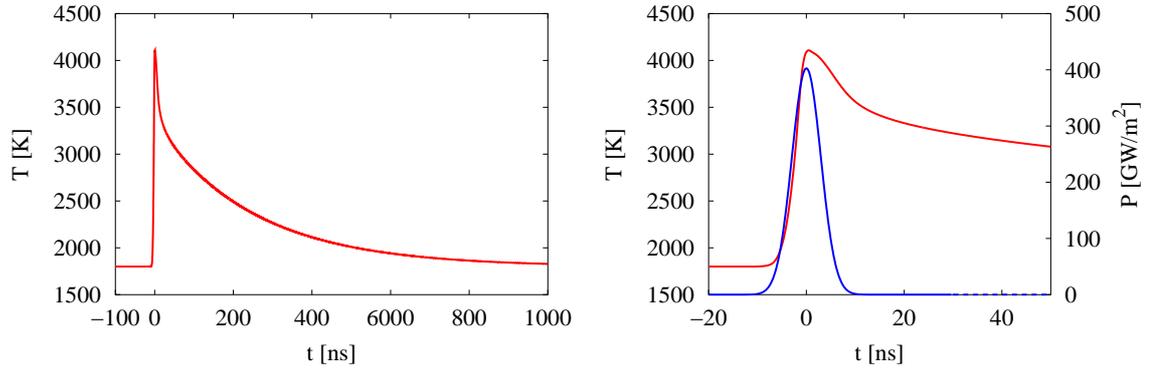


Abbildung 4.2: DGL-Terme bei der LII

Die Wärmestrahlung spielt, obwohl sie das Meßsignal der LII darstellt, in der Wärmebilanz keine Rolle. Unterhalb von 3300 K stellt der Wärmeübergang den größten Wärmetransportterm dar. Oberhalb dieser Temperatur übernimmt die Verdampfung diese Rolle. Durch die exponentielle Temperaturabhängigkeit des Verdampfungsterms ist der Wechsel vom Wärmeübergang zur Verdampfung ein nahezu abrupter Vorgang.

Abbildung 4.3: Partikeltemperatur als Funktion der Zeit ( $r_0 = 10nm$ )

#### 4.4.2 Numerische Simulation des LII-Signals

Die Bilanzgleichungen 4.56 und 4.57 wurden unter sehr vereinfachten Annahmen zum Wärmeübergang simultan numerisch gelöst. Die Intention dieser Simulation ist, die qualitativen Eigenschaften des LII-Signals näher zu untersuchen, um das Verständnis für die Vorgänge bei der Messung mit der laserinduzierten Inkandeszenz zu erhöhen.

Das Interesse gilt zunächst dem zeitlichen Verlauf des LII-Signals. Die Bedingungen für diese Analyse gleichen denen auf Seite 32, mit dem Unterschied, daß ein zeitlich gaußförmiger Laserpuls von  $3mJ/mm^2$  und einer Pulsbreite von 7 ns (FWHM) simuliert wird. Dies entspricht den später verwendeten Meßbedingungen. Der Laserpuls besitzt sein Maximum bei  $t = 0ns$ . Der Wärmeübergang zum Medium wird zunächst mit einem sehr einfachen Ausdruck modelliert, um die wesentlichen Eigenschaften des Systems zu untersuchen. Der maximale Wärmeübergangsterm kann durch die Kollision von Stickstoffatomen modelliert werden, weil der Stickstoff in den später untersuchten Flammen meistens die Hauptspezies darstellt. Der Wärmeübertrag pro Stoß ist maximal  $\frac{5}{2}k(T_p - T_{gas})$ . Die Kollisionsfrequenz kann durch die kinetische Gastheorie abgeschätzt werden ( $Z_W A_p = \frac{p}{\sqrt{2\pi M_{N_2} kT}} 4\pi r^2$ ). Mit diesem Ansatz kann der Wärmeübergangskoeffizient bestimmt werden zu:

$$\alpha = 5 p \left( \frac{R_{gas}}{8\pi M_{N_2} T_{gas}} \right)^{1/2} \quad (4.58)$$

Abbildung 4.3 zeigt die Ergebnisse dieser Simulation. Der steile Abfall in den ersten 10 Nanosekunden nach dem Abklingen des Laserpulses wird durch den guten Wärmetransport durch die Verdampfung von  $C_3$ -Molekülen bedingt. Die Kurve wird bei ca. 3400 K schnell flacher, da der Hauptwärmetransportmechanismus von der Verdampfung zum Wärmeübergang wechselt. Dieser Mechanismus bestimmt das weitere Abklingen der Kurve.

Sowohl der Verdampfungsterm als auch der Wärmeübergangsterm ist bei diesem einfachen Ansatz partikelradienunabhängig. Die Temperaturkurven zeigen jedoch in Abbildung 4.4 für verschiedene Radien deutliche Unterschiede im Abklingverhalten. Kleinere Partikel kühlen schneller ab als große Partikel, da das Oberfläche-Volumen-Verhältnis mit fallendem Radius zunimmt. Deshalb klingt das LII-Signal bei kleinerer Partikelgröße deutlich schneller ab. In Abbildung 4.4 sind auch die berechneten Signalfunktionen bei  $\lambda_{Det} = 430nm$  und einer Bandbreite von  $\Delta\lambda_{Det} = 30nm$  für einen Volumenbruch von

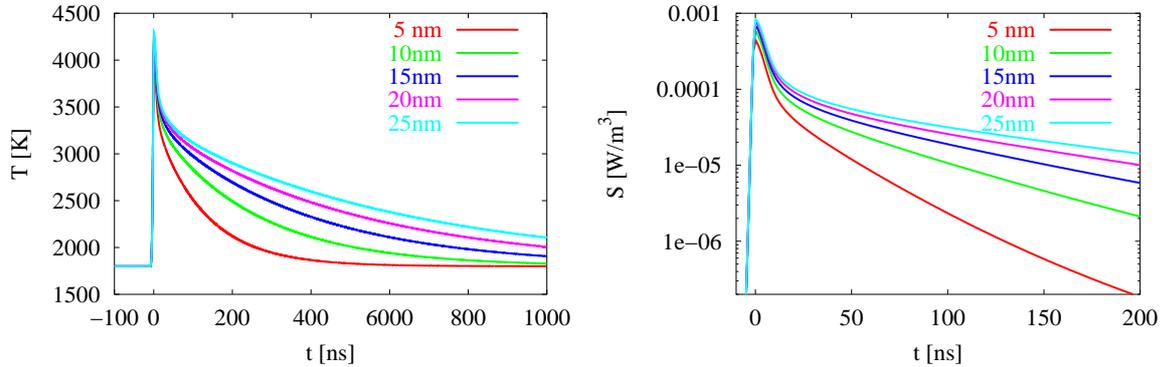


Abbildung 4.4: Partikeltemperatur und LII-Signal als Funktion der Zeit und des Radius 1ppm gezeigt.

Der Signalabfall in der Rechnung erfolgt deutlich schneller als später im Experiment gefunden. Dies ist in der simplen Beschreibung des Wärmeübergangsterms begründet. Die Simulation berechnet den schnellstmöglichen Abfall bei optimaler Wärmeabführung durch die Gasmoleküle. Es wurde angenommen, daß ein Stoß mit einem Partikel die maximale Wärmemenge überträgt (Temperaturausgleich Gasmolekül/Partikel) und, daß die Gastemperatur durch den LII-Prozeß nicht ansteigt. Die wesentlichen qualitativen Eigenschaften des Temperaturabfalls werden jedoch auch durch dieses simple Modell gut beschrieben. Die starke Radienabhängigkeit des LII-Signals und der schnelle Signalabfall widersprechen jedoch quantitativ deutlich den Messungen.

Viele Arbeitsgruppen finden experimentell eine fast exakte Proportionalität zwischen LII-Signal und Rußvolumenbruch. Quay et. al [80] geben den Fehler in einer atmosphärischen laminaren Freistrahldiffusionsflamme mit 5% bis 10% an. Dabei wurde das LII-Signal mit Extinktionsmessungen und tomographischer Rekonstruktion [83] verglichen. Vander Wal [97] benutzte das Abgas eines McKenna-Brenners bei verschiedenen C/O-Verhältnissen als Quelle für Ruß, der danach mit Stickstoff verdünnt wurde. Diese Mischung wurde gravimetrisch auf Ruß untersucht und die dabei erhaltenen Rußvolumenbrüche mit dem ebenfalls gemessenen LII-Signal verglichen. Es zeigte sich, daß nach einer Absorptionskorrektur das LII-Signal ein lineares Verhalten zum Rußvolumenbruch im gemessenen Bereich von 0.078-1.13ppm zeigt. Wainner et al. [96] untersuchten die Radienabhängigkeit des LII-Signals in einem nichtreaktiven System über einen sehr großen Bereich ( $d \approx 50\text{-}500\text{nm}$ ). Sie verglichen die Radienabhängigkeit des Modells von Melton mit den Messungen und fanden bei großen Partikeln eine befriedigende Übereinstimmung. Die Variation in der Kalibrierkonstante ( $\text{LII}/f_V$ ) lag bei einem Faktor von 2.5 im Bereich von 35-250nm. Besonders bei kleinen Partikeln wurde jedoch eine deutliche Abweichung vom Melton-Modell gefunden, die Wainner et al. auf einen, die Variation der Kalibrierkonstante limitierenden Effekt zurückführen, der noch nicht im Modell implementiert ist. Das heißt die Proportionalität zwischen LII-Signal und Rußvolumenbruch ist besser, als im Modell berechnet. Dies deckt sich auch mit experimentellen Vorversuchen des Autors.

## 4.5 Schlußfolgerungen für ein bildgebendes Meßverfahren

In diesem Kapitel wurden die Grundlagen für die Verwendung verschiedener Lasermethoden zur Messung von Partikeleigenschaften eingeführt.

Die Extinktionsmethode, welche auf der Abschwächung eines Lichtstrahles über ein Meßvolumen beruht, kann dazu verwendet werden, den mittleren Volumenbruch von Partikeln entlang einer Absorptionsstrecke zu bestimmen. Die Rayleigh-Streuung bietet ein Signal, welches proportional zur Teilchenzahldichte und zum sechsten Moment des Partikelradius ist. Dieses Signal kann bei der Verwendung eines geeigneten Detektors und einem Lichtband auch flächig (bildgebend) detektiert werden. Die dritte Methode, welche angesprochen wurde, ist die laserinduzierte Inkandescenz (LII). Experimentelle Untersuchungen zeigen, daß dieses Verfahren ein Signal erzeugt, welches proportional zum Volumenbruch von absorbierenden Partikeln ist. Das LII-Signal kann ebenfalls zweidimensional detektiert werden.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Methoden werden im experimentellen Teil dieser Arbeit zu einem neuen Verfahren kombiniert, um Volumenbrüche, Teilchenzahldichten und mittlere Partikelradien von Ruß zweidimensional zu detektieren.

## Kapitel 5

# Experimentelle Grundlagen

### 5.1 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau, der in dieser Arbeit verwendet wurde, ist eine Apparatur zur berührungslosen optischen Messung von Teilchenzahldichten und Partikelradien von Ruß in laminaren und turbulenten Diffusionsflammen, sowie in technischen Systemen. Der Aufbau kann grob in zwei Teile gegliedert werden, die Optik zur Anregung und Detektion von Extinktion, Streuung und LII und ein Brennersystem zur Erzeugung von rußenden Flammen.

#### 5.1.1 Optischer Aufbau

Der optische Aufbau besteht aus einem Laser als Strahlungsquelle, zwei intensivierten gateden CCD-Kameras (gated-ICCD) zur Detektion und diversen Linsen, Spiegeln und Blenden. Zunächst wird auf die technischen Details der Komponenten eingegangen.

Der verwendete Laser ist ein frequenzverdoppelter Nd-YAG-Laser Quanta-Ray GCR-150 von SpectraPhysics mit einer maximalen Ausgangsleistung von 450mJ/Puls (10Hz, 532nm). Der Laser wird als Quelle für hochenergetische und zeitlich sehr kurze Strahlungsimpulse verwendet. Dazu wird der Laser im Q-Switch Mode betrieben, bei dem der Laserimpuls eine Länge von 6-7ns (FWHM) aufweist.

Die verwendeten 2D-Detektoren sind intensivierte CCD Kameras von Princeton Instruments mit einem CCD (EEV) von 576x384 Pixeln. Diese Detektoren bestehen aus einem Bildverstärker und einem "slow scan" CCD Array. Der Bildverstärker der ICCD-Kamera besteht aus einer Photokathode, einem flächigen Sekundärelektronenvervielfacher, dem sogenannten "Microchannel Plate" (MCP) und einem Lumineszenzphosphor. Die Photokathode erzeugt aus den zu detektierenden Photonen Elektronen, welche zum MCP hin beschleunigt werden. Die Verstärkung des MCPs sorgt dafür, daß die eingehenden Elektronen vervielfacht werden. Diese treffen auf den Lumineszenzphosphor, welcher die Elektronen wiederum in eine höhere Anzahl Photonen wandelt. Das CCD detektiert die Photonen und sammelt sie als Ladungen. Für das Experiment ist es besonders wichtig, daß die ICCD-Detektoren sehr kurze Verschlusszeiten von ca. 5 ns erreichen, indem die Beschleunigungsspannung zwischen Photokathode und MCP invertiert wird. Die ICCD-Kamera stellt also einen Detektor dar, der zweidimensional mit hoher zeitlicher Auflösung

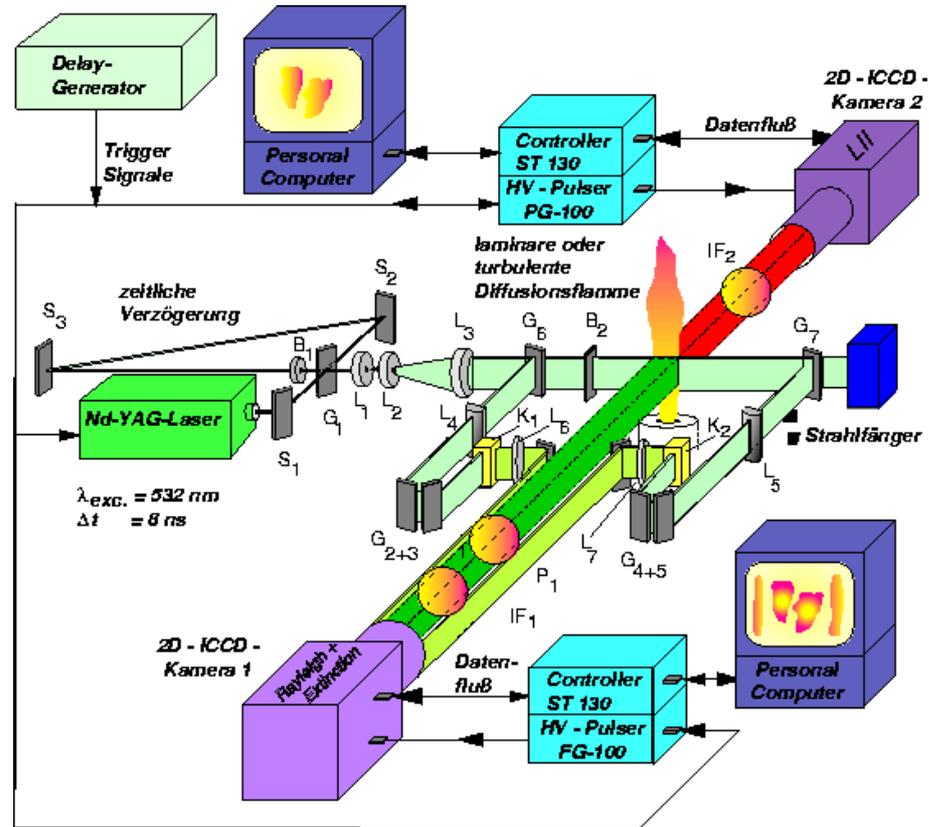


Abbildung 5.1: Experimenteller Aufbau

Photonen mit einer hohen Quanteneffizienz detektieren kann. Die Quanteneffizienz des Detektors liegt im Maximum bei ca. 45% (650 nm).

In Abbildung 5.1 ist der experimentelle Aufbau graphisch dargestellt. Die genauen Details, wie Brennweiten, Abstände der Teile oder Bandbreiten der Filter sind dem Anhang 8.2 zu entnehmen.

Als "Master" für das Experiment wird der Delaygenerator DG232 von Princeton Instruments verwendet. Dies stellt sicher, daß alle Geräte miteinander synchron laufen. Der interne Trigger des Delaygenerators erzeugt Signale im 10 Hz Takt. Diese Frequenz liegt fest, da der Nd-YAG-Laser nur in einem schmalen Frequenzbereich um 10 Hz fehlerfrei arbeitet. Der Laser wird vom DG232 mit zwei Signalen versorgt, dem Lamp-Trigger, welcher die Entladung der Kondensatoren für die Blitzlampen einleitet und der 176  $\mu$ s später folgende Q-Switch-Trigger, der die Pockels-Zelle im Maximum der Blitzlampenleistung öffnet und somit die Aussendung des Laserpulses bewirkt.

Der Laserpuls wird über einen dielektrischen 90° Spiegel auf die doppelseitig ARB2-entspiegelte Glasplatte  $G_1$  (Linos [62] Breitbandentspiegelung) geleitet. Dort wird ein Teil des Strahles in Richtung des Brenners geleitet (ca. 1%), der größte Teil des Pulses wird auf eine optische Verzögerungsstrecke über zwei Spiegel und durch eine Blende geschickt. Wesentlich für die Funktion des Meßaufbaus ist, daß beide Laserstrahlen sich wieder exakt an der Glasplatte  $G_1$  treffen. Dieser Teil der Anlage erzeugt einen Doppelpuls, wobei der erste Puls niedrige und der zweite eine hohe Energie besitzt. Der Abstand der Pulsmaxima

beträgt bei der verwendeten 7.6 m langen Umlenkstrecke ca. 25 ns.

Die Laserstrahlen, welche einen Querschnitt im Durchmesser von ca. 1cm beleuchten, durchlaufen als nächstes eine Aufweitungsoptik, bestehend aus zwei negativen Zylinderlinsen ( $f=-80\text{mm}$ ) und einer sphärischen Linse ( $f=1000\text{ mm}$ ). Die Zylinderlinsen bewirken eine Divergenz des Strahls senkrecht zu seiner Ausbreitungsrichtung, die zur Aufweitung des Laserstrahles führt. Die sphärische Linse beendet die Divergenz des Strahls durch Brechung zur optischen Achse hin. Diese Brechung bedingt weiterhin die Fokussierung des Laserstrahls in der zur Divergenz senkrechten Richtung. Diese Anordnung entspricht für die eine Achse einem Galilei-Teleskop, für die andere wirkt nur die langbrennweitige Linse. Im Brennpunkt der sphärischen Linse ist der Laserstrahl deshalb in einer Richtung aufgeweitet und in der anderen fokussiert. Ein Charakteristikum von Laserstrahlen mit Gaußscher Intensitätsverteilung ist, daß der fokussierte Strahl außerhalb des Brennpunktes nicht sofort wieder einen linear zunehmenden Querschnitt aufweist. Nahe am Fokus ändert sich der Querschnitt des Laserstrahls nur unwesentlich. Der Fokusedurchmesser  $d_f$  läßt sich aus dem Durchmesser des Laserstrahls  $d_{las}$ , der Brennweite der fokussierenden Linse und der Laserwellenlänge berechnen:

$$d_f \simeq \frac{4}{\pi} \frac{\lambda f}{d_{las}} \quad [65] \quad (5.1)$$

Die zuvor beschriebene Optik erzeugt im Meßbereich ein Laserband von theoretisch 70  $\mu\text{m}$  Dicke. Der Laserstrahl wird stärker als eigentlich benötigt aufgeweitet, um nur den mittleren Bereich des Gaußprofils zu verwenden. Eine Blende, die vor oder nach der sphärischen Linse angebracht werden kann, sorgt dafür, daß nur dieser Teil des aufgeweiteten Laserbandes den Fokus erreicht. Diese Methode minimiert die Gradienten der Laserintensität in Lichtsichttrichtung. Nach der Blende ist die Intensitätsverteilung des Laserbandes über die Höhe nahezu rechteckförmig. Leider wird durch diese Methode ein Teil der Laserenergie verschenkt. Das Laserband wird nach dem Meßort (Fokus) in einen Beamdump geleitet.

Wie zuvor schon erwähnt, wurden zur Detektion des Streulichts, der Extinktion und der laserinduzierten Inkandescenz zwei ICCD-Kameras verwendet. Das Streulicht des ersten schwachen Pulses wird vor der Detektion mit Kamera 1 durch ein Interferenzfilter und ein Polarisationsfilter geleitet. Der Interferenzfilter mit einer Bandbreite von 10 nm und einer Zentralwellenlänge von 532 nm filtert das breitbandige Flammeneigenleuchten und die eventuell angeregten laserinduzierten Fluoreszenzsignale aus. Der Polarisator stellt sicher, daß nur die vertikale Streukomponente den Detektor erreicht und dämpft ebenfalls die unpolarisierte Fluoreszenz und die Wärmestrahlung der Rußpartikel. Zur Abbildung wird ein Objektiv der Marke Nikon mit 105 mm Brennweite verwendet. Kamera 1 wird zusätzlich zur Detektion der Extinktion benutzt. Dazu wird ein Teil des einfallenden Laserbandes und ein Teil des den Meßraum verlassenden Laserbandes jeweils mit einer Glasplatte ( $G_6, G_7$ ) ausgekoppelt. Die sphärischen Linsen  $L_4$  bzw.  $L_5$  bündeln die Laserbänder, so daß sie nach der Umlenkung über zwei Glasplatten als dünnes Band eine mit Farbstoff (Rhodamin 6G) gefüllte Küvette treffen. Die Glasplatten dienen dazu, das intensive Laserlicht deutlich zu dämpfen. Die Dämpfung wird dadurch erreicht, daß jeweils nur das von der Glasplatte reflektierte Licht (ca. 10 %) weitergeleitet wird. Dies vermeidet die Sättigung der Energieniveaus des Farbstoffs in der Küvette am Ende der Dämpfungsstrecke. Das Farbstoffsystem

muß von der Sättigung fern gehalten werden, da ansonsten die Fluoreszenz des Farbstoffs nichtlinear mit der zu messenden Strahlung ansteigt. Die Auskoppeloptik erzeugt in der Farbstoffküvette ein fluoreszierendes Band, welches über ein Prisma in die ICCD-Kamera geleitet wird. Zur Anpassung der Abbildung von Flammenstreulicht und Fluoreszenz werden noch die Linsen  $L_6$  und  $L_7$  verwendet. Wichtig ist, daß das Fluoreszenzlicht nicht durch den Polarisator und das Interferenzfilter läuft, da das Fluoreszenzlicht unpolarisiert und zu längeren Wellenlängen verschoben ist.

Das durch den starken Laserpuls erzeugte Signal der laserinduzierten Inkandeszenz wird durch Kamera 2 detektiert, welche ebenfalls mit einem Objektiv der Brennweite 105 mm bestückt ist. Zur Erhöhung des Signal/Rausch-Verhältnisses wird ein Interferenzfilter mit 30 nm Bandbreite und 430 nm Zentralwellenlänge verwendet. Die Wirkung dieses Filters beruht auf der Tatsache, daß das LII-Signal mit fallender Wellenlänge schwächer abfällt als das Flammeneigenleuchten.

Die beiden ICCD-Kameras sind mit verstellbaren Halterungen an den Lasertischen befestigt. Der Abstand der Kameras zum Laserband wird so einjustiert, daß beide Kameras die gleiche Auflösung des Meßraumes aufweisen. Dazu wird am Ort des Laserbandes, bei ausgeschaltetem Laser, ein Millimeterpapier befestigt und die Anzahl der Pixel pro cm auf ca. 90 Pixel/cm einjustiert. Zusätzlich müssen beide Kameras möglichst exakt auf den gleichen Meßort justiert werden, so daß bei der Auswertung jedem Pixel der einen Kamera ein Pixel der anderen zuzuordnen ist. Bei der hier verwendeten Auflösung war eine Justierung mit einer Abweichung von ca. 1-2 Pixeln (ca 0.15 mm) möglich. Eine Optimierung dieser Abweichung ist bei der Auswertung noch an Hand der Symmetrie des Meßsignals möglich.

### 5.1.2 Elektronischer Aufbau

Die oben genannten ICCD-Kameras und der Laser müssen in diesem Experiment exakt getriggert werden. Es muß sicher gestellt werden, daß beide Kameras mit definierter Verzögerung zum Laser aktiviert und einen definierten Zeitraum geöffnet werden.

Die ICCD-Kameras sind über Controller (Princeton Instruments ST 135 und 138) an Computer angeschlossen. Die Zeitsteuerung wird elektronisch über TTL-Signale durchgeführt. Das Timing ist in Abbildung 8.2 im Anhang grafisch dargestellt. In Abbildung 8.3 ist dort auch die Verkabelung der Meßgeräte beschrieben. Der Computer dient nur zur Speicherung der Daten. Als Master für das Experiment wird ein Delay-Generator Princeton Instruments DG232 eingesetzt, der Picosekundengenauigkeit aufweist. Dieses Gerät erzeugt auf einen Triggerpuls oder auf den internen Trigger hin mehrere verzögerte Signale, die zur Triggerung der restlichen Geräte genutzt werden.

Der Laser kann nur in einem engen Bereich um 10 Hz betrieben werden und bestimmt deshalb den Takt des Experimentes. Der interne Trigger des Delay-Generators wird aus diesem Grund mit 10 Hz betrieben. Der Delay-Generator aktiviert den Controller der Kamera zur Detektion der Streuung durch einen Ext. Sync.-Puls. Dieser Controller mußte als erster aktiviert werden, da es sich um einen älteren ST 135 Typ handelt, der eine gewisse Initialisierungszeit benötigt. 100  $\mu$ s später werden die Blitzlampen des Lasers aktiviert. Um den Laserstrahl freizugeben, wird 176  $\mu$ s später der Q-Switch aktiviert.

Zuvor wird noch ein Triggersignal (TRIGGER IN) an den Pulser der LII-Kamera gesen-

det, der die weitere Steuerung übernimmt. Der letzte Puls des Delay-Generators aktiviert den Pulser der Streuung, der die Kamera zur Detektion der Streuung am Zeitpunkt des schwachen Laserpulses für 20 Nanosekunden öffnet.

Der vom Delay-Generator aktivierte Pulser der LII triggert den Controller der LII (ST138), damit Daten von der Kamera empfangen werden können und sendet das Gate-Signal zur LII-Kamera, welches das MCP der Kamera öffnet. An dieser Stelle treten zwei Probleme auf. Zum einen werden die Kameras im 10 Hz Takt geöffnet, was zu einer Belichtung der CCD während des Auslesens führt und zum anderen transferiert der neuere Kameracontroller ST138 (LII) die Daten schneller zum Computer als der alte ST135 (Rayleigh). Der ST138 kann deshalb wieder schneller auf ein Ext. Sync. Signal reagieren als der ST135. Die Kameras detektieren deshalb verschiedene Laserpulse, das heißt, sie laufen asynchron. Gelöst wird dieses Problem, indem das NOTSCAN-Signal des ST135, welches während des Auslesens der CCD low ist, an den Enable-Eingang des LII-Pulsers geschaltet wird. Dadurch bestimmt die Auslesegeschwindigkeit des Controllers ST135 die Aktivierung (Enable) des LII-Pulsers. Diese Konstruktion erklärt, warum der LII-Controller ST138 durch ein Signal des LII-Pulsers (DLYD TRIG OUT) mittels Ext. Sync. aktiviert werden muß und nicht direkt vom Delay-Generator DG232.

### 5.1.3 Brenner

Der in dieser Arbeit für die Verbrennung von gasförmigen Brennstoffen verwendete Brenner ist auf Basis eines Standardbrenners der AG Tecflam [53, 91, 92, 93] entwickelter Gasbrenner.

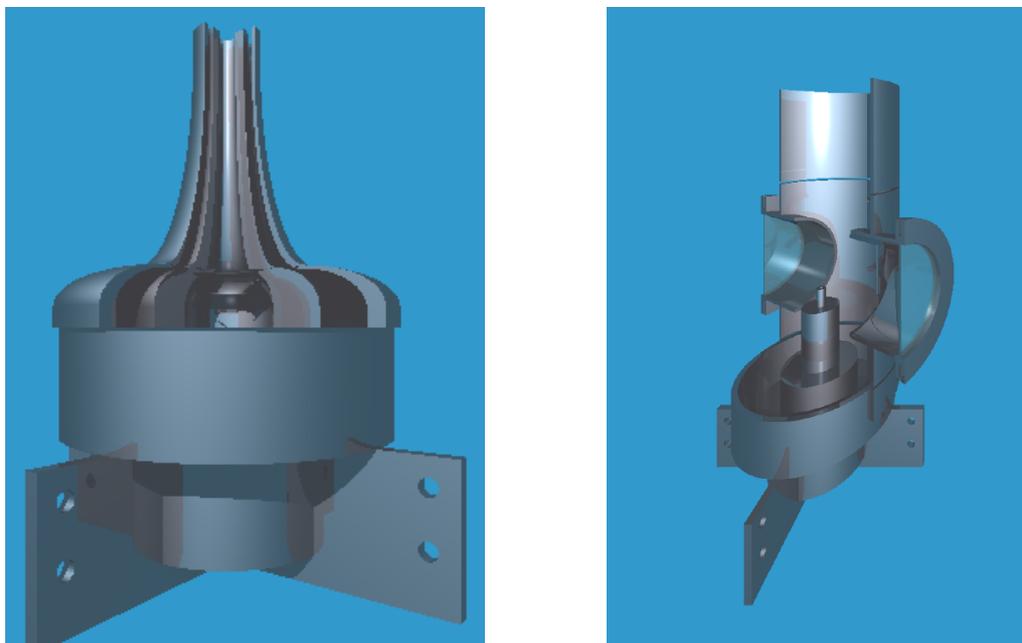


Abbildung 5.2: Gasbrenner nach [53] (l) mit Aufsatz und kleiner Düse (r)

In Abbildung 5.2 ist ein Schnitt durch diesen Brenner dargestellt. Dieser besteht aus einem Unterteil an welchem die Halterungen und Gaszuführungen (nicht dargestellt) befestigt sind. In diesem Teil des Brenners, der in der Abbildung nicht im Schnitt gezeigt ist, werden die zugeführten Gase gemischt und der Brennerdüse zugeführt. Die elliptische Form der Brennerdüse dient zur Erzeugung einer über der Düse konstanten Gasströmungsgeschwindigkeit. Die Brennerdüse ist konzentrisch ausgeführt. Im inneren Teil der Düse fließt das Brenngas. Der äußere Teil kann zur Zuführung einer Ringströmung benutzt werden. Diese wurde bei den im Folgenden beschriebenen Messungen jedoch nicht verwendet.

Bei der Untersuchung von turbulenten Flammen wurde eine zylindrische Düse von 2 mm Innendurchmesser verwendet. Zur Abschirmung der Flammen von der Umgebungsluft kam ein Brenneraufsatz mit Schlitzen zur Einkopplung des Laserbandes und zwei optischen Zugängen für die Kameras zum Einsatz. In Abbildung 5.2 ist dieser Aufsatz schematisch dargestellt. Der Innendurchmesser des Zylinders beträgt 125 mm.

Der Brenner inklusive des Brenneraufsatzes wurde an einer Linearverstelleinrichtung montiert. Mit dieser ist es möglich, den Brenner stabil zu fixieren und auf 50  $\mu\text{m}$  genau zu positionieren.

#### 5.1.4 Gas/Flüssigkeitsdosierung

Der im Folgenden beschriebene Teil zur Gas/Flüssigdosierung beschreibt die gesamte Versuchsanlage, die sowohl für Gas- als auch für Flammen von Flüssigbrennstoffen geeignet ist.

Um Flammen stabilisieren zu können, sind genau definierte Durchflüsse an Gasen und Flüssigkeiten zum Brenner einzuhalten. Besonders bei der Dosierung von Flüssigkeiten ist darauf zu achten, daß die Stoffe ohne Durchflußschwankungen in den Brenner geleitet werden. Dazu wird der Flußregler 5882 von Brooks verwendet, der speziell zur Dosierung von Flüssigkeiten konstruiert ist.

Die Volumenströme der Gase werden durch die Flußregler Brooks 5820E geregelt. Die Flußregler selbst werden durch ein Steuergerät (Eigenbau) bedient. Dieses Gerät stellt ein Netzteil für die benötigten Versorgungsspannungen der Flußregler dar, zusätzlich sorgen programmierbare AD- und DA-Wandler für eine Steuerung der Flußregler. Über eine serielle Schnittstelle (RS232) kann die Steuerspannung (0-5V) für die Flußregler mit einer Genauigkeit von 12 Bit eingestellt werden. Der Istwert des Flusses kann ebenfalls zur Überwachung über die Schnittstelle abgefragt werden. Die Bedienung der Regler erfolgt über ein grafisches Benutzerinterface, welches in der Sprache TCL/TK implementiert und somit auf allen gängigen Betriebssystemen lauffähig ist. Treiber für die Bedienung der seriellen Schnittstelle sind zur Zeit nur unter Linux implementiert.

Da sich die Dosierung gasförmiger Brennstoffe vergleichsweise einfach darstellt, wird hier genauer auf die Dosierung von Flüssigkeiten eingegangen. Zur Vermeidung von pulsierender Dosierung werden die Flüssigkeiten nicht wie üblich durch eine Schlauchpumpe dosiert, sondern durch eine Kombination von Gasdruck und einem Flüssigmassenflußregler.

In Abbildung 5.3 ist die Anlage zur Verbrennung von flüssigen Brennstoffen und Ethin dargestellt. Ein Vorratsgefäß aus Edelstahl steht unter 7 bar Stickstoffdruck. Der Stickstoff dient in diesem Zusammenhang auch dazu, den Brennstoff sauerstoff- und wasserfrei

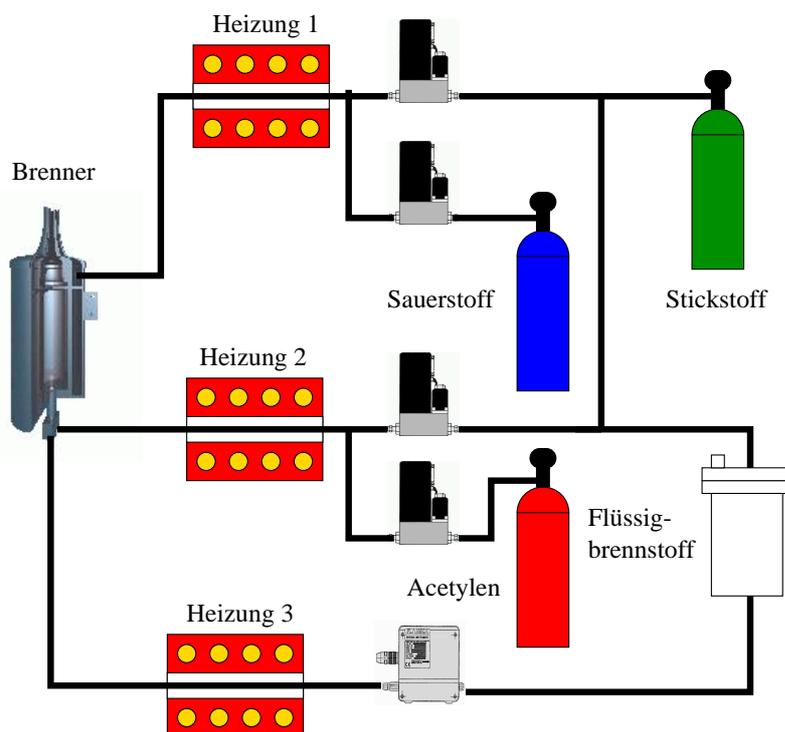


Abbildung 5.3: Gasdosierung

zu halten. Der Gasdruck preßt die Flüssigkeit in den Flüssigmassenflußregler, der einen konstanten Flüssigkeitsstrom zur Verfügung stellt. Die Flüssigkeit wird dann über eine Heizung in eine Zweistoffdüse geführt. Zur Verdampfung der Flüssigkeit kann der Stickstoff der Zweistoffdüse, der ebenfalls über einen Flußregler geleitet wird, in einem Rohrfen mit Wärmetauscher (Heizung 2) bis auf ca. 400°C aufgeheizt werden. Dem Brenner können auch Gasströme für dessen Ringströmung zugeführt und über die Heizung 1 aufgeheizt werden (Stickstoff, Sauerstoff). Zur Verbrennung von Gasen wird die Heizung 2 abgeschaltet und beispielsweise Ethin in den kalten Verdampferraum eingedüst.

In diesem Abschnitt wurde eine Anlage zur Untersuchung der Rußbildung mittels verschiedener Lasermethoden in Gas- und Flüssigbrennstoffflammen vorgestellt. Im Folgenden wird auf die Auswertung der Daten eingegangen, die mittels dieser Anlage gewonnen werden können.

## 5.2 Auswertung der Messungen

Die folgenden Ausführungen geben einen Abriss über die Auswertungsmethodik der benutzten LASER-Meßtechnik. Eine Fehleranalyse der Meßtechnik ist in Kapitel 5.3 zu finden.

Das verwendete Meßprinzip, das von Jungfleisch, Marquardt und Suntz [63] entwickelt und in dieser Arbeit verfeinert wurde, beruht auf der simultanen Messung von RAYleigh-Streuung, Laserinduzierter Inkandescenz und EXtinktion von Partikeln in der Gasphase und wird RAYLIX-Methode genannt. Grob betrachtet wird durch die Extinktion ein mittlerer Volumenbruch der Partikel über eine Extinktionsstrecke gemessen. Dieser dient zur Kalibrierung eines lokal aufgelösten LII-Signals entlang dieser Strecke. Dabei wird angenommen, daß sich das LII-Signal proportional zum Partikelvolumenbruch verhält. Die Kombination von Extinktion und LII kann deshalb zur Bestimmung von lokalen Partikelvolumenbrüchen dienen. Der Volumenbruch ist bei sphärischen Partikeln eine Funktion des Partikelradius und der Teilchenzahldichte ( $f_V \propto N_V r^3$ ). Das Streulichtsignal besitzt ebenfalls die Eigenschaft, eine Funktion des Partikelradius und der Teilchenzahldichte zu sein ( $K_{Str} \propto N_V r^6$ ). Durch die Kombination von lokaler Rußvolumenbruch- und Streulichtmessung ist es deshalb möglich, Teilchenzahldichten und mittlere Partikelradien lokal zu messen. Auf die mathematischen Details wird im Folgenden eingegangen.

