

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6685

**Messung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen
mittels Laserinduzierter Fluoreszenz (LIF)**

D. Kuhn

Institut für Kern- und Energietechnik
Programm Nachhaltigkeit, Energie- und Umwelttechnik

Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2001

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Messung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen mittels Laserinduzierter Fluoreszenz (LIF)

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität Karlsruhe

genehmigte
Dissertation
von

Diplom-Physiker Dietmar Kuhn

aus

Rastatt

Tag der mündlichen Prüfung 17.07.2000

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. U. Müller
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. H. Oertel

Zusammenfassung

Messung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen mittels Laserinduzierter Fluoreszenz (LIF)

Die vorliegende Arbeit beschreibt Experimente zur Untersuchung von Verbrennungsvorgängen mittels Laserinduzierter Fluoreszenz. Dieses Verfahren eignet sich zur Messung von Konzentrations- sowie Temperaturverteilungen in Flammen. Es handelt sich um ein berührungsfreies Meßverfahren, so daß die Verbrennung nur unwesentlich gestört wird.

Im ersten Teil der Arbeit werden OH-, CH-, sowie NO-Konzentrationsverteilungen in verschiedenen stationären, laminaren, flachen Vormischflammen vorgestellt. Die Messungen werden an Propan-Luft-Flammen bei drei verschiedenen Stöchiometrien durchgeführt und mit vergleichbaren Flammen aus Propan-Sauerstoff-Kohlendioxid-Gemischen verglichen. Diese Daten von chemisch instabilen Spezies erweitern einen am Institut erstellten Datensatz von Reaktionszwischenprodukten eines Unterdruckbrenners.

Um die räumliche Auflösung zu erhöhen, erfolgt der Verbrennungsprozeß im Unterdruck bei 30mbar , wodurch die Reaktionszone stark gestreckt wird. Die Flamme kann in guter Näherung als eindimensional angesehen werden, da der Durchmesser des Brenners deutlich größer als die vertikale Ausdehnung der Flamme ist.

Der zweite Teil der Arbeit behandelt die Bildung von Flammenmustern laminarer Flachflammen am Beispiel einer Methan-Luft-Flamme. Es handelt sich dabei um regelmäßige zellulare Muster, die sich auf der Brenneroberfläche bilden. Die Bildung dieser Muster ist auf eine thermisch-diffusive Instabilität zurückzuführen. Die Visualisierung dieser Strukturen erfolgt durch OH-LIF in horizontalen und vertikalen Schnitten durch das Muster. Zusätzlich werden zweidimensionale Temperaturverteilungen dieser Flammen vorgestellt. Es werden Stabilitätsgrenzen für Methan-Luft-Flammen an einem Flachflammenbrenner bei Atmosphärendruck angegeben. Die Zellgröße hängt von den jeweiligen Gasgeschwindigkeiten ab. Die Ausprägung der Zellbildung korreliert mit der Luftzahl.

Abstract

Measurement of temperature and concentration profiles in premixed flames by laser-induced fluorescence

This report presents experimental results for temperature and concentration profiles across laminar premixed flames. The data were obtained by using non-intrusive laser-induced fluorescence.

In a first part, concentration profiles of OH, CH, and NO are shown for a variety of stationary, laminar and premixed plane flames of propane-air for different stoichiometries. The results can be compared with those for similar flames of propane-oxygen-carbondioxide-mixtures. In order to increase the spatial resolution of the measurements the thin flame front was highly stretched by decreasing the pressure to 30mbar . The new results extend the existing database of intermediates in low-pressure flames.

The second part focusses on the nonlinear interactions within laminar premixed flames, which lead in the present application to a thermal-diffusive instability. As an example the methane-air flame at atmospheric pressure is considered. The stability limits are shown at which a bifurcation occurs that changes the plane flame front into regular, cellular patterns. The spatial structures are visualized by horizontal and vertical light sheets using laser-induced fluorescence. The evaluation of experimental results allows a determination of two-dimensional temperature distributions. It is found that the size of the cells is correlated with the gas velocity, while their amplitude is related to the stoichiometry.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Kern- und Energietechnik (IKET) am Forschungszentrum Karlsruhe.

An dieser Stelle möchte ich besonders Herrn Prof. Dr.-Ing. U. Müller für die Übernahme des Hauptreferats sowie die vorbildliche Betreuung danken.

Ebenfalls möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Oertel vom Institut für Strömungslehre der Universität Karlsruhe für die freundliche Übernahme des Korreferats sowie sein Interesse an dieser Arbeit bedanken.

Des weiteren bedanke ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Krebs und Herrn Dr.-Ing. Class für die intensive wissenschaftliche und organisatorische Unterstützung meiner Arbeit.

Herrn Dr.-Ing. Stricker und der Lasergruppe der DLR Stuttgart danke ich zahlreiche Anregungen und Diskussionen.

Weiterhin danke ich allen Kollegen des IKET für die sehr gute Zusammenarbeit, insbesondere bedanke ich mich bei den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt, der Elektrotechnik sowie allen Technikern, ohne die eine derartige experimentelle Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Schließlich möchte ich mich noch bei meinen Eltern und bei Kati bedanken, die durch ihre Unterstützung und Geduld diesen Lebensweg möglich machten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung	2
2	Grundlagen der Verbrennung	4
2.1	Asymptotische Beschreibung einer Vormischflamme am Beispiel einer Methan-Luft-Flamme	4
2.2	NO-Bildung	5
2.2.0.1	Zeldovich-NO	6
2.2.0.2	Fenimore-NO	6
3	Spektroskopische Grundlagen	8
3.1	Absorption und Emission	8
3.2	Energieniveaus und spektroskopische Bezeichnungen	9
3.2.1	Spektroskopie zweiatomiger Moleküle	9
3.2.1.1	Die rotatorische Termenergie	9
3.2.1.2	Die vibratorische Termenergie	10
3.2.1.3	Die elektronische Termenergie	11
3.2.2	Die Hund'schen Kopplungsfälle	11
3.2.2.1	Der Hund'sche Fall (a)	11
3.2.2.2	Der Hund'sche Fall (b)	12
4	Prinzip der Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF)	13
4.1	Quantifizierung des Fluoreszenz-Signals	13
4.2	Konzentrationsmessung mittels LIF	14
4.3	Temperaturmessung mittels LIF	17
4.3.1	Das Zwei-Linien-Verfahren	18
4.3.2	Der Boltzmann-Plot	20
4.4	Der stoßinduzierte Energietransfer	21
4.4.1	Stoßprozesse	21
4.4.2	Die Berechnung der Quenchrates	22
4.5	Absorptionslinienprofil und Laserlinienbreite	24
5	Die Spektroskopie spezieller Moleküle	27
5.1	Das Hydroxyl-Molekül	27
5.2	Das NO-Molekül	28
6	Der Aufbau der Testanlage NICOLET	29