Die Extinktionsmethode wird schon seit längerem zur Messung des mittleren Rußvolumenbruchs  $\overline{f_V}$  über eine Meßstrecke angewandt [28]. Bei dieser Methode wird die Intensität eines Lichtstrahls vor und nach dem Durchlaufen einer Meßstrecke  $L$  gemessen. Die gemessenen Intensitäten werden durch das Lambert-Beersche Gesetz (Gleichung 4.29) beschrieben. Der darin enthaltene Extinktionskoeffizient  $K_{ext}$  läßt sich über die Mie-Theorie (Abschnitt 4.3) berechnen. Für sehr kleine Partikel  $r \ll \lambda$  (Rayleigh-Bereich) kann aus den Gleichungen 4.18, 4.25 und 4.49 die folgende Formel abgeleitet werden:

$$K_{ext} = -\frac{8 \pi^2}{\lambda} \Im \left[ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right] N_V \int_0^\infty r^3 n(r) dr \quad (5.2)$$

Der Volumenbruch ist eine Funktion der Teilchenzahldichte und der Größenverteilung  $n(r)$  der Partikel:

$$f_V = N_V \frac{4}{3} \pi \int_0^\infty r^3 n(r) dr = \frac{V_P}{V_{ges}} \quad (5.3)$$

Das Einsetzen von Gleichung 5.3 in Gleichung 5.2 ergibt einen Zusammenhang von lokalem Rußvolumenbruch und dem Extinktionskoeffizienten:

$$K_{ext} = -\frac{6\pi}{\lambda} \Im \left[ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right] f_V \quad (5.4)$$

Bei der bisher verwendeten Extinktionsmethode wird nun diese Gleichung unter Verwendung von Gleichung 5.4 und dem Lambert-Beerschen Gesetz über die Meßstrecke  $L$  integriert. Es ergibt sich eine Gleichung für den mittleren Volumenbruch entlang der Extinktionsstrecke  $L$ :

$$\overline{f_V} = \frac{\lambda}{6\pi \Im \left[ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right] L} \ln \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (5.5)$$

Durch die Extinktionsmessung kann der mittlere Volumenbruch der Partikel über die Extinktionsstrecke bestimmt werden. Gesucht sind jedoch lokale Informationen über die Partikeleigenschaften. Die laserinduzierte Inkandescenz erzeugt ein lokales Signal, welches näherungsweise proportional zum Rußvolumenbruch ist.

$$f_V(x) = C_{Cal,LII} S_{LII} \quad (5.6)$$

Durch die Verwendung von Gleichung 5.4, dem Einsetzen von Gleichung 5.6 und der Integration über das Lambert-Beersche Gesetz kann die Kalibrierungskonstante  $C_{Cal,LII}$  durch eine Extinktionsmessung ermittelt werden.

$$C_{Cal,LII} = \lambda \ln \left( \frac{I}{I_0} \right) \left[ 6\pi \Im \left[ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right] \int_0^L S_{LII} dx \right]^{-1} \quad (5.7)$$

Die Verbindung von Gleichung 5.6 und Gleichung 5.7 ermöglicht die Messung der lokalen Rußkonzentration. Die Verwendung eines Laserbandes ermöglicht die flächige Messung des Rußvolumenbruchs durch die Kombination von LII- und Extinktionsmessung.

Zur Bestimmung des Partikelradius und der Teilchenzahldichte wird noch auf die Rayleigh-Streuung zurückgegriffen. Die in einem partikelbeladenen beleuchteten Volumen gestreute volumenbezogene Leistung ist eine Funktion der Teilchenzahldichte und der Teilchenradien der darin enthaltenen Partikel:

$$K_{str} = N_V \frac{128 \pi^5}{3\lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \int_0^\infty n(r) r^6 dr = \frac{P_{V,str}}{I} \quad (5.8)$$

Gleichung 5.8 ergibt sich aus der Kombination der Gleichungen 4.23 und 4.48. Es wird angenommen, daß die Partikel eine lognormale Partikelgrößenverteilung  $n(r)$  mit einer bekannten Standardabweichung von  $\sigma$  besitzen. Dann kann die Partikelgrößenverteilung durch den Median des Partikelradius  $r_m$  und die Standardabweichung  $\sigma$  beschrieben werden.

$$K_{str} = N_V \frac{128 \pi^5 r_m^6}{3\lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \exp(18\sigma^2) = \frac{P_{V,str}}{I} \propto \frac{S_{str}}{I} \quad (5.9)$$

Der Streukoeffizient ist das Verhältnis zwischen integral gestreuter Leistung pro Volumen  $P_{V,str}$  und Laserintensität  $I$ . Im Rayleigh-Bereich ist er auch proportional zum detektierten Signal  $S_{str}$ , da die Winkelabhängigkeit der Streuung nicht partikelradienabhängig ist (Dipol). Es gilt also:

$$K_{Str} = C_{Cal,str} S_{str} \quad (5.10)$$

Der integrale Streuquerschnitt von Gasen ist durch das Polarisierbarkeitsvolumen des Moleküls gegeben. Die Teilchenzahldichte eines idealen Gases ist durch das Gasgesetz festgelegt. Deshalb folgt für den Streukoeffizient eines Gases:

$$K_{str,gas} = N_V C_{str,gas} = \frac{p N_A}{RT} \frac{128 \pi^5 |\gamma|^2}{3 \lambda^4} \quad (5.11)$$

Durch die Messung des gestreuten Signals an einem Gas (z.B Stickstoff) ist es daher möglich, die Kalibrierkonstante der Streuung  $C_{Cal,str}$  zu ermitteln:

$$C_{Cal,str} = \frac{pN_A}{RT} \frac{128 \pi^5 |\gamma_{gas}|^2}{3 \lambda^4 S_{str,gas}} \quad (5.12)$$

Das Streusignal bei der Messung von Aerosolen ist proportional der lokalen Laserintensität. Deshalb wird das Streusignal durch die Extinktion des Laserstrahls beeinflusst. Die lokale Laserintensität kann mittels des gemessenen Rußvolumenbruchs rechnerisch bestimmt werden.

$$I(x) = I_0 \int_0^L \exp \left( \lambda^{-1} 6\pi f_v(x) \Im \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \right) dx \quad (5.13)$$

Eine Kompensation des durch die Extinktion des Laserstrahls auftretenden Fehlers ist durch das Teilen des gemessenen Streusignals durch das Verhältnis von lokaler Laserintensität  $I(x)$  und Lasereingangsintensität  $I_0$  möglich. Der Fehler, der durch die Extinktion des gestreuten Lichts beim Durchlaufen der Strecke Laserband-Kamera entsteht, kann leider nur bei symmetrischen Systemen kompensiert werden. Durch die Kombination von Gleichung 5.9 und 5.3 kann der Median des Partikelradius und die Teilchenzahldichte berechnet werden:

$$r_m = \sqrt[3]{\frac{K_{str}}{f_v} \frac{\lambda^4}{32\pi^4 \left| \frac{m^2-1}{m^2+2} \right|^2 \exp\left(\frac{27}{2}\sigma^2\right)}} \quad (5.14)$$

$$N_v = \frac{f_v^2}{K_{Str}} \frac{24\pi^3 \left| \frac{m^2-1}{m^2+2} \right|^2 \exp(9\sigma^2)}{\lambda^4} \quad (5.15)$$

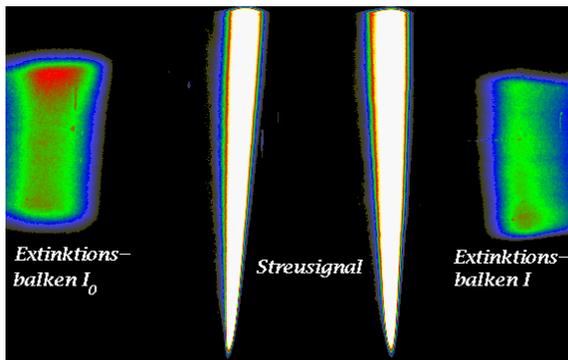


Abbildung 5.4: Meßbereiche auf dem CCD-Chip der ICCD-Kamera 1

Zur Veranschaulichung der Auswertung ist in Abbildung 5.4 eine Falschfarbendarstellung einer kombinierten Rayleigh/Extinktionsmessung gezeigt. Ganz links auf Abbildung 5.4 ist die Fluoreszenz des Farbstoffs in der Küvette der Eingangsintensitätsmessung zu sehen. Entsprechend rechts die Ausgangsintensitätsmessung. In der Mitte der Abbildung ist das Streusignal zu sehen. Diese Messung ist ein Mittelwert aus 1000 Messungen eines Abschnitts einer laminaren Diffusionsflamme.

Das dieser Messung entsprechende LII-Signal zeigt Abbildung 5.5, welches durch die  $LII/f_v$ -Proportionalität direkt den Rußvolumenbruch abbildet. Im rechten Teil der Abbildung ist die berechnete relative Laserintensität im Laserband dargestellt, mit der das Streusignal korrigiert wird.

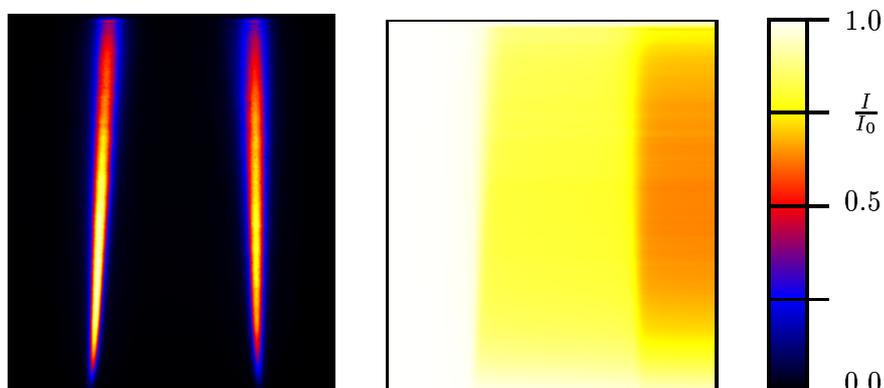


Abbildung 5.5: LII-Signal und berechnete relative Laserintensität

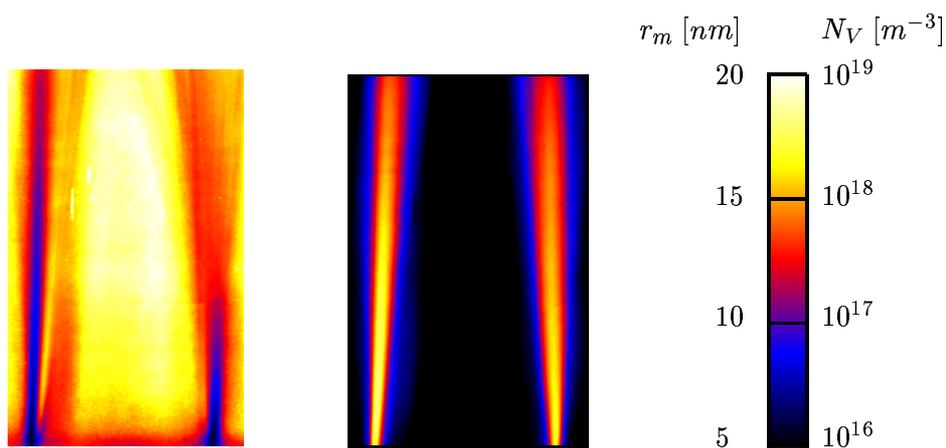


Abbildung 5.6: Partikelradius (l) und Teilchenzahldichte (r)

Die mit den Gleichungen 5.14 und 5.15 berechneten Radien und Teilchenzahldichten zeigt Abbildung 5.6. Trotz einer deutlichen Instabilität der Flamme, die nur zu Kalibrierungszwecken aufgenommen wurde, ist die typische Flammenstruktur einer Diffusionsflamme in dieser Messung klar zu erkennen.

Die Auswertungen wurden mittels einer speziell dafür programmierten Software durchgeführt, die im Anhang 8.4 kurz beschrieben wird.

### 5.3 Fehlerdiskussion

Bei der Verwendung einer neuen Meßmethode ist es wichtig, deren Meßgenauigkeit und den Einfluß von Störgrößen zu kennen. Der Beurteilung der RAYLIX-Methode ist deshalb dieser Abschnitt gewidmet.

Die wichtigsten Meßfehler, die bei der Verwendung der RAYLIX-Methode auftreten, lassen sich in zwei Grundtypen aufteilen. Es gibt die experimentellen Fehler, die auf Unzulänglichkeiten bei der Detektion der Meßwerte zurückzuführen sind. Die zweite Gruppe von Fehlern entstehen durch Modellannahmen, welche mit dieser Meßmethode verbunden sind.

Die Anregung molekularer Fluoreszenz durch den verwendeten Laserpuls ist ein typischer experimenteller Fehler. Im allgemeinen nimmt dieser Fehler ausgehend vom Infraroten mit fallender Anregungswellenlänge zu. Die Verwendung der Fundamentalen (1064nm) des Nd-YAG Lasers zur Anregung von Streuung und LII wäre deshalb besonders im Hinblick auf die PAK-Fluoreszenz von Vorteil. Der Streuquerschnitt nimmt jedoch mit der 4. Potenz der Wellenlänge ab (Gleichung 4.45), so daß das Streusignal und somit das Signal/Rausch-Verhältnis bei 532nm deutlich höher ist. Auch die Quanteneffizienz der verwendeten ICCD-Detektoren ist im Sichtbaren besser. Die Wahl der Anregungswellenlänge für die Streuung fiel deshalb auf 532nm. Die Minimierung des Fluoreszenzeinflusses wurde durch ein schmales Interferenzfilter (10nm FWHM) und einen Polarisator erreicht. Desweiteren ist die Leistung des schwachen Laserpulses für die Streuung unterhalb des Verdampfungslimits für Ruß gehalten, so daß die Bildung von  $C_2$ -Radikalen, die im sichtbaren Bereich die größte Fluoreszenzquelle in rußenden Flammen darstellen, minimiert wird. Die Detektion des LII-Signals wird verzögert durchgeführt. Die  $C_2$ -Fluoreszenz ist dann bereits deutlich abgeklungen. Die Fluoreszenz kann als Fehler bei den gewählten Bedingungen deshalb vernachlässigt werden.

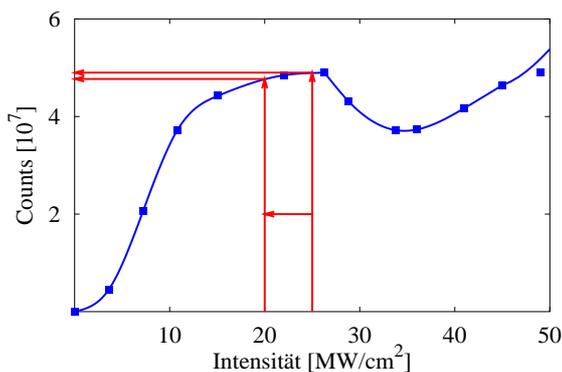


Abbildung 5.7: LII-Signal als Funktion der Laserintensität

Flammeneigenleuchten zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist. Der Fehler, der durch die Erfassung von Flammeneigenleuchten entsteht, kann anhand von Messungen in turbulenten Flammen [38] auf ca. 3% geschätzt werden.

Der Laserstrahl wird entlang der Flamme durch Extinktion abgeschwächt. Dieser Effekt

In Flammen ist die Detektion von Wärmestrahlung der Partikel, die sich nicht im Detektionsvolumen aufhalten, ein sehr ausgeprägter Fehler. Dieser macht sich besonders bei breitbandiger Detektion des LII-Signals bemerkbar. In stationären Flammen kann die Wärmestrahlung durch gesonderte Detektion ohne Laserstrahlung vom Meßsignal abgezogen werden. Dies ist in turbulenten Flammen, bei der Auswertung von Einzelmessungen, leider nicht möglich. Bei diesen Messungen kann der Einfluß der Wärmestrahlung durch Detektion bei kürzeren Wellenlängen minimiert werden, weil das LII-Signal relativ zum

beeinflusst sowohl das LII- als auch das Streusignal. Der Einfluß auf das LII-Signal kann jedoch durch geeignete Wahl der Laserintensität minimiert werden. Dazu wird eine Meßreihe durchgeführt, bei der das LII-Signal bei verschiedenen Laserintensitäten gemessen wird. Eine Messung dieser Art ist in Abbildung 5.7 gezeigt. Dort ist zu erkennen, daß das LII-Signal über ein lokales Maximum bei ca.  $27 \frac{MW}{cm^2}$  läuft. Dies ermöglicht die Messung an der Stelle, an der die Steigung der LII-Signal/Leistungskurve minimal ist. Eine Laserleistungsvariation von 20% führt hier nur zu einer Änderung des LII-Signals von 2.7%. Die Pfeile in Abbildung 5.7 deuten diesen Sachverhalt an. Das Streusignal ist linear von der lokalen Laserleistung abhängig. Die Extinktion würde direkt als Fehler in das Streusignal einfließen. Durch die auf Seite 45 beschriebene Kompensationsrechnung kann der Fehler im Streusignal deutlich gesenkt werden. Eine Fehlerfortpflanzungsrechnung ergibt folgenden Ausdruck für den relativen Fehler in der lokal berechneten Laserintensität als Funktion des relativen Fehlers im Rußvolumenbruch  $f_V$ :

$$\frac{\Delta I}{I} = \ln \left( \frac{I}{I_0} \right) \frac{\Delta f_V}{f_V} \quad (5.16)$$

Der Fehleranteil der Streuintensität, der durch eine Extinktion von 20% bedingt ist, sinkt durch die Kompensationsrechnung auf unter 5%, wenn der relative Fehler in  $f_V$  mit 20% angenommen wird.

Die Extinktion hat noch einen anderen Einfluß auf das Meßsignal. Die im Lichtschnitt gestreute oder durch LII erzeugte Strahlung wird auf dem Weg zum Detektor abgeschwächt. Dieser Einfluß kann in axialsymmetrischen Systemen, wie laminaren Freistrahldiffusionsflammen, analog durch Rechnung kompensiert werden [27]. Bei der Auswertung von Einzelmessungen in turbulenten Flammen ist dies aufgrund des unbekanntem Verlaufs des Rußvolumenbruchs in Detektionsrichtung nicht möglich. Weitere Fehler, die bei der Detektion der Signale auftreten, sind die Nichtlinearität des ICCD-Detektors mit ca. 1% und das Ausleserauschen des CCD, welches jedoch vernachlässigbar ist.

Die gravierendsten Fehler, die bei der RAYLIX-Messung von Rußeigenschaften in Flammen auftreten, sind Auswertungsfehler aufgrund von Modellannahmen. Zur Diskussion dieser Fehler werden zunächst einmal die Annahmen, die bei der Messung von Ruß nötig sind, aufgezählt:

- Primärpartikel sind klein (Rayleigh-Approximation).
- Primärpartikel sind kugelförmig.
- Primärpartikel in Agglomeraten streuen als Einzelpartikel.
- Die Größenverteilung der Partikel ist eine logarithmische Normalverteilung.
- Der komplexe Brechungsindex von Ruß ist über die Flamme konstant und bekannt.
- Das Signal der LII verhält sich proportional zum Rußvolumenbruch.

Die erste Annahme, daß die Primärpartikel klein sind, ist bei Rußpartikeln im allgemeinen recht gut erfüllt. Der Primärpartikelradius liegt in Flammen meist zwischen 5nm und 30nm und ist somit deutlich kleiner als die Wellenlänge des verwendeten Lichts. In Ausnahmefällen kann die Auswertung aber auch mittels der Mie-Theorie auf größere Partikel ausgedehnt werden, indem auch höhere Expansionskoeffizienten genutzt werden. Problematisch wird diese Methode erst bei einer deutlichen Veränderung der Winkelabhängigkeit der

Streuung, wie sie bei Partikeln auftritt deren Größe im Bereich der Wellenlänge liegt. Abbildung 5.8 zeigt die Abweichungen, die bei der Verwendung der Rayleigh-Approximation zur Berechnung von Streueffizienz und Extinktionseffizienz auftreten. Für Rußpartikel, die einen Radius unter 30nm aufweisen, ist die Abweichung der Extinktionseffizienz kleiner 4% und die der Streueffizienz kleiner 7%.

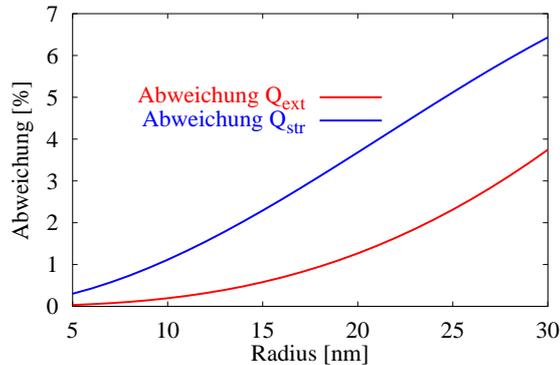


Abbildung 5.8: Abweichung zwischen Mie-Lösungen und Rayleigh-Approximation

Die Hauptprobleme bei der Verwendung der RAYLIX-Technik zur Messung von Rußeigenschaften entstehen durch die Annahmen zur Partikelgrößenverteilung. Die logarithmische Normalverteilung, die zur Beschreibung der Partikelgrößenverteilung benutzt wird, besitzt zwei Parameter, den Partikelradiusmedian  $r_m$  und die Standardabweichung  $\sigma$ . Der Radiusmedian ist eine Meßgröße und die Standardabweichung muß vor der Messung bekannt sein. Unglücklicherweise ist die Spanne der in der Literatur für Ruß angegebenen Standardabweichungen von 0.28 bis 0.38 [85] recht breit. Zudem variiert diese Größe auch innerhalb von Flammen, wie Messungen mittels Rayleigh-Spektroskopie [102, 57] zeigen. Die Auswirkungen der Variation in der Standardabweichung werden bei der Fehlerfortpflanzung für die Rußkenngrößen gezeigt.

Eine weitere Größe, die zur Messung benötigt wird, aber nicht genau festgelegt werden kann, ist der komplexe Brechungsindex. In der Literatur wird im Falle von Ruß für diese optische Kenngröße ebenfalls ein weiterer Bereich angegeben. Die Werte schwanken hier von 1.35-0.4i bis 2.0-1.0i [85].

Die Auswertung des LII-Signals stützt sich auf die Annahme, daß sich dieses Signal proportional zum Rußvolumenbruch verhält. Wie schon in Abschnitt 4.4 gezeigt, ist die mathematische Beschreibung des LII-Signals nicht einfach. Ebenso schwierig ist es, Fehlergrenzen für die Abweichung des LII-Signals vom linearen Zusammenhang zum Rußvolumenbruch anzugeben. Messungen von Jungfleisch [11] zeigen im Vergleich zur Extinktion in laminaren flachen Vormischflammen eine Abweichung von maximal 20%. Dieser Wert wird in der folgenden Fehlerfortpflanzungsrechnung als Fehler im Rußvolumenbruch durch die LII-Messung angenommen.

Ruß bildet oft Aggregate von Primärpartikeln aus. Diese wirken sich bei der Messung der Streuung an Ruß in turbulenten Diffusionsflammen nur wenig aus, da die Rußaggregate eine komplexe fraktale Struktur aufweisen und sich zudem im Fluid bewegen. Jones [49] untersuchte den Einfluß der Aggregatbildung auf die Streuung. Es zeigte sich, daß ausgerichtete Ketten ein im Vergleich zu Einzelpartikeln deutlich verschiedenes Streuverhalten aufweisen. Zufällig orientierte Ketten zeigen kleinere Abweichungen ( $< 7\%$ ) vom Einzelstreuverhalten.

Die Hauptprobleme bei der Verwen-

### 5.3.1 Fehlerfortpflanzung

Die laserinduzierte Inkandeszenz wird mittels Extinktion kalibriert. Für die Kalibrierkonstante  $C_{Cal,LII}$  in Gleichung 5.7 kann eine Fehlerfortpflanzungsrechnung durchgeführt werden. Diese führt zu folgendem relativen Fehler:

$$\frac{\Delta C_{Cal,LII}}{C_{Cal,LII}} = \frac{1}{\tau} \left[ \frac{\Delta I}{I} - \frac{\Delta I_0}{I_0} - \tau \frac{\Delta \Im \left( \frac{m^2-1}{m^2+2} \right)}{\Im \left( \frac{m^2-1}{m^2+2} \right)} \right] \quad (5.17)$$

Der relative Fehler wird im Folgenden zur Vereinfachung kurz Fehler genannt. Es zeigt sich, daß sich die Fehler in der detektierten Eingangs- und Ausgangsintensität kompensieren können, sofern sie korreliert auftreten, wie beispielsweise die Nichtlinearität des Detektors. Der Fehler von 1% der Nichtlinearität des Detektors wirkt sich bei nicht zu großen Werten der Extinktion deshalb fast nicht aus. Der Digitalisierungsfehler des ICCD von  $\pm 0.2\%$  ist unkorreliert und wirkt sich bei beiden Intensitäten aus. Der mit Abstand größte Fehler in der Kalibrierkonstante ergibt sich aus dem letzten Term, der eine Funktion des Brechungsindex darstellt. Die Variation des Brechungsindex wird einer Messung in einer Methanflamme [26] entnommen. Die Spanne des letzten Terms ergibt sich zu -0.28 bis -0.22. Die erwähnten Fehler führen zu einer Variation der Kalibrierkonstante von ca.  $\pm 15\%$ . Es ist wichtig zu betonen, daß sich dieser Wert auf  $\pm 3\%$  absenkt, wenn die Partikel im Meßobjekt einen konstanten Brechungsindex aufweisen. Dies ist besonders in Hinsicht auf die Untersuchung nichtreaktiver Systeme wichtig.

Der Fehler im Volumenbruch setzt sich aus dem Fehler in der Kalibrierkonstante, dem Fehler bei der Signaldetektion und der Nichtlinearität des LII-Signals zusammen. Die Fehlerfortpflanzung für Gleichung 5.6 ergibt:

$$\frac{\Delta f_V}{f_V} = \frac{\Delta C_{Cal,LII}}{C_{Cal,LII}} + \frac{\Delta I_{LII}}{I_{LII}} \quad (5.18)$$

Der Fehler in der Kalibrierkonstante ist 15%. Der zweite Term, welcher den Fehler im LII-Signal darstellt, wird wie zuvor diskutiert mit  $\pm 20\%$  angenommen. Es ergibt sich in der Summe ein Fehler von  $\pm 35\%$  für den Rußvolumenbruch.

Zur Berechnung von Radius und Teilchenzahldichte wird noch der Streukoeffizient benötigt. Dieser ist proportional zur gestreuten Leistung und der Laserintensität. Es folgt deshalb für den Fehler:

$$\frac{\Delta K_{Str}}{K_{Str}} = \frac{\Delta P_{Str}}{P_{Str}} - \frac{\Delta I_0}{I_0} \quad (5.19)$$

Wird eine Schwankung der Laserintensität von  $\pm 5\%$  und ein Detektionsfehler von 1.2% bei der gestreuten Leistung angenommen, so ergibt sich ein Fehler im Streukoeffizienten von ca. 6%.

Die Fehlerfortpflanzung der Gleichung 5.14, die den Partikelradius als Funktion der Meßgrößen beschreibt, führt zu folgender Gleichung:

$$\frac{\Delta r_m}{r_m} = \frac{\Delta f_V}{3f_V} - \frac{\Delta K_{Str}}{3K_{Str}} + 9\Delta\sigma\sigma + \frac{2}{3} \frac{\Delta \left| \frac{m^2-1}{m^2+2} \right|}{\left| \frac{m^2-1}{m^2+2} \right|} \quad (5.20)$$

Die Fehler des Rußvolumenbruchs und des Streukoeffizienten gehen linear in den Fehler des Partikelradius ein. Insgesamt ergibt sich mit den zuvor benutzten Annahmen ein Fehler im Partikelradius von 49%. Dieser setzt sich etwa zu je einem Drittel aus den Fehlern im Rußvolumenbruch, der Standardabweichung und dem Brechungsindex zusammen. Der Fehler der Streuungsdetektion ist zweitrangig.

Die Fehlerfortpflanzung der Gleichung 5.15, die die Teilchenzahldichte als Funktion der Meßgrößen beschreibt, führt zu folgender Gleichung:

$$\frac{\Delta N_V}{N_V} = \frac{2 \Delta f_V}{f_V} + 18 \Delta \sigma \sigma - \frac{\Delta K_{Str}}{K_{Str}} + \frac{2 \Delta \left| \frac{m^2-1}{m^2+2} \right|}{\left| \frac{m^2-1}{m^2+2} \right|} \quad (5.21)$$

Auch hier zeigt sich ein linearer Einfluß des Rußvolumenbruchfehlers und des Fehlers im Streukoeffizienten. Der berechnete Gesamtfehler von 167% erscheint sehr hoch, jedoch muß hier beachtet werden, daß die Teilchenzahldichte eine Größe darstellt, die sich um Größenordnungen ändert. Der Fehler in der Teilchenzahldichte setzt sich im wesentlichen durch die Fehler im Rußvolumenbruch ( $\approx 40\%$  des Gesamtfehlers), dem Brechungsindex ( $\approx 35\%$ ) und der Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung ( $\approx 20\%$ ) zusammen. Der Fehler in der Detektion der Streuung ist auch bei der Teilchenzahldichte nicht ausschlaggebend.

Die Analyse der Meßfehler der RAYLIX-Technik zeigt, daß diese Technik hauptsächlich noch daran krankt, daß die Größen des Brechungsindex und der Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung bei Ruß nicht exakt festzulegen sind. Desweiteren ist die Benutzung der laserinduzierten Inkandescenz mit der Annahme, daß das LII-Signal sich proportional zum Rußvolumenbruch verhält, eine wichtige Fehlerquelle. Neuere Entwicklungen zeigen einen Weg, diese Fehler deutlich zu minimieren. Auf diese Arbeiten wird im Ausblick in Abschnitt 7.2 eingegangen.

Das Kapitel „Experimentelle Grundlagen“ hat die verwendete Versuchsanlage charakterisiert. Dabei wurde der optische, der elektronische und der Brennerteil mit der Gasdosierung beschrieben. Zudem ist auf die grundlegende Auswertung der Meßergebnisse eingegangen worden. Eine Fehlerdiskussion und -rechnung zeigte die Probleme und Grenzen der verwendeten Methode auf. Die genaue Beschreibung der Anlage und der Auswertung der Meßergebnisse soll als Grundlage für den nun folgenden Teil dienen, der die Versuchsergebnisse schildert.

# Kapitel 6

## Versuchsergebnisse

### 6.1 Laminare Freistrahldiffusionsflamme

Die in diesem Abschnitt behandelte laminare Freistrahldiffusionsflamme soll als Vergleichsflamme dienen, um die Unterschiede zwischen laminaren und turbulenten Diffusionsflammen klarer herauszuarbeiten. Detailliertere Untersuchungen zu laminaren Flammen sind den Arbeiten von Streibel und Angrill zu entnehmen [89, 6].

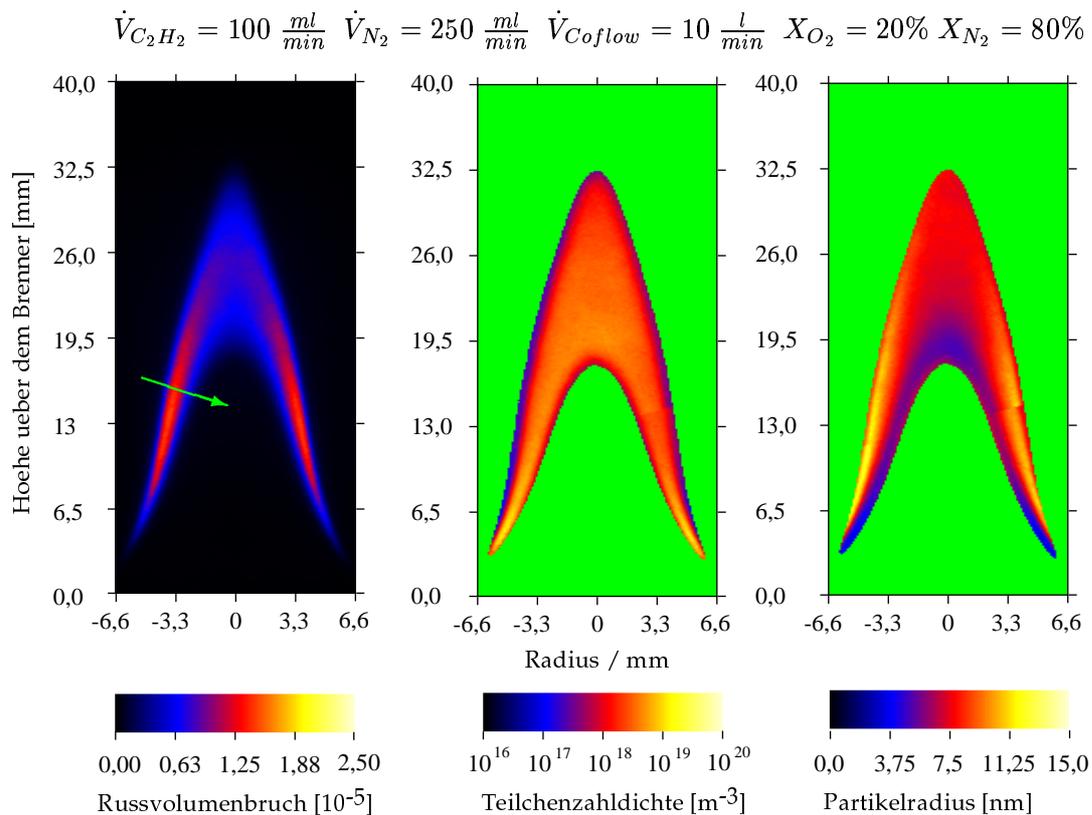


Abbildung 6.1: Laminare Ethin-Diffusionsflamme [89, 6]

Die Abbildung 6.1 zeigt eine Messung von Rußvolumenbruch, Teilchenzahldichte

und Partikelradius einer laminaren Ethin-Diffusionsflamme. Zur Reduzierung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurden 100 Messungen gemittelt. Der bei dieser Flamme verwendete Brennstoff ist eine Mischung von Ethin und Stickstoff (1:2.5). Der Brennstoffdurchsatz lag bei  $350 \frac{ml_n}{min}$ . Der Oxidator, der koaxial um die Düse ( $\emptyset = 16mm$ ) mit  $10 \frac{l}{min}$  strömt, besteht aus einer Mischung aus 80 % Stickstoff und 20 % Sauerstoff, entspricht also etwa Luftbedingungen. Die Flamme brennt in dem in Kapitel 5.1.3 beschriebenen optisch zugänglichen Zylinder. Links in Abbildung 6.1 ist der gemessene Rußvolumenbruch gezeigt. Die Außengrenze der Rußzone zeigt ein im Schnitt in erster Näherung dreieckiges Profil. Die Form wird durch das Eindringen des Oxidators in den Brennstoffstrom bedingt. Nahe am Brenneraustritt ist die Zeit, in welcher der Brennstoff- mit dem Oxidatorstrom Kontakt hat, klein, deshalb können die Ströme nur wenig ineinander diffundieren. Der Ort stöchiometrischer Mischung, an der die Reaktionszone lokalisiert ist, liegt deshalb weit von der Brennerachse entfernt. Bei größeren Höhen über dem Brenner dringt die Reaktionszone weiter zur Flammenachse vor.

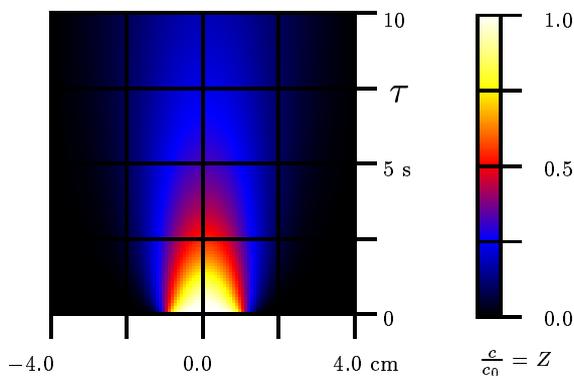


Abbildung 6.2:  $N_2$ -Freistrahler in Sauerstoff  
(nur radiale Diffusion, 273 K)

Zur Veranschaulichung dieses Sachverhalts dient Abbildung 6.2. Sie zeigt die numerisch berechnete relative Stickstoffkonzentration in einem isothermen Stickstoffstrom, der koaxial von Sauerstoff mit gleicher Geschwindigkeit umströmt wird. Zur Vereinfachung wurde die axiale Diffusion vernachlässigt. Die relative Konzentration des Stickstoffs  $\frac{c}{c_0}$  ist hier gleich dem Mischungsbruch  $Z$ , wie er zur Beschreibung des Konzentrationsfeldes in Diffusionsflammen benutzt wird [77]. Es ist zu erkennen, daß Isolinien

(gleiche Farbe) der Konzentration mit zunehmender Höhe zur Mitte hin zusammenlaufen. Eine solche Isolinie stellt auch die Hauptreaktionszone dar. Die Rußbildungszone ist in den brennstoffreichen Bereich verschoben, das heißt in Richtung der Flammenachse und zu kleineren Höhen über dem Brenner. Die Fläche der Hauptreaktionszone (Maximum der OH-Konzentration) umhüllt die Rußbildungszone, und damit stellt die Außengrenze (Fläche) der Rußzone den Ort der Hauptreaktionszone dar. Die Rußvolumenbruchmessung zeigt zum Flammenende hin einen spitzeren Verlauf im Vergleich zur Abbildung 6.2 (Stickstoffstrom). Dies ist durch die Beschleunigung des Gasstroms durch die Volumenexpansion und durch den Einfluß der Gravitation bedingt. Senkrecht zur Fläche der Hauptreaktionszone, dem Gradient des Mischungsbruches von reinem Brennstoff zu reinem Oxidator folgend (entgegen der Flamelet-Koordinate, die mit einem grünen Pfeil gekennzeichnet ist), steigt der Rußvolumenbruch an und fällt gegen die stöchiometrische Mischung auf nahe Null ab. Dies ist in dem Schnittprofil bei  $h=15mm$  in Abbildung 6.3 am besten zu erkennen. Der gemessene Rußvolumenbruch in Abbildung 6.1 zeigt auch senkrecht zur Flamelet-Koordinate noch ein Maximum bei  $h \approx 15mm$ ,  $R \approx 3,3mm$ . Dieses Maximum wird mit zunehmender Sauerstoffkonzentration im Oxidator (Ringströmung) deutlicher [89].

$$\dot{V}_{C_2H_2} = 100 \frac{ml}{min} \quad \dot{V}_{N_2} = 250 \frac{ml}{min} \quad \dot{V}_{C_{oflow}} = 10 \frac{l}{min} \quad X_{O_2} = 20\%$$

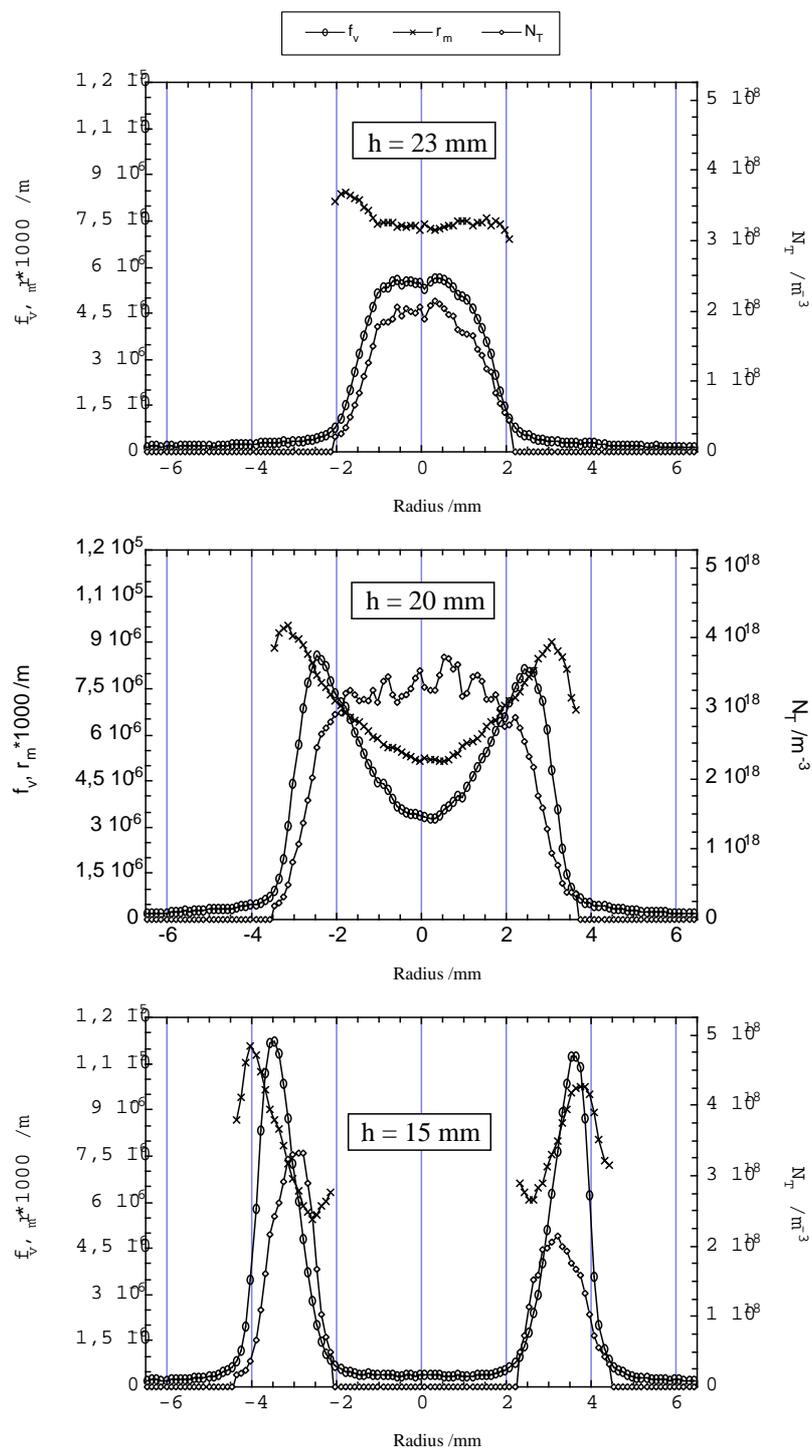


Abbildung 6.3: Laminare Acetylen Diffusionsflamme (Schnitte) [89, 6]

Das Flamelet ist an der Brennerkante nicht gezündet. Der Grund dafür liegt in der sehr hohen skalaren Dissipationsrate ( $\chi = 2D(\frac{\partial Z}{\partial x_i})^2$  [77]) am Ort stöchiometrischer Mischung auf dieser Höhe (maximaler Gradient in  $Z$ ). Mit zunehmender Höhe fällt die skalare Dissipationsrate ab, wodurch zündfähige Flamelets aktiv werden. Durch die Verbrennung steigt der Rußvolumenbruch an. Der weitere Abfall der skalaren Dissipationsrate mit zunehmender Höhe führt zum weiteren Ansteigen des maximalen Rußvolumenbruchs. Der Rußvolumenbruch fällt aber in der Messung, obwohl der Gradient im Mischungsbruch mit zunehmender Höhe über dem Brenner im Modell stetig absinkt, wieder gegen die Flammenspitze ab. Offensichtlich handelt es sich um einen Lewiszahleffekt. Die Flammenspitze unterscheidet sich von der Flammenseite im wesentlichen durch die senkrechte konvektive Anströmung und die starke Krümmung der Flammenfront. Die Krümmung der Flammenfront an der Flammenspitze beeinflusst bei Lewiszahlen ungleich 1 die Radikalkonzentrationen und die Temperatur. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit könnte in den sehr niedrigen Diffusionskoeffizienten der Rußpartikel liegen.

Das Feld der Teilchenzahldichte in Abbildung 6.1 zeigt ein deutliches (logarithmische Darstellung !!) Maximum bei kleinen Höhen über dem Brenner. Hier ist die Hauptpartikelbildungszone lokalisiert. Der größte Teil der Rußzone besitzt eine nahezu konstante Teilchenzahldichte von ca.  $3 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ . Zur Hauptreaktionszone hin fällt die Teilchenzahldichte steil ab. Die Partikelbildung, die an der achsnahen Seite der Rußzone stattfindet, führt bei kleinen Höhen über dem Brenner zu sehr steilen Gradienten der Teilchenzahldichte, dies ist besonders in Abbildung 6.3 bei  $h=15\text{mm}$  über dem Brenner zu erkennen.

*Der Partikelradius ist erwartungsgemäß im achsnahen Bereich der Rußzone klein und wächst nach außen an. Zur Reaktionszone hin geht der Partikelradius über ein Maximum und fällt dann ab. Bei niedrigen Höhen über dem Brenner liegt das Minimum des Partikelradius bei den Messungen recht genau auf dem Maximum der Teilchenzahldichte.* In den gezeigten Schnitten ist das Minimum des Partikelradius bei  $h=15\text{mm}$  über dem Brenner bereits leicht zu kleineren axialen Abständen verschoben. An der Stelle des kleinsten Partikelradiusmedians von ca.  $5\text{nm}$  ist die Partikelbildungszone lokalisiert. Hier lagern sich große PAK zu Rußpartikeln zusammen. Bei  $h=15\text{mm}$  über dem Brenner ist bei  $R=\pm 2.5\text{mm}$  ein deutliches Ansteigen des Partikelradius zur Brennerachse hin zu erkennen. Dieses Phänomen kann als Resultat der Koagulation von Teilchen angesehen werden, welche in Richtung Brennerachse transportiert werden.

Die relative Lage von Rußvolumenbruch, Teilchenzahldichte und Partikelradius geben Aufschluß über den Mechanismus der Rußbildung. Interessant ist dabei vorwiegend ein Schnitt möglichst in Richtung des Gradienten des Mischungsbruches an einer Stelle, an der eine planare Flammenfront vorliegt. Der Schnitt bei  $15\text{mm}$  über dem Brenner in Abbildung 6.3 genügt diesen Anforderungen. Betrachtet wird der linke Teil, zu negativen axialen Radien hin, da diese Seite die größte Anzahl der Messungen an laminaren Flammen repräsentiert, die bisher mit der RAYLIX-Methode durchgeführt wurden.

Die folgenden Hauptaussagen sind der Rußzonenstruktur bei niedriger Höhe über dem Brenner (Rußbildungszone) zu entnehmen:

- Das Maximum der Teilchenzahldichte und das Minimum des Partikelradius liegen übereinander.
- Der Verlauf des Rußvolumenbruches ist breiter als jener der Teilchenzahldichte.
- Der Partikelradius steigt im Hauptteil der Rußzone (bei hohem  $f_V$ ) stetig an.

- Gegen die Reaktionszone fällt der Partikelradius ab.
- Im achsnahen Bereich steigt der Partikelradius an.
- Der Partikelradius steigt in der Oxidationszone weiter an.

Die Diskussion dieser Hauptaussagen ist am besten an der Stelle in den  $r_m/N_V/f_V$ -Profilen zu beginnen, an welcher der Partikelradius ein Minimum und die Teilchenzahldichte ein Maximum aufweisen. Hier ist, wie schon erwähnt, die Hauptpartikelbildungszone lokalisiert. Das an dieser Stelle entstehende hochdisperse Aerosol weist hohe Koagulationsgeschwindigkeiten auf, was zu einem Anwachsen des Partikelradius und einem Abfall der Teilchenzahldichte in beide axiale Richtungen führt. Die Konvektion transportiert die Partikel weiter in die Rußzone hinein, da die Stromlinien durch die thermische Expansion leicht nach außen laufen und die Rußzone mit zunehmender Höhe über dem Brenner durch die Diffusion nach innen versetzt wird. In Richtung zunehmender radialer Koordinate steigt bei der hier untersuchten Messung der Rußvolumenbruch an. Ein Anstieg des Rußvolumenbruchs kann durch Partikelneubildung oder Oberflächenwachstum bedingt sein. An der hier betrachteten Stelle ist das Oberflächenwachstum der dominierende Effekt, da die Teilchenzahldichte deutlich abfällt. Das Oberflächenwachstum führt dazu, daß der Peak des Rußvolumenbruchs breiter ausfällt als jener der Teilchenzahldichte und daß der Rußvolumenbruch leicht gegen die Teilchenzahldichte nach außen verschoben ist. Am Maximum des Rußvolumenbruchs beginnt die Teilchenzahldichte noch stärker zu fallen. Ab diesem radialen Abstand ( $R=3.5\text{mm}$ ) überwiegt die Rußoxidation das Oberflächenwachstum. Das weitere Ansteigen des Partikelradius deutet darauf hin, daß vorwiegend kleine Partikel vollständig oxidiert werden und somit der Median des Partikelradius ansteigt. Der letzte charakteristische Abschnitt der Rußzone setzt am Maximum des Partikelradius ( $R=4\text{mm}$ ) ein. Bei höheren radialen Abständen werden weniger Partikel totaloxidiert und der überwiegende Vorgang ist die Schrumpfung der Partikel. Deshalb fällt ab hier auch der Partikelradiusmedian ab. Es ist wichtig zu erwähnen, daß auch Messungen durchgeführt wurden, bei denen der Rußvolumenbruch relativ zur Teilchenzahldichte zu fetten Bedingungen verschoben ist. Beispielsweise in der freibrennenden (ohne Ringströmung) Flamme, die in [37] dokumentiert ist. Die Interpretation ändert sich dann insofern, daß das Oberflächenwachstum zur Mitte hin geschieht. Der Grund für diesen Unterschied ist im Strömungsfeld der Flammen begründet. Werden die Teilchen nach ihrer Bildung durch die Strömung zu fetten Bedingungen transportiert, wachsen sie im brennstoffreichen Medium und das Maximum des Rußvolumenbruchs ist nach innen verschoben.

Die in diesem Abschnitt über die Rußbildung in laminaren Diffusionsflammen gewonnenen Informationen werden in den folgenden Ausführungen zu turbulenten Diffusionsflammen wieder aufgegriffen.

## 6.2 Turbulente Diffusionsflamme

Zur Untersuchung des Einflusses eines turbulenten Strömungsfeldes auf die Rußbildung in einer Diffusionsflamme wurde ein Ethin/Stickstoff-Freistrahler, der in ruhender Luft verbrannt wurde, mit RAYLIX untersucht. Die Brennerdüse ist ein Edelstahlrohr mit 2mm Innendurchmesser. Das Brenngasgemisch aus 50 Vol% Ethin und 50 Vol% Stickstoff wurde mit einem Normvolumenstrom von  $\dot{V} = 4 \frac{l_n}{min}$  der Düse zugeführt. Die Reynoldszahl des einfließenden Freistrahls bezogen auf den Düsendurchmesser betrug 3750.

### 6.2.1 Einzelmessungen

Die Abbildungen 6.4, 6.5 und 6.6 zeigen Einzelmessungen des Rußvolumenbruchs  $f_V$ , des Medians des Partikelradius  $r_m$  und der Teilchenzahldichte  $N_V$  für die oben beschriebene turbulente Diffusionsflamme. Die Aufteilung in drei Abbildungen wurde zur besseren Übersicht gewählt. Abbildung 6.6 enthält Einzelmessungen aus der gesamten Flamme, Abbildung 6.5 zeigt eine Einzelmessung in vergrößerter Abbildung zur Diskussion von Details und Abbildung 6.4 ist ein horizontaler Schnitt bei 145mm Höhe über dem Brenner.

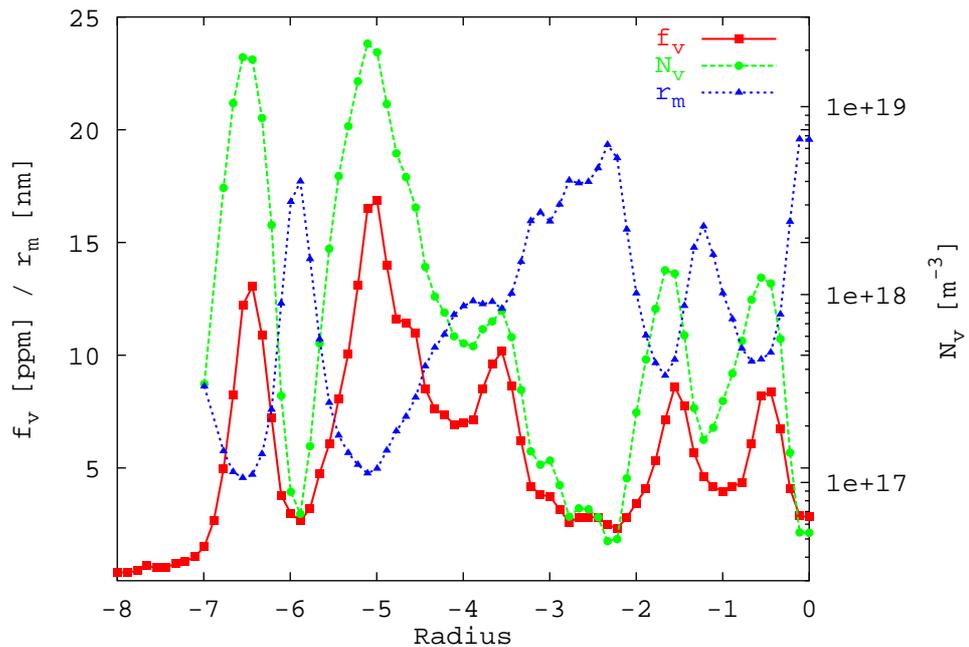


Abbildung 6.4: Turbulente Diffusionsflamme (Schnitt h=145mm)

Die in Abbildung 6.6 gezeigten Einzelmessungen der gesamten Flamme sind durch die Montage von 6 Messungen auf verschiedenen Höhen erzeugt, da der Lichtschnitt nur eine Höhe von 30mm aufweist und der gezeigte Teil der Flamme 175mm hoch ist. Deshalb sind Diskontinuitäten an den Grenzen der Lichtschnitte sichtbar.

Die Berechnung der Teilchenzahldichte und des Partikelradius kann nur oberhalb eines Schwellenwertes durchgeführt werden, der durch die Fehler der Messung bestimmt

ist. Bei der hier vorliegenden Messung wurde der Schwellenwert bei  $K_{str}=0.05m^{-1}$  und  $f_V=1ppm$  festgelegt. Meßwerte, die einen dieser Schwellenwerte unterschreiten, wurden bei der Auswertung speziell berücksichtigt. Bei den Einzelmessungen sind diese Werte in den Falschfarbendarstellungen grün dargestellt. In den statistischen Berechnungen, wie dem Ensemblemittelwert, sind diese Werte beim Radius ignoriert und bei der Teilchenzahldichte als  $0m^{-3}$  eingerechnet. Es wird also in der Auswertung angenommen, daß ein Volumenelement, welches Meßwerte unter den Schwellenwerten besitzt, keine Partikel enthält.

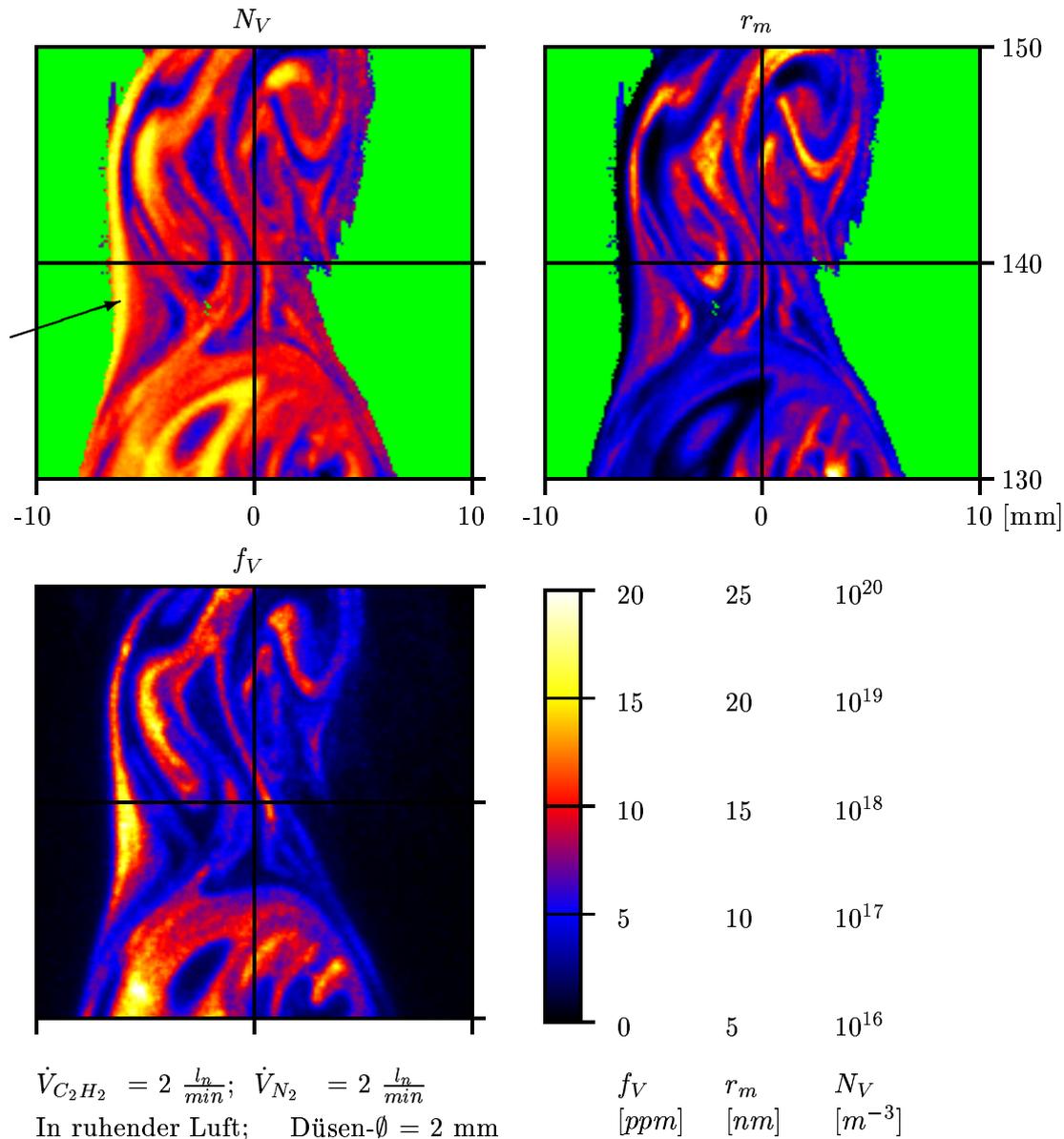


Abbildung 6.5: Turbulente Diffusionsflamme (Einzelmessungen, Detail)

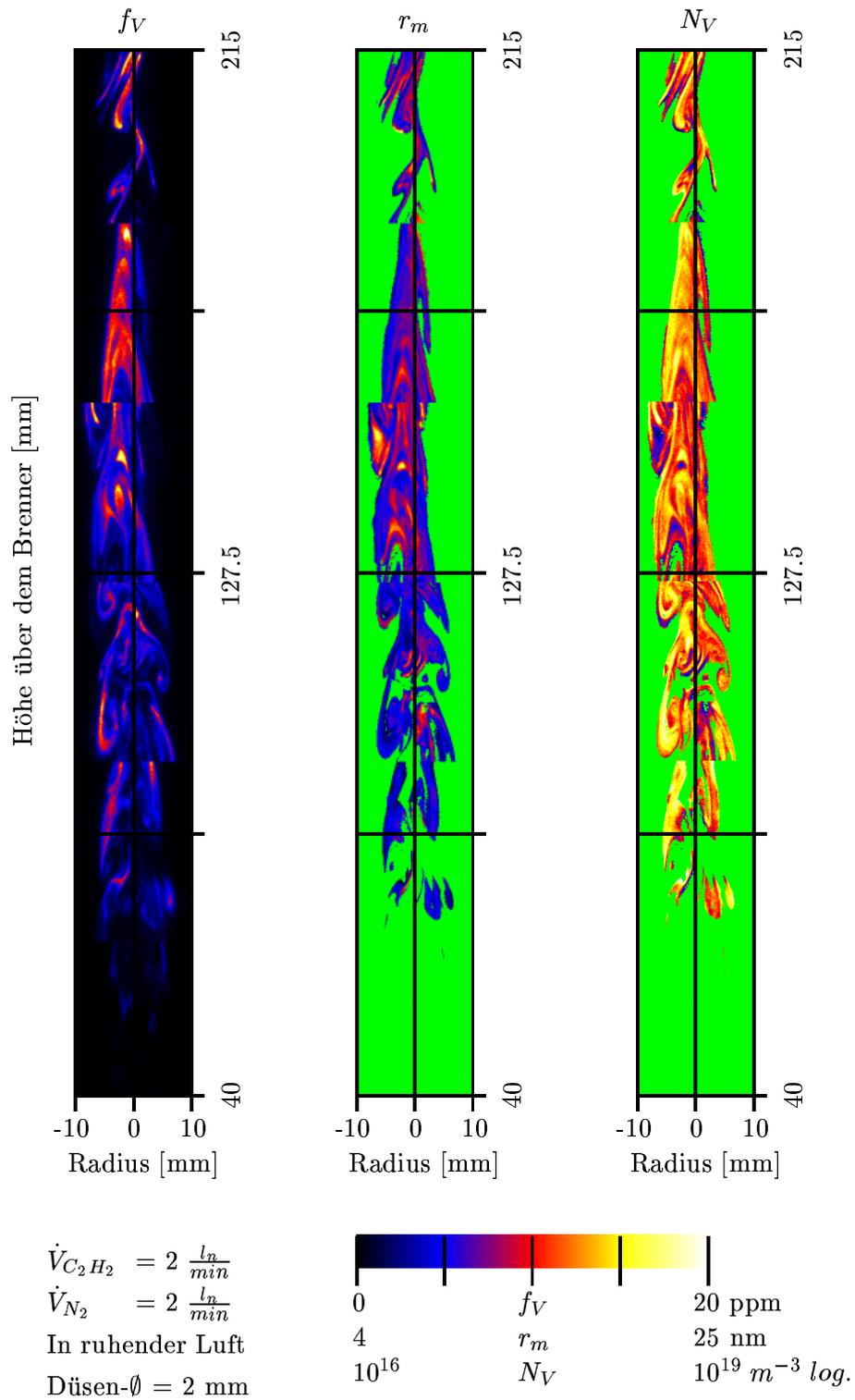


Abbildung 6.6: Turbulente Diffusionsflamme (Einzelmessungen)

Die Einzelmessungen zeigen deutlich turbulente Strukturen, wie gefaltete Rußzonen und Gebilde, die im Schnitt als Ringwirbel zu erkennen sind. Die Strukturen sind offensichtlich durch Scherschichtturbulenz bestimmt. Der Ruß ist sehr heterogen auf das Volumen verteilt. Im Schnitt zeigen sich meist fadenartige Rußzonen, die im Dreidimensionalen flächenartigen Zonen mit einer Dicke von ca. 1-2mm entsprechen.

Besonders in Abbildung 6.4 ist eine Eigenschaft zu erkennen, die laminaren und turbulenten Diffusionsflammen gemeinsam ist: *Die maximalen Teilchenzahldichten und die kleinsten Partikelradien werden am gleichen Ort detektiert. Die Werte von Partikelradius und Teilchenzahldichte verhalten sich gegenläufig. Rußvolumenbruchmaxima korrelieren ebenfalls mit der Teilchenzahldichte.* Bei der Betrachtung vieler Einzelmessungen ist zu erkennen, daß sich die höchsten Werte der Teilchenzahldichte meist an den Außengrenzen der Flamme (nahe den grünen Bereichen) befinden. *Die Teilchenbildung findet also bevorzugt an der Außenfläche der Flamme statt.* Eine solche Zone ist beispielsweise in Abbildung 6.5 (Pfeil) und 6.4 bei den Koordinaten  $h \approx 145\text{mm}$ ,  $R = -6.5\text{mm}$  zu finden.

Die Wertebereiche von Rußvolumenbruch, Teilchenzahldichte und Partikelradius sind dieselben wie in der laminaren Flamme. Die Verteilung des Rußes ist jedoch nicht auf ein diffusives Mischungsgebiet fernab der Strahlachse beschränkt. Der Ruß füllt nahezu das gesamte Volumen der Flamme aus. Die Verteilung des Rußes legt nahe, daß sich Gebiete mit hohem und tiefem Mischungsbruch in der Flamme abwechseln. Die Faltung der Rußzone, beziehungsweise der Reaktionszone (größere Fläche pro Volumen) erhöht den Stoff- und Wärmeübergang und führt zu einer deutlichen Verkürzung der Flamme im Vergleich zum laminaren Fall.

### 6.2.2 Korrelationskoeffizienten

Zur statistischen Bestätigung der Korrelation zwischen dem Partikelradiusmedian und der Teilchenzahldichte, die in den Einzelmessungen auftraten, wurden Korrelationskoeffizienten zwischen den Rußeigenschaften berechnet. Diese zeigten im untersuchten Bereich im wesentlichen eine Änderung als Funktion über die Höhe über dem Brenner. Die radiale Änderung war marginal. Deshalb wurden die Daten radial gemittelt und in Abbildung 6.7 dargestellt.

*Die Absolutwerte aller Korrelationskoeffizienten sinken mit steigender Höhe über dem Brenner ab. Jedoch erreichen die Korrelationskoeffizienten innerhalb der Flamme nicht den Wert Null.* Dies bedeutet, daß im gesamten Meßbereich eine Korrelation zwischen den Größen auftritt.

*Bei niedrigen Höhen über dem Brenner ist der Wert des Korrelationskoeffizienten zwischen dem Partikelradiusmedian  $r_m$  und der Teilchenzahldichte  $N_V$  nahe „-1“. Dort sind die Partikelbildung und die Koagulation die bestimmenden Prozesse.* Diese führen zu einer hohen inversen Korrelation zwischen  $r_m$  und  $N_V$ . Die Partikelbildung erzeugt ein Aerosol mit hoher Teilchenzahldichte und kleinen Partikeln. Durch die Koagulation wachsen die Partikel an und die Teilchenzahldichte nimmt entsprechend ab. Es entsteht ein Aerosol mit großen Partikeln und kleiner Teilchenzahldichte. Das Oberflächenwachstum kann diese Korrelation stören, weil dabei der Partikelradius erhöht wird, ohne die Teilchenzahldichte zu beeinflussen. Dies ist eine Erklärung für das Absinken der Absolutwerte der Korrelati-

onskoeffizienten zwischen  $r_m$  und  $N_V$  mit zunehmender Höhe über den Brenner.

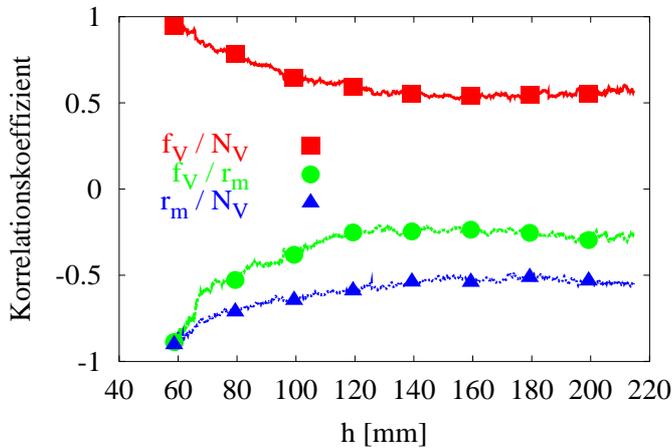


Abbildung 6.7: Korrelationskoeffizienten

aufzufinden, abgesehen von einer leichten Verschiebung des Rußvolumenbruchs aufgrund von Oberflächenwachstum.

Die Korrelationskoeffizienten zwischen Rußvolumenbruch und Partikelradius klingen mit zunehmender Höhe schneller ab als die zuvor beschriebenen. Beide Größen werden durch das Oberflächenwachstum beeinflusst. Die Korrelation zwischen diesen Größen nimmt deshalb schneller ab.

### 6.2.3 Mittelwerte

Jede Höhe der turbulenten nicht eingeschlossenen Diffusionsflamme wurde durch 1000 Messungen untersucht. Von den drei Meßgrößen wurden Ensemble-Mittelwerte berechnet. Zu beachten ist hierbei die zuvor beschriebene Einrechnung von Messungen, die unterhalb der Schwellwerte liegen. Dies führt mit zunehmender Abweichung von der Strahlachse zu Fehlern der Mittelwertbildung, die jedoch systembedingt nicht zu korrigieren sind. Mittelwerte, die aus weniger als 10 Messungen berechnet werden, sind nicht berücksichtigt und werden in den Abbildungen grün dargestellt. Dies gilt auch für die weiteren statistischen Auswertungen. Zur Beurteilung des Fehlers in der Mittelwertbildung ist in Abbildung 6.11 der gemessene mittlere Rußvolumenbruch dem aus  $r_m$  und  $N_v$  berechneten Rußvolumenbruch gegenübergestellt. Der dort gezeigte relative Fehler ist besonders in Bereichen niedrigen Rußvolumenbruchs hoch. Der Rußvolumenbruch wird an allen Stellen zu tief berechnet.

Abbildung 6.10 zeigt Falschfarbendarstellungen der Mittelwerte. Zunächst wird der Mittelwert des Rußvolumenbruchs diskutiert. Die Rußbildung setzt bei einer Höhe von ca. 40mm über dem Brenner ein. Zur genaueren Betrachtung sind in Abbildung 6.9 Schnitte des mittleren Rußvolumenbruchs in logarithmischer Skalierung dargestellt. Im Schnitt zeigen sich bei 40mm über dem Brenner zwei Maxima der Rußkonzentration, die im dreidimensionalen ein koaxial angeordnetes Rußmaximum darstellen. Bereits bei 40mm über dem Brenner ist Ruß in der Strahlachse zu finden. Das heißt, der Ruß bildet sich bereits unter turbulenten Bedingungen. Mit steigender Höhe über dem Brenner verschiebt

sich das Rußmaximum nach außen. In der laminaren Diffusionsflamme wandert das Maximum nach innen, da sich der Mischungsbruch, an dem die stöchiometrische Mischung vorliegt, mit zunehmender Höhe über dem Brenner nach innen verschiebt. Dies ist bei der turbulenten Flamme nicht der Fall. Durch das „Entrainment“ von Umgebungsmedium (Oxidator) wird der turbulente Freistrahл mit zunehmender Höhe breiter und somit wandert auch das Rußmaximum nach Außen. Abbildung 6.8 zeigt zur Veranschaulichung dieses Sachverhalts den Mischungsbruch eines Stoffes in einem vollturbulenten isothermen Freistrahл. Die Isolinien des mittleren Mischungsbruchs laufen bei niedrigen Werten in der turbulenten Flamme mit zunehmender Höhe auseinander. In diesem Zusammenhang ist es wichtig zu erwähnen, daß die Rußzone in der turbulenten Flamme aufgrund des Entrainments im Mittel bei deutlich niedrigeren Mischungsbrüchen liegt als in der laminaren Diffusionsflamme.

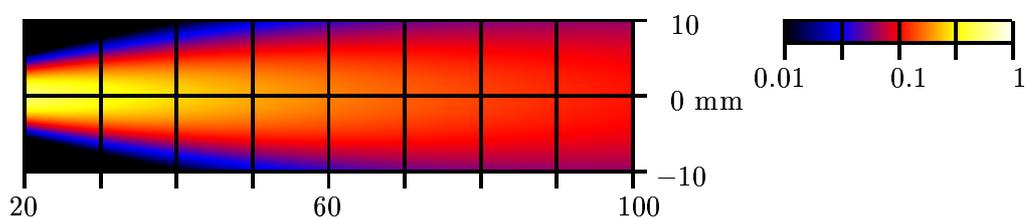


Abbildung 6.8: Isothermer turbulenter Freistrahл (Mischungsbruch)

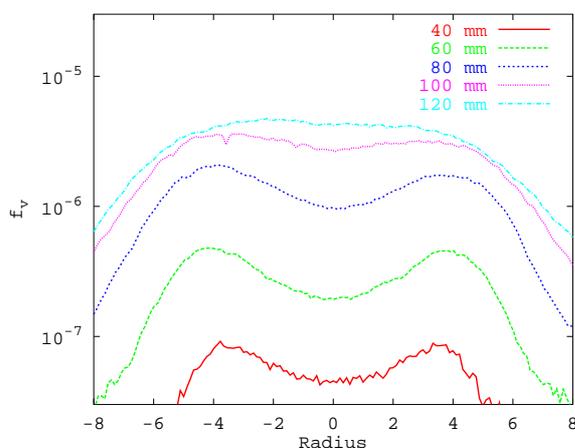


Abbildung 6.9: Turbulente Diffusionsflamme (Rußvolumenbruch-Schnitte)

Bis 80mm über dem Brenner sind die Verläufe des Rußvolumenbruchs ähnlich. Die Profile lassen sich durch Skalierung ineinander überführen. Oberhalb dieser Höhe nimmt der Rußvolumenbruch in der Strahlachse zu. Gleichzeitig läuft der Rußvolumenbruch gegen ein Maximum. Dies legt die Interpretation nahe, daß unterhalb von 80mm über dem Brenner die Rußbildung dominiert und bevorzugt außerhalb der Strahlmitte abläuft. Das Ansteigen der Rußkonzentration in der Strahlmitte ist wahrscheinlich ein reiner

Mischungseffekt, der erst mit abnehmender Rußbildungsgeschwindigkeit wirksam wird.

Oberhalb von 130mm über dem Brenner sinkt durch Oxidation und Einmischung von Außenluft die mittlere Rußkonzentration ab.

Der Ensemble-Mittelwert des Partikelradiusmedians in Abbildung 6.10 zeigt über der gesamten Flamme ein Ansteigen mit zunehmender Höhe über dem Brenner. Nahe dem Brenneraustritt bilden sich die Partikel und wachsen beim Durchlaufen der Flamme an. Auch in der Oxidationszone wächst der Partikelradiusmedian weiter an. Dies ist wahrscheinlich eine Folge der bevorzugten Oxidation kleinerer Partikel, wie sie auch schon in

der laminaren Flamme erkannt wurde. Radial nimmt der Partikelradius leicht mit zunehmendem Abstand von der Brennerachse ab. Die schon in den Einzelmessungen erkannte Zunahme von Partikelbildungszonen an den Rändern der Flamme kann dies erklären.

Der Mittelwert der Teilchenzahldichte verläuft ähnlich wie der Rußvolumenbruch. Rußbildungszonen mit einer hohen Teilchenzahldichte sind deshalb, wie schon die Einzelaufnahmen zeigten, mit einem hohen Rußvolumenbruch gekoppelt. Das radiale Absinken der Teilchenzahldichte ist, wie auch das des Rußvolumenbruches, nicht durch ein Absinken der Teilchenzahldichte in den Rußzonen bedingt, sondern durch das Absinken der Wahrscheinlichkeit, daß der Meßpunkt in einer Rußzone liegt. Die mittlere Teilchenzahldichte in einer Rußzone nimmt sogar mit dem radialen Abstand zu.

#### 6.2.4 Standardabweichungen

Die Standardabweichung des Rußvolumenbruchs zeigt Abbildung 6.12. Diese liegt in der gleichen Größenordnung wie der Mittelwert. Die Fluktuationen des Rußvolumenbruchs sind in dieser Flamme also verhältnismäßig hoch. Der Verlauf der Standardabweichung ähnelt dem Mittelwert, ist jedoch radial breiter und fällt im Oxidationsbereich langsamer ab. Genauer ist dies in Abbildung 6.13 zu sehen, welche die auf den Mittelwert normierte Standardabweichung zeigt. Diese Größe entspricht im Geschwindigkeitsfeld der Turbulenzintensität. Die Standardabweichung des Rußvolumenbruchs erreicht lokal die 5-fache Größe des Mittelwertes. Dieser hohe Wert wird im Außenbereich der Flamme erreicht. Dort fluktuiert der Rußvolumenbruch, relativ zum Mittelwert, durch die Intermitenz von Luft und Flamme besonders stark. Bei größeren Abständen zur Strahlmitte ist es unwahrscheinlich, Ruß zu detektieren, wenn jedoch Ruß detektiert wird, ist der Rußvolumenbruch in der gleichen Größenordnung wie in der Strahlmitte.

Die Standardabweichung des Partikelradius zeigt mit maximal 4nm eine vergleichsweise niedrige Fluktuation. Die relative Standardabweichung nimmt mit zunehmender Höhe und radialem Abstand zu. Das Ansteigen mit der Höhe zeigt, daß die Partikel nicht nur anwachsen, sondern daß auch die Verteilungen des Partikelradiusmedians breiter werden.

Die Teilchenzahldichte ist sehr stark durch die Intermitenz der Rußzonen bestimmt. An der Strahlgrenze nimmt die normierte Standardabweichung sprunghaft zu (logarithmische Darstellung). Es ist jedoch zu beachten, daß an der Stelle des Anstiegs der Mittelwert große Fehler besitzt, und somit auch der Wert der Standardabweichung der Teilchenzahldichte unsicher ist. Zudem ist die maximale normierte Standardabweichung, durch die Anzahl der Messungen  $N$  und die Auswertungsmethodik auf  $\sigma_n = \sqrt{N-1}$  begrenzt. Dies kann mathematisch bewiesen werden. Das Ergebnis der Messungen ist jedoch trotz der Probleme plausibel.

Die leichte Asymmetrie in den Standardabweichungen ist ein Artefakt, das durch die Laserleistungsabhängigkeit des LII-Signals hervorgerufen wird. Zudem ist die Anzahl der Messungen für die flächige Berechnung der Standardabweichung etwas zu niedrig.