7	Der Brenner	31
7.1	Der Unterdruckbrenner	31
7.2	Der Atmosphärendruckbrenner	33
7.3	Die Gasversorgung	33
8	Durchführung und Auswertung der Fluoreszenzaufnahmen	35
8.1	Die Temperaturmessung am Unterdruckbrenner	35
8.2	Die OH-Messung am Unterdruckbrenner	37
8.3	Die CH-Messung am Unterdruckbrenner	38
8.4	Die NO-Messung am Unterdruckbrenner	39
8.5	Die Visualisierung der Zellmuster am McKenna-Brenner	40
8.6	Die Temperaturmessung am McKenna-Brenner	40
9	Das Meßprogramm am Unterdruckbrenner	42
10	Messungen am Unterdruckbrenner	44
10.1	Temperaturmessung	44
10.1.1	Übertragbarkeit der Temperaturmessungen	45
10.2	CH-Konzentration	46
10.3	OH-Molenbruchprofile	48
10.4	NO-Molenbruchprofile	51
10.5	Zusammenfassung der Ergebnisse am Unterdruckbrenner	52
11	Flammenmuster	53
11.1	Grundlagen zu Instabilitäten in Flammen	53
11.1.1	Darrieus-Landau-Instabilität	54
11.1.2	Die thermisch-diffusive Instabilität	55
11.2	Stabilitätskarte am Unterdruckbrenner	58
11.3	Das Meßprogramm am Atmosphärendruckbrenner	60
11.4	Visuelle Beobachtungen	60
11.5	Phänomene und Stabilitätsgrenzen	61
11.6	Visualisierung der Muster mittels LIF	63
11.6.1	Vertikale LIF-Schnitte	64
11.6.2	Horizontale LIF-Schnitte	65
11.6.3	Temperaturverteilungen	66
11.7	Übertragbarkeit und Vergleich mit der Theorie	66
11.8	Zusammenfassung zur Bildung von Zellularmuster	69
12	Zusammenfassung und Ausblick	70
	Anhang	72
A	Symbole	72

B	Spektroskopische Notation	74
C	Die Zwei-Perlen-Methode	75
D	Wärmebilanz am Unterdruckbrenner	77
E	Anregungslinien des OH-Moleküls	78
F	Übersicht über die Konfigurationen der Flammenmuster	79
F.1	Flamme 1 (1 Zelle)	80
F.2	Flamme 2 (3 Zellen)	81
F.3	Flamme 3 (4 Zellen)	82
F.4	Flamme 4 (5 Zellen)	83
F.5	Flamme 5 (9 Zellen)	84
F.6	Flamme 6	85
F.7	Flamme 7	86
F.8	Flamme 8	87
G	Temperatur- und Konzentrationsprofile am Unterdruckbrenner	88
G.1	Temperaturprofile der fetten Unterdruckflammen ($\lambda = 0.85$)	88
G.2	Temperaturprofile der mageren Unterdruckflammen ($\lambda = 1.20$)	89
G.3	OH-Konzentrationsprofile der fetten Unterdruckflammen ($\lambda = 0.85$)	90
G.4	OH-Konzentrationsprofile der stöchiometrischen Unterdruckflammen ($\lambda = 1.00$)	91
G.5	OH-Konzentrationsprofile der mageren Unterdruckflammen ($\lambda = 1.20$)	92
G.6	NO-Konzentrationsprofile der Propan-Luft-Flammen	93
G.7	CH-Konzentrationsprofile der fetten Unterdruckflammen ($\lambda = 0.85$)	94
G.8	CH-Konzentrationsprofile der stöchiometrischen Unterdruckflammen ($\lambda = 1.00$)	95
G.9	OH-Konzentrationsprofile der mageren Unterdruckflammen ($\lambda = 1.20$)	96
H	Fehlerabschätzung der Messungen am Unterdruckbrenner	97
I	Fehlerabschätzung der Messungen am Atmosphärendruck- brenner	99
	Literatur	100