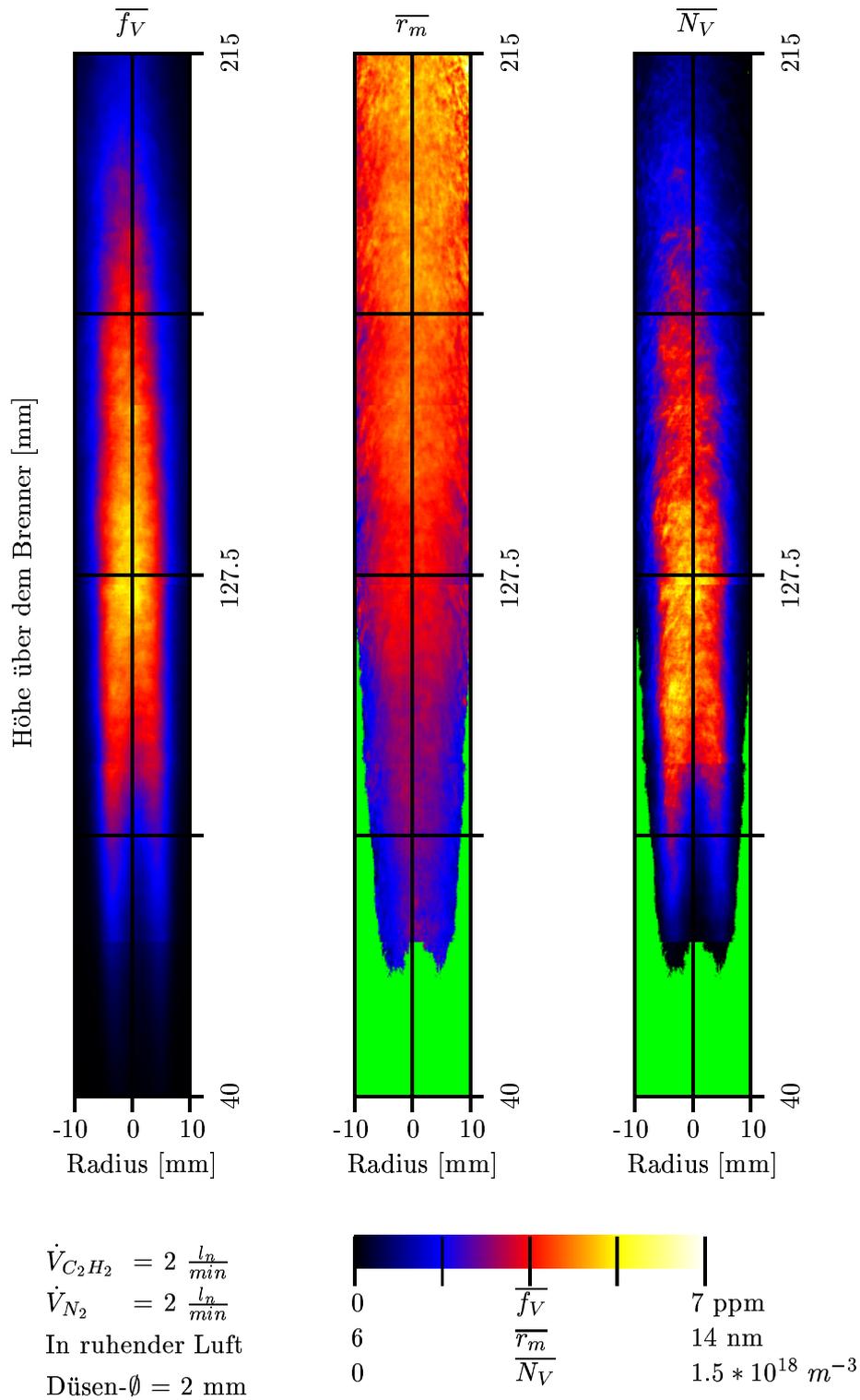


Abbildung 6.10: Turbulente Diffusionsflamme (Mittelwerte)

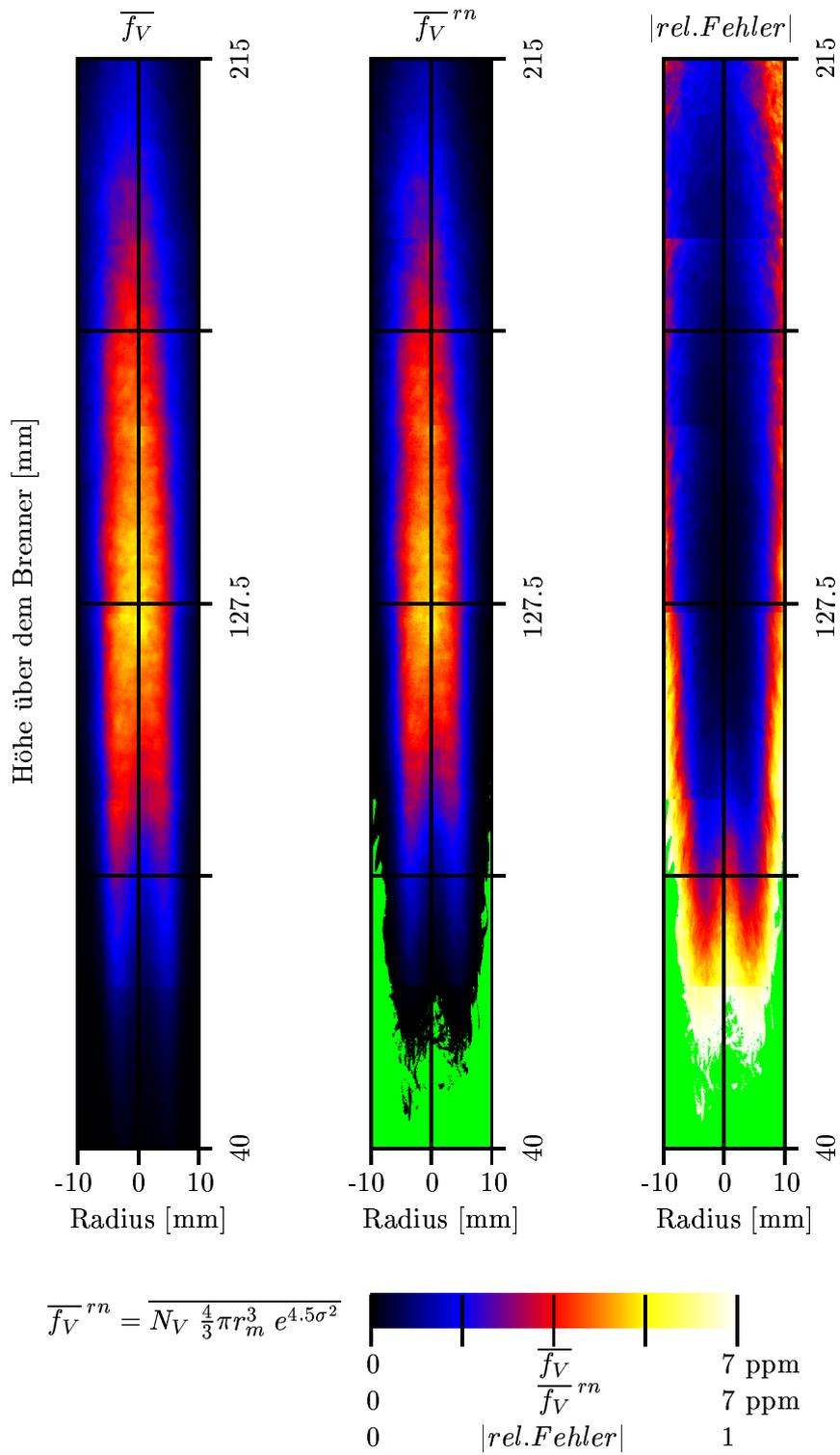


Abbildung 6.11: Turbulente Diffusionsflamme (Rußvolumenbruch)

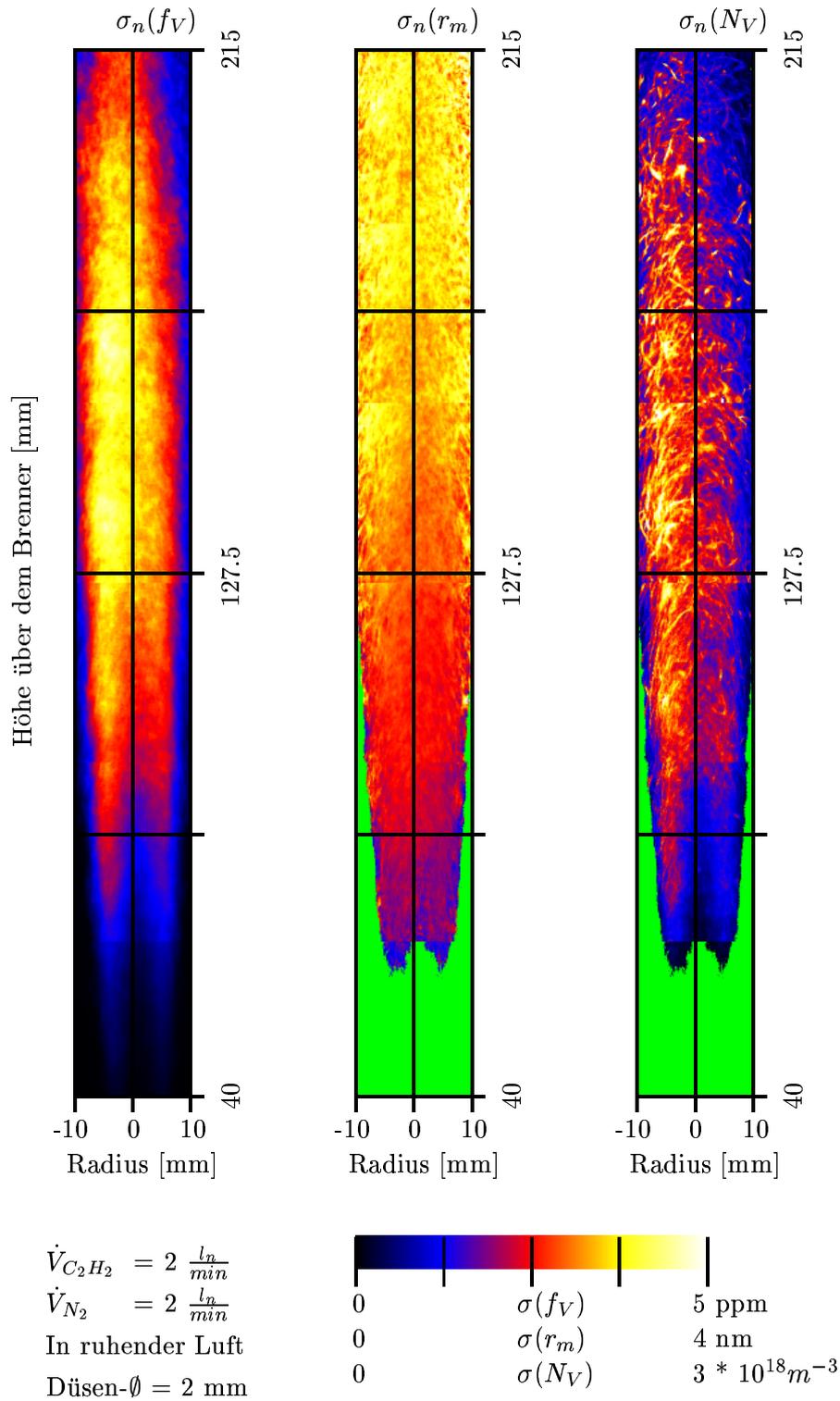
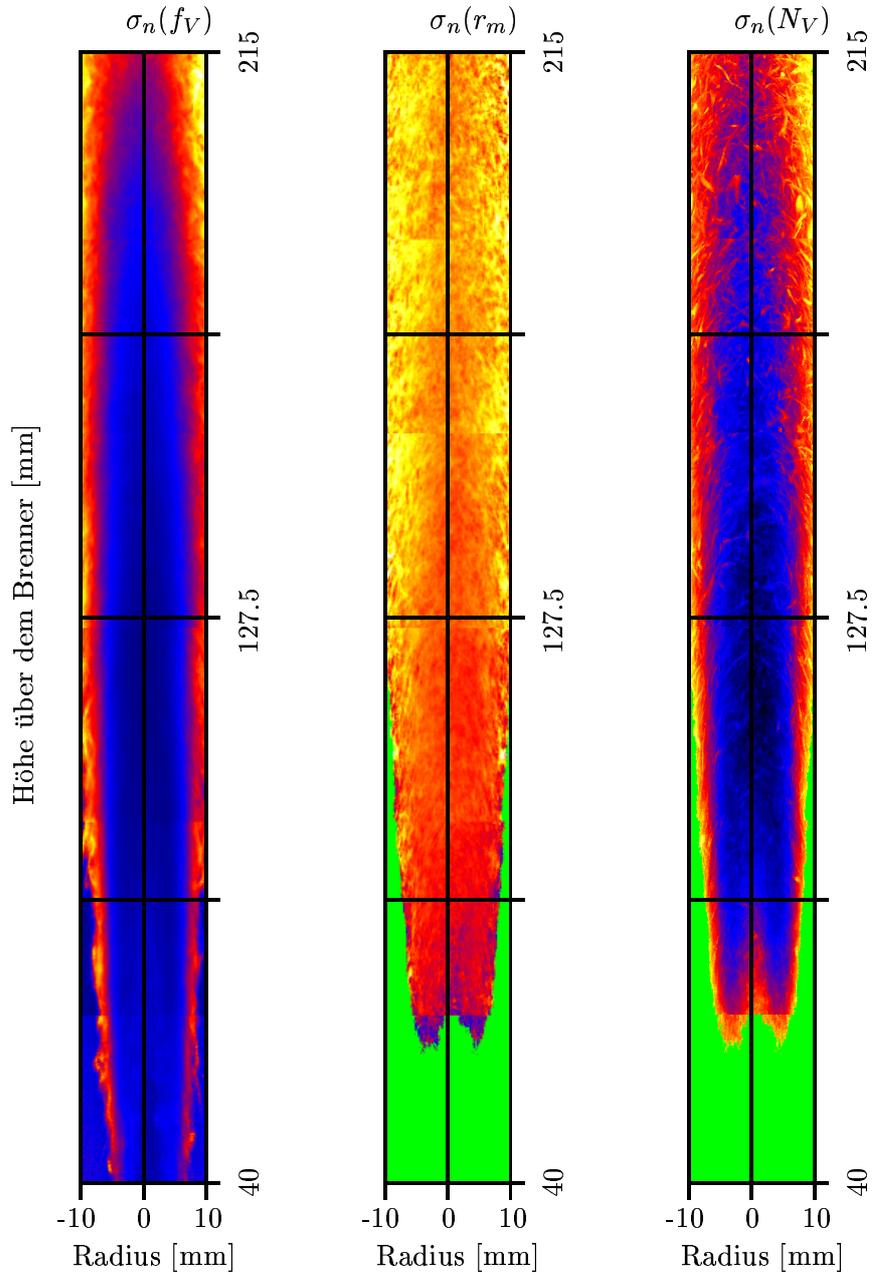


Abbildung 6.12: Turbulente Diffusionsflamme (Standardabweichung)



$\dot{V}_{C_2H_2} = 2 \frac{l_n}{min}$   
 $\dot{V}_{N_2} = 2 \frac{l_n}{min}$   
 In ruhender Luft  
 Düsen- $\emptyset = 2 \text{ mm}$

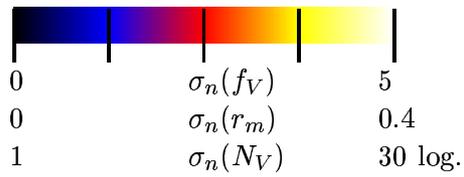


Abbildung 6.13: Turbulente Diffusionsflamme (Normierte Standardabweichung)

### 6.2.5 Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (PDF)

Die umfassendsten statistischen Informationen über den Zustand eines Systems sind in Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (PDF) von Größen wie beispielsweise der Konzentration oder der Temperatur enthalten. In Abschnitt 3.4 wurde gezeigt, daß PDFs zur Modellierung von chemischen Reaktionen in turbulenten Systemen essentiell sind. Dies gilt natürlich auch für PDFs von Rußeigenschaften im Zusammenhang mit der Rußbildung.

#### PDFs in der Brennerachse

Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen sind Funktionen des Ortes und der zu beschreibenden Größen. Zunächst werden nur PDFs einer Größe als Funktion einer Ortskoordinate untersucht, um die Darstellung zu vereinfachen. Die im Folgenden gezeigten PDFs der Rußeigenschaften sind aus je 25000 Messungen in der Strahlachse berechnet. Die Ortskoordinate stellt die Höhe über dem Brenner dar.

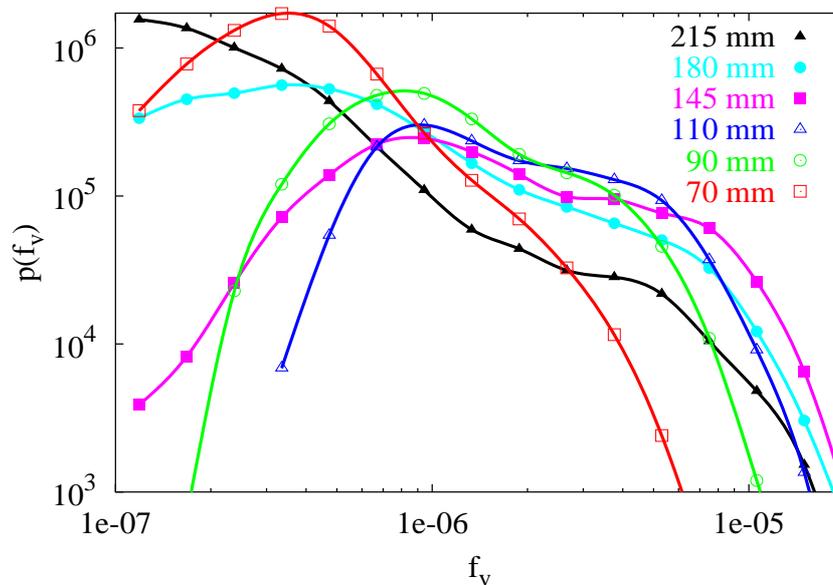


Abbildung 6.14: PDFs des Rußvolumenbruchs

Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen des Rußvolumenbruchs sind in Abbildung 6.14 dargestellt. Die PDFs zeigen alle eine ähnliche Struktur. Diese ist in der PDF bei 90mm am besten zu beobachten. Sie steigt bei 0,2ppm steil an, geht bei 0,8ppm über ein Maximum und sinkt dann ab. Zwischen 2 und 4ppm fällt die PDF etwas weniger steil ab, sie zeigt eine Art Plateau. Die Rußbildung zeigt sich in den PDFs als eine Verschiebung der PDFs zu höheren Rußvolumenbrüchen (70mm-110mm). Das damit verbundene Absinken und Abflachen der PDF ist ein Effekt der Normierung des Integrals unter der PDF auf eins. Oberhalb von 110mm, das heißt bei fallendem mittlerem Rußvolumenbruch, zeigt sich eine weitere Änderung im Verlauf der PDFs. Mit zunehmender Höhe steigen die PDFs bei niedrigen Rußvolumenbrüchen an. Dieser Anstieg ist durch die zunehmende Oxida-

tion des Rußes bedingt, welche wieder zu kleineren Rußvolumenbrüchen führt. Zwischen 110mm und 145mm nimmt die PDF auch bei hohen Werten des Rußvolumenbruchs noch zu. Rußwachstum und Oxidation sind auf dieser Höhe deutlich parallel zu detektieren. Oberhalb von 145mm verschieben sich die PDFs wieder zu kleineren Rußvolumenbrüchen. Bei 215mm über dem Brenner ist eine sehr breite Verteilung der Rußvolumenbrüche zu finden. *Aus den PDFs der Rußvolumenbrüche ist das Fazit zu ziehen, daß die Rußbildung und Oxidation keinen symmetrischen Vorgang darstellt. Die Bildung und Oxidation kann nicht durch einfaches Verschieben einer Rußvolumenbruch-PDF mit festem Funktionsverlauf modelliert werden.*

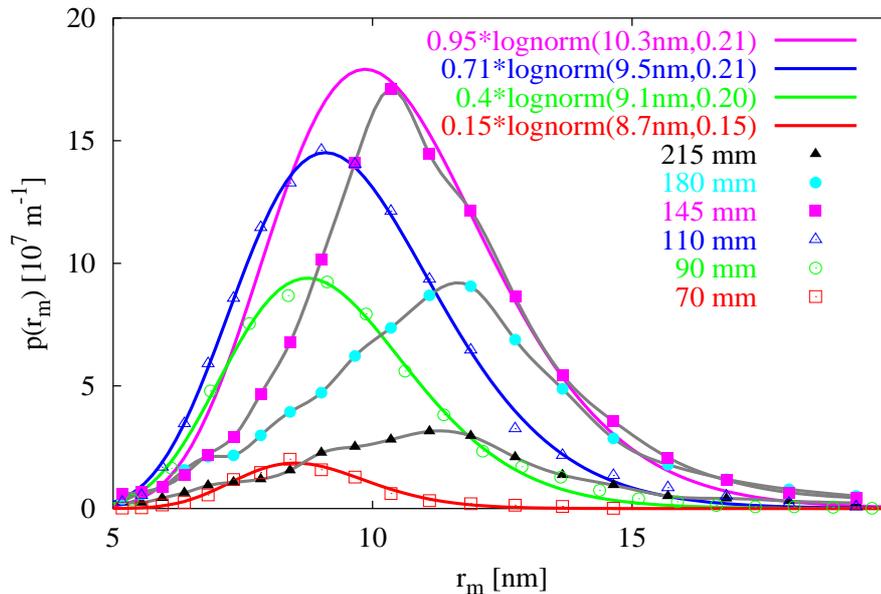


Abbildung 6.15: PDF des Medians des Partikelradius

Die PDFs des Medians des Partikelradius in Abbildung 6.15 zeigen sehr aufschlußreiche Verläufe. *Sie lassen sich bei 70mm, 90mm und 110mm an logarithmische Normalverteilungen anfitzen.* Die in der Legende von Abbildung 6.15 angegebenen Vorfaktoren kompensieren die in die PDF eingerechneten Werte mit  $R=0\text{nm}$  (Schwellwerte), die durch die logarithmische Normalverteilung nicht abgedeckt werden. Die Maxima der PDFs werden dabei sehr gut getroffen. Der Teil der PDF zu großen Radien hin fällt im allgemeinen etwas flacher ab als die lognormale Verteilungsfunktion. Der wahrscheinlichste Partikelradiusmedian wandert mit zunehmender Höhe über dem Brenner in Richtung zu höheren Radien. Eine Ausnahme macht hier nur die Messung bei 215mm über dem Brenner bei welcher der wahrscheinlichste Radius wieder abnimmt. Der Übergang von 110mm zu 145mm über dem Brenner ist der interessanteste. Bei 110mm kann die PDF noch recht gut mit der lognormalen Funktion angefitzt werden. Bei 145mm ist dies nicht mehr der Fall. *Die PDF bei 145mm über dem Brenner ist bei Radien unterhalb 10nm stark abgefallen. Dieser Effekt kann der Partikeloxidation zugeschrieben werden, da der mittlere Rußvolumenbruch ab ca. 130mm über dem Brenner abzusinken beginnt. Die Form der PDF zeigt deutlich, daß bevorzugt kleine Partikel oxidiert werden.* Dadurch entsteht die eigentümlich spitze

Form der PDF. Messungen in einem sauerstoffarmen System (Rußreaktor) zeigen auch bei höheren Verweilzeiten und mittleren Radien eine logarithmische Normalverteilung der Partikelradien-PDF. *Dies spricht eindeutig für die Oxidation der kleinen Partikel in dem hier betrachteten vergleichsweise sauerstoffreichen System.* Bei 180mm über dem Brenner sinkt die Höhe des Maximums der PDF wieder deutlich ab. Die PDF ist auf dieser Höhe bis zu einer Partikelgröße von 12nm von der Oxidation beeinflusst. Bei 215mm bleibt eine sehr breite Verteilung der Partikelradiusmediane zurück. Diese wird aufgrund des Verlöschens der Reaktionszonen auf dieser Höhe nicht mehr wesentlich modifiziert. Der Ruß verläßt die Flamme deshalb mit dieser Verteilung der Partikelradiusmediane.

Die wichtigste Aussage, die aus den Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen des Medians der Partikelradien gewonnen wurde, ist, daß sich in der Rußbildungszone eine logarithmische Normalverteilung einstellt. Dabei ist zu beachten, daß es sich hierbei nicht um die Partikelgrößenverteilung handelt. Es ist die Verteilung des Medians der Partikelgröße durch die Schwankungen der turbulenten Strömung! Im oberen Bereich der Flamme wird die Verteilung der Partikelradiusmediane deutlich durch die Rußoxidation beeinflusst, was zu Abweichungen vom lognormalen Verlauf der PDFs führt. Eine wichtige Frage, die sich an dieser Stelle stellt, ist, ob die Rußoxidation bereits bei niedrigen Höhen über dem Brenner die Partikelgröße beeinflusst. Die Messungen lassen zwei Möglichkeiten zu: Entweder die Oxidation ist noch nicht thermisch aktiviert (Es gilt:  $E_A(\text{Oxidation}) > E_A(\text{Rußbildung})$  !!) oder die Partikelbildung und die Koagulation sind deutlich schneller als die Oxidation.

Höhe	$N_1$	$N_2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$F_1$	$F_2$
215	$0.30 \cdot 10^{17}$	$4.10 \cdot 10^{17}$	0.40	1.16	0.0038	0.190
180	$0.25 \cdot 10^{17}$	$4.20 \cdot 10^{17}$	0.25	1.15	0.0180	0.550
145	$0.55 \cdot 10^{17}$	$5.50 \cdot 10^{17}$	0.80	1.05	0.0350	0.800
110	$0.95 \cdot 10^{17}$	$6.70 \cdot 10^{17}$	0.80	0.90	0.0400	0.630
90	$1.40 \cdot 10^{17}$	$7.00 \cdot 10^{17}$	0.65	0.78	0.0750	0.330
70	$1.55 \cdot 10^{17}$	$6.40 \cdot 10^{17}$	0.49	0.58	0.0130	0.045

Tabelle 6.1: Werte zur Approximation der axialen  $N_V$ -PDF

Abbildung 6.16 zeigt die PDF der Teilchenzahldichte für Meßpunkte auf verschiedenen Höhen über dem Brenner entlang der Strömungsachse. Die Werte der PDF-Maxima steigen von 70mm bis zu 145mm über dem Brenner an, da die Wahrscheinlichkeit zunimmt, eine Rußzone zu detektieren. Bei größeren Höhen sinken sie wieder ab. Die Kurvenformen der PDFs sind recht kompliziert. Eine genauere Analyse der Kurven ergibt, daß die Kurvenform durch die Summe zweier lognormaler Funktionen approximiert werden kann. Die folgende Funktion wird zur Approximation verwendet:

$$p(N_V) = \frac{1}{N_V \sqrt{2\pi}} \left[ \frac{F_1}{\sigma_1} \exp\left(-\frac{(\ln N_V - \ln N_1)^2}{2\sigma_1^2}\right) + \frac{F_2}{\sigma_2} \exp\left(-\frac{(\ln N_V - \ln N_2)^2}{2\sigma_2^2}\right) \right] \quad (6.1)$$

Die Näherungskurven sind in Abbildung 6.16 als Linien enthalten. Die Tabelle 6.1 listet die Daten auf, die zur Approximation der Meßdaten benutzt wurden. Dabei handelt es sich bei  $N_1$  und  $N_2$  um die Mediane der beiden Verteilungen. Wobei  $N_2 > N_1$  definiert wird.  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  stellen die Standardabweichungen dar. Die Faktoren  $F_1$  und  $F_2$  sind Vorfaktoren. Diese bestimmen das Verhältnis der beiden Verteilungen untereinander und sorgen dafür,

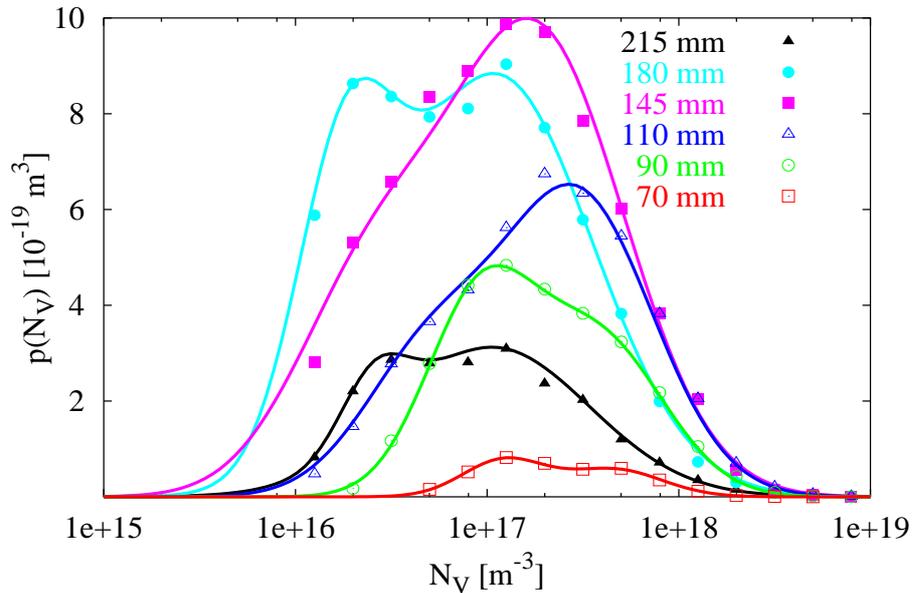


Abbildung 6.16: PDF der Teilchenzahldichten

daß das Integral unter der Kurve dem der PDF entspricht. Wie bereits erwähnt ist dieses kleiner 1, da die Werte bei  $N_v = 0m^{-3}$  in der gemessenen PDF eingerechnet sind. Die PDF kann also durch sechs Parameter beschrieben werden. Genaugenommen sind  $F_1$  und  $F_2$  noch über das Integral über die PDF voneinander abhängig. Bei der Verwendung dieser Definition müßte jedoch noch eine gewichtete Dirac-Delta-Funktion eingeführt werden, welche die Messungen von teilchenfreien Volumina berücksichtigt, was wiederum zu sechs Parametern führen würde.

Durch die Parametrisierung der PDF kann einfacher auf die Veränderung der PDF mit steigender Höhe über dem Brenner eingegangen werden. Abbildung 6.17 zeigt den Vorfaktor  $F_2$  und den Mittelwert des Rußvolumenbruchs in der Strahlachse als Funktion der Höhe über dem Brenner. Der Faktor  $F_1$  wurde nicht untersucht, weil sich im Folgenden zeigen wird, daß die PDF der Teilchenzahldichte bei kleinen Teilchenzahldichten mit einem hohen Fehler behaftet sein kann. Es ist zu erkennen, daß der Vorfaktor  $F_2$  recht genau

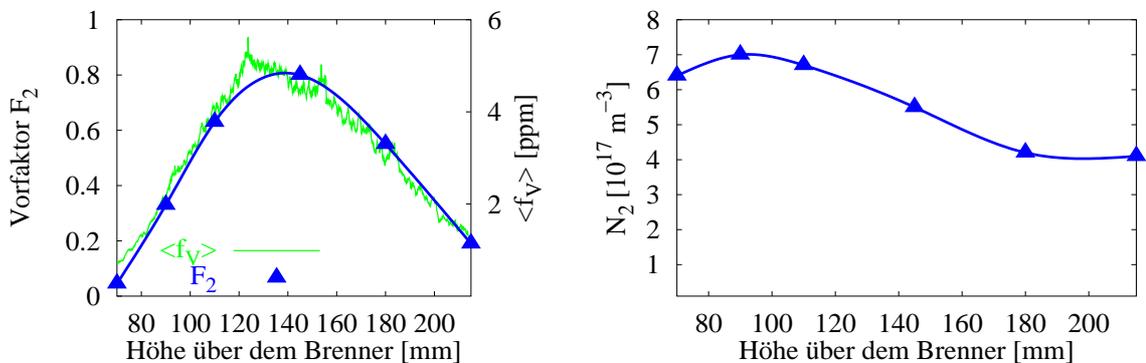


Abbildung 6.17: Vorfaktor  $F_2$  (links), Median der Teilchenzahldichte  $N_2$  (rechts)

dem mittleren Rußvolumenbruch folgt. Dieser Vorfaktor beschreibt deshalb vorrangig die Wahrscheinlichkeit, daß eine Rußzone detektiert wird. Eine Rußzone ist dabei definiert als eine Zone mit Meßwerten, die über den definierten Schwellwerten liegen.

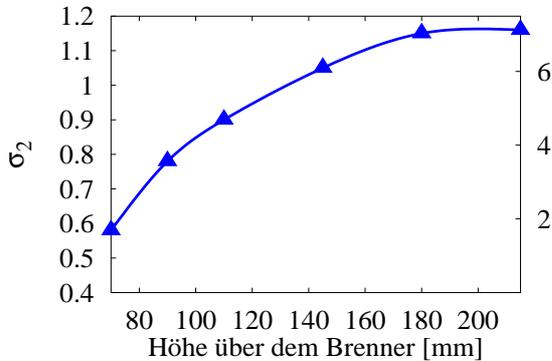


Abbildung 6.18: Standardabweichung der Teilchenzahldichte  $\sigma_2$

Der Median  $N_2$  der Teilchenzahldichteverteilung besitzt eine für die Teilchenzahldichte recht geringe Spannbreite entlang der Flamme von  $4.1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^{-3}$  bis  $7.0 \cdot 10^{-17} \text{ m}^{-3}$  (1:1.7). In den Dimensionen, in denen sich die Teilchenzahldichte ändert, kann dies als nahezu konstant angesehen werden. Die Variation der Teilchenzahldichte in der Flamme muß deshalb auf die Breite der Verteilung zurückzuführen sein. Die Standardabweichung  $\sigma_2$  der Verteilung 2 nimmt über die gesamte Höhe der Flamme zu. Diese kann vereinfacht als mittlere Steigung der PDF bei hohen Teilchenzahldichten angesehen werden. Die Zunahme von  $\sigma_2$  über die Höhe bedeutet deshalb, daß mit steigender Höhe über dem Brenner die Verteilung bei hohen Teilchenzahldichten flacher abfällt. Die Teilchenbildung führt zu steilen Gradienten der PDF bei hohen Teilchenzahldichten. Die Koagulation wirkt diesem Prozeß entgegen. Im Zusammenhang mit einem leicht fallenden  $N_2$  bedeutet dies, daß der Anteil der Neubildung von Rußzonen mit zunehmender Höhe abnimmt. *Die Standardabweichung  $\sigma_2$  ist also ein Maß für das Verhältnis von Koagulation zur Teilchenneubildung.*

### PDFs in radialer Richtung (h=90mm)

Die Veränderung der PDFs in radialer Richtung ist als Grundlage einer Modellierung der Flamme mindestens genauso wichtig, wie die axiale Änderung, da sich in der radialen Änderung der PDFs die bei Scherströmungen viel wichtigere axiale Mischung auswirkt. Zur Untersuchung der radialen Verläufe wurden zwei Höhen ausgesucht. Bei 90mm über dem Brenner kann die Rußbildungszone exemplarisch untersucht werden. Die Höhe 145mm über dem Brenner wurde gewählt, da hier die Rußoxidation deutlich eingesetzt hat und noch genug Ruß vorhanden ist, daß das Detektionslimit keinen deutlichen Einfluß auf die Meßwerte ausübt.

Bei 90mm über dem Brenner liegt das Maximum des Rußvolumenbruchs noch außerhalb der Brennerachse. Dies zeigt der kleine radiale Rußvolumenbruchschnitt (Mittelwert) in Abbildung 6.19. In dieser Grafik ist auch zu sehen, wie sich die PDF des Rußvolumenbruchs beim Wechsel des radialen Abstands von  $R=0\text{mm}$  auf  $R=3\text{mm}$  zu größeren Rußvolumenbrüchen verschiebt, analog zum Ergebnis der axialen Untersuchung. Ein weiterer Sprung auf  $R=6\text{mm}$  führt zu einer Betonung der sehr kleinen Rußvolumenbrüche, da die Wahrscheinlichkeit hier sehr hoch ist, ein nahezu rußfreies Gebiet zu detektieren. Ein Blick auf das mittlere Rußvolumenbruchprofil zeigt, daß dieser Punkt schon im äußeren Bereich der Rußzone liegt, wo der mittlere Rußvolumenbruch absinkt. Die PDF bei  $R=9\text{mm}$  fällt noch steiler ab, was auf eine reine Detektion der äußeren Bereiche der lokalen Rußzonen hinweist.

*Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen des Medians der Partikelgrößen zeigen bei*

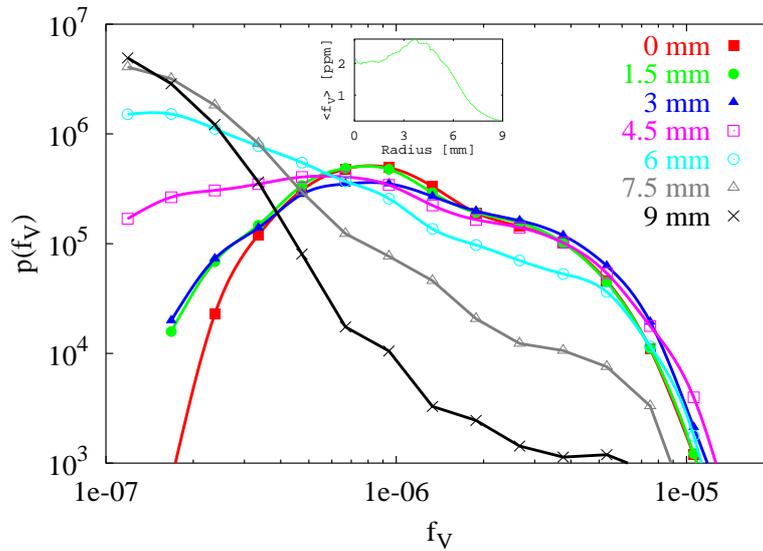


Abbildung 6.19: PDF des Rußvolumenbruchs ( $h = 90 \text{ mm}$ )

90mm über dem Brenner auch bei größeren Abständen von der Strahlachse eine recht gute Übereinstimmung mit logarithmischen Normalverteilungen. Es treten keine Anzeichen eines oxidativen Einflusses auf (Vergl. axiale Betrachtung  $h \geq 145\text{mm}$  auf S. 69). Die Oxidation ist offensichtlich auf dieser Höhe entweder nicht aktiviert oder deutlich langsamer als die Partikelbildung und Koagulation. Der Median der lognormalen Verteilung bei  $R=7.5\text{mm}$  ist mit  $8.2\text{nm}$  etwas kleiner als in der Strahlachse mit  $9.1\text{nm}$ . Dies kann als weiteres Indiz für eine höhere Partikelbildung außerhalb der Strahlachse gewertet werden.

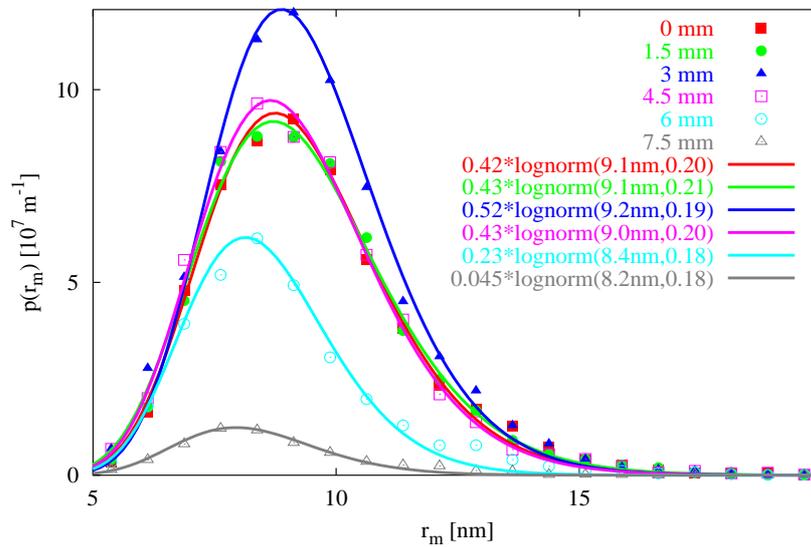
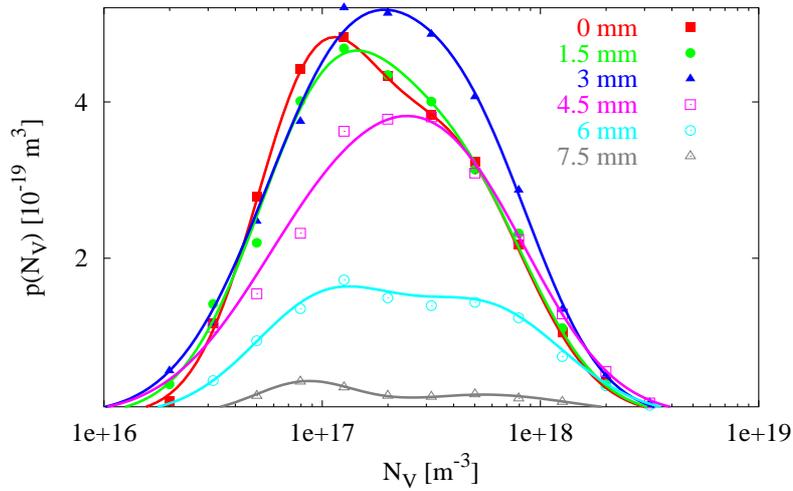
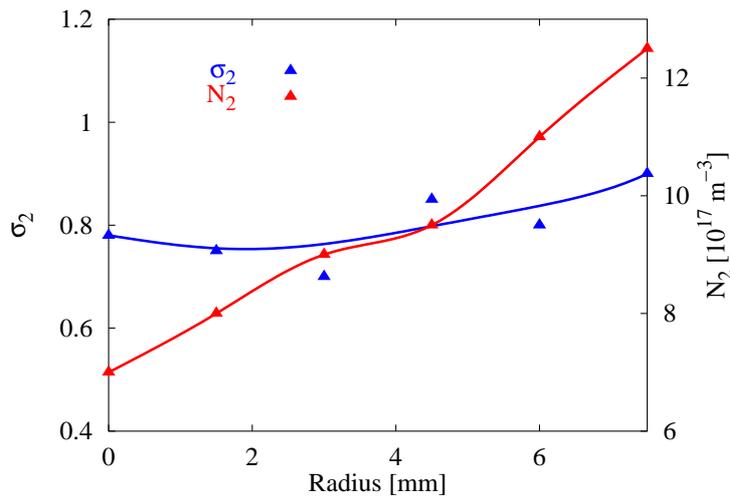


Abbildung 6.20: PDF des Medians der Partikelradien ( $h=90\text{mm}$ )

Abbildung 6.21: PDF der Teilchenzahldichte ( $h=90\text{mm}$ )

Radius	$N_1$	$N_2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$F_1$	$F_2$
0.0	$1.4 \cdot 10^{17}$	$7.0 \cdot 10^{17}$	0.65	0.78	0.075	0.330
1.5	$2.1 \cdot 10^{17}$	$8.0 \cdot 10^{17}$	0.80	0.75	0.125	0.290
3.0	$3.5 \cdot 10^{17}$	$9.0 \cdot 10^{17}$	0.95	0.70	0.250	0.270
4.5	$3.2 \cdot 10^{17}$	$9.5 \cdot 10^{17}$	0.97	0.85	0.130	0.320
6.0	$1.9 \cdot 10^{17}$	$11.0 \cdot 10^{17}$	0.77	0.80	0.040	0.210
7.5	$1.1 \cdot 10^{17}$	$12.5 \cdot 10^{17}$	0.53	0.90	0.051	0.048

Tabelle 6.2: Werte zur Approximation der  $N_V$ -PDF ( $h=90\text{mm}$ )Abbildung 6.22: Standardabweichung  $\sigma_2$  und Median  $N_2$  der  $N_V$ -PDF ( $h=90\text{mm}$ )

Die Verläufe der Teilchenzahldichte-PDFs in Abbildung 6.21 wurden wieder durch 2 lognormale Funktionen approximiert und die Werte in Tabelle 6.2 aufgezeichnet. Der Vorfaktor  $F_2$  verhält sich analog wie in der axialen Betrachtung (Abb. 6.17) etwa proportional zum Rußvolumenbruch. *Der Median der Teilchenzahldichteverteilung  $N_2$  steigt radial stetig an. Dieses Verhalten bestätigt die Annahme, daß bei hohen radialen Abständen Zonen mit höheren Teilchenzahldichten wahrscheinlicher detektiert werden als in der Mitte der Strömung.* Es muß betont werden, daß dies nicht bedeutet, daß im Mittel hohe Teilchenzahldichten auftreten. Ein Blick auf die mittlere Teilchenzahldichte in Abbildung 6.10 zeigt ein Abfallen nach außen hin. Es ist nur wahrscheinlich eine hohe Teilchenzahldichte zu messen, sofern gleichzeitig eine Rußzone detektiert wird.

Die Standardabweichung  $\sigma_2$  ist auf dieser Höhe nahezu konstant. In Analogie zur vorigen Diskussion ist dann die Neubildung von Rußzonen auf dieser Höhe unabhängig von der radialen Position. *Die höheren Teilchenzahldichten bei größerem Abstand von der Strahlmitte sind deshalb nur durch eine Teilcheneubildung mit einer höheren Anzahldichte zu erklären.*

### PDFs in radialer Richtung (h=145mm)

Für die Höhe 145mm über dem Brenner wurde eine analoge Analyse der PDFs durchgeführt, um die Unterschiede zwischen der Rußbildungs- und der Rußoxidationszone zu ermitteln.

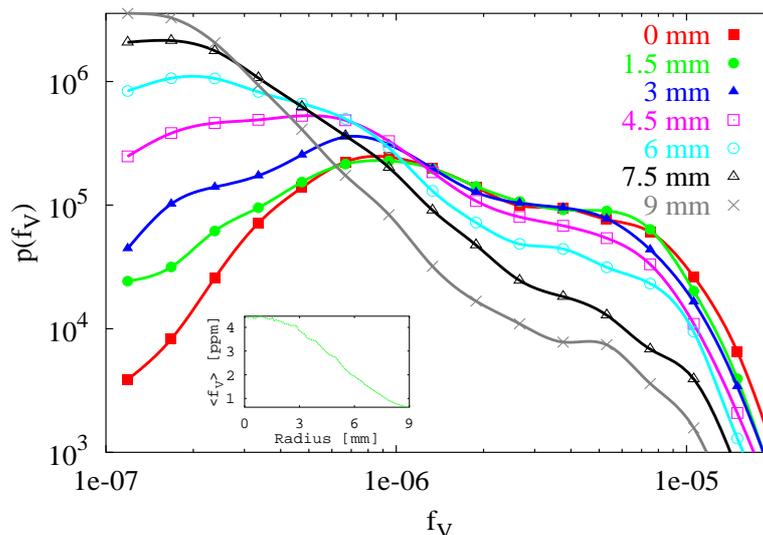
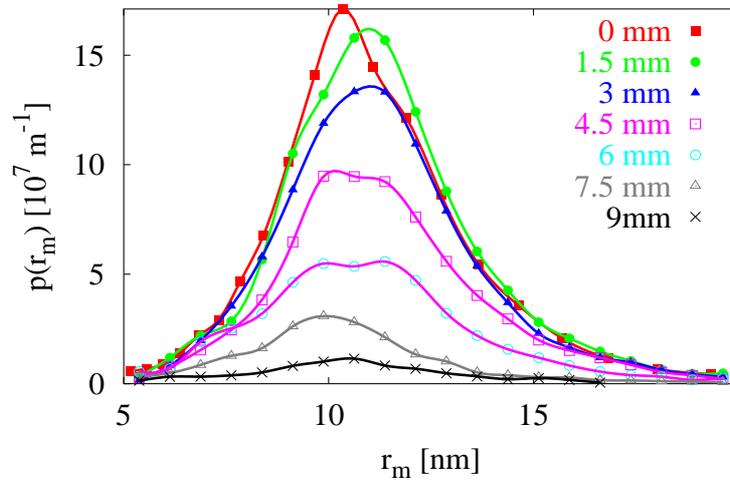
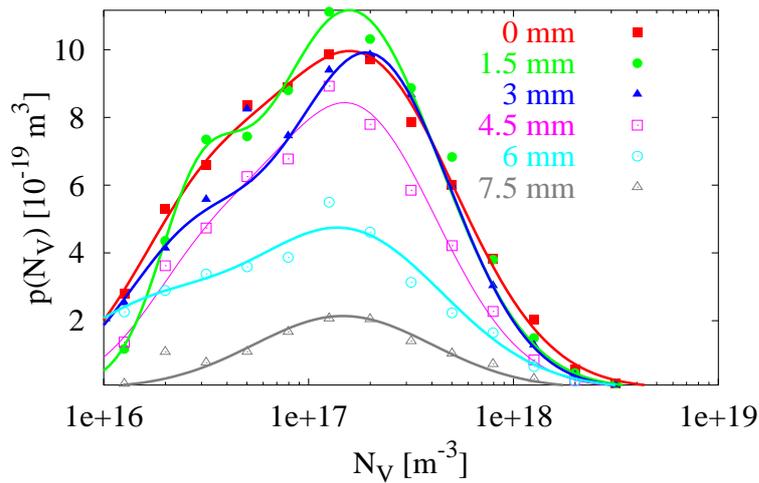


Abbildung 6.23: PDF des Rußvolumenbruchs (h = 145 mm)

Die PDFs des Rußvolumenbruchs in Abbildung 6.23 zeigen eine klare Tendenz. Mit zunehmendem radiale Abstand sinken die PDFs bei großen Rußvolumenbrüchen ab und steigen bei kleinen an. Die Form der PDF bleibt ähnlich. Es gibt ein Maximum bei kleinen Werten (0.1-1ppm) und eine Art Plateau oder Buckel zwischen 1 und 10ppm.

Die PDFs der Partikelradiusmediane (Abb. 6.24) zeigen bei 0 und 1.5mm radialem Abstand die für die Oxidationszone charakteristische spitze Form. Bei der weiteren Erhöhung des radialen Abstands ist zu erkennen, daß es sich hier wahrscheinlich, wie auch bei der Teilchenzahldichte, um mindestens bimodale Verteilungen handelt.

Abbildung 6.24: PDF des Medians der Partikelradien ( $h=145\text{mm}$ )Abbildung 6.25: PDF der Teilchenzahldichte ( $h=145\text{mm}$ )

Radius	$N_1$	$N_2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$F_1$	$F_2$
0.0	$0.55 \cdot 10^{17}$	$5.5 \cdot 10^{17}$	0.80	1.05	0.035	0.80
1.5	$0.35 \cdot 10^{17}$	$4.3 \cdot 10^{17}$	0.45	1.00	0.015	0.73
3.0	$0.5 \cdot 10^{17}$	$4.5 \cdot 10^{17}$	0.78	0.90	0.030	0.66
4.5	$0.5 \cdot 10^{17}$	$4.0 \cdot 10^{17}$	0.70	0.95	0.020	0.50
6.0	$0.35 \cdot 10^{17}$	$5.0 \cdot 10^{17}$	0.90	1.10	0.011	0.35
7.5	-	$4.0 \cdot 10^{17}$	-	1.00	0.000	0.13

Tabelle 6.3: Werte zur Approximation der  $N_V$ -PDF bei  $h=145\text{mm}$

Die Maxima der Partikelradiusmedian-PDFs liegen alle in einem recht schmalen Bereich um 11nm. Dies bringt zum Ausdruck, daß die Verweilzeiten in der Flamme auf dieser Höhe kaum eine radiale Verteilung aufweisen.

Auch die PDFs der Teilchenzahldichten sind auf dieser Höhe näherungsweise durch die zuvor erwähnte Funktion 6.1 zu approximieren. Die PDFs sinken mit zunehmendem radialen Abstand insgesamt ab. Dies zeigt wieder die abnehmende Wahrscheinlichkeit, mit der eine Rußzone detektiert wird.

Der Vorfaktor  $F_2$  (Tabelle 6.3) folgt auch hier dem mittleren Rußvolumenbruch. Der Median der Teilchenzahldichten  $N_2$ , sowie dessen Standardabweichung  $\sigma_2$  sind auf dieser Höhe über dem Brenner nahezu konstant. Der Ruß hat sich hier offensichtlich, durch die turbulente Axialvermischung, bereits sehr gut verteilt.

### Folgerungen aus den PDFs

Zusammenfassend läßt sich zu den Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen sagen, daß sich die PDFs der Partikelradiusmediane im Rußbildungsbereich näherungsweise durch lognormale Verteilungsfunktionen beschreiben lassen. Die Standardabweichungen dieser Verteilungen bewegen sich im untersuchten Bereich der Flamme zwischen 0.15 und 0.21. Deren Mediane liegen zwischen 8 und 10nm ( $h > 70\text{mm} !!$ ). Im Rußoxidationsbereich ( $h > 110\text{mm}$ ) sind komplexere Verteilungen vorzufinden. Die Oxidation wirkt sich erst oberhalb einer Höhe von 110 mm über dem Brenner aus. Unterhalb dieser Höhe sind die Verteilungen des Partikelradiusmedians auch außerhalb der Strahlachse nicht sichtbar von der Oxidation beeinflusst. Die höhere Aktivierungsenergie der Oxidation oder eine sehr schnelle Partikelbildung und Koagulation kann diese Beobachtung erklären. Die Verteilungen der Teilchenzahldichten haben vergleichsweise komplizierte Funktionsverläufe. Sie können näherungsweise durch die Summe zweier lognormaler Funktionen (Gleichung 6.1) berechnet werden. Dies gilt sowohl im Rußbildungs-, als auch im Rußoxidationsbereich. Durch diese Approximation ergeben sich Werte, die das Rußbildungsverhalten in der Flamme charakterisieren. Die Teilchenzahldichteverteilung 2, welche die PDF bei hohen Teilchenzahldichten dominiert, wird durch einen Median  $N_2$  charakterisiert, der sich verglichen zur Spanne der Teilchenzahldichten in der Flamme kaum ändert. Die PDF besitzt deshalb einen recht konstanten Schwerpunkt. Die Änderungen in der PDF werden hauptsächlich durch die Standardabweichung  $\sigma_2$  bestimmt. Es zeigt sich, daß diese Standardabweichung über die gesamte Höhe der Flamme ansteigt. Dies bedeutet, daß die Steigung der  $N_V$ -PDF hin zu großen Teilchenzahldichten, mit steigenden Höhen über dem Brenner abnimmt. Eine fallende Teilchenbildungstendenz kann diese Beobachtung erklären. Die Koagulation führt in diesem Fall zu einer Abflachung des Gradienten. Die radiale Betrachtung der PDF der Teilchenzahldichte bei 90mm über dem Brenner (Rußbildungszone) deutet darauf hin, daß in den äußeren Partien der Flamme Partikelbildungszonen bevorzugt auftreten. Auf einer Höhe von 145mm sind die radialen Unterschiede in der Flamme im wesentlichen durch turbulenten Austausch ausgeglichen. Radiale Unterschiede in den Partikeleigenschaften liegen auf dieser Höhe nur noch aufgrund der Detektionswahrscheinlichkeit vor.

Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion des Rußvolumenbruchs hat eine Form, die wie folgt charakterisiert werden kann: Es gibt ein Maximum der PDF zwischen 0.1 - 1ppm. Nach diesem Maximum folgt zwischen 1 und 10ppm eine Art Plateau oder Buckel. Die Berechnung dieser PDF aus den PDFs von  $N_V$  und  $r_m$  ist auf einfachem Wege nur möglich,

wenn keine Korrelation zwischen diesen beiden Größen vorliegt (Siehe Kapitel 8.1). Dies ist, wie zuvor gezeigt wurde, jedoch nicht der Fall.

### Verbundwahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (JPDF)

Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der Teilchenzahldichten und der Partikelradien geben, unkorreliert betrachtet, ein grobes Bild der Rußbildung in einer turbulenten Diffusionsflamme ab. Detaillierter wird dieses, wenn die Verbundwahrscheinlichkeitsdichtefunktion (JPDF = „joint probability density function“) der beiden Größen untersucht wird, denn darin wird ersichtlich, welche Teilchenzahldichten welchen Partikelradien zuzuordnen sind.

Die Verbundwahrscheinlichkeitsdichteverteilungen wurden aus der gleichen Anzahl von Messungen wie die PDFs berechnet (25000). Dies hat zur Folge, daß die berechneten JPDFs weniger Details zeigen als die PDFs, weil die Messungen auf eine größere Anzahl Intervalle (2D) verteilt werden. Die wesentlichen Charakteristika sind jedoch klar zu erkennen.

Die Verbundwahrscheinlichkeitsdichte der Teilchenzahldichte und des Partikelradius auf verschiedenen Höhen über dem Brenner zeigt Abbildung 6.27. In den grünen Bereichen ist die Anzahl der Messungen im 2D-Intervall Null und folglich ist dort die JPDF sehr klein. Die violetten Flächen kennzeichnen Bereiche, die aufgrund zu niedriger Rußkonzentration unter die selbst gesetzte Schranke der Auswertung fällt. Dort ist die JPDF unbekannt, da das Meßsignal zu stark von den Meßfehlern beeinflusst wird.

Zunächst wird auf die grobe Struktur aller JPDFs eingegangen. Abbildung 6.26 zeigt sehr vereinfacht die Grobstruktur der JPDFs. In erster Näherung wird der signifikante Bereich der JPDFs durch ein Dreieck beschrieben. Dies ist der Bereich in dem die Anzahl der Messungen in einem Intervall größer Null ist.

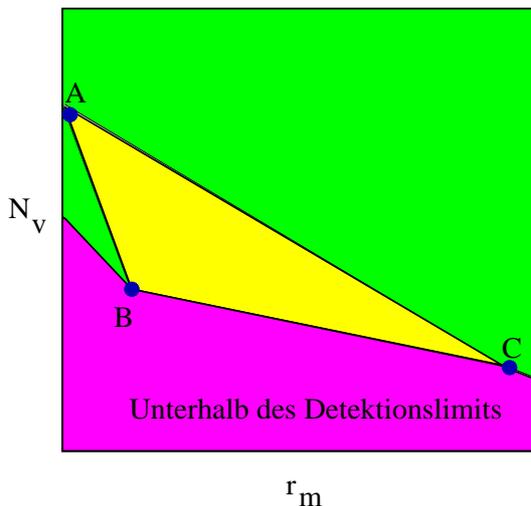


Abbildung 6.26: Grobstruktur der JPDFs

diese Grenze durch einen konstanten Rußvolumenbruch charakterisiert. Gerade AC stellt wiederum eine Grenze dar, die durch die Anzahl der Messungen bestimmt wird.

Der Punkt A bei der höchsten detektierten Teilchenzahldichte und dem kleinsten Radius (hier:  $r_m \approx 5nm$ ,  $N_V \approx 10^{19}m^{-3}$ ) repräsentiert den Punkt der Teilchenbildung. Alle Partikel, die sich bilden, müssen zunächst durch diesen Punkt der JPDF laufen. Im Punkt B trifft die JPDF auf das Detektionslimit (Schwellwerte). Die Gerade AB zieht eine Grenze zwischen dem Teil, in dem Meßwerte vorliegen (rechts) und dem Teil, in dem zwar Messungen möglich sind, aber keine detektiert wurden (links). Zwischen B und C wird die JPDF durch das Detektionslimit der LII und der Streuung begrenzt. Die JPDF wird an dieser Stelle abgeschnitten. In den hier betrachteten Messungen wird

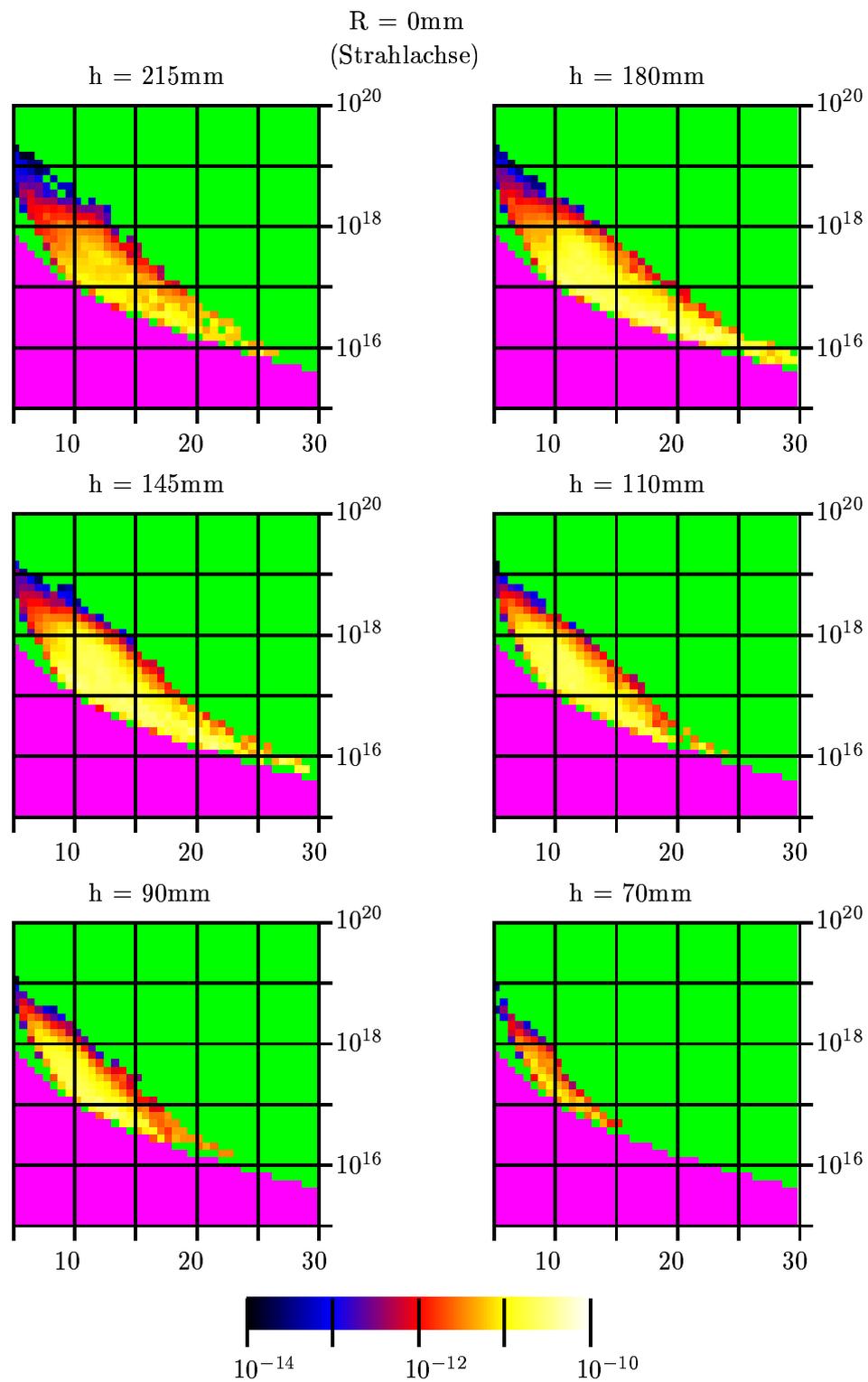


Abbildung 6.27: Verbundwahrscheinlichkeitsdichte  $p(r_m, N_V)$  in der Strahlachse

Allen JPDFs ist gemein, daß die Gerade AB steiler verläuft als es durch reine Koagulation bei konstantem Rußvolumenbruch zu erwarten wäre ( $N_V = \frac{3f_V}{4\pi} r_m^{-3} e^{-4.5\sigma^2}$ ). Dies legt den Schluß nahe, daß entlang dieser Gerade die Oxidation einen Einfluß auf die Teilchenzahldichte ausüben muß.

Bei 70mm über dem Brenner liegt der signifikante Bereich der JPDF unterhalb  $r_m=16\text{nm}$  und die Teilchenzahldichten liegen zwischen  $5 * 10^{16} m^{-3}$  und  $10^{19} m^{-3}$ . Die JPDF dehnt sich bei 70mm senkrecht zum Maximum nur gering aus („schmale JPDF“). Das Maximum der JPDF liegt nahe bei der gedachten Gerade AB. *Es ist also davon auszugehen, daß Partikel, welche auf dieser Höhe entstehen und durch Koagulation oder Oberflächenwachstum wachsen, sehr schnell in Gebiete der transportiert werden, in denen Rußoxidation vorherrscht. Die Teilchenbildung muß die Oxidation jedoch deutlich überwiegen, da in den eindimensionalen PDFs von  $r_m$  lognormale Funktionen detektiert werden und die mittlere Teilchenzahldichte noch zunimmt.* Das Oberflächenwachstum ist sehr wahrscheinlich auf dieser Höhe aufgrund der geringen Ausdehnung der PDF in  $r_m$ -Richtung kein dominierender Faktor oder wird durch die Oxidation kompensiert.

Mit zunehmender Höhe über dem Brenner dehnt sich die JPDF hauptsächlich zu höheren Radien und kleineren Teilchenzahldichten aus. Bei 90mm über dem Brenner sind bereits Messungen mit einem Median des Partikelradius von ca. 23nm und einer Teilchenzahldichte von ca.  $3 * 10^{16} m^{-3}$  detektierbar. Die JPDF ist nun deutlich breiter und bei hohen Teilchenzahldichten hat sie gegenüber der Höhe 70mm deutlich zugenommen. *Die Zunahme der Breite der JPDF deutet darauf hin, daß nun auch Ruß detektiert wird der nicht, oder nur wenig oxidativ beeinflusst wird.* Diese Trends setzen sich bei 110mm über dem Brenner fort. Auf einer Höhe von 145mm ist eine Absenkung der JPDF bei hohen Teilchenzahldichten zu erkennen. *Zusätzlich ist eine deutliche Erweiterung der JPDF zu hohen Partikelradien und niedrigen Teilchenzahldichten zu bemerken. Dies ist auf den schon zuvor beschriebenen Effekt der Oxidation der kleinen Partikel der Partikelgrößenverteilung zurückzuführen.* Bei 180mm über dem Brenner tritt eine weitere Absenkung der JPDF bei hohen Teilchenzahldichten und eine Steigerung bei den großen Partikeln auf. Der Übergang auf 215mm über dem Brenner führt zu einer Absenkung der gesamten JPDF (Man beachte: Nicht definierte Werte eingerechnet). Die Oxidation greift auf dieser Höhe nun auch die großen Partikel an.

### 6.2.6 Fourierspektren und Strukturfunktionen

Zur Untersuchung des Einflusses der Turbulenz auf die Rußbildung ist eine Betrachtung der Größe der Rußzonen von Bedeutung. Die Inhomogenitäten im Strömungsfeld der turbulenten Strömung können durch Stoff- und Wärmetransport auf die Rußbildung einwirken. Diese Wirkung ist von der Größe der durch die Turbulenz erzeugten Strukturen abhängig. Wie in Abschnitt 3.1 gezeigt wurde, kann die Verteilung der Turbulenzenergie auf die Strukturgröße im Fourierraum durch das Energiespektrum charakterisiert werden. Diese Methode zur Charakterisierung der Strömung ist weit verbreitet. Eine etwas weniger bekannte Methode ist die Charakterisierung mit Strukturfunktionen, die jedoch gerade bei der Untersuchung mit der RAYLIX-Methode Vorteile bietet. Die Strukturfunktionen können auch von nicht zyklischen oder nicht stetigen Daten berechnet werden, wie sie bei der RAYLIX-Methode mitunter anfallen. Dies ist bei der Fouriermethode nicht möglich.

Diese Methode kann nur an den Messungen des Rußvolumenbruchs verwendet werden und dort auch nur in radialer Richtung.

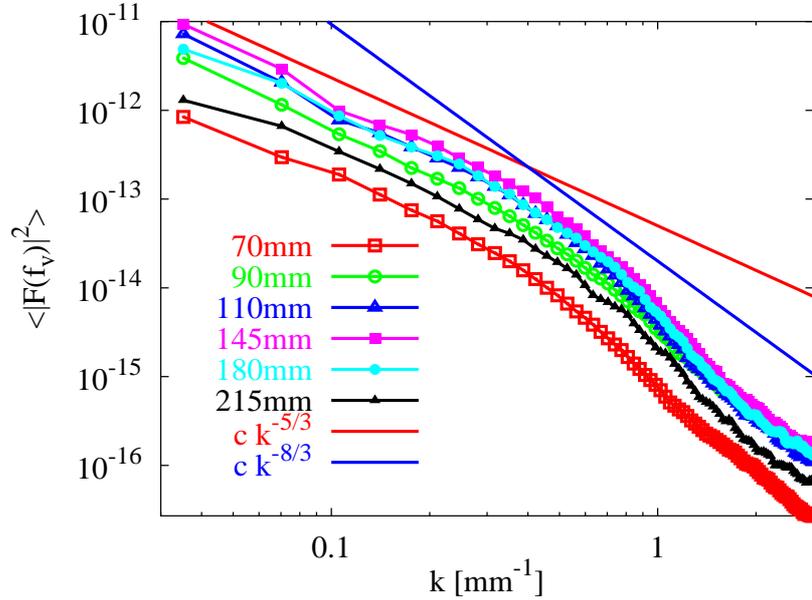


Abbildung 6.28: Fourierspektrum des Rußvolumenbruchs in radialer Richtung (Quadrat der Fourierkoeffizienten)

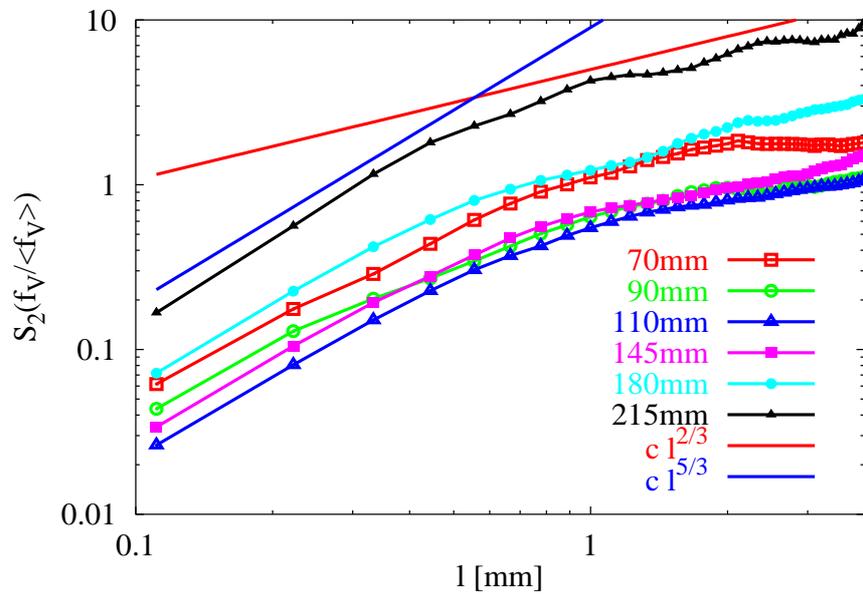


Abbildung 6.29: Strukturfunktion 2. Ordnung des normierten Rußvolumenbruchs in radialer Richtung ( $R_0=0\text{mm}$ )

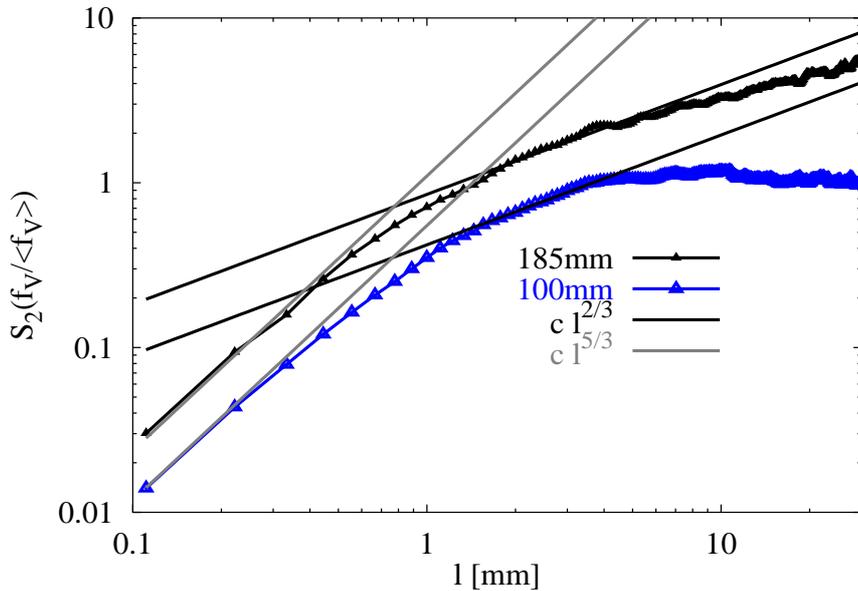


Abbildung 6.30: Strukturfunktion 2. Ordnung des normierten Rußvolumenbruchs in axialer Richtung

Die Daten für die Fourierspektren wurden, um Fehler bei der Fouriertransformation zu vermeiden, gefiltert. Ausgewertet wurden nur Daten, bei denen der Anfangspunkt und der Endpunkt weniger als 0.1ppm auseinanderliegen. Zudem ist die Fouriertransformation nur in radialer Richtung ausgeführt. Diese Maßnahmen stellen sicher, daß ein nahezu zyklisches Signal vorliegt.

Die Fourierspektren der Rußvolumenbrüche in Abbildung 6.28 zeigen auf allen Höhen den gleichen Verlauf. *Die Steigungen der Spektren bei kleinen Wellenzahlen sind in der doppeltlogarithmischen Darstellung  $-\frac{5}{3}$ . Dies entspricht der Steigung, die nach der K41-Theorie [54, 55, 56] im Inertialbereich bei Energiespektren auftritt. Bei hohen Wellenzahlen wird etwa  $-\frac{8}{3}$  gefunden.*

Abbildung 6.29 zeigt Strukturfunktionen 2. Ordnung, die aus normierten Rußvolumenbrüchen berechnet ist. Die Normierung erfolgte auf den Mittelwert um den Abfall des mittleren Rußvolumenbruchs zu kompensieren (homogene Bedingungen). Bei großen Höhen über dem Brenner zeigt sich auch bei der Strukturfunktion 2. Ordnung das gleiche Bild wie bei den Fourierspektren. Bei Längen über 1mm wird eine Steigung von  $\frac{2}{3}$  gefunden, entsprechend der Steigung von  $-\frac{5}{3}$  im Fourierspektrum (Inertialbereich). Eine Steigung von  $\frac{5}{3}$  findet sich bei Längen unter 0.5mm analog zum Fourierspektrum ( $n_k = -n_{S_2} - 1$ ). Mit abnehmender Höhe sind jedoch Abweichungen zu finden, besonders bei 70mm über dem Brenner. Die Abweichungen sind wahrscheinlich auf den festen Korrelationspunkt ( $R_0=0$ mm) im Zusammenhang mit den auf niedriger Höhe gut lokalisierten Rußzonen zurückzuführen. Bei der Fouriertransformation, die keinen ausgezeichneten Korrelationspunkt besitzt, tritt dieses Problem deshalb nicht auf. Diese Probleme müssen jedoch in Kauf genommen werden, um auch Untersuchungen in axialer Richtung durchführen zu können.

In axialer Richtung läuft die Steigung ebenfalls bei kleinen Skalen auf die Steigung  $\frac{5}{3}$  zu. Bei den großen Skalen ist jedoch nur ein kleiner Bereich zwischen 1mm und 4mm mit einer Steigung von  $\frac{2}{3}$  zu beobachten (Abbildung 6.30). Auch in axialer Richtung ist jedoch die Tendenz zu erkennen, daß sich der  $\frac{2}{3}$ -Bereich mit zunehmender Höhe über dem Brenner vergrößert. Es ist auffällig, daß analog zur radialen Betrachtung bei 70mm Höhe die axiale Strukturfunktion bei 100mm gegen 1 läuft. Dies bedeutet, daß einer der untersuchten Punkte mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit immer nahe Null ist und keine Korrelation zwischen den Punkten mehr vorliegt. Dabei ist zu beachten, daß die Gesetze aus der K41-Theorie nur für Abstände gelten, die deutlich unter der Makrolänge liegen. Die Untersuchung der Makrolänge wird deshalb als nächster Schritt vorgenommen.

### 6.2.7 Korrelationslängen

Die Korrelationslängen (Makro- und Mikrolängen) einer Strömung sind wichtige Informationen über den Strömungszustand der turbulenten Strömung. Die Makrolänge kann als die mittlere Wirbelgröße in der Strömung angesehen werden. Die Mikrolänge erlaubt bei Strömungsgeschwindigkeitsmessungen, die Größe der dissipativen Strukturen anzugeben. Bei der hier verwendeten Untersuchung der Autokorrelation des Rußvolumenbruchs ist dies, wie im Folgenden gezeigt wird, jedoch nicht der Fall.

Zur Berechnung von Makrolängen aus Rußvolumenbrüchen, wird die Autokorrelationsfunktion entsprechend Gleichung 3.8 integriert. Die Integration wird durch die Anpassung (Quadratsummenminimierung) einer Test-Funktion  $T(\Delta x, a_0, a_1, a_2)$  durchgeführt. Diese ist wie folgt definiert:

$$T(\Delta x, a_0, a_1, a_2) = a_0 e^{-a_1 \Delta x} + (1 - a_0) e^{-a_2 \Delta x^2} \quad (6.2)$$

Das Integral dieser Funktion, die Makrolänge  $L_\Lambda$  kann dann aufgrund bekannter bestimmter Integrale berechnet werden zu:

$$L_\Lambda = \frac{a_0}{a_1} + (1 - a_0) \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{a_2}} \quad (6.3)$$

Die Mikrolänge wird durch Approximation der Autokorrelationsfunktion mittels einer Parabel im Punkt  $\Delta x = 0$ , wie in Kapitel 3.1 beschrieben, bestimmt.

In Abbildung 6.31 ist eine typische Autokorrelationsfunktion gezeigt, wie sie bei der Untersuchung von Rußvolumenbrüchen in der turbulenten Diffusionsflamme auftritt. Diese Funktion beschreibt die Abnahme der Korrelation der Rußvolumenbrüche, wenn zwei Punkte mit einem Abstand  $\Delta h$  betrachtet werden. Bei zunehmendem Abstand  $\Delta h$  fällt diese Funktion exponentiell ab. Um den Nullpunkt ist sie flacher und erreicht bei  $\Delta h = 0mm$  den Wert eins und die Steigung Null.

Die rote Kurve in Abbildung 6.31 stellt die beschriebene Approximationskurve  $T(\Delta x, a_0, a_1, a_2)$  aus Gleichung 6.2 dar. Im Bereich zwischen  $\Delta h = 0mm$  und 6mm wird die Meßkurve, und damit das Integral unter der Kurve recht genau getroffen. Bei größeren Abständen nimmt der Fehler in der Meßkurve aufgrund der begrenzten Anzahl der Messungen stark zu, so daß Abweichungen entstehen. Die durch die Integration bestimmte Makrolänge liegt bei dieser Messung bei 2.25mm. Die grüne Kurve stellt die Parabel dar,

welche zur Berechnung der Mikrolänge definitionsgemäß benutzt wird. Die Mikrolänge ergibt sich durch den Schnitt mit der Abszisse zu 1mm.