Abbildungsverzeichnis

1	Querschnitt durch eine Vormischflamme.	5
2	Darstellung der qualitativen NO-Emission in Abhängigkeit der Luftzahl (Quelle: DLR).	6
3	Schematische Darstellung der verschiedenen Molekülübergänge Absorption, Emission und Quenching.	8
4	Darstellung der Hund'schen Kopplungsfälle (a) und (b)	12
5	Kameracharakteristik der ICCD-Kamera. Die Farbe visualisiert die lokale Empfindlichkeit des Gesamtsystems Optik, Bildverstärker und Kamerachip.	15
6	Schematische Darstellung des Strahlverlaufs zur Korrektur der Intensitätsvariation von Puls zu Puls sowie zur Korrektur der Variation der Laserleistung über die Lichtschmittöhe.	16
7	Änderung der Besetzung unterschiedlicher OH-Rotationszustände für verschiedene flammentypische Temperaturen. Dargestellt ist die Ableitung der Boltzmann-Besetzung nach der Temperatur über der Quantenzahl N	17
8	Darstellung der unterschiedlichen Stoßprozesse nach Kienle (1994).	22
9	Darstellung des gemessenen Absorptionslinienprofils als Faltung aus Dopp- lerverbreiterung und Laserlinienbreite.	25
10	Schematischer Aufbau der LIF-Testanlage	29
11	Prinzipskizze des Unterdruckbrenners.	32
12	Prinzipskizze des Atmosphärendruckbrenners.	33
13	Schematischer Aufbau der Gasversorgung des Flachflammenbrenners.	34
14	Zusammensetzung des Kamerasignals im zeitlichen Ablauf	36
15	Auswerteprozedur zur Temperaturmessung.	37
16	Zeitkonstanten des R_1 -Zweiges für $N = 1 \dots 14$ einer Propan-Luft-Flamme bei 30mbar und 1800K	38
17	Flussbild zur Korrektur des Kamerasignals bei der OH-Konzentrationsmessung am Unterdruckbrenner.	39
18	Temperaturprofil am Unterdruckbrenner bei stöchiometrischer Verbrennung; Propan-Luft-Flamme.	46
19	Adiabate Flammentemperatur in Abhängigkeit der Frischgastemperatur.	47
20	Adiabate Flammentemperatur in Abhängigkeit des Umgebungsdruckes.	48
21	CH-Konzentration als Funktion der Brennerhöhe für stöchiometrische Ver- brennung.	49
22	Quantitative OH-Konzentration in Abhängigkeit der Brennerhöhe an einer stöchiometrischen Propan-Luft- und Propan- CO_2 - O_2 -Flamme ($\lambda = 1.00$).	50
23	NO-Konzentrationsprofil für stöchiometrische Verbrennung einer Propan-Luft- Flamme.	51
24	Skizze einer Strömungsröhre zur Erklärung der Darrieus-Landau Instabilität.	54
25	Stabilitätskarte nach Class(1995)	55
26	Darstellung der Lewis-Zahl und der laminaren Flammengeschwindigkeit in Abhängigkeit der Stöchiometrie.	57

27	Skizze einer Flammenfront zur Erklärung der thermisch-diffusiven Instabilität..	57
28	Darstellung der Kurven neutraler Stabilität bei steigender Wärmeabfuhr an den Brenner (Class(1995)).	58
29	Darstellung des Strömungsfeldes bei einem Brenner mit nach innen gerichteter Strömung zur Erzeugung lokalisierter Muster.	59
30	Stabilitätskarte des Unterdruckbrenner hinsichtlich pulsierender Flammen Aufgrund der Wechselwirkung der Flamme mit dem Brenner.	59
31	Fotografien von Flammen mit zellularem Muster.	61
32	Stabilitätskarte für den McKenna-Brenner. Zusätzlich sind die Modellflammen 1 bis 8 eingezeichnet.	62
33	Darstellung zweier konkurrierender Zellen.	63
34	Darstellung der pulsierenden Flamme mittels vertikalen Lichtschnitt durch Flamme 1 zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten zur	64
35	Vertikaler Lichtschnitt durch Flamme 4 zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten. Die Oszillation der Flamme ist deutlich geringer.	64
36	Vertikaler Lichtschnitt mit modifizierter Farbzurordnung. Es ist eine schwache Konzentrationserhöhung in der Mitte der Zellen zu erkennen.	65
37	Vertikaler Lichtschnitt der Flamme 8.	65
38	Vergleich zwischen dem horizontalen Lichtschnitt und einer Simulation. . .	67
39	Vertikale Temperaturverteilung der Flammen 4 und 8.	68
40	Vertikale Temperaturverteilung der Flamme 8 als Einzelbild und zeitlich gemittelte Aufnahme mit hoher Farbauflösung. In den Zellzentren lassen sich erhöhte Temperaturwerte um 2200 K erkennen.	68
41	Auftragung des Zelldurchmessers als Funktion des Gesamtvolumenströme. .	69
42	Skizze der an einer Thermoelementperle ablaufenden physikalischen Prozesse .	75
43	Oben Links: Fotografie der Flamme 1. Rechts: Muster nach einer Simulationsrechnung von Class (1995). Mitte: Vertikale Schnitte durch die Zelle zu zwei verschiedenen Zeitpunkten. Unten: Horizontaler Schnitt durch die Flamme 1 zu zwei verschiedenen Zeitpunkten.	80
44	Oben Links: Fotografie der Flamme 2. Rechts: Muster nach einer Simulationsrechnung von Class (1995). Mitte: Vertikale Schnitte durch die Zellen zu zwei verschiedenen Zeitpunkten. Unten: Horizontaler Schnitt durch die Flamme 2 zu zwei verschiedenen Zeitpunkten.	81
45	Oben Links: Fotografie der Flamme 3. Rechts: Muster nach einer Simulationsrechnung von Class (1995). Mitte: Vertikale Schnitte durch die Zellen zu zwei verschiedenen Zeitpunkten. Unten: Horizontaler Schnitt durch die Flamme 3 zu zwei verschiedenen Zeitpunkten.	82
46	Oben Links: Fotografie der Flamme 4. Rechts: Muster nach einer Simulationsrechnung von Class (1995). Mitte: Vertikale Schnitte durch die Zellen zu zwei verschiedenen Zeitpunkten. Unten: Horizontaler Schnitt durch die Flamme 4 zu zwei verschiedenen Zeitpunkten.	83