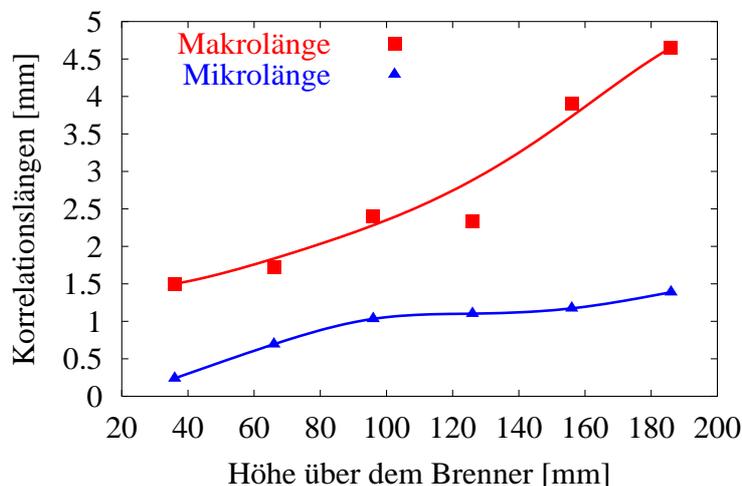


Abbildung 6.32: Korrelationslängen des Rußvolumenbruchs in axialer Richtung ( $R=0\text{mm}$ )

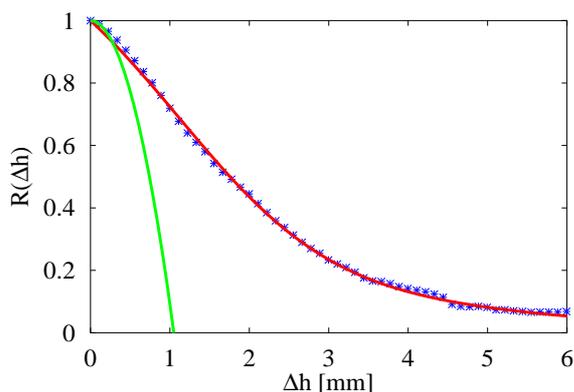


Abbildung 6.31: Autokorrelationsfunktion des Rußvolumenbruchs in axialer Richtung ( $h=96\text{mm}$ ,  $R=0\text{mm}$ )

In Abbildung 6.32 werden die Korrelationslängen, die aus axialen Autokorrelationsfunktionen berechnet wurden, als Funktion der Höhe über dem Brenner dargestellt. Zwischen 40mm und 100mm über dem Brenner wächst die Mikro- und die Makrolänge in gleicher Weise. Oberhalb von  $h=100\text{mm}$  bleibt die Mikrolänge in etwa konstant. Die Makrolänge wächst weiter an. Die kleinste detektierte Mikrolänge liegt bei 200  $\mu\text{m}$ . Dieser Wert entspricht der etwa der Auflösung des Meßsystems. Deshalb ist es möglich, daß die Mikrolänge noch kleiner ist als gemessen. Bei größeren Höhen über dem Brenner liegt die Mi-

krolänge bei ca. 1mm. Die gemessene Mikrolänge ist wesentlich größer als die Kolmogorov-Länge des Systems. Sie kann deshalb nicht die strömungsmechanische Mikrolänge sein. Die Mikrolänge entspricht etwa der Ausdehnung der Rußzonen (Rußzonendicke). Dies ist beispielsweise der Einzelmessung in Abbildung 6.4 zu entnehmen. Die Mikrolängenanalyse mißt deshalb nicht die durch die Strömungsmechanik vorgegebene Mikrolänge, sondern die kleinste Größe im System, das heißt die Rußzonendicke.

Radiale Profile der Korrelationslängen zeigt Abbildung 6.33. Bei 36mm über dem Brenner wird im Kern der reaktiven Strömung eine Makrolänge von 2mm gefunden. Links und rechts davon steigt die Makrolänge schnell an. Mit zunehmender Höhe über dem Bren-

ner bildet sich ein parabelartiger Verlauf der Makrolänge aus. Bei weiterer Verschiebung des Detektionpunktes zu größerer Höhe über dem Brenner weitet sich die Parabel auf. Bei 186mm über dem Brenner liegt radial ein im Rahmen des Fehlers konstanter Wert der Makrolänge im untersuchten Bereich vor. Die Mikrolänge zeigt radial kaum eine Änderung.

Der auffällige Anstieg der Makrolänge bei hohen radialen Abständen, besonders bei 36mm über dem Brenner, könnte schlicht durch das Fehlen von Ruß an diesen Stellen hervorgerufen sein. Deshalb wurde die beschriebene Rechnung nocheinmal wiederholt, wobei nur Messungen benutzt wurden, bei denen der Referenzpunkt mindestens einen Rußvolumenbruch von 0.1ppm aufweist. Diese Maßnahme stellt sicher, daß nur an jenen Stellen die Korrelation detektiert wird, an denen auch Ruß zur Messung vorhanden ist. Alle Korrelationslängen oberhalb 36mm zeigen dabei keine Änderung. Bei 36mm über dem Brenner wird immer noch ein Anstieg bei hohem radialem Abstand gefunden. Nur in der Strahlachse steigt die Makrolänge leicht an. Dies legt nahe, daß die zuvor ermittelten radialen Profile nicht durch zu niedrige Rußkonzentrationen beeinflusst sind.

Die wichtigsten Aussagen die bei der Untersuchung der turbulenten Diffusionsflamme gefunden wurden, werden im Kapitel 7 zusammengefaßt und im Zusammenhang mit den folgenden Messungen diskutiert.

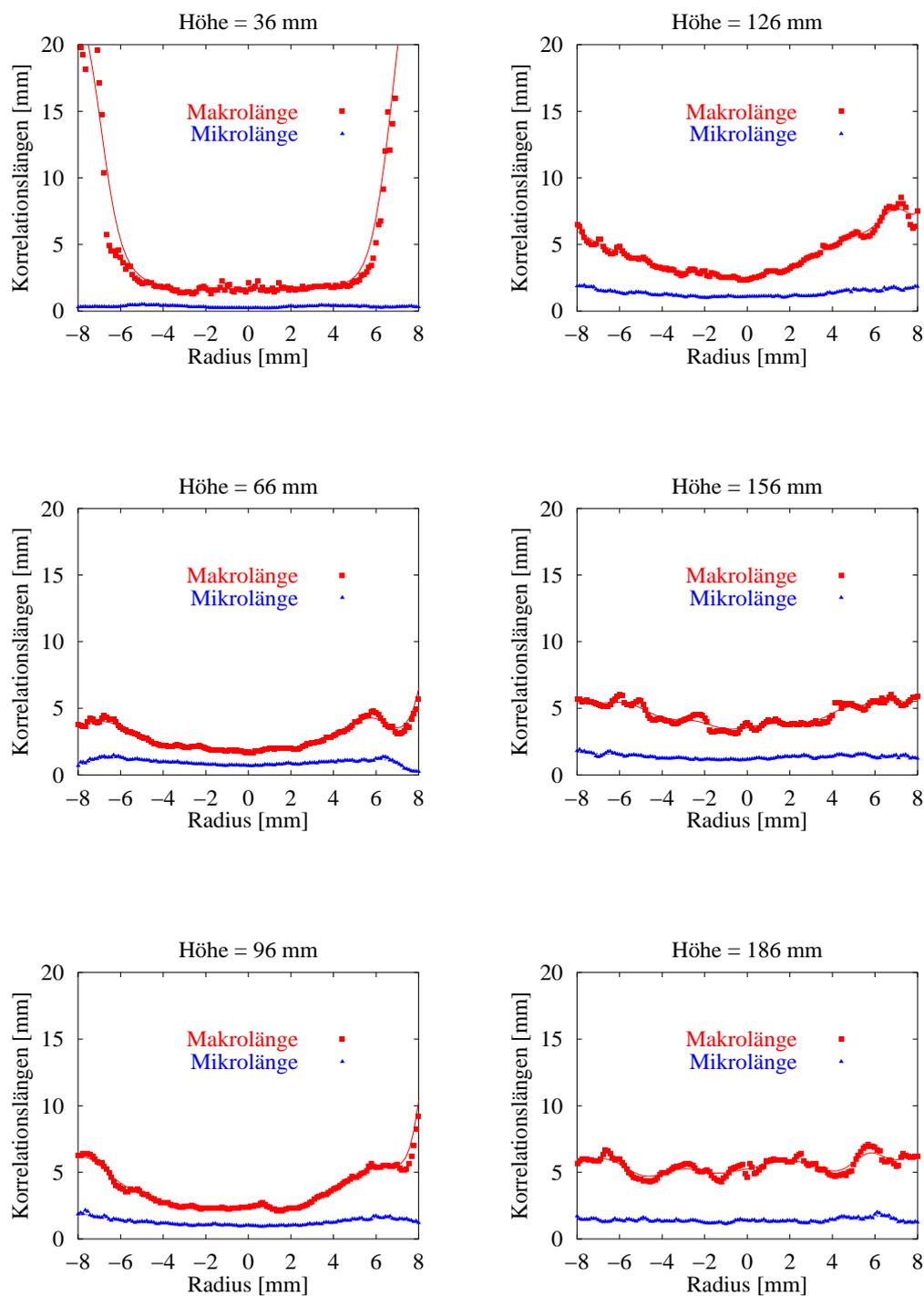


Abbildung 6.33: Makro- und Mikrolängen berechnet aus Rußvolumenbrüchen

### 6.3 Durchsatzvariation

Die bisher untersuchten Flammen wurden über die gesamte Höhe betrachtet. Diese Vorgehensweise hat den Nachteil, daß bei der Untersuchung einer Vielzahl verschiedener Flammen eine sehr hohe Datenmenge anfällt. Die folgende Messung wurde deshalb nur über einen begrenzten Teil der Flamme durchgeführt, um dafür die Anzahl der untersuchten Bedingungen zu erhöhen.

Der Einfluß des Durchsatzes auf die Rußbildung und den Umschlag der Strömung von laminarer Strömung in eine turbulente Strömung wird bei konstanter Eingangskonzentration untersucht. Die Messungen sind mit einer Düse von 2mm Durchmesser in einem Zylinder mit 125mm Durchmesser durchgeführt. Diese Anordnung ist in Kapitel 5.1.3 detailliert beschrieben. Das Detektionsgebiet erstreckt sich von  $h = 70\text{mm} - 110\text{mm}$  über dem Brenner und ist 20mm breit.

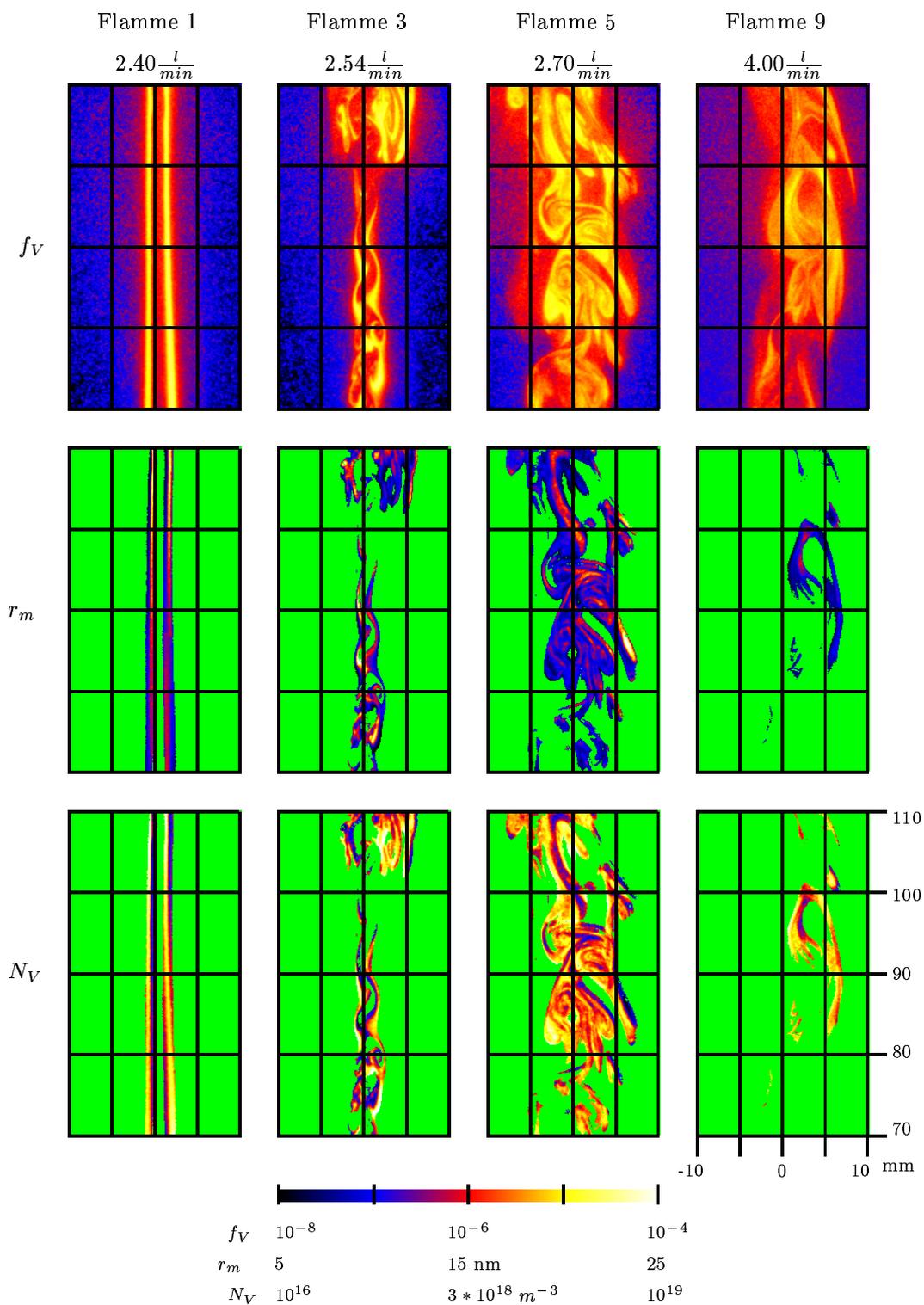
Messung	$\dot{V}_{N_2, Ring}$	$\dot{V}_{O_2, Ring}$	$\dot{V}_{N_2, Düse}$	$\dot{V}_{C_2H_2, Düse}$	$\dot{V}_{Düse}$
	$[\frac{l}{min}]$	$[\frac{l}{min}]$	$[\frac{l}{min}]$	$[\frac{l}{min}]$	$[\frac{l}{min}]$
0	5.0	1.0	1.00	1.00	2.00
1	5.0	1.0	1.20	1.20	2.40
2	5.0	1.0	1.25	1.25	2.50
3	5.0	1.0	1.27	1.27	2.54
4	5.0	1.0	1.30	1.30	2.60
5	5.0	1.0	1.35	1.35	2.70
6	5.0	1.0	1.40	1.40	2.80
7	5.0	1.0	1.50	1.50	3.00
8	5.0	1.0	1.70	1.70	3.40
9	5.0	1.0	2.00	2.00	4.00

Tabelle 6.4: Reaktionsbedingungen der Flammen

Es wurden pro Flamme 1000 Messungen mit RAYLIX durchgeführt. 4 Typen von Flammen sind in dieser Messung zu unterscheiden. Die Flammen 0-2 sind laminare Flammen, Flamme 3 stellt eine Flamme dar, die dem Übergangsbereich laminar/turbulent entspricht. Die Flammen 4-8 sind turbulente nicht abgehobene Flammen die sich am Brennerausgang stabilisieren. Flamme 9 ist eine turbulente abgehobene Flamme. Die im Folgenden gezeigten 2-dimensionalen Felder zeigen jeweils eine ausgesuchte Flamme pro Flammentyp.

#### 6.3.1 Einzelmessungen

Einzelmessungen des Rußvolumenbruchs  $f_V$ , des Medians des Partikelradius  $r_m$  und der Teilchenzahldichte  $N_V$  sind in Abbildung 6.34 dargestellt. Die logarithmische Darstellung des Rußvolumenbruchs wurde gewählt, um die Strömungsstrukturen der Flammen zu verdeutlichen. Die Flamme bei einem Durchsatz von  $2.4 \frac{l_n}{min}$  zeigt die typische Verteilung von Ruß in einer laminaren Diffusionsflamme. Im Schnitt sind zwei dünne Rußzonen mit einer Dicke von ca. 1mm zu erkennen. Die Rußzonen sind näherungsweise parallel, da die Flammenlänge bei diesem Durchsatz etwa 1m beträgt. Die axiale Änderung des Rußvolumenbruchs im untersuchten Bereich ist deshalb recht klein.

Abbildung 6.34: Einzelmessungen von  $f_V$ ,  $r_m$  und  $N_V$  in ausgesuchten Flammen

Die Erhöhung des Durchsatzes auf  $2.5 \frac{l_n}{min}$  führt zu ersten Verformungen des laminaren Rußvolumenbruchfeldes. Dies zeigt Abbildung 6.35 im Detail.

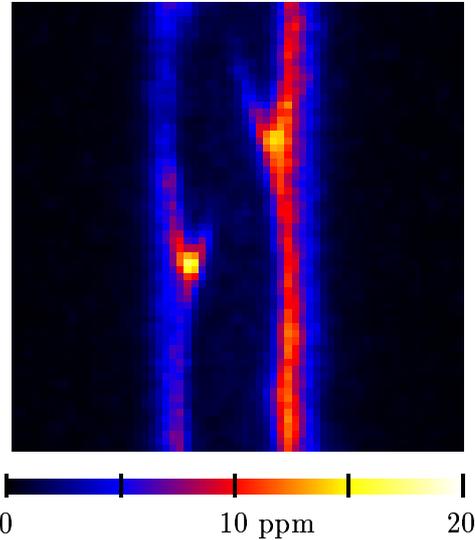


Abbildung 6.35: Rußvolumenbruch bei  $\dot{V} = 2.5 \frac{l_n}{min}$  Ausschnitt 7x7mm

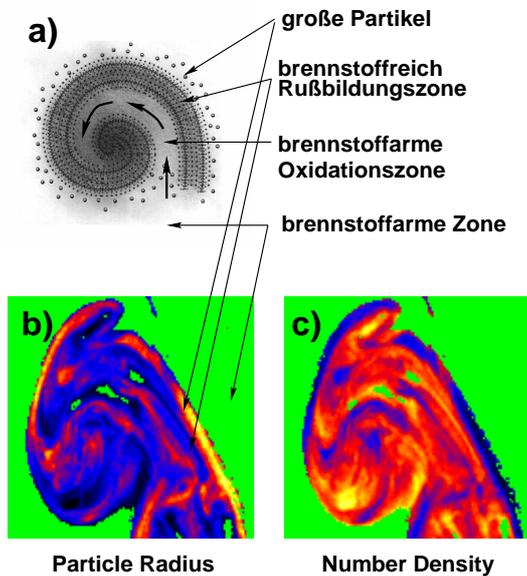


Abbildung 6.36: Struktur eines Wirbels Ausschnitt 14.4x12.8mm

ist wieder die typische Korrelation zwischen hoher Teilchenzahldichte und niedriger Partikelgröße zu erkennen. Dies gilt für alle Flammen. Die laminare Flamme 1 bei  $2.4 \frac{l_n}{min}$  besitzt eine deutliche Partikelbildungszone mit hoher Teilchenzahldichte und niedrigem

*Die Störungen beginnen an der Innenseite der Rußzone, hin zur Strahlachse. Die Außenseite der Rußzone ist von diesem Prozeß noch nicht beeinflusst. Der Grund für den Beginn der Wirbelbildung in Strahlachsennähe ist wahrscheinlich die höhere lokale Reynoldszahl. Die Temperatur nimmt nach außen (zur Reaktionszone) zu, was zu einer Erhöhung der Viskosität des Fluids und damit der Reynoldszahl führt. Auffällig ist der erhöhte Rußvolumenbruch an der „Wurzel“ der Störungen. Die Rußzone unterhalb der Störungen ist etwas dünner. Es handelt sich deshalb wahrscheinlich um einen reinen Transporteffekt, welcher Ruß von Stellen unterhalb der Stelle erhöhten Rußvolumenbruchs ansammelt.*

Bei  $2.54 \frac{l_n}{min}$  wellen sich die Rußzonen deutlich und aus den beschriebenen Störungen bilden sich Wirbel aus. Im oberen Bereich der Detektionszone reißt die Rußzone auf und es lösen sich rußbeladene Ballen ab. Bei weiterer Erhöhung des Durchsatzes bilden sich die typischen Strukturen einer turbulenten Strömung aus. Zwischen  $2.6$  und  $3.4 \frac{l_n}{min}$  ist kein wesentlicher Unterschied in der Strömungsstruktur der Einzelmessungen erkennbar. Die Flamme bei einem Durchsatz von  $4.0 \frac{l_n}{min}$  (abgehoben) besitzt niedrigere Rußvolumenbrüche und die Rußzonen erscheinen in axialer Richtung gestreckt.

Aufgrund der hohen Spannbreite der Messungen von laminarer zu turbulenter Strömung mit verschiedenen Anforderungen an örtliche Auflösung und Laserintensität, ist die Auswertung der Teilchenzahldichte und des Partikelradius besonders bei den laminaren Flammen schwierig. Dort mußte eine hohe Extinktion in Kauf genommen werden, die nicht optimal korrigiert werden konnte. In den Teilchenzahldichte- und Partikelgrößefeldern

Partikelradius. Links und rechts davon nimmt die Teilchenzahldichte deutlich ab. Die Bildung von Wirbeln beim Übergang zur turbulenten Strömung führt zu einer Struktur von abwechselnd hoher und niedriger Teilchenzahldichte in den Wirbeln.

Abbildung 6.36 zeigt einen typischen Ausschnitt aus einer turbulenten rußenden Flamme. Die obere Zeichnung (a) ist eine vereinfachte Version der darunter in (b,c) gezeigten Messung. Das Einrollen einer brennstoffarmen Zone in den Wirbel bildet die erwähnte Struktur mit abwechselnd hoher und tiefer Teilchenzahldichte. Die Sauerstoffkonzentration nimmt zum Zentrum des Wirbel hin aufgrund der Verbrennungsreaktionen ab. Die Konzentration des Sauerstoffs ist deshalb an der Außenseite der Wirbel maximal und in der Mitte minimal. *An Orten hoher Sauerstoffkonzentration werden kleine Rußpartikel aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche bevorzugt oxidiert.* Das heißt, die Anzahl kleiner Partikel nimmt durch die oberflächenabhängige Oxidationsgeschwindigkeit schneller ab, als die Anzahl großer Partikel. *Deshalb werden an der Außenfläche der Rußwirbel oft hohe Partikelradien detektiert.*

### 6.3.2 Mittelwerte

Die Ensemblemittelwerte der Messungen sind in Abbildung 6.38 zusammengefaßt. Die laminare Flamme 1 zeigt einen ähnlichen Verlauf wie in der Einzelmessung. Durch leichte Fluktuationen ist der Mittelwert etwas verbreitert. Flamme 3, die Übergangsbereichsflamme, zeigt Zonen hohen Rußvolumenbruchs am unteren Rand des Detektionsbereichs. Der Hauptunterschied zur laminaren Flamme auf dieser Höhe ist die Existenz von Ruß in der Strahlachse, der vom turbulenten Anteil der Messungen stammt. Zudem ist der mittlere Rußvolumenbruch im Vergleich zu Flamme 1 gefallen. Im oberen Bereich ist eine deutliche Verbreiterung der Rußzone zu erkennen. Flamme 5 zeigt die typische Verteilung der Rußeigenschaften in einer turbulenten Diffusionsflamme, wie sie bereits im Kapitel 6.2 gefunden und diskutiert wurde. Bei der abgehobenen Flamme sind zwei breite Rußzonen zu erkennen, die mit zunehmender Höhe ineinanderlaufen, zudem sinkt der Rußvolumenbruch beim Übergang zur abgehobenen Flamme weiter ab. Das Erscheinen zweier Rußzonen ist lediglich auf die Verschiebung der Flamme durch das Abheben zurückzuführen. Die Absenkung des Rußvolumenbruchs bei der abgehobenen Flamme ist aber deutlicher, als es durch eine reine Verschiebung zu erwarten ist. *Das Abheben hat nicht nur den Effekt des Verschiebens der Flamme, es führt auch zum erhöhten Sauerstoffeintrag durch partielle Vormischung der Flamme und damit zur Absenkung des Rußvolumenbruchs.*

Die Mittelwerte der Teilchenzahldichten und Partikelradien verhalten sich bei der laminaren Flamme ähnlich wie bei der Einzelmessung, wenn von einer leichten Verbreiterung der Rußzone durch seitliche Fluktuationen der Flamme abgesehen wird. Bei Flamme 3 finden sich im unteren Bereich im Mittel große Partikel im Zentrum der Flamme. Durch genauere Analyse der Einzelmessungen ist zu erkennen, daß die großen Partikel im laminaren Anteil der Flamme entstehen. In der turbulenten abgehobenen Flamme 9 sind sehr homogene Verteilungen des mittleren Radius und der Teilchenzahldichte zu finden. Die mittleren Radien sind recht klein. Dies weist auf die Existenz von Partikelbildungszonen hin. Die Teilchenzahldichte ist im Mittel jedoch, im Vergleich zu den anderen turbulenten Flammen, niedrig, da die Wahrscheinlichkeit eine Rußzone zu detektieren klein ist.

Die Abhängigkeit des Rußvolumenbruchs vom Durchsatz ist in Abbildung 6.37 gezeigt. Der Ensemblemittelwert des Rußvolumenbruchs ist dazu über dem Detektionsbereich radial

auf zwei verschiedenen Höhen über dem Brenner gemittelt. Die erste Höhe bei 70mm über dem Brenner liegt bei den turbulenten Flammen in der Rußbildungszone. Bei etwa 102mm über dem Brenner, der zweiten Höhe, werden die höchsten Rußvolumenbrüche in den turbulenten Flammen erreicht. Die zuvor beschriebenen verschiedenen Flammenarten sind hier klar zu erkennen. Die laminaren Flammen 1+2 ändern im Detektionsgebiet ihren Rußvolumenbruch kaum. Deshalb beginnen die die Verläufe des Rußvolumenbruchs mit dem gleichen Wert.

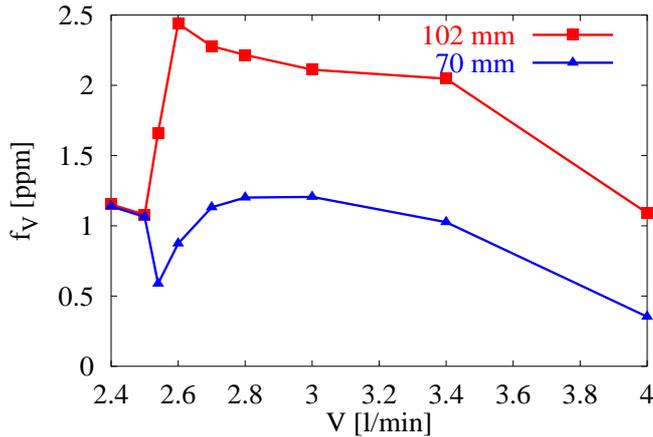


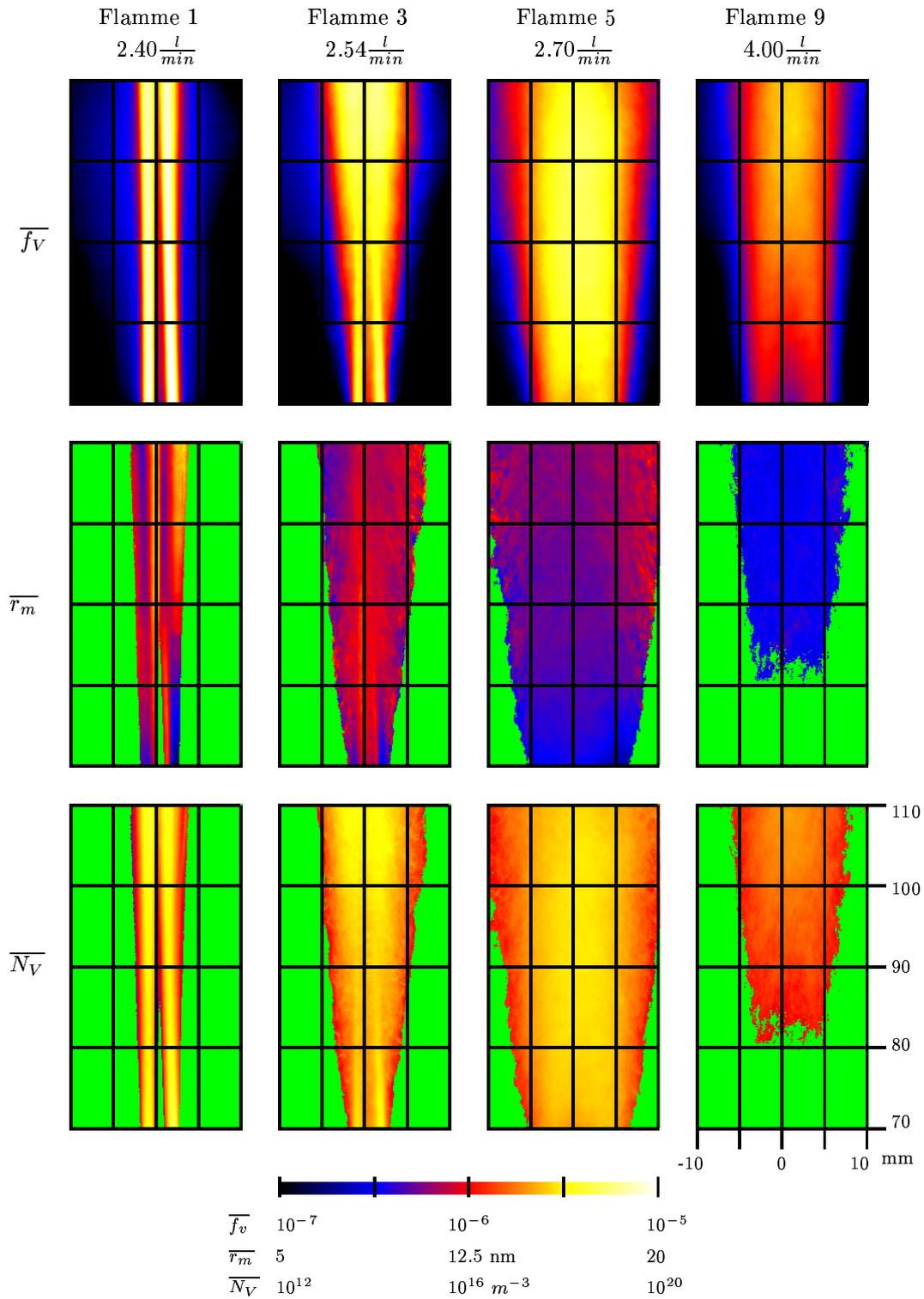
Abbildung 6.37: Radial gemittelter Rußvolumenbruch

trag von Luft, besonders am Flammenfuß, beeinflusst. Dieser Effekt ist wahrscheinlich verantwortlich für die deutliche Absenkung des Rußvolumenbruchs bei 70mm über dem Brenner. Zwei Mechanismen kommen dafür in Frage: Hemmung der Rußbildung durch Kühlung der Flamme oder die Oxidation des sich bildenden Rußes. Bei  $2.6 \frac{l}{min}$  ist die maximale Rußkonzentration bei 102mm erreicht. Der mittlere Rußvolumenbruch bei 102mm Höhe nimmt nun wieder mit zunehmendem Durchsatz ab. Korrespondierend dazu nimmt der Rußvolumenbruch bei 70mm über dem Brenner zu. Eine weitere leichte Verkürzung der Flamme ist dafür verantwortlich.

Die Flamme mit einem Durchsatz von  $4 \frac{l}{min}$  zeigt deutlich niedrigere Rußvolumenbrüche auf beiden untersuchten Höhen. Wie bereits erwähnt, sorgt das Abheben der Flamme dafür, daß ein in Bezug auf die Rußzone niedrigerer Bereich detektiert wird, und daß der Sauerstoffeintrag höher ist als bei den nicht abgehobenen Flammen. Diese Effekte senken den Rußvolumenbruch deutlich.

*Die Beobachtungen legen nahe, daß der Rußvolumenbruch auf einer Höhe über dem Brenner im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt wird: Der erste Faktor ist die spezifische Oberfläche der Reaktionszone, die hauptsächlich die Länge der Flamme unter den untersuchten Bedingungen bestimmt. Der zweite Faktor ist das Einziehen von Luft aus der Ringströmung. Dieser Faktor kann verschiedene Auswirkungen haben, wie Temperaturabsenkung (Mischung, Flammenlöschung), Temperaturerhöhung (Reaktion) oder die Beschleunigung der Rußoxidation.*

Bei  $2.54 \frac{l}{min}$  schlägt der Strömungszustand ins turbulente um. Dies führt zu einer Trennung der Verläufe des Rußvolumenbruchs an den beiden Meßpunkten. Diese Trennung ist durch die deutliche Verkürzung der Flamme bedingt, die aufgrund der Erhöhung der spezifischen Oberfläche der Reaktionszone der Flamme eintritt. Dadurch schiebt sich ein Gebiet hohen Rußvolumenbruchs auf die Höhe 102mm. Zudem wird die Flamme durch den deutlich höheren turbulenten Ein-

Abbildung 6.38: Mittelwerte von  $f_V$ ,  $r_m$  und  $N_V$  in ausgesuchten Flammen

### 6.3.3 Standardabweichungen

Die Standardabweichungen der Rußeigenschaften in Abbildung 6.40 sind, wie schon bei der nicht eingeschlossenen turbulenten Diffusionsflamme, dem Mittelwert sehr ähnlich, nur etwas breiter verteilt. Die maximale lokale Standardabweichung des Rußvolumenbruchs nimmt mit dem Durchsatz deutlich ab. Das heißt, die laminaren Flammen besitzen lokal höhere Schwankungen als die turbulenten Flammen. Dieses Resultat ist durch die steilen Gradienten des Rußvolumenbruchs bedingt. Die örtliche Schwankung der Rußzone ist in der gleichen Größenordnung wie die Rußzonendicke. Diese örtlichen Schwankungen, die im Vergleich zur Flammenlänge minimal sind, erzeugen durch die steilen Gradienten des Rußvolumenbruchs starke Schwankungen im Rußvolumenbruch.

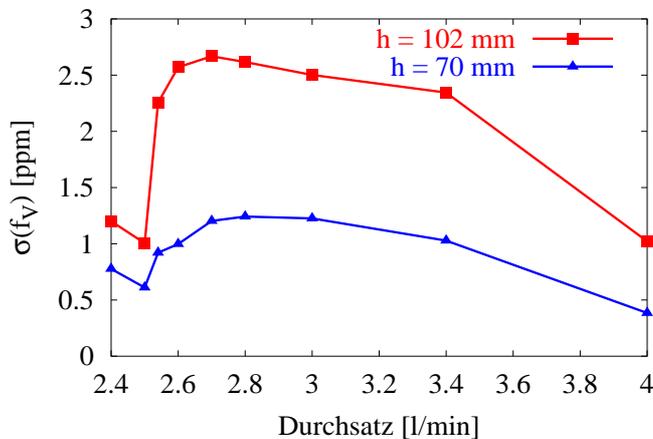
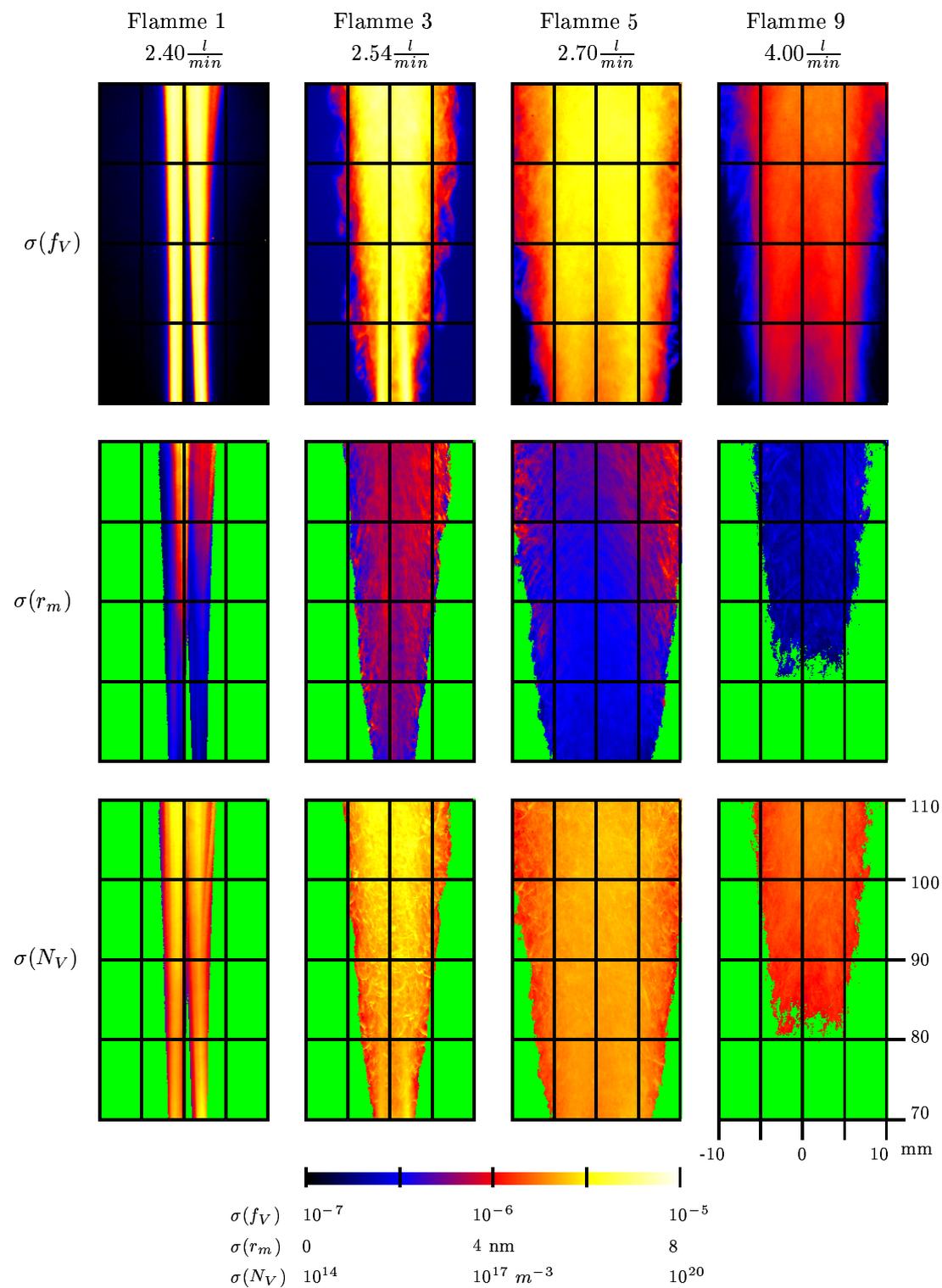


Abbildung 6.39: Radial gemittelte Standardabweichung des Rußvolumenbruchs

In Abbildung 6.39 ist die über den Detektionsbereich radial gemittelte Standardabweichung des Rußvolumenbruchs dargestellt. Die Fluktuationen des Rußvolumenbruchs können in dieser Darstellung besser beurteilt werden, da die radiale Verbreiterung der Flamme in den turbulenten Flammen durch die Mittelung kompensiert wird. Zunächst ist zu erkennen, wie bei den laminaren Flammen die Fluktuationen mit der Höhe zunehmen, da sich die Messungen bei 70mm und 102mm deutlich unterscheiden, obwohl der Mittelwert des Rußvolumenbruchs nahezu identisch ist. Der Umschlag zur turbulenten Strömung bei Flamme 3 ist mit einer deutlichen Erhöhung der radial gemittelten Standardabweichung verbunden. Der Haupteffekt der einsetzenden Turbulenz ist nicht eine Verbreiterung der lokalen Rußzonen, sondern eine andere Verteilung der Rußzonen im Raum. Eine deutliche Verbreiterung der Rußzonen würde zur Absenkung der Standardabweichung führen. Die Erhöhung der Standardabweichung kann auf 70mm Höhe nicht durch einen Anstieg des Mittelwertes bedingt sein, da dieser zwischen  $2.5$  und  $2.54 \frac{l}{min}$  absinkt. Zwischen  $2.6$  und  $2.7 \frac{l}{min}$  nimmt die Standardabweichung bei 70mm immer noch deutlich zu, wobei bei  $102mm$  kaum ein Zuwachs zu erkennen ist. Dies deutet darauf hin, daß bei  $2.6 \frac{l}{min}$  noch laminare Strömungsanteile vorhanden sind, die mit zunehmender Höhe abgebaut werden. Oberhalb eines Durchsatzes von  $2.7 \frac{l}{min}$  verläuft die Standardabweichung analog zum Mittelwert. Die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst deshalb die Größe der Fluktuationen des Rußvolumenbruchs in diesem Bereich nicht mehr durch die Faltung der Rußzonen. Nur noch Effekte wie das Einmischen von Sauerstoff oder die Verschiebung der Flamme, die sich auf den Mittelwert auswirken, beeinflussen die Standardabweichung.

Abbildung 6.40: Standardabweichungen von  $f_V$ ,  $r_m$  und  $N_V$  in ausgesuchten Flammen

### 6.3.4 Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen

Zur Diskussion des Durchsatzeinflusses sind wiederum Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen hilfreich. Die im Folgenden gezeigten PDFs sind aus Daten gewonnen, die auf einer Höhe von 90mm über dem Brenner bei einer radialen Position von  $R=1.5\text{mm}$  gemessen wurden. Der detektierte Bereich ist  $0.33\text{mm} \times 0.33\text{mm}$  ( $3 \times 3$  Pixel). Zwischen  $2.6 \frac{l}{min}$  und  $3.4 \frac{l}{min}$  ändern sich die Verläufe der PDFs nur marginal, so daß diese Flammen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt werden.

Die PDFs des Rußvolumenbruchs in Abbildung 6.41 zeigen alle bei ca. 1ppm ein Maximum. Bei höheren Rußvolumenbrüchen kann ein zweites Maximum oder eine Art Plateau folgen. Das Maximum bei 1ppm entspricht Ruß in den äußeren Regionen der Rußzonen. Das zweite Maximum oder Plateau beschreibt die Zonen maximalen Rußvolumenbruchs. Die PDFs der laminaren Flammen (blau) haben eine deutlich höhere PDF bei hohen Rußvolumenbrüchen. Die Lokalisierung der laminaren Rußzonen bei  $R=1.5\text{mm}$  führt zu diesem Effekt. Wird der Observationspunkt der PDF nach außen oder innen verschoben, fallen die PDFs bei hohen Rußvolumenbrüchen deutlich ab. Abbildung zeigt dieses Verhalten.

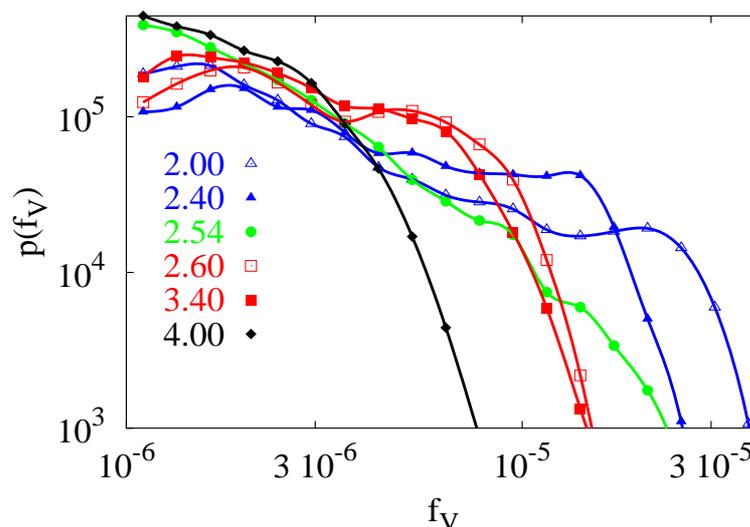


Abbildung 6.41: PDF des Rußvolumenbruchs ( $h=90\text{mm}$ ,  $R=1.5\text{mm}$ )

Die PDFs des Rußvolumenbruchs der turbulenten nicht abgehobenen Flammen (rot) zeigen einen ähnlichen Verlauf der PDF wie die laminaren Flammen mit dem Unterschied, daß das zweite Maximum, beziehungsweise Plateau der PDF schon bei ca. 5ppm auftritt. Eine Faltung der Rußzonen sollte relativ zu den PDFs der laminaren Flammen eine Erhöhung bei kleinen Rußvolumenbrüchen und eine Absenkung bei hohen Rußvolumenbrüchen bewirken, weil die Detektionszone auf dem Maximum der laminaren Rußzone liegt. Die Erhöhung bei kleinen Rußvolumenbrüchen ist nicht sehr ausgeprägt, aber sichtbar. Die Absenkung bei hohen Rußvolumenbrüchen ist deutlicher als erwartet. Bei 10ppm fallen die PDFs steil ab. Es handelt sich insgesamt eher um eine Skalierung der PDF zu niedrigen Rußvolumenbrüchen unter Beibehaltung der Form der PDF. *Die turbulente Mischung in diesen Flammen bewirkt also nicht nur eine simple Faltung der Rußzonen, sondern die sehr hohen Rußvolumenbrüche sind vollständig unterdrückt.*

Die Flamme am Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung (grün) zeigt etwa

das Verhalten, welches für gefaltete Rußzonen erwartet wird. Die hohen Rußvolumenbrüche werden zugunsten der kleinen abgesenkt. Bei der turbulenten abgehobenen Flamme (schwarz) werden nur kleine Rußvolumenbrüche detektiert. Dies deutet darauf hin, daß sich der Ruß in dieser Flamme auf 90mm Höhe erst bildet oder die Rußoxidation die Rußbildung stark hindert.

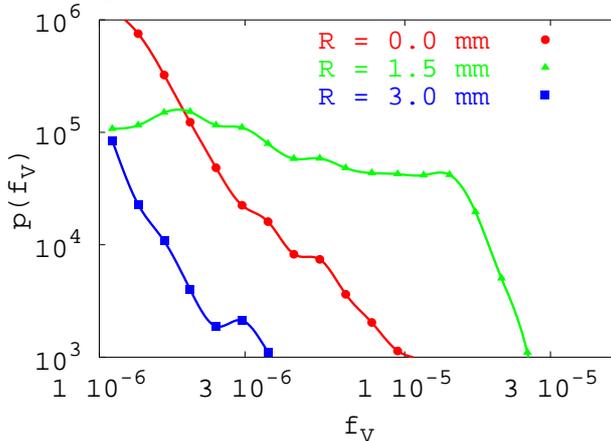


Abbildung 6.42: PDF des Rußvolumenbruchs  
( $2.4 \frac{L_n}{min}$ ,  $h=90mm$ )

ca. 8% unterscheiden. Die PDFs schneiden sich bei ca.  $5 * 10^{17} m^{-3}$ . Der Übergang zur turbulenten Flamme erhöht den Anteil der Messungen mit hohen Teilchenzahldichten und erniedrigt die PDF bei niedrigen Teilchenzahldichten, was zu einer etwa konstanten PDF führt.

Die PDF der Übergangsbereichsflamme zeigt die größte Spannweite aller Teilchenzahldichten. Besonders bei niedrigen Teilchenzahldichten übertrifft diese PDF alle anderen. Die PDF dieser Flamme stellt keine einfache Linearkombination der laminaren und turbulenten PDFs dar. Eine nähere Untersuchung der Einzelmessungen zeigt, daß die besonders niedrigen Teilchenzahldichten dieser Flamme in den zuvor beschriebenen Wellungen der Rußzone (S. 89) im laminaren Anteil auftreten und zwar an der brennstoffreichen Seite.

Die PDFs des Partikelradiusmedians in Abbildung 6.44 unterstützen die Aussagen, die bei den PDFs der Teilchenzahldichten und Rußvolumenbrüche gefunden wurden. Die PDFs der laminaren Flammen verändern sich stark, wenn der Detektionsort der PDF radial verschoben wird. Diese zeigen einen Bereich, der, abgesehen von Fluktuationen, als konstant beschrieben werden kann. Die Fluktuationen sind jedoch nicht charakteristisch für die Flamme und variieren sehr stark von Ort zu Ort. Wahrscheinlich ist es hier nötig, eine höhere Anzahl von Messungen durchzuführen, um glattere PDFs zu erhalten. Die PDFs der turbulenten Flammen sind deutlich schmalere Funktionen mit einem charakteristischen Maximum. Sie liegen bei recht kleinen Partikelradien im Vergleich zum Schwerpunkt der PDFs der laminaren Flammen. Zunehmender Durchfluß führt bei diesen Flammen zum Verschieben der PDF in Richtung kleinerer Partikelradien. Der turbulente Strömungszustand führt zur Bildung kleinerer Rußpartikel im Vergleich zu laminaren Bedingungen. Dies ist konsistent mit der Bevorzugung höherer Teilchenzahldichten.

Die Auswirkungen der Durchsatzänderung zeigen sich am deutlichsten in der PDF der Teilchenzahldichten (Abb. 6.43). Die laminaren Flammen zeigen ein Gebiet, in der die PDF proportional zu  $N_V^{-3/2}$  verläuft. Außerhalb dieses Gebietes fallen die PDFs ab. Abweichend dazu zeigen die PDFs aller turbulenten Flammen einen Bereich nahezu konstanter PDF (in log/log-Koordinaten). Besonders der Vergleich der PDFs bei  $2.4$  und  $2.6 \frac{L_n}{min}$  Durchsatz zeigt den deutlichen Unterschied, obwohl sich die Durchsätze nur um ca.

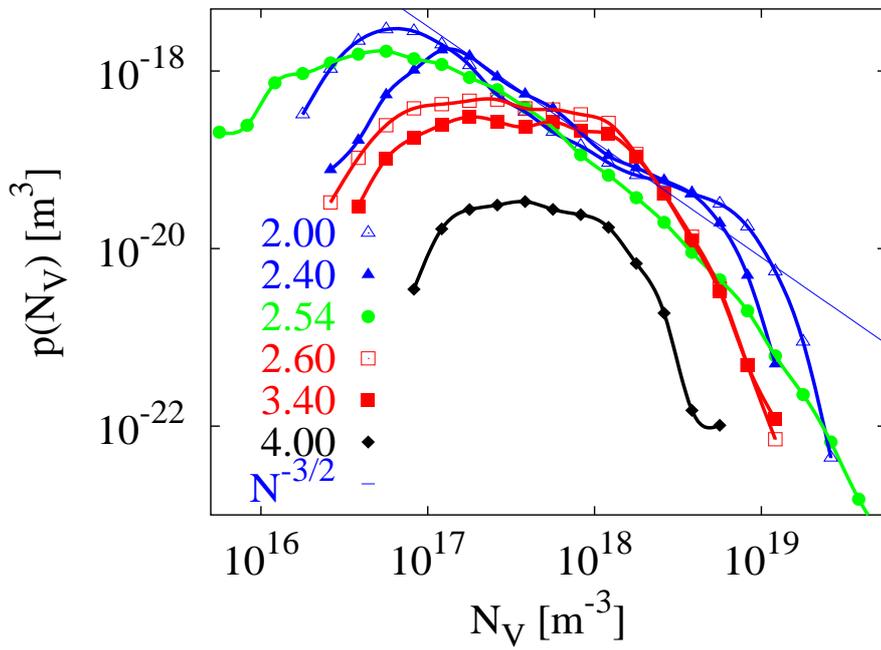


Abbildung 6.43: PDF der Teilchenzahldichten ( $h=90\text{mm}$ ,  $R=1.5\text{mm}$ )

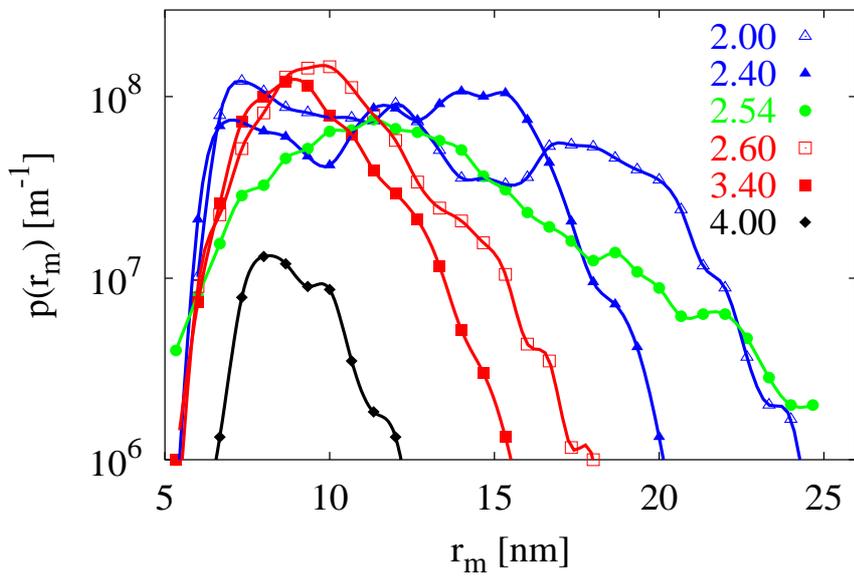


Abbildung 6.44: PDF der Partikelradien ( $h=90\text{mm}$ ,  $R=1.5\text{mm}$ )

### 6.3.5 Verbundwahrscheinlichkeitsdichten

Abbildung 6.45 stellt die Verbundwahrscheinlichkeitsdichtefunktionen von Partikelradiusmedian und Teilchenzahldichte der verschiedenen Flammen an der bereits bei den PDFs beschriebenen Position dar. Deutliche Unterschiede zwischen den laminaren und den turbulenten Flammen sind erkennbar.

*Die laminaren Flammen haben JPDFs mit bimodalem Charakter.* Dies ist besonders deutlich bei der Flamme 0 bei einem Durchsatz von  $2 \frac{ln}{min}$  zu erkennen. Der obere Zweig zeigt eine lineare Korrelation zwischen dem Logarithmus der Teilchenzahldichte und dem Partikelradius. Dieser Zweig entspricht Messungen auf der brennstoffreichen Seite der Rußzone, denn er sinkt deutlich ab, wenn der Detektionspunkt der PDF zu höheren radialen Abständen verschoben wird. Auf der brennstoffreichen Seite wird die Abnahme der Teilchenzahldichte im wesentlichen durch die Koagulation bestimmt, was zu einem flacher abfallenden Zusammenhang zwischen Partikelradius und Teilchenzahldichte führt, als unter oxidativen Bedingungen.

Eine reine Koagulation der am Punkt maximaler Teilchenzahldichte vorliegenden Teilchen würde zu einem Verlauf führen wie er in Abbildung 6.45 bei Flamme 0 violett eingezeichnet ist. Das obere Maximum der PDF fällt aber steiler ab als dieser Verlauf. Es muß deshalb noch andere Mechanismen geben, welche die Teilchenzahldichte senken. Die Oxidation kommt auf der brennstoffreichen Seite nicht in Frage. Weitere Mechanismen, die zu einer Abnahme der Teilchenzahldichte führen, sind eine Temperaturerhöhung und die örtliche Verteilung der Teilchen durch Diffusion. Eine Temperaturerhöhung ist in Richtung der brennstoffreichen Seite unwahrscheinlich. Die Diffusion ist aufgrund der steilen Gradienten der Teilchenzahldichte trotz des niedrigen Diffusionskoeffizienten der Rußpartikel eine mögliche Erklärung für den steileren Abfall der Teilchenzahldichte.

Der untere Zweig der JPDF stellt den Teil der Rußzone dar, der unter brennstoffarmen Bedingungen existiert. Er ist aufgrund des oxidativen Einflusses steiler. Das Abflachen dieses Zweiges bei ca. 11nm und  $10^{17} m^{-3}$  wird durch das Detektionslimit der Messung verursacht. Es ist möglich, daß sich dieser Zweig weiter zu kleineren Teilchenzahldichten fortsetzt.

Ein derartiger Verlauf der beiden Zweige wird auch von Appel [9] in Flamelet-Berechnungen vorausgesagt. Die JPDF der Flamme 0 zeigt eine Verbindung der beiden Zweige bei hohen Partikelradien. Diese Verbindung kann durch Oxidation der Partikel des oberen Zweiges geschehen, wobei die Teilchenzahldichte abnimmt und der Median des Partikelradius zunimmt, oder durch Oberflächenwachstum der Partikel des Oxidationszweigs. Dabei bleibt die Teilchenzahldichte konstant und der Partikelradius nimmt zu, das heißt in der JPDF wird eine Verschiebung nach rechts durchgeführt. Die laminaren Flammen 1 und 2 zeigen die gleichen Phänomene wie die Flamme 0, lediglich etwas undeutlicher, wahrscheinlich durch die zunehmende Flammeninstabilität.

Die JPDF der Flamme 3 zeigt eine Erhöhung der JPDF bei hohen Partikelradien und niedrigen Teilchenzahldichten. Die wichtigste Änderung ist jedoch das Verschmelzen der beiden Zweige der JPDF in den laminaren Flammen. Es liegt nur noch ein Maximum vor, welches den gesamten Bereich der JPDF im laminaren Fall überdeckt. Dabei liegt der Schwerpunkt der JPDF deutlich an der Stelle, an der in den laminaren Flammen der Oxidationszweig lokalisiert ist. Diese Lage der JPDF legt nahe, daß die Rußpartikel in dieser Flamme durch den oxidativen Einfluß von eingezogener Luft beeinflußt werden.

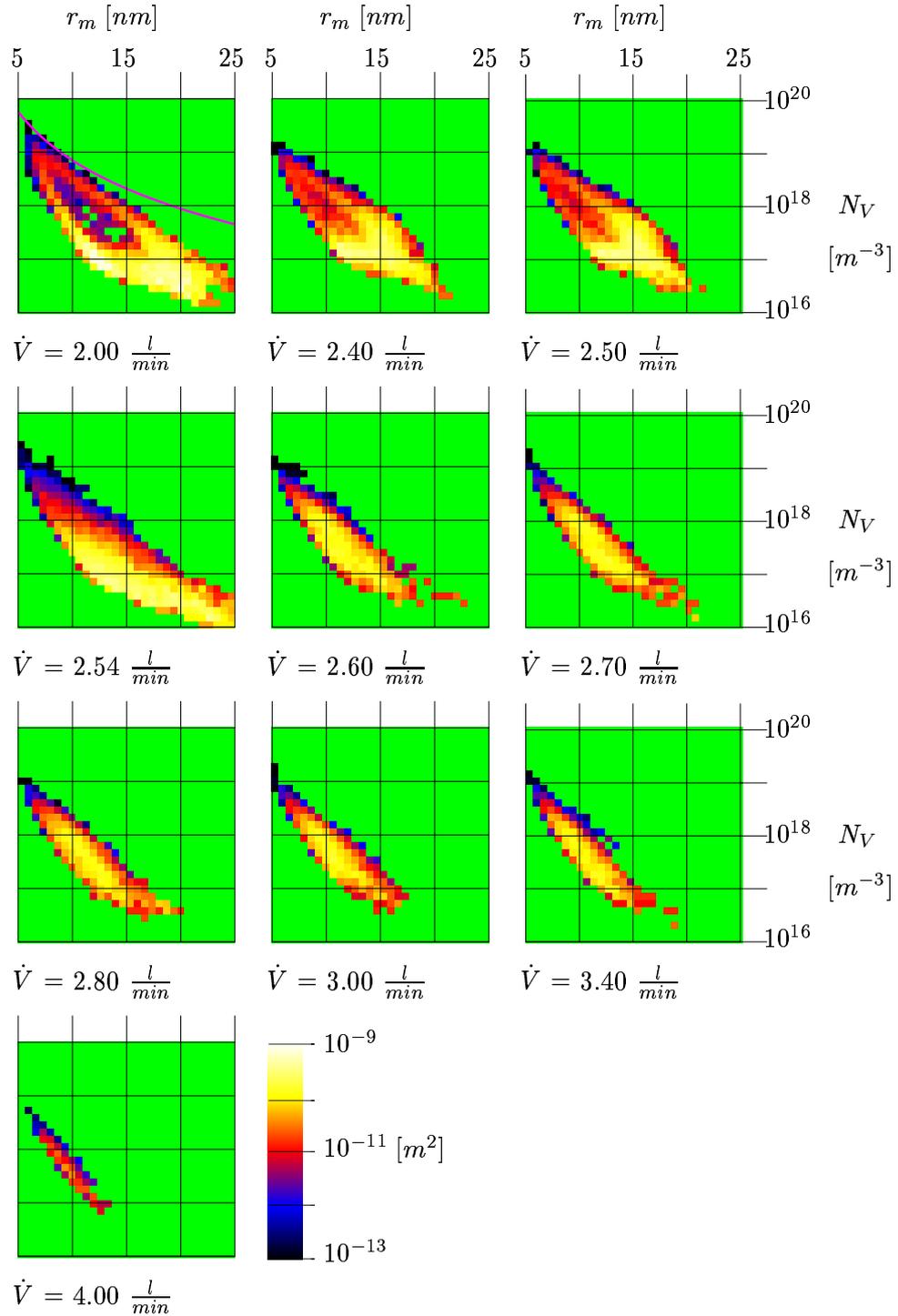


Abbildung 6.45: Verbundwahrscheinlichkeitsdichtefunktion von Partikelradius und Teilchenzahldichte (h=90mm, R=1.5mm)

Der Übergang zur turbulenten Flamme 4 ist mit weiteren Veränderungen der JPDF verbunden. Das Maximum der JPDF verschiebt sich zu höheren Teilchenzahldichten und der Bereich bei hohen Partikelradien ist verschwunden. Wird Flamme 4 mit Flamme 0 verglichen, so ist zu erkennen, daß das Maximum der JPDF der Flamme 4 etwa am Minimum zwischen den beiden Zweigen der JPDF der Flamme 0 liegt mit Betonung zum oxidativen Zweig. Die Form des Maximums der JPDF wird offensichtlich durch die Interaktion von Rußbildung und Oxidation bestimmt. Die weiteren JPDFs der turbulenten Flammen ändern sich qualitativ in der Form kaum mehr, lediglich der Schwerpunkt der JPDF wandert mit zunehmendem Durchsatz in Richtung der Position des oxidativen Zweiges bei den laminaren Flammen. Dies gilt vor allem für die abgehobene turbulente Flamme.

### 6.3.6 Korrelationslängen

Die Durchsatzabhängigkeit der Makro- und Mikrolängen in den gemessenen Flammen wurde durch Analyse der Autokorrelationsfunktionen untersucht. Die Autokorrelationsfunktionen wurde wie in Kapitel 6.2.7 durch einen doppeltextponentiellen Fit (Quadratsummenminimierung) bestimmt.

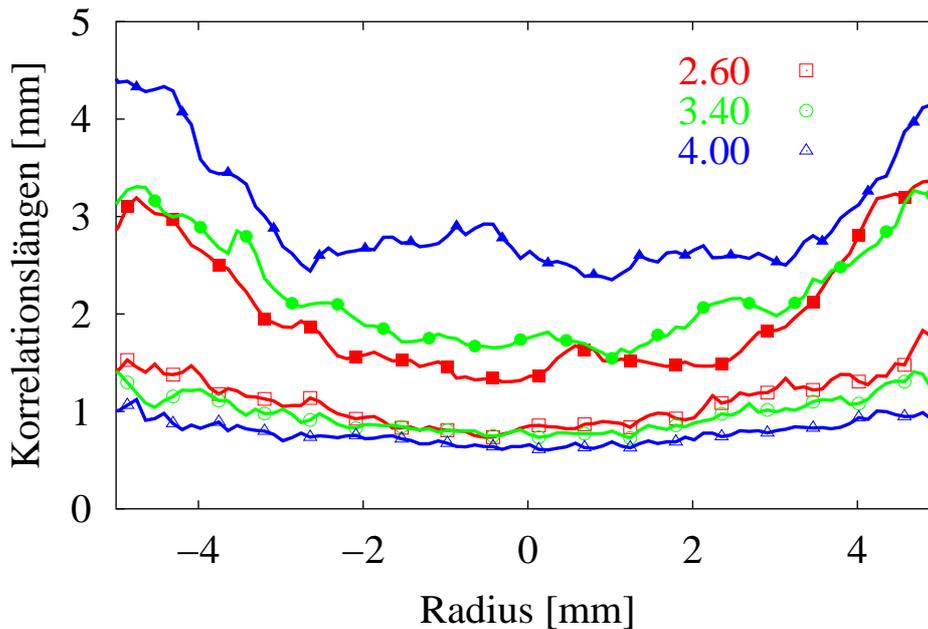


Abbildung 6.46: Korrelationslängen berechnet aus axialen Autokorrelationsfunktionen (h=90mm)

Die radialen Verteilungen der Korrelationslängen, berechnet aus axialen Autokorrelationsfunktionen, sind in Abbildung 6.46 gezeigt. Die Makrolängen zeigen ähnliche Verläufe wie bei der nicht eingeschlossenen turbulenten Flamme in Kapitel 6.2. Die turbulenten Flammen mit Durchsätzen von 2.6 -  $3.4 \frac{l_n}{min}$  besitzen die gleichen parabelartigen Verläufe der Makrolänge. Diese ändern sich in diesem Durchsatzbereich kaum. Ein leichtes Ansteigen der Makrolänge mit zunehmendem Durchsatz ist zu erkennen, liegt aber im Bereich des

Meßfehlers. Die abgehobene Flamme bei einem Durchsatz von  $4.0 \frac{L_n}{min}$  zeigt im Verlauf der Makrolänge einen deutlichen Unterschied zu den anderen Flammen. Der Verlauf zeigt zwischen  $R \approx -3mm$  und  $R \approx 3mm$  einen Bereich konstanter Makrolänge. Das Abheben der Flamme sorgt dafür, daß der Kernbereich der Strömung in den Detektionsbereich fällt. Zudem ist die Makrolänge deutlich höher als bei den nicht abgehobenen Flammen. Diese Erhöhung kommt durch die Streckung der Rußzonen in axialer Richtung zustande. Ein Blick auf die Einzelmessungen in Abbildung 6.34 legt diese Interpretation nahe.

Die Mikrolängen nehmen mit zunehmendem Durchsatz ab. Wird die Mikrolänge als die Rußzonendicke interpretiert, so ergibt sich, daß die Rußzonen durch die axiale Streckung im Mittel etwas dünner werden.

### 6.3.7 Fourierspektren

In Analogie zum Energiespektrum bei Geschwindigkeitsmessungen wurde das Durchsatzverhalten der Fourierspektren radialer Schnitte der Rußvolumenbrüche untersucht. Messungen bei 90mm über dem Brenner wurden dazu verwendet. Zum Vergleich sind in Abbildung 6.47 auch die Spektren einer laminaren und der Übergangsbereichsflamme dargestellt.

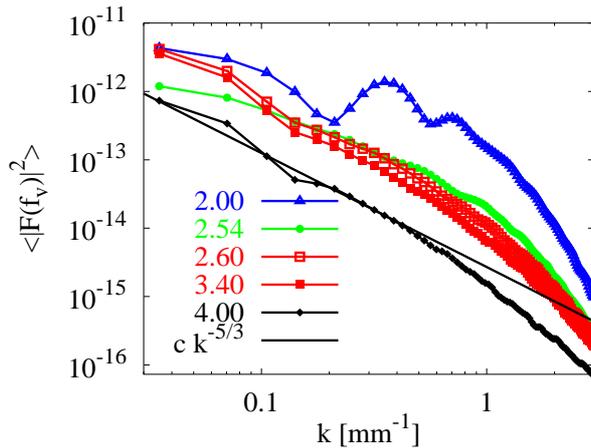


Abbildung 6.47: Fourierspektren von Rußvolumenbrüchen ( $h=90mm$ )

Übergangsbereichsflamme bei 90mm über dem Brenner nur selten ausgebildete Wirbel vorhanden sind, welche die Flamme verbreitern. Der Übergang zu den turbulenten Flammen ist mit einer deutlichen Erhöhung des Spektrums bei den niedrigen Wellenzahlen verbunden, da das Detektionsgebiet nun weitgehend mit Wirbelstrukturen erfüllt ist. Die Steigung des Spektrums nähert sich bei niedrigen Wellenzahlen einer Steigung von  $-\frac{5}{3}$  an. Die Schwankungen um die Steigung sind mit dem inhomogenen Mittelwert des Rußvolumenbruchs zu erklären. Die Spektren knicken, wie schon bei der nicht eingeschlossenen turbulenten Flamme gesehen, bei einem Wert von ca.  $0.5 mm^{-1}$  nach unten ab. Oberhalb dieser Wellenzahl wird in den turbulenten Flammen die Verteilung des Rußes durch die chemischen Reaktionen bestimmt.

Das Fourierspektrum der laminaren Flamme besitzt zwei Maxima bei  $0.35$  und  $0.7 mm^{-1}$ , was Längen von etwa  $2.9$  und  $1.4mm$  entspricht. Diese Maxima entsprechen dem mittleren Abstand und der Dicke der Rußzone in radialer Richtung. Im Spektrum der Übergangsbereichsflamme verschwinden die deutlichen Maxima. Dies ist durch den Vorgang der Wellung der laminaren Rußfronten bedingt. Bei niedrigen Wellenzahlen ist der Verlauf des Spektrums noch dem laminaren Spektrum ähnlich, da in der

## Kapitel 7

# Zusammenfassung und Ausblick

### 7.1 Zusammenfassung

Untersuchungen zur Rußbildung wurden bisher meist in laminaren flachen Vormischflammen durchgeführt. Dieser Flammentyp besitzt näherungsweise keine radialen Gradienten der Stoffeigenschaften und Zustandsgrößen. Diese Eigenschaft läßt die über eine Absorptionsstrecke mittelnde Extinktions-/Streulichtmethode [28] zur Messung des Rußvolumenbruchs, der Teilchenzahldichte und des mittleren Partikelradius zu. Technisch wichtige Flammen sind jedoch meist turbulente Diffusionsflammen. Diese besitzen ein Feld von Rußeigenschaften, welches dreidimensional und instationär ist. Die Extinktions-/Streulichtmethode kann deshalb bei diesen Flammen nicht angewendet werden.

In dieser Arbeit wurde eine neue Technik zur Messung von Teilchenzahldichten, mittleren Partikelradien und Partikelvolumenbrüchen von Ruß verwendet. Diese Methode beruht auf der simultanen Detektion von **RAY**leigh-Streuung, **L**aserinduzierter **I**nkandeszenz und **EX**tinktion und wird **RAYLIX** genannt. Mit Hilfe dieser Technik kann ein Aerosol mit hoher Orts- und Zeitaufösung flächig charakterisiert werden.

Das Ziel der Arbeit ist, die wichtigsten Eigenschaften des Rußaerosols in turbulenten Diffusionsflammen herauszuarbeiten. Dazu wurde zu Beginn der Arbeit eine laminare Ethin-Freistrahldiffusionsflamme untersucht, um später die Unterschiede zur turbulenten Flamme herauszuarbeiten. Die wichtigsten Eigenschaften des Rußaerosols dieser Flamme sind wie folgt zu charakterisieren:

- Das Maximum der Teilchenzahldichte und das Minimum des Partikelradiusmedians fallen bei niedriger Höhe über den Brenner zusammen (Partikelbildungszone).
- Der Partikelradiusmedian steigt im Hauptteil der Rußzone (bei hohem  $f_V$ ) stetig an. Dies gilt auch für den inneren Teil der Oxidationszone (Oxidation kleiner Partikel).
- Im äußeren Teil der Oxidationszone fällt der Partikelradius ab.
- Im achsnahen Bereich steigt der Partikelradius an (Koagulation).

Diese Beobachtungen decken sich mit den Erkenntnissen, die an laminaren flachen Vormischflammen gewonnen wurden.

Das Rußaerosol einer turbulenten Ethin-Freistrahldiffusionsflamme ( $Re = 3750$ ) wurde mittels der RAYLIX-Technik detailliert untersucht und die Messungen statistisch ausgewertet.

Die wichtigsten Ergebnisse sind die Folgenden:

- Bei niedrigen Höhen über dem Brenner ist eine hohe Korrelation zwischen hohen Teilchenzahldichten und niedrigen Partikelradien zu finden. Desweiteren sind dort hohe Rußvolumenbrüche mit hohen Teilchenzahldichten korreliert.
- Die Korrelationen zwischen den Rußaerosoleigenschaften gehen auch bei größeren Höhen über dem Brenner nicht vollständig verloren.
- Zonen höchster Teilchenzahldichte finden sich vorwiegend in den Außenbereichen der Flamme.
- Der mittlere Partikelradiusmedian nimmt mit zunehmender Höhe über dem Brenner im untersuchten Bereich stetig zu.
- Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen des Rußvolumenbruchs, der Teilchenzahldichte und des Partikelradiusmedians zeigen, daß die Rußbildung und die Rußoxidation keine symmetrischen Vorgänge darstellen.
- Im Rußbildungsbereich liegen Verteilungen des Partikelradiusmedians vor, die sich durch logarithmische Normalverteilungen beschreiben lassen.
- Die PDFs der Partikelradiusmediane im Oxidationsbereich zeigen, daß kleine Partikel stärker durch die Rußoxidation betroffen sind.
- Die Teilchenzahldichte-PDFs sprechen für eine Abnahme der Partikelbildung mit zunehmender Höhe über dem Brenner.
- Die Verbundwahrscheinlichkeitsdichtefunktionen von Teilchenzahldichte und Partikelradiusmedian lassen bereits im Rußbildungsbereich einen Einfluß der Rußoxidation erkennen.

Diese Ergebnisse zeigen, daß unter den gegebenen Bedingungen die wichtigsten Eigenschaften der Rußbildung der laminaren Flamme auch bei der turbulenten Flamme erhalten bleiben. Die turbulente Strömung führt im Wesentlichen zu einer anderen örtlichen Verteilung der Rußzonen. Diese Ergebnisse legen nahe, daß die Simulation der Rußbildung in turbulenten Diffusionsflammen im untersuchten Reynoldszahl-Bereich durch Ansätze die auf der Annahme schneller Chemie und Partikeldynamik beruhen, möglich ist.

Es wurde versucht an Hand von Rußvolumenbruchverteilungen auf strömungsmechanische Eigenschaften der turbulenten Diffusionsflamme zu schließen. Dazu wurden typische Analysemethoden für turbulente Strömungen auf das Feld des Rußvolumenbruchs angewandt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

- Das Fourierspektrum des Rußvolumenbruchs zeigt bei kleinen Wellenzahlen die gleiche Steigung in doppeltlogarithmischer Auftragung wie das Energiespektrum im Inertialbereich ( $-5/3$ ).
- Bei großen Wellenzahlen ( $> 0.5\text{mm}^{-1}$ ) ändert sich die Steigung.
- Makrolängen, die aus Autokorrelationsfunktionen des Rußvolumenbruchs ermittelt wurden, liegen in Verlauf und Größe im erwarteten Bereich.

Dies zeigt, daß die Verteilung des Rußes für Strukturen die größer als 2mm sind durch die turbulente Strömung bestimmt wird. Auf kleineren Skalen wirkt sich die Bildung und Oxidation von Ruß aus.

An 10 Freistrahldiffusionsflammen mit verschiedenen Brennstoffdurchsätzen wurde der Übergang von laminaren zu turbulenten Diffusionsflammen untersucht.

Diese Meßreihe lieferte weitere Aussagen:

- Die Instabilitäten der Strömung beginnen in der Kernzone der Flamme.
- Der Rußvolumenbruch zeigt Maxima an Stellen, an denen sich Wirbel bilden.
- Die Teilchenzahldichte wird durch den Übergang zur turbulenten Strömung zu größeren Werten verschoben.
- Die Partikelradiusmedian-PDF verschiebt sich dabei zu kleineren Werten.
- Die JPfDs der laminaren Flammen sind bimodal. Beim Übergang zur turbulenten Strömung vereinigen sich die beiden Maxima.

Der erhöhte Sauerstoffeintrag in die turbulente Flamme kann das Ansteigen der Teilchenzahldichte beim Übergang zur turbulenten Flamme erklären. Die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen können bei der Modellentwicklung und Validierung für die Bildung und Oxidation von Ruß Verwendung finden.

## 7.2 Ausblick

Die Auswertung der RAYLIX-Methode fußt zur Zeit auf der Annahme einer lognormalen Partikelgrößenverteilung. Diese Annahme ist besonders im Oxidationsbereich von Diffusionsflammen kritisch zu beurteilen. Die in-situ Messung dieser Verteilung in Kombination mit der RAYLIX-Messung ist der nächste wichtige Schritt, der in Zukunft angegangen werden muß. Ein vielversprechender Weg ist die zeitaufgelöste Messung des Signals der laserinduzierten Inkandeszenz. Erste Untersuchungen auf diesem Gebiet [82, 104, 36] zeigen, daß es möglich ist Partikelgrößen und deren Verteilungen auf diese Weise zu messen.

# Kapitel 8

## Anhang

### 8.1 Statistik

Meßgrößen einer turbulenten Strömung können aufgrund ihrer großen Schwankungen gut durch statistische Methoden beschrieben werden. Die wichtigsten Analysemethoden, die in dieser Arbeit verwendet wurden, werden hier kurz eingeführt. Eine genauere mathematische Beschreibung ist in diesem Kontext nicht möglich, dazu wird auf die Literatur der Mathematik wie [24, 108] verwiesen.