47	Oben Links: Fotografie der Flamme 5. Rechts: Muster nach einer Simulationsrechnung von Class (1995). Mitte: Vertikaler Schnitt durch die Zellen. Links unten: Horizontaler Schnitt durch die Zellen Rechts unten: Vertikale Temperaturverteilung. Die Auswertung erfolgte mit der Zwei-Linien-Methode. Es wurden die Anregungslinien $R_1(4)$ und $R_1(12)$ zur Auswertung benutzt.	84
48	Oben Links: Fotografie der Flamme 6. Rechts: Muster nach einer Simulationsrechnung von Class (1995). Mitte: Vertikaler Schnitt durch die Zellen. Links unten: Horizontaler Schnitt durch die Zellen Rechts unten: Vertikale Temperaturverteilung. Die Auswertung erfolgte mit der Zwei-Linien-Methode. Es wurden die Anregungslinien $R_1(4)$ und $R_1(12)$ zur Auswertung benutzt.	85
49	Oben Links: Fotografie der Flamme 7. Rechts: Muster nach einer Simulationsrechnung von Class (1995). Mitte: Vertikaler Schnitt durch die Zellen. Links unten: Horizontaler Schnitt durch die Zellen Rechts unten: Vertikale Temperaturverteilung. Die Auswertung erfolgte mit der Zwei-Linien-Methode. Es wurden die Anregungslinien $R_1(4)$ und $R_1(12)$ zur Auswertung benutzt.	86
50	Oben Links: Fotografie der Flamme 8. Rechts: Muster nach einer Simulationsrechnung von Class (1995). Mitte: Vertikaler Schnitt durch die Zellen. Links unten: Horizontaler Schnitt durch die Zellen Rechts unten: Vertikale Temperaturverteilung. Die Auswertung erfolgte mit der Zwei-Linien-Methode. Es wurden die Anregungslinien $R_1(4)$ und $R_1(12)$ zur Auswertung benutzt.	87
51	Temperaturprofil für fette Verbrennung ($\lambda = 0.85$). oben: Propan-Luft-Flamme, unten: Propan- CO_2 - O_2 -Flamme.	88
52	Temperaturprofil für magere Verbrennung ($\lambda = 0.85$). oben: Propan-Luft-Flamme, unten: Propan- CO_2 - O_2 -Flamme.	89
53	OH-Konzentrationsprofil für fette Verbrennung ($\lambda = 0.85$). oben: Propan-Luft-Flamme, unten: Propan- CO_2 - O_2 -Flamme.	90
54	OH-Konzentrationsprofile für stöchiometrische Verbrennung ($\lambda = 1.00$). oben: Propan-Luft-Flamme, unten: Propan- CO_2 - O_2 -Flamme.	91
55	OH-Konzentrationsprofil für magere Verbrennung ($\lambda = 1.20$). oben: Propan-Luft-Flamme, unten: Propan- CO_2 - O_2 -Flamme.	92
56	NO-Konzentrationsprofil für fette, stöchiometrische und magere Propan-Luft-Flammen ($\lambda = 0.85$, $\lambda = 1.00$, $\lambda = 1.20$).	93
57	CH-Konzentrationsprofil für fette Verbrennung ($\lambda = 0.85$). oben: Propan-Luft-Flamme, unten: Propan- CO_2 - O_2 -Flamme.	94
58	CH-Konzentrationsprofil für stöchiometrische Verbrennung ($\lambda = 1.00$). oben: Propan-Luft-Flamme, unten: Propan- CO_2 - O_2 -Flamme.	95
59	CH-Konzentrationsprofil für magere Verbrennung ($\lambda = 1.20$). oben: Propan-Luft-Flamme, unten: Propan- CO_2 - O_2 -Flamme.	96

1 Einleitung

1.1 Motivation

In den letzten Jahren stehen in zunehmendem Maße die bei der Verbrennung in Kraftwerken emittierten Schadstoffe wie NO_x und CO_2 im Mittelpunkt des öffentlichen Interesses. Insbesondere die Anforderungen der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) für Kraftwerke sowie der 17. Bundesimmissionsschutzverordnung (17. BImSchV) für Müllverbrennungsanlagen erfordern hohe Investitionen der Kraftwerksbetreiber um das Rauchgas in aufwendigen Rauchgasreinigungsanlagen zu reinigen und die bestehenden Grenzwerte zu erfüllen. Dieser zusätzliche finanzielle Aufwand macht oft einen erheblichen Teil der Produktionskosten, insbesondere bei der Verbrennung von Klärschlamm, Hausmüll und Sondermüll aus. Zur Reduzierung der sekundärseitigen Kosten zur Rauchgasreinigung wird deshalb auch in zunehmendem Maße daran gedacht durch eine optimierte Verbrennungsführung bereits primärseitig im Brennraum die Schadstoffbildung zu vermeiden.

Dies kann durch eine Optimierung des Brennraumes oder der Brennergeometrie erfolgen. Zusätzlich kann die Verbrennungsluft durch technisch erzeugten Sauerstoff und zurückgeführte Rauchgase ersetzt werden (März (1995)). Letzteres hat eine Reihe von Vorteilen gegenüber der klassischen Verbrennungsführung:

- Die erhebliche Absenkung des Abgasvolumenstroms auf etwa 20% infolge des fehlenden Luftstickstoffs erlaubt eine kleinere Dimensionierung der nachgeschalteten Rauchgasreinigungsstrecke. Der Abscheidewirkungsgrad der nachgeschalteten Abgasreinigung ist dann deutlich höher und kostengünstiger. Insbesondere die kostenintensiven, katalytischen Verfahren werden durch die kleinere Dimensionierung des Reinigungssystem wirtschaftlich interessant.
- Beim Betrieb mit reinem Sauerstoff und Rauchgasrückführung sinkt die thermische Belastung der Brennraumwand insbesondere im Bereich der Wärmetauscher.
- Die Rückführung von kaltem Rauchgas führt zu einer Verminderung der Bildung von thermischem NO.

Um den Einfluß dieser primärseitigen Verfahren zur Optimierung von Verbrennungsvorgängen vorherzusagen zu können, ist es notwendig, Kenntnisse über die in der Flamme ablaufenden Prozesse zu gewinnen. Die Beschreibung von Kohlenwasserstoffflammen in technischen Systemen und die gezielte Reduzierung von Schadstoffen ist deshalb ein primäres Forschungsziel in der Verbrennungsforschung. Dabei werden im Labormaßstab in zunehmendem Maße berührungslose, optische Meßverfahren zur Konzentrationsmessung chemisch stabiler und instabiler Verbrennungsprodukte, sowie zur Temperaturmessung eingesetzt.

Die konventionellen Verfahren unter Verwendung von Massenspektrometern und Thermoelementen sind bezüglich ihres räumlichen und zeitlichen Auflösungsvermögens an ihre Grenzen gelangt. Thermoelemente und Absaugsonden stören die Flamme nicht nur durch ihre Ausdehnung, sondern haben zusätzlich eine katalytische Wirkung auf den Verbrennungsvorgang. Diese Nachteile entfallen bei optischen Verfahren. Sie erlauben es außerdem verschiedene, bei der Verbrennung gebildeten Radikale simultan nachzuweisen. Als zweidimensionales Verfahren sind sie auch geeignet zeitlich veränderliche Strukturen zu visualisieren, ohne die bei der Verbrennung ablaufenden Prozesse zu stören. Diese Vorteile

rechtfertigen den im Vergleich zu den herkömmlichen Meßmethoden hohen experimentellen Aufwand der berührungslosen Verfahren.

Bei der Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) ist es möglich, die bei der Modellierung relevanten Größen wie Temperatur und Konzentration instabiler Verbrennungszwischenprodukten lokal zu erfassen. Durch das Licht eines Lasers werden die Moleküle oder Molekülgruppen in Flammen optisch angeregt. Beim Übergang der angeregten Moleküle in den Grundzustand werden Photonen emittiert und von einer CCD-Kamera detektiert. Die Strahlungsintensität ist ein Maß für die lokale Molekülkonzentration bei einer gegebenen Temperatur. Die Besetzung verschiedener Molekülzustände liefert die lokale Temperatur. In der LIF-Technik werden gütegeschaltete Pulslaser mit Pulsdauern im Nanosekundenbereich verwendet. Die hohe zeitliche und räumliche Auflösung ermöglicht es, schnelle chemische Reaktionen sowie Geschwindigkeitsfluktuationen zeitlich einzufrieren. Um zweidimensionale Konzentrations- oder Temperaturfelder zu visualisieren wird der Laserstrahl durch eine Zylinderlinse in einer Ebene aufgeweitet und so ein Lichtschnitt erzeugt. Die Visualisierung von Strukturen in zeitlich veränderlichen Flammen sind vor allem bei der Modellierung instationärer Verbrennungsprozesse sehr wichtig. Eine typische Anwendung des LIF-Verfahrens liegt in der Visualisierung von Verbrennungsvorgängen in der motorischen Verbrennung (Andresen, Barth, Gröger, Lülf, Meijer und ter Meulen (1988), Andresen, Meijer, Schlüter, Voges, Koch, Hentschel, Oppermann und Rothe (1990)).

1.2 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Teile. Der erste Teil bezieht sich auf die Messung von Temperatur und Konzentrationsmessungen in verschiedenen stationären eindimensionalen Unterdruckflammen. Die Experimente stellen die Weiterführung einer Arbeit dar, die zum Ziel hat, eine umfangreiche Datenbasis verschiedener Konzentrationsverteilungen in Unterdruckflammen zu erstellen (Braun (1998)). Zur Erweiterung des Datensatzes hinsichtlich instabiler Verbrennungszwischenprodukte, werden Propan-Luft-Gemische, sowie Propan- CO_2 -Sauerstoff-Gemische gewählt.

Das Ziel ist es, die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen näher zu untersuchen. Hierbei spielt vor allem die Fragestellung eine Rolle, welchen Einfluß die Abgasrückführung mit Sauerstoffanreicherung auf den Verbrennungsprozeß hat. Der Brennstoff Propan wird gewählt, weil dieser das längste, gesättigte Kohlenwasserstoffmolekül aufweist, das bei Normalbedingungen gasförmig vorliegt. Es enthält die für die homologe Reihe typische CH_2 -Gruppe. Die Verbrennungsmodellierung von Propan kann somit durch seinen chemischen Aufbau auch für das Verständnis der Verbrennung höherer Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden.

Die detaillierte Modellierung dieser Flammen ist sehr komplex, weil hierzu eine genaue Beschreibung von lokalen Spezies-, Konzentrations-, Temperatur-, Druck- und Geschwindigkeitsverteilungen notwendig sind. Durch die Untersuchungen an einer eindimensionalen, stationären Flamme im Unterdruck wird die Interpretation der gefundenen Ergebnisse deutlich vereinfacht. Die Absenkung des Brennkammerdrucks auf 30mbar bewirkt eine Aufweitung der Reaktionszone und somit einer Erhöhung der lokalen Auflösung. Simulationsrechnungen mit dem Programm PREMIX zeigen einen nur unwesentlichen Einfluß des Druckes auf die gefundenen Ergebnisse.

Die hier durchgeführten Temperaturmessungen werden mit einem kalibrierfreien LIF-Verfahren, dem Boltzmann-Plot, durchgeführt. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß

nicht von außen in die Flamme eingegriffen wird und keine Kalibrierung der Meßapparatur notwendig ist.

Zusätzlich werden Konzentrationsmessungen chemisch instabiler Zwischenprodukte wie OH , CH und NO durchgeführt. Während das OH -Molekül vor allem als Indikator für die Flammenstruktur und als langlebige Spezies für Simulationen in den Rauchgasbereich genutzt wird, spielt das CH -Molekül bei der mathematischen Beschreibung der eigentlichen Reaktionszone eine wesentliche Rolle. Zur Entwicklung asymptotischer Modelle solcher Flammen ist insbesondere die Position dieser inneren Reaktionszone in der Flamme wichtig. Das NO -Molekül stellt die Ausgangsbasis für die Bildung der NO_x -Moleküle dar und ist somit für das Verständnis der Schadstoffbildung relevant.

Der zweite Teil der Arbeit beschreibt die Bildung von Flammenmustern auf Flachflammenbrennern. Die Erzeugung solcher Muster ist sehr leicht zu bewerkstelligen. Dies stellt ein Indiz dafür dar, daß sich in technischen Verbrennungsanlagen in Gebieten inhomogen vorgemischtem Brenngases ebenfalls derartige Strukturen bilden können. In Clavin (1985) wird gezeigt, daß auch in turbulenten Flammen Musterbildung einsetzt. Das Verständnis der physikalischen Prozesse, die zur Musterbildung führen, wurde von Class (1995) analytisch und numerisch behandelt.

Die Muster bilden sich durch die Kopplung der chemischen Reaktion mit den physikalischen Transportprozessen Diffusion und Konvektion. Sie stellen den Übergang von stabilen, eindimensionalen Flammen zu mehrdimensionalen, gemusterten und/oder instabilen Flammen dar. Ihre Beschreibung ist als ein Schritt der Modellierung einfacher Gasflammen hin zu zeitabhängigen, dreidimensionalen Flammen zu sehen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden erstmals quantitative Messungen von Temperatur- und OH -Verteilungen im Innern solcher Muster vorgestellt. Der Übergangsbereich wird anhand einer Stabilitätskarte aufgezeigt. Durch die Beschreibung verschiedener, exemplarischer Konfigurationen wird die Möglichkeit geschaffen, die experimentell zugänglichen Größen wie Volumenstrom, Luftzahl und Zelldurchmesser mit den analytisch auftretenden Kennzahlen und Parametern in Beziehung zu setzen.

2 Grundlagen der Verbrennung

Die Verbrennung in technischen Verbrennungsanlagen stellt einen hochgradig komplexen chemisch-physikalischen Prozeß dar und ist in weiten Bereichen noch unverstanden. So ist beispielsweise die Reaktionskinetik zwischen der Vielzahl von Spezies nur schwer und unter starken Vereinfachungen zu berechnen. Andererseits kommt es in einer Flamme immer auch zu einer Wechselwirkung zwischen der chemischen Reaktion, Strömung, Turbulenz und anderen Effekten. Am Institut für Kern- und Energietechnik werden verschiedene Untersuchungen zum Verständnis dieser Vorgänge durchgeführt.

Bei der Behandlung von Diffusionsflammen bestimmt der eigentliche Diffusionsprozeß zwischen Brenngas und Oxidator die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion. Nach der Vermischung von Brenngas und Sauerstoff verbrennt das Gemisch quasi instantan.

Bei vorgemischten Flammen ist der Diffusionsprozeß vernachlässigbar. Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion wird hier durch die Flammengeschwindigkeit kontrolliert. So wird beispielsweise im Ottomotor die Verbrennung im wesentlichen durch den Mischungsbruch und die lokale Temperatur bestimmt. Die chemischen Zeitskalen sind aber meist nur schwer zu erfassen und nur unzureichend bekannt. Um eine Flamme mathematisch beschreiben zu können, ist die Kenntnis von Druck, Dichte, Temperatur, chemischer Zusammensetzung und Strömungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Ort und Zeit notwendig.

Die Lösung eines derartigen Problems ist in der Praxis nur unter der Annahme drastischer Vereinfachungen möglich. Zur Beschreibung komplexer, vorgemischter Flammen werden deshalb asymptotische Modelle herangezogen (Rogg und Peters (1990), Seshadri, Bai, Pitsch und Peters (1998)). Die Schwierigkeit besteht darin, physikalisch richtige Werte für Reaktionsraten und Stoffgesetze anzugeben. Die so gewonnenen Ergebnisse erlauben dann die Simulation technisch relevanter Verbrennungsvorgänge in zeitlich vertretbarem Aufwand. Die Vorgehensweise wird im nächsten Abschnitt exemplarisch anhand einer Methan-Luft-Flamme vorgestellt. Das Modell folgt Bui-Pham, Seshadri und Williams (1992) zur Beschreibung magerer vorgemischter Methan-Luft-Flammen. Zur Untersuchung der Musterbildung auf Flachflammen im zweiten Teil wird anhand solch einer mageren Vormischflamme durchgeführt.

2.1 Asymptotische Beschreibung einer Vormischflamme am Beispiel einer Methan-Luft-Flamme

Zur Beschreibung der Struktur einer vorgemischten, mageren oder stöchiometrischen Methan-Luft-Flammen wird eine reduzierte Reaktionskinetik aus vier Schritten zugrundegelegt. Diese vier Globalreaktionen ergeben sich aus einem detaillierten Reaktionsmechanismus bestehend aus 25 Elementarreaktionen. Die vier von Bui-Pham et al. (1992) identifizierten Globalreaktionen lauten:



Die Bezeichnung M steht für einen für die Reaktion notwendigen Stoßpartner. Die Idee besteht nun darin, die Struktur der Flamme in vier eindeutige Gebiete zu unterteilen (Abb.

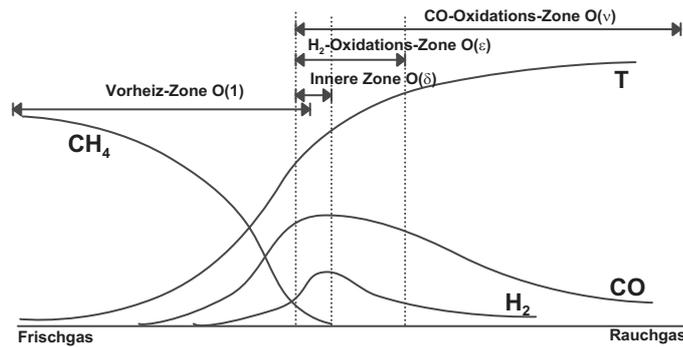


Abbildung 1: Querschnitt durch eine Vormischflamme.

1). Die innere Zone besitzt eine Dicke der Größenordnung δ . Die Oxidationszone hat eine Dicke der Größenordnung ϵ , die Vorheizzone hat eine Dicke der Größenordnung 1 und die Rauchgaszone eine Dicke der Größenordnung ν . Es gilt:

$$\delta \ll \epsilon \ll \nu \ll 1 \quad (2.5)$$

Die Reaktionsraten der Globalreaktionen (Gln. 2.1-2.4) ergeben sich aus den Reaktionsraten der Elementarreaktionen.

Die Vorheizzone charakterisiert den Bereich der Flamme, wo der Brennstoff Methan von seiner ursprünglichen Konzentration weitgehend abgebaut wird. Mit dem Abbau geht eine Temperaturerhöhung und das langsame Ansteigen der CO - und H_2 -Konzentration einher. In weiter Entfernung der Reaktionszone, im Rauchgas, sind die Reaktionsprodukte wieder im chemischen Gleichgewicht. Im idealen Fall ist die Temperatur des Gases gleich der adiabaten Flammentemperatur. Diese Temperatur ergibt sich rechnerisch, unter der Annahme, daß die gesamte, bei der Verbrennung freiwerdende, Energie zum Aufheizen des Gases benutzt wird. Zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen werden ausschließlich die stabilen Spezies CO_2 , H_2O , O_2 , CO und H_2 berücksichtigt. Die Spezieskonzentrationen folgen aus der Erhaltung von Enthalpie und Elementarmassen aus Frischgas und Rauchgas.

Die innere Zone teilt die Vorheizzone von der Oxidationszone. In dieser dünnen Schicht läuft praktisch die gesamte Kohlenwasserstoff-Reaktion ab, was sich als das charakteristische blaue Leuchten der Flamme darstellt. Die Reaktionsprodukte dieser Zone, das CO und H_2 werden dann in den Oxidationszonen weiter umgewandelt.

Die erste, dünne H_2 -Oxidationszone wandelt das gebildete H_2 in H_2O um. Diese Reaktion läuft schneller ab, als die CO -Oxidation, die weiter in den Rauchgasbereich hineinragt. In dieser Zone reagiert das restliche CO mit dem verbleibenden Sauerstoff zu CO_2 .

2.2 NO-Bildung

Die Bildung von Stickoxiden spielt bei der Optimierung von Verbrennungsprozessen eine wichtige Rolle, da sie als Schadstoffe große Beachtung finden. In der Troposphäre sind sie verantwortlich für photochemischen Smog, bodennahes Ozon und den sauren Regen. Sie wirken in der Stratosphäre als Ozonkiller. Stickstoffmonoxid reagiert unter atmosphärischen

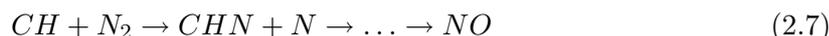
Bedingungen zu NO_2 . Deshalb wird bei der Verbrennungsführung und bei der anschließenden Rauchgasreinigung in technischen Anlagen ein besonderes Augenmerk auf sie gelegt. Die Stickoxidbildung kann über zwei NO-Mechanismen erklärt werden.

2.2.0.1 Zeldovich-NO Der thermische NO-Mechanismus (Zeldovich-NO) dominiert bei Temperaturen oberhalb $1300 - 1600^{\circ}C$. Er läßt sich durch die drei Elementarreaktionen



beschreiben. Die hohe Temperatur wird für die Aufspaltung der N_2 -Bindung benötigt. Die erste Reaktion ist auch geschwindigkeitsbestimmend. Die Bildung von thermischem NO kann demnach durch eine Absenkung der Verbrennungstemperatur sowie durch Verringerung der Sauerstoff- oder N_2 -Konzentration vermieden werden.

2.2.0.2 Fenimore-NO Der Prompt-NO-Mechanismus (Fenimore-NO) ist wesentlich komplizierter und kann durch die Globalreaktion



beschrieben werden. Hier ist wie auch beim Zeldovich-NO der erste Reaktionsschritt, die Bildung des CHN -Moleküls, der Geschwindigkeitsbestimmende. Durch den Einfluß des CH-Radikals tritt diese NO-Bildung zumeist bei brennstoffreichen Flammen auf. In der

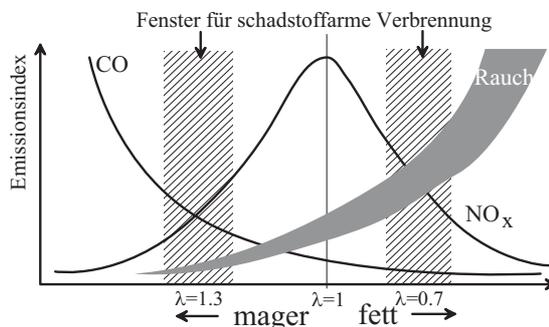


Abbildung 2: Darstellung der qualitativen NO-Emission in Abhängigkeit der Luftzahl (Quelle: DLR).

Praxis treten beide Bildungsmechanismen überlagert auf, wie in Abbildung 2 dargestellt. Werden für die jeweiligen Luftzahlen noch die Emissionen von CO und Ruß aufgetragen, ergeben sich zwei Fenster für schadstoffarme Verbrennung. Oft wird ein Betriebspunkt bei einer Luftzahl um $\lambda = 1,3$ gewählt.

Auch wenn anstelle von Luft mit reinem Sauerstoff verbrannt wird, kommt es zur NO-Bildung. Technischer Sauerstoff enthält noch bis zu 10Vol-% Reststickstoff, dessen Abscheidung zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht wirtschaftlich ist. Aber auch die meisten Brennstoffe enthalten noch sogenannten Brennstoff-Stickstoff. Dieser reagiert ähnlich wie beim Prompt-NO-Mechanismus über das CHN als Zwischenprodukt zu sogenanntem Brennstoff-NO. Die NO-Emission durch folgende Mechanismen reduziert werden:

- sehr hohe oder sehr niedrige Luftzahl
- homogenes Konzentrations- und Temperaturfeld
- niedrige Temperatur bzw. kurze Verweilzeit in Bereichen hoher Temperatur zur Reduzierung des thermischen NO
- Einsatz von Katalysatoren

Das technische Verfahren zur primärseitigen NO-Vermeidung ist die gestufte Verbrennung. Dabei wird in einer ersten Verbrennungsstufe brennstoffreich verbrannt ($\lambda = 0.7$) um ein Maximum an N_2 zu erzeugen. In einer zweiten Stufe wird mit Luftüberschuß verbrannt. So werden insgesamt stöchiometrische Bedingungen geschaffen und die Temperatur so niedrig gehalten, daß im zweiten Schritt das N_2 nicht thermisch zu NO umgewandelt wird. Unter Umständen kann durch einen "Reburn"-Prozeß in einer dritten Stufe das NO noch weiter abgesenkt werden.

Neben diesem Verfahren ist auch die Verbrennungsführung mit Abgasrückführung und Reinsauerstoff als Oxidator möglich.

Die Maßnahmen zur sekundärseitigen Reduktion von NO ist zumeist die selektive homogene Reduktion (thermisches $DeNO_x$), wo durch Zugabe von Ammoniak in einem schmalen Temperaturfenster um $1300K$ das NO zu Wasser und molekularem Stickstoff abgebaut wird. Sind die zu verarbeitenden Volumenströme klein, so kann auch ein katalytisches Verfahren SCR (selektive katalytische Reduktion) angewendet werden.

3 Spektroskopische Grundlagen

Im folgenden Abschnitt werden die spektroskopischen Grundlagen, die zum Verständnis der laseroptischen Meßverfahren notwendig sind, vorgestellt. Zunächst wird auf die energetische Struktur der Moleküle eingegangen. Danach werden die auftretenden Phänomene beschrieben. Der Weg zur Berechnung der Energiespektren wird anhand einiger fundamentaler Beispiele skizziert und die spektroskopische Nomenklatur erläutert wie sie zum Verständnis der in der Arbeit vorgestellten Verfahren notwendig ist. Eine ausführliche Beschreibung der theoretischen Grundlagen findet sich in Eckbreth (1988), Hollas (1995), Graybeal (1988) sowie Herzberg (1961).

3.1 Absorption und Emission

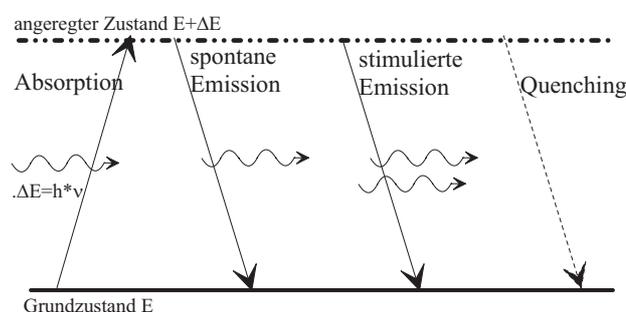


Abbildung 3: Schematische Darstellung der verschiedenen Molekülübergänge Absorption, Emission und Quenching.

Treffen Photonen auf ein Atom oder Molekül, so wird dies mit einer, vom Atom oder Molekül abhängigen Übergangswahrscheinlichkeit angeregt. Die Voraussetzung ist, daß die Energie des Photons E_{photon}

$$E_{\text{photon}} = hf = \frac{hc}{\lambda_l} = \Delta E \quad (3.1)$$

exakt der Energiedifferenz der beiden Energieniveaus ΔE entspricht. Die Energie des Photons ist über das Planck'sche Wirkungsquantum h und der Lichtgeschwindigkeit c mit dessen Frequenz f beziehungsweise dessen Wellenlänge λ_l verknüpft. Dabei geht die gesamte Energie des Photons auf das Atom oder Molekül über.

Das nun angeregte Atom oder Molekül besitzt einen höheren Energieinhalt als zuvor. Diesen wird es nach kurzer Zeit wieder abgeben. Der Rücksprung kann wie in Abbildung 3 dargestellt auf drei verschiedene Arten erfolgen.

- Das Atom oder Molekül fällt nach kurzer Zeit wieder spontan in den Grundzustand zurück. Die freiwerdende Energie wird in Form eines Photons abgegeben.
- Der Übergang in den Grundzustand wird durch ein vorbeikommendes Photon induziert. Die freiwerdende Energie wird in Form eines Photons abgegeben.
- Das Atom oder Molekül gibt seine Energie durch Stöße an ein Nachbarmolekül ab. In diesem Fall wird kein Photon emittiert. Dieser Prozeß wird als Quenching bezeichnet.

Die Anzahl der Teilchen im angeregten Zustand $N(t)$ nimmt nach einem exponentiellen Zeitgesetz von der Anfangsbesetzung N_0 gemäß

$$N(t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.2)$$

ab, wobei τ als mittlere Lebensdauer des Zustands bezeichnet wird.

3.2 Energieniveaus und spektroskopische Bezeichnungen

3.2.1 Spektroskopie zweiatomiger Moleküle

Ein zweiatomiges Molekül besitzt neben den elektronischen Zuständen (*el*), wie sie auch Atome besitzen, noch zwei weitere Freiheitsgrade. Die beiden Atomkerne können gegeneinander vibrieren (*vib*) oder um ihren gemeinsamen Schwerpunkt rotieren (*rot*). In diesem Abschnitt wird die quantenmechanische Behandlung des Problems skizziert. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in Eckbreth (1988), Herzberg (1961), Svanberg (1992), etc..

Zur Berechnung der Energieeigenwerte wird die Bewegung der Elektronenhülle von der Bewegung der Atomkerne entkoppelt. Dieses Verfahren wird in der Quantenmechanik als Born-Oppenheimer-Näherung bezeichnet und durch den großen Unterschied zwischen Kernmasse und Elektronenmasse gerechtfertigt, Für die Wellenfunktion ϕ in der Schrödinger-Gleichung (Haken und Wolf (1990)) wird ein Separationsansatz durchgeführt.

$$\phi = \phi_{el} \cdot \phi_{vib} \cdot \phi_{rot} \quad (3.3)$$

Die entsprechenden Energieeigenwerte lassen sich dann in erster Näherung als Summe der einzelnen Energieeigenwerte schreiben:

$$E_{ges} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (3.4)$$

Die Energieterme lassen sich betragsmäßig eingliedern in

$$E_{el} \gg E_{vib} \gg E_{rot} \quad . \quad (3.5)$$

Zur Berechnung der jeweiligen Gesamtenergie eines Molekülzustandes aus E_{el} , E_{vib} und E_{rot} ist die Kenntnis der jeweiligen Quantenzahl n , ν und J notwendig. In der Spektroskopie wird die Energie üblicherweise in Wellenzahlen angegeben (Bormann (1994)). Hierzu wird der korrespondierende Energiewert durch hc dividiert und in der Einheit [cm^{-1}] in Abhängigkeit der jeweiligen Quantenzahlen n , ν , J angegeben. Für die Gesamtenergie in Gleichung 3.4 gilt dann entsprechend:

$$T(n, \nu, J) = T(n) + G(\nu) + F(J) \quad . \quad (3.6)$$

3.2.1.1 Die rotatorische Termenergie

Betrachtet man das Molekül als zwei Massenpunkte, die über eine masselose Verbindungsachse miteinander verbunden sind, so hängt die Rotationsenergie lediglich vom Trägheitsmoment und vom Drehimpuls