Bei der ortsfesten Messung einer Größe  $\phi$  in turbulenten Strömungen wird eine große Anzahl  $N$  von Messungen  $\phi_i$  erhalten. Zur Beschreibung dieser Messungen wird ein Intervall  $\Delta\phi$  definiert, so daß die Anzahl der Messungen  $N_i$  bestimmt werden kann, die in das Intervall  $\Delta\phi$  fällt. Daraus kann die relative Häufigkeit  $h$  ermittelt werden, daß eine Messung in das Intervall fällt.

$$h = N_i/N \tag{8.1}$$

Wird die relative Häufigkeit gegen die Anzahl der Versuche aufgetragen, so ist zu erkennen, daß die Schwankungen von  $h$  gegen  $N$  mit zunehmendem  $N$  kleiner werden und, daß die relative Häufigkeit bei sehr hohem  $N$  gegen einen konstanten Wert konvergiert. Die sogenannte Wahrscheinlichkeit  $P$ .

$$P = \lim_{N \rightarrow \infty} N_i/N = \lim_{N \rightarrow \infty} h \tag{8.2}$$

Die in dieser Arbeit untersuchten Größen sind keine diskreten Zufallsgrößen, sondern kontinuierliche Zufallsvariablen, d. h. ihr Wertebereich ist kontinuierlich. Ein Beispiel einer diskreten Zufallsgröße ist die Würfelzahl bei einem Würfel, es gibt nur 6 definierte Zustände. Bei kontinuierlichen Zufallsgrößen ist die Anzahl der möglichen Ergebnisse einer Messung unendlich. Durch die unendliche Anzahl der möglichen Zustände, ist die Wahrscheinlichkeit, daß eine Größe  $\phi$  einen bestimmten Wert annimmt immer gleich Null. Dieses Problem wird, durch die Einführung von Intervallen  $\Delta\phi$  gelöst. Die Intervallgröße läuft dabei gegen Null. Die Wahrscheinlichkeit wird bei kontinuierlichen Zufallsvariablen wie folgt definiert:

$$\lim_{\Delta\phi \rightarrow 0} P(\phi \leq \zeta \leq \phi + \Delta\phi) = p(\phi) d\phi \tag{8.3}$$

Die Funktion  $p(\phi)$  wird Wahrscheinlichkeitsdichte oder Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion genannt. Das Produkt von Intervallbreite  $\Delta\phi$  und Wahrscheinlichkeitsdichte gibt also die Wahrscheinlichkeit an, daß ein Wert in das Intervall  $[\phi, \phi + \Delta\phi]$  fällt. Eine Größe  $\phi$  muß immer einen Wert zwischen  $-\infty$  und  $+\infty$  annehmen, deshalb gilt:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(\phi)d\phi = 1 \quad (8.4)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte  $p(\phi)$  ist aus diesem Grund auf 1 normiert. Ist die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion bekannt, so kann durch Integration der Erwartungswert, beziehungsweise Mittelwert, berechnet werden:

$$\bar{\phi} = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi p(\phi)d\phi \quad (8.5)$$

Der Mittelwert  $\bar{\phi}$  wird auch als erstes Moment der Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung bezeichnet. Allgemein gilt für das n-te Moment der Verteilung:

$$\alpha_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^n p(\phi)d\phi \quad (8.6)$$

Mit der Definition des Mittelwerts  $\bar{\phi}$  können noch sogenannte zentrale Momente  $a_n$  definiert werden, als das Moment um den Mittelwert.

$$a_n = \int_{-\infty}^{+\infty} (\bar{\phi} - \phi)^n p(\phi)d\phi \quad (8.7)$$

Das wichtigste zentrale Moment ist die Dispersion oder Varianz als das zweite zentrale Moment:

$$D = \int_{-\infty}^{+\infty} (\bar{\phi} - \phi)^2 p(\phi)d\phi \quad (8.8)$$

Für die Dispersion und den Mittelwert gibt es bei diskreten Zufallsgrößen noch vereinfachte Formeln:

$$\bar{\phi} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (8.9)$$

$$D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{\phi})^2 \quad (8.10)$$

Die Wurzel der Dispersion ist die Standardabweichung, Streuung oder der RMS-Wert (RMS = root mean square).

$$\sigma = \sqrt{D} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{\phi})^2} \quad (8.11)$$

Die bis hier definierten statistischen Größen beziehen sich immer auf eine Meßgröße. Bei turbulenten Strömungen ist es vielmals wichtig auch statistische Aussagen über die Zusammenhänge zwischen verschiedenen Meßgrößen zu machen. Dazu ist die multidimensionale

Wahrscheinlichkeitsdichte zu betrachten. Der Mittelwert ist dann für die Größe  $j$  von  $n$  Größen wie folgt definiert:

$$\bar{\phi}_j = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_j p(\phi_1 \dots \phi_n) d\phi_1 \dots d\phi_n \quad (8.12)$$

Es lassen sich  $n^2$  der sogenannten Kovarianzen definieren, wobei eine Kovarianz mit zwei gleichen Indizes  $j$  den Varianzen der Größe  $j$  entsprechen.

$$\mu_{j,k} = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} (\phi_j - \bar{\phi}_j)(\phi_k - \bar{\phi}_k) p(\phi_1 \dots \phi_n) d\phi_1 \dots d\phi_n \quad (8.13)$$

Aus den Kovarianzen sind die Korrelationskoeffizienten  $\rho_{j,k}$  ermittelbar, die Zusammenhänge zwischen den Größen  $j$  und  $k$  darstellen.

$$\rho_{j,k} = \frac{\mu_{j,k}}{\sigma_j \sigma_k} \quad (8.14)$$

Ist der Korrelationskoeffizient gleich Null, so nennt man die beiden Größen unkorreliert. Die Größen, die der Korrelationskoeffizient vergleicht, können auch vom gleichen Typ, beispielsweise eine Konzentration eines Stoffes sein. Dann kann man diese Größe an verschiedenen Punkten in Raum oder Zeit untersuchen. Man erhält so den Autokorrelationskoeffizienten  $R$ . Der Autokorrelationskoeffizient als Funktion des Abstandes im Ortsraum wird Raumkorrelationsfunktion genannt.

$$R(x, \Delta x) = \frac{\overline{\phi'(x) \phi'(x + \Delta x)}}{\sqrt{\overline{\phi'^2(x)} \overline{\phi'^2(x + \Delta x)}}} \quad (8.15)$$

Die analoge Funktion im Zeitraum ist die Autokorrelationsfunktion:

$$R(t, \Delta t) = \frac{\overline{\phi'(t) \phi'(t + \Delta t)}}{\sqrt{\overline{\phi'^2(t)} \overline{\phi'^2(t + \Delta t)}}} \quad (8.16)$$

Die hier gezeigten statistischen Funktionen werden bei der Auswertung der Daten der RAYLIX-Methode in turbulenten Systemen benötigt.

## 8.2 Optischer Aufbau (Details)

In Abbildung 8.1 sind die genauen Abstände des optischen Laboraufbaus gezeigt. Die folgende Tabelle beschreibt die darin verwendeten Abkürzungen und die optischen Daten der Linsen, Filter und Spiegel:

Bezeichnung	Teil
$B_1, B_2$	Blenden
$G_1$	Glasplatte ARB2 beschichtet
$G_2 - G_7$	Glasplatten unbeschichtet
$IF_1$	Interferenzfilter $\lambda = 532\text{nm}$ $\Delta\lambda = 10.5\text{nm}$
$IF_2$	Interferenzfilter $\lambda = 430\text{nm}$ $\Delta\lambda = 32\text{nm}$
$L_1, L_2$	Zylinderlinsen $f = -80\text{mm}$
$L_3$	Sphärische Linse $f = 1000\text{mm}$
$L_4, L_5$	Sphärische Linsen $f = 250\text{mm}$
$L_6, L_7$	Sphärische Linsen $f = 160\text{mm}$
$P_1$	Polarisationsfilter
$Pr_1, Pr_2$	Prismen
$S_1, S_3$	Dielektrische Spiegel $532\text{nm}$ $45^\circ$
$S_2$	Dielektrischer Spiegel $532\text{nm}$ $0^\circ$
$K_1, K_2$	Prismatische Glasküvetten

Tabelle 8.1: Bezeichnungen und Kenndaten der optischen Bauteile

## 8.3 Elektronischer Aufbau (Details)

Die wichtigsten elektronischen Kabelverbindungen sind in Abbildung 8.3 dargestellt. Die Funktion ist im Abschnitt 5.1.2 detailliert beschrieben. Der Aufbau gewährleistet ein korrektes Timing der Laser- und Detektionspulse. Das verwendete Timing zeigt Abbildung 8.2.

## 8.4 Software zur Auswertung

Zur Auswertung der Meßdaten wurde eine Software entwickelt, da die Standardsoftware der ICCD-Detektoren für sehr große Datenmengen, wie sie bei der Auswertung der RAYLIX-Methode für turbulente Flammen anfallen, nur bedingt geeignet war.

Die Software wurde für UNIX (Linux und AIX) in C implementiert. Sie liest die Rohdaten (Integer oder Float) der ICCD-Detektoren im SPE-Format [1] ein und konvertiert diese intern ins Fließkomma-Format "float". Die Daten können dann auf verschiedene Weise weiterverarbeitet werden. Die Dateiausgabe erfolgt im genormten SPE-Format.

Die Software unterstützt unter anderem folgende Funktionen:

- Clippen (Teile ausschneiden)
- Drehen 90°, Flippen
- Aneinanderfügen (örtlich, frameorientiert)
- Binning (Zeilen, Spalten addieren)
- Background/Flatfield-Korrektur
- Ausgabe als Bitmap (PPM)
- Ausgabe als ASCII-Daten
- Addieren, Subtrahieren, Multiplizieren, Dividieren
- Mittelwerte (örtlich, frameorientiert)
- Standardabweichung
- Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen
- Korrelationskoeffizienten
- Autokorrelationsfunktion
- Makro- und Mikrolänge
- FFT, DFT
- Radius und Teilchenzahldichte für RAYLIX bestimmen
- Lokale Laserintensität aus Rußvolumenbrüchen berechnen

Diese Funktionen sind als UNIX-Befehle implementiert wie zum Beispiel:

```
specorrect [-b background] [-f flatfield] infile outfile
```

Hiermit wird an einem SPE-File "infile" optional eine Background-Korrektur mittels dem SPE-File "background" und optional eine Flatfieldkorrektur mit "flatfield" durchgeführt. Das korrigierte File wird als "outfile" zurück auf die Festplatte geschrieben.

Wenn bei einer Auswertung viele Befehle hintereinander ausgeführt werden müssen, so kommt es zu unnötig vielen Zugriffen auf die Festplatte. Um diese zu vermeiden wurden die wichtigsten Befehle der Software noch zusätzlich als TCL-Extension [76] programmiert. Ein Daten-Frame kann durch diese Extension in eine TCL-Variable eingelesen werden. Die zuvor beschriebenen Operationen können dadurch im Speicher durchgeführt werden. Am Ende der Auswertung wird das berechnete Frame auf der Festplatte gespeichert. Diese Methode erniedrigt die Zeiten für die Auswertungen erheblich. Desweiteren können dadurch auch die grafischen Funktionen von TK [76] verwendet werden, um die Daten zu visualisieren. Dazu wurde noch eine "Photo"-Extension für TK implementiert.

Die Software steht im Institut für chemische Technik als C-Source Code zur Verfügung. Im Source-Code ist eine kurze Dokumentation der wichtigsten Befehle enthalten (Nicht nur der Source-Code :-)).

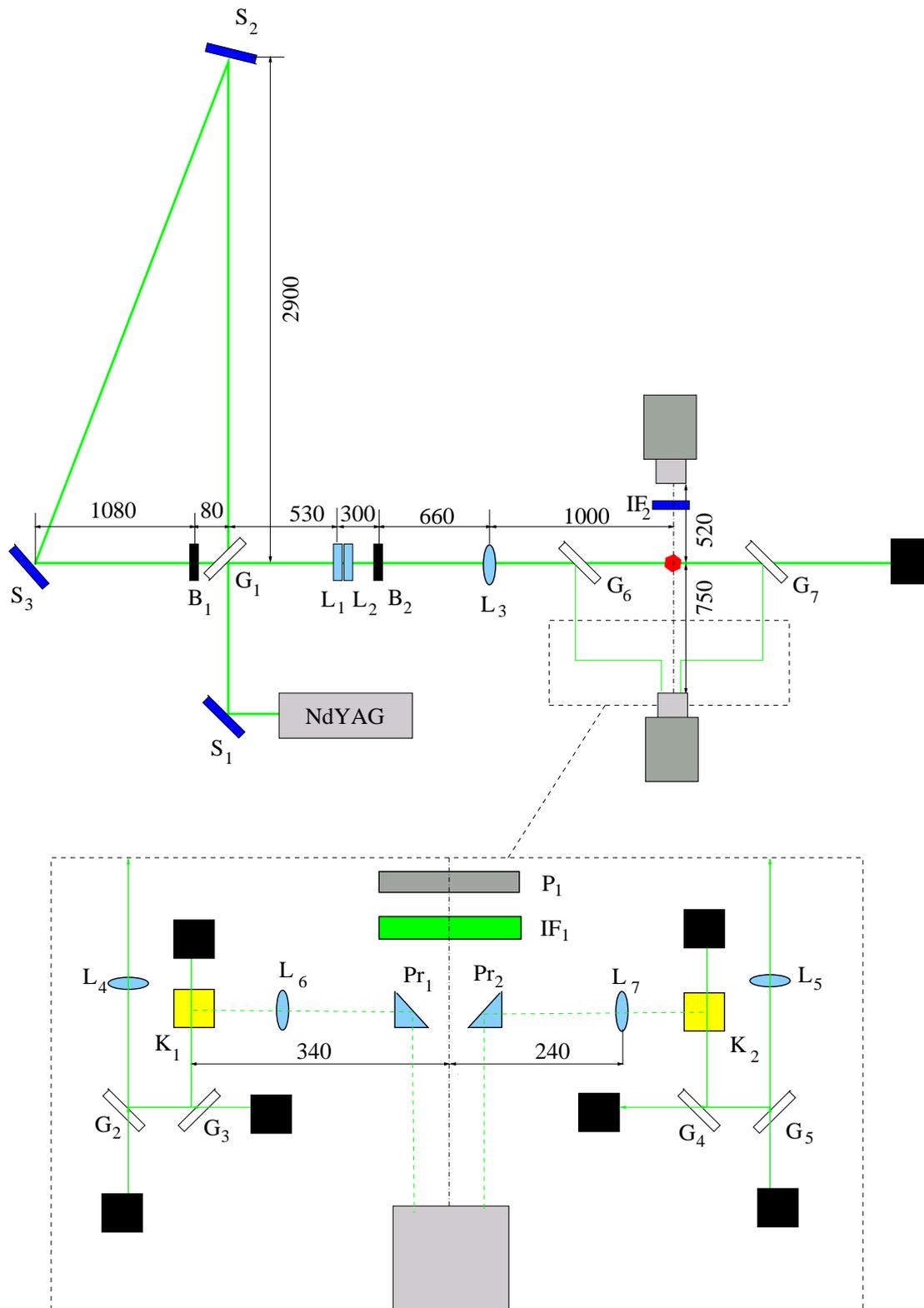


Abbildung 8.1: Detaillierter optischer Aufbau

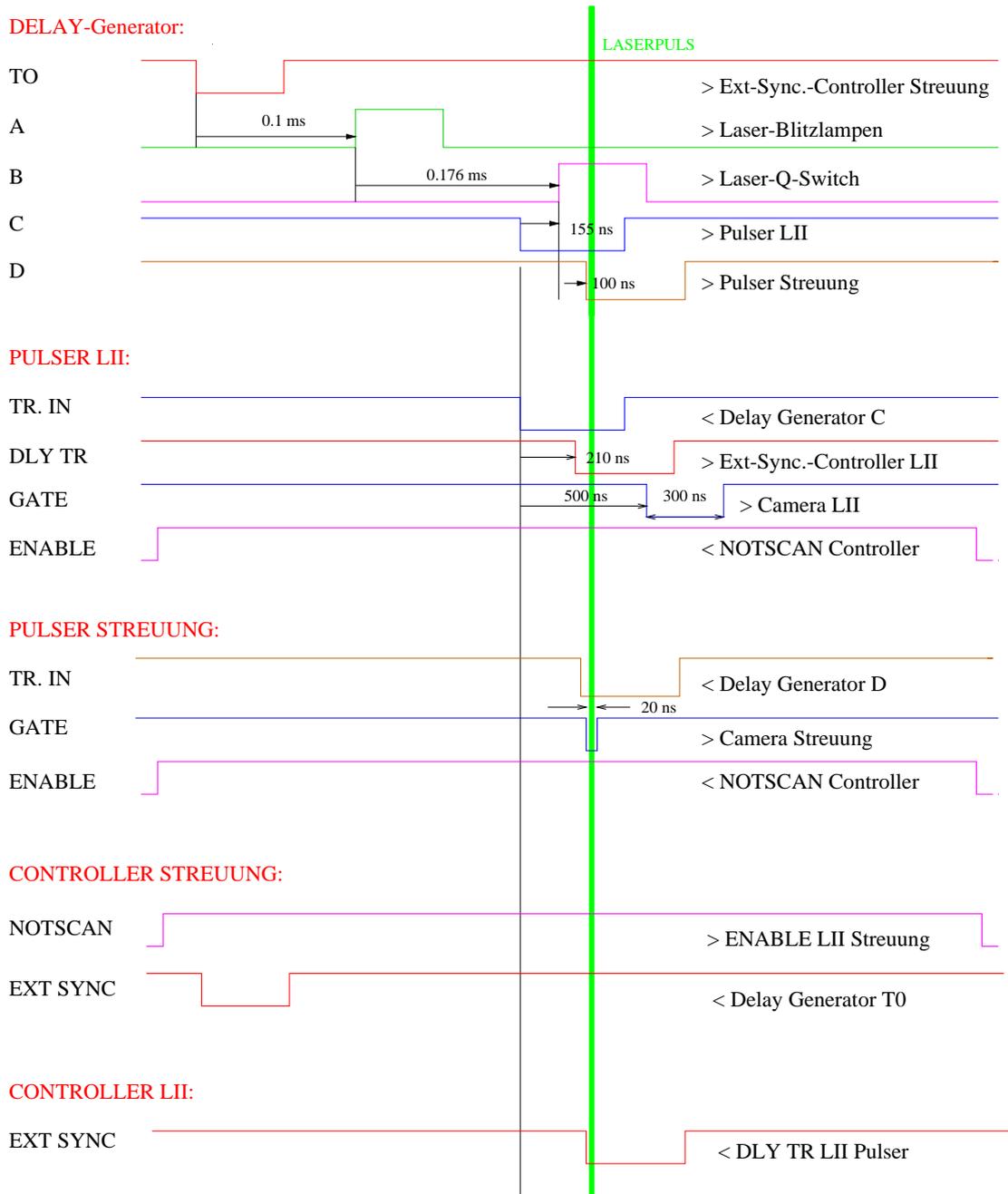


Abbildung 8.2: Timing des Experiments

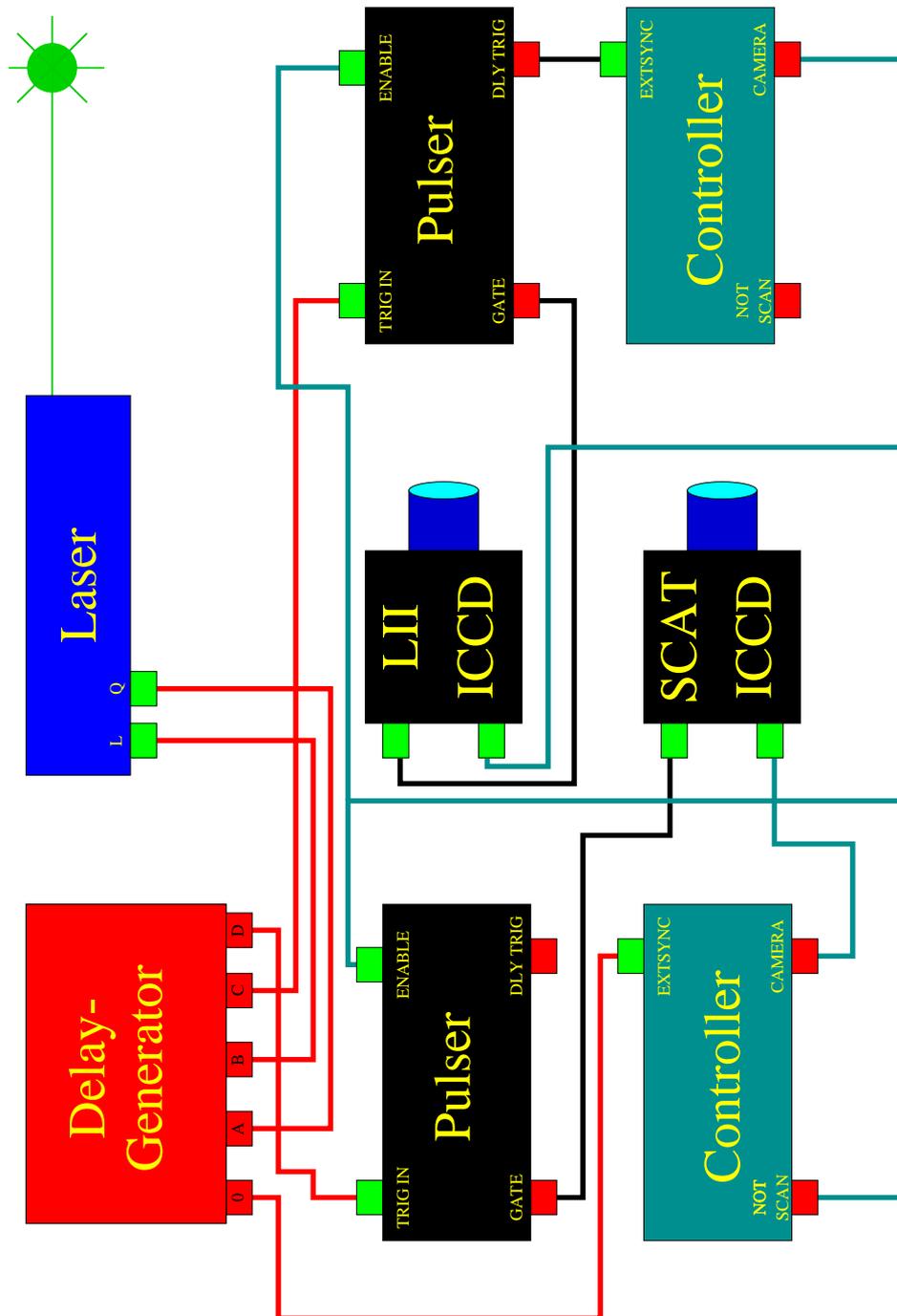


Abbildung 8.3: Verkabelung des Experiments

# Literaturverzeichnis

- [1] WINHEAD.TXT. Datei der WINVIEW-Software.
- [2] ABBAS, A.S. und F.C. LOCKWOOD. *J. Inst. Energy*, Seiten 112–115, 1985.
- [3] AHLRICHS, R., M. BÄR, M. HÄSER, H. HORN und C. KÖLMEL. *Chem. Phys. Lett.*, 162:165, 1989.
- [4] ALKEMADE, U. und K.H. HOMANN. *Z. Phys. Chem. N. F.*, 161:19–, 1989.
- [5] AMMOURI, F., B. LABÉGORRE, J. M. SAMANIEGO, A. COPPALLE und M. TALBAUT-HAUDIQUERT: *5th Int. Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment*. Band II, Seiten 1097–1120, 1999.
- [6] ANGRILL, O.: *Untersuchungen zur Rußbildung und Oxidation in laminaren und turbulenten Ethin-Stickstoff Diffusionsflammen*. Diplomarbeit, Universität Barcelona, 1998.
- [7] ANGRILL, O., H. GEITLINGER, TH. STREIBEL, R. SUNTZ und H. BOCKHORN: Seiten 223–228. Nummer 1492 in *VDI Berichte*. VDI Verlag, Düsseldorf, 1999.
- [8] ANGRILL, O., H. GEITLINGER, TH. STREIBEL, R. SUNTZ und H. BOCKHORN: *28th Symp. Int. on Combustion*. 2000. In Druck.
- [9] APPEL, J.: *Private Kommunikation*.
- [10] APPEL, J.: *Numerische Simulation der Rußbildung bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen: Teilchengrößenverteilungen und deren statistische Momente*. Nummer 423 in *Fortschrittsberichte VDI*. VDI Verlag, Düsseldorf, Reihe 12: Verkehrstechnik/Fahrzeugtechnik Auflage, 2000.
- [11] APPEL, J., B. JUNGFLEISCH, M. MARQUARDT, R. SUNTZ und H. BOCKHORN: *26th Symp. Int. on Combustion*. Seiten 2387–2395, 1996.
- [12] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988.
- [13] BARFKNECHT, T. R. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 9:199–237, 1983.
- [14] BAYVEL, L. P. und A. R. JONES: *Electromagnetic Scattering and its Applications*. Applied Sciences Publisher, London and New Jersey, 1981.

- 
- [15] BECKER, H.A. und S. YAMAZAKI: *16th Symp. Int. on Combustion*. Seiten 681–691, 1976.
- [16] BÖHM, H., C. FELDERMANN, T. HEIDERMANN, H. JANDER, B. LÜERS und H. G. WAGNER: *24th Symp. Int. on Combustion*. Seiten 991–998, 1992.
- [17] BÖHM, H., D. HESSE, H. JANDER, B. LÜERS, J. PIETSCHER, H. G. WAGNER und H. WEISS: *22nd Symp. Int. on Combustion*. Seiten 403–411, 1988.
- [18] BÖNIG, M., C. FELDERMANN, H. JANDER, B. LÜERS, G. RUDOPH und H. G. WAGNER: *23rd Symp. Int. on Combustion*. Seiten 1581–1587, 1990.
- [19] BOCKHORN, H., F. FETTING und A. HEDDRICH: *21th Symp. Int. on Combustion*. Seiten 1001–1012, 1986.
- [20] BOCKHORN, H., F. FETTING, A. HEDDRICH, U. MEYER und G. WANNEMACHER. *J. Aerosol Sci.*, 19:591–602, 1988.
- [21] BOCKHORN, H., F. FETTING, G. WANNEMACHER und H.-W WENZ: *19th Symp. Int. on Combustion*. Seiten 1413–1420, 1982.
- [22] BOCKHORN, H., FRÖHLICH und K. SCHNEIDER. 1997. Preprint CPT-97/P.3565.
- [23] BOUSSINESQ, J. *Mem. Pres. Acad. Sci.*, 23:46, 1877.
- [24] BRÖNSTEIN, I. N. und K. A. SEMENDJAJEW: *Taschenbuch der Mathematik*. Verlag Harri Deutsch, Thun Frankfurt/Main, 24 Auflage, 1997.
- [25] CALCOTE, H. F. *Combustion and Flame*, 42:215–242, 1981.
- [26] CHARALAMPOPOULOS, T. T. und J. D. FELSKE. *Combustion and Flame*, 68:283–294, 1987.
- [27] CHOI, Y. und K. A. JENSEN. *Combustion and Flame*, 112:485–491, 1998.
- [28] D’ALESSIO, A. DILORENZO, A. BORGHESE, F. BERETTA und S. MASI: *16th Symp. Int. on Combustion*. Seiten 695–708, 1976.
- [29] DASCH, C. J. *Optics Letters*, 9(6):1231–1237, 1984.
- [30] DIETRICH, W.R.: *Handbuch Dieselmotoren*, Seiten 942–954. Springer, Berlin Heidelberg New York, 1997.
- [31] ECKBRETH, A. C. *J. Appl. Phys.*, 48:4473–, 1977.
- [32] FENIMORE, C. P. und G. W. JONES. *J. Phys. Chem.*, 71:593–597, 1967.
- [33] FRENKLACH, M. und H. WANG. *Combustion and Flame*, 110:173–221, 1997.
- [34] FRENKLACH, M. und J. WARNATZ. *Comb. Sci. Tech.*, 51:265–283, 1986.
- [35] FRISCH, U.: *Turbulence: The Legacy of A. N. Kolmogorov*. Cambridge University Press, 1995.
-

- [36] GEITLINGER, H., B. JUNGFLEISCH, T. LEHRE, T. STREIBEL, R. SUNTZ und H. BOCKHORN: *Laser Techniques For Fluid Mechanics*. Springer Verlag, 2001. In Druck.
- [37] GEITLINGER, H., TH. STREIBEL, R. SUNTZ und H. BOCKHORN: *27th Symp. Int. on Combustion*. Seiten 1613–1621, 1998.
- [38] GEITLINGER, H., TH. STREIBEL, R. SUNTZ und H. BOCKHORN: *5th Int. Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment*. Band II, Seiten 1101–1111, 1999.
- [39] GERSUM, S. VON und P. ROTH. *J. Aerosol Sci.*, 21:S31–S34, 1990.
- [40] GERTHSEN, C., H. O. KNESER und H. VOGEL: *Physik*. Springer, Berlin Heidelberg, 15 Auflage, 1986.
- [41] GUTHEIL, E. und H. BOCKHORN. *Physicochemical Hydrodynamics*, 9:525, 1987.
- [42] HAASE, F. und R. AHLRICHS. *J. Comp. Chem.*, 14:907, 1993.
- [43] HEDDRICH, A.: *Untersuchungen zur Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen und zum Teilchenwachstum von Russ in flachen laminaren Kohlenwasserstoff-Sauerstoff-Flammen*. Doktorarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1986.
- [44] HIDY, G. M und J. R. BROCK: *The Dynamics of Aero colloidal Systems*, Kapitel 10, Seiten 296–299. Pergamon Press, 1970.
- [45] HINZE, J. O.: *Turbulence*, Seiten 372–373. McGraw-Hill, 2 Auflage, 1987.
- [46] HOMANN, K.H.: *20th Symp. Int. on Combustion*. Seiten 857–870, 1984.
- [47] HOUGHTON, J. (Herausgeber): *Climate Change. The IPCC Scientific Assessment*. Cambridge University Press, 1990.
- [48] HUNTER, T.B., T.A. LITZINGER, H. WANG und M. FRENKLACH. *Combustion and Flame*, 104:505–523, 1996.
- [49] JONES, A. R. *J. Phys. D*, 12:1661–1672, 1979.
- [50] KENT, J. H. und R. W. BILGER: *16th Symp. Int. on Combustion*. Seite 1643, 1976.
- [51] KERKER, M.: *The Scattering of Light*. Academic Press, New York, 1969.
- [52] KERN, R.D. und K. XIE. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 17:191–, 1991.
- [53] KLOS, T.: *Eindimensionale-Multikomponenten-Raman-Streuung zur Messung charakteristischer Turbulenzeigenschaften*. Nummer 692 in *Fortschrittsberichte VDI*. VDI Verlag, Düsseldorf, Reihe 8: Meß-, Steuerungs- und Regeltechnik Auflage, 1998.
- [54] KOLMOGOROV, A. N. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 30:9–13, 1941.
- [55] KOLMOGOROV, A. N. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 31:558–540, 1941.

- [56] KOLMOGOROV, A. N. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 32:16–18, 1941.
- [57] KOPF, U.: *Laser in der Chemie*. Salle und Sauerländer Verlag, 1 Auflage, 1979.
- [58] LAM, F. W., J. B. HOWARD und J. P. LONGWELL: *23rd Symp. Int. on Combustion*. Seiten 1477–1484, 1990.
- [59] LEIDER, H. R., O. H. KRİKORIAN und D. A. YOUNG. *Carbon*, 11:555–563, 1973.
- [60] LENTZ, W. J. *Applied Optics*, 15(3):668–671, 1976.
- [61] LINDNER, H.: *Physik für Ingenieure*. Vieweg, Braunschweig, 1997.
- [62] *Linos Hauptkatalog*. Linos GmbH, 1999.
- [63] MARQUARDT, M.: *Laserspektroskopische Untersuchungen zur Rußbildung in laminaren und turbulenten Flammen - Entwicklung einer zweidimensionalen Meßtechnik*. Doktorarbeit, Universität Kaiserslautern, 1998.
- [64] MELTON, L. A. *Applied Optics*, 23(13):2201–2207, 1984.
- [65] MESCHEDÉ, D.: *Optik, Licht und Laser*. Teubner, 1999.
- [66] MIE, G. *Annalen der Physik*, 25:377–, 1908.
- [67] MILLER, J.A., R.J KEE und C.K. WESTBROOK. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 41:345–, 1990.
- [68] MOSS, J.B.: *Soot Formation in Combustion*, Band 59 der Reihe *Chemical Physics*, Kapitel VI, Seiten 551–565. Springer Verlag, 1994.
- [69] MÄTZING, H. und H. G. WAGNER: *21st Symp. Int. on Combustion*. Seiten 1047–1055, 1986.
- [70] NAGEL, J.: *Untersuchungen zu den physikalischen und chemischen Eigenschaften von Industrieruß*. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1999.
- [71] NAGLE, J. und R.F. STRICKLAND-CONSTABLE: *Proceedings of the 5th Conference on Carbon*. Seiten 154–164, London, 1961. Pergamon Press.
- [72] NEOH, K.G, J. B. HOWARD und A. F. SAROFIM: *20th Symp. Int. on Combustion*. Seiten 951–957, 1984.
- [73] NISHIDA, O. und S. MUKOHARA. *Combustion and Flame*, 47:269–279, 1982.
- [74] OBERDÖRSTER, G. und C. P. YU. *J. Aerosol Sci.*, 21:397–401, 1990.
- [75] O'KEEFE, A., M. M. ROSS und A. P. BARONAVSKI. *Chem. Phys. Lett.*, 130(1):17–19, 1986.
- [76] OUSTERHOUT, J.: *TCL und TK: Entwicklung grafischer Benutzerschnittstellen für das X-Window System*. Addison Wesley, Bonn, 1 Auflage, 1995.

- [77] PETERS, N. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 10:319–339, 1984.
- [78] POPE, S. B. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 11:119–192, 1985.
- [79] PRANDTL, L. *Zeitschrift für angewandte Mathematik*, 5:136, 1925.
- [80] QUAY, B., T.-W. LEE, T. NI. und R. J. SANTORO. *Combustion and Flame*, 97:384–392, 1994.
- [81] REYNOLDS, O. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 186:123, 1895.
- [82] ROTH, P. und A. V. FILIPPOV. *J. Aerosol Sci.*, 27(1):95–104, 1996.
- [83] SANTORO, R. J., H. G. SEMERJIAN und R. A. DOBBINS. *Combustion and Flame*, 51:203–218, 1983.
- [84] SCHÄFER, F. und R. VAN BASSHUYSEN: *Schadstoffreduzierung und Kraftstoffverbrauch von PKW-Verbrennungsmotoren*. Springer, Wien New York, 1993.
- [85] SCHÄFER, TH.: *Chemische Interpretation und reaktionskinetische Deutung experimenteller Untersuchungen zur Rußbildung in Ethin-Sauerstoff-Argon Flammen*. Doktorarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1994.
- [86] STEIN, S.E., J.A. WALKER, M.M SURYAN und A. FAHR: *23th Symp. Int. on Combustion*. Seiten 85–, 1990.
- [87] STEWARD, C.D., K.J. SYED und J.B. MOSS. *Combustion Science and Technology*, 75:211–226, 1991.
- [88] STREHLING, F.C., J.D. FRAZEE und R.C. ANDERSON: *16th Symp. Int. on Combustion*. Seite 774, 1962.
- [89] STREIBEL, T.: *Experimentelle Untersuchungen der Sauerstoff- und Inertgaskonzentration auf die Bildung und Oxidation von Ruß*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe, 2001. In Druck.
- [90] SUM, C.J., C.J. SUNG, H. WANG und C.K. LAW. *Combustion and Flame*, 107:321–335, 1996.
- [91] *Arbeitsgemeinschaft Technische Flammen (TECFLAM) „Mathematische Modellierung und Lasermesstechnik von Verbrennungsvorgängen Abschlußbericht Phase I*, 1990.
- [92] *Arbeitsgemeinschaft Technische Flammen (TECFLAM) „Mathematische Modellierung und Lasermesstechnik von Verbrennungsvorgängen Abschlußbericht Phase II*, 1994.
- [93] *Arbeitsgemeinschaft Technische Flammen (TECFLAM) „Mathematische Modellierung und Lasermesstechnik von Verbrennungsvorgängen Abschlußbericht Phase III*, 1997.

- 
- [94] TÜV. *Technische Überwachung*, 38(7-8):10, 1997.
- [95] ULLMANN (Herausgeber): *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1986.
- [96] WAINNER, R. T., J. M. SEITZMAN und S. R. MARTIN. *AIAA Journal*, 37(6):738–743, 1999.
- [97] WAL, R. L. VANDER, Z. ZHOU und M. Y. CHOU. *Combustion and Flame*, 105:462–470, 1996.
- [98] WANG, H. und M. FRENKLACH. *J. Phys. Chem.*, 98:11465–11489, 1994.
- [99] WANG, H. und M. FRENKLACH. *J. Phys. Chem.*, 97:3867–3874, 1994.
- [100] WANG, H. und M. FRENKLACH. *Combustion and Flame*, 96:163–170, 1994.
- [101] WEIGEND, F. und M. HAESER. *Theo. Chem. Acc.*, 331:97, 1997.
- [102] WEILL, M. E., N. LHUSSIER und G. GOUESBET. *Applied Optics*, 25(10):1676–1683, 1986.
- [103] WIESCHNOWSKI, U., H. BOCKHORN und F. FETTING: *22nd Symp. Int. on Combustion*. Seiten 343–352, 1988.
- [104] WILL, S., S. SCHRAML und A. LEIPERTZ. *Optics Letters*, 20(22), 1995.
- [105] XU, F., P.B. SUTHERLAND und G.M FAETH. *Combustion and Flame*, 108:471–493, 1996.
- [106] YOSHIHARA, Y., A. KAZAKOV, H. WANG und M. FRENKLACH: *25th. Symp. Int. on Combustion*. Seiten 941–948, 1994.
- [107] YOUNG, K.J. und J.B. MOSS. *Combustion Science and Technology*, 105:33–53, 1995.
- [108] ZACHMANN, H. G.: *Mathematik für Chemiker*. Verlag Chemie, Weinheim, 4 Auflage, 1981.
- [109] ZIUBER, J.: *Analysen kohärenter und dissipativer Strukturen in nicht-reaktiven und reaktiven Strömungen mit Fourier- und Waveletmethoden*. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1998.

# Lebenslauf

Geburtsdatum: 13.05.68  
Geburtsort: Weil am Rhein  
Familienstand: verheiratet seit 19.03.93

Bildungsweg: 1974-1978 Grundschule in Weil am Rhein - Haltingen  
1978-1979 Hauptschule in Weil am Rhein - Haltingen  
1979-1985 Realschule in Weil am Rhein  
1985-1988 Technisches Gymnasium in Lörrach  
1988-1989 Bundeswehr  
04/1989 Beginn des Chemiestudiums an der  
Universität Karlsruhe  
12.04.1991 Vordiplom  
1991 Beginn des Hauptstudiums mit dem  
Vertiefungsfach Technische Chemie an der  
Universität Karlsruhe  
Thema der Vertieferarbeit:  
„Reaktorsimulation zur katalytischen  
Dehydrierung von Methanol“  
05.09.1995 Diplom in Chemie  
Thema der Diplomarbeit:  
„Untersuchungen zur Kinetik der katalysierten  
Nachverbrennung von Trichlorethylen“  
Seit 18.3.1996 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für  
Chemische Technik, Universität Karlsruhe  
11.05.2001 Promotion  
Thema der Dissertation: „Laserdiagnostische  
Untersuchung der Bildung und Oxidation von  
Ruß in turbulenten Diffusionsflammen“

Karlsruhe, 2. August 2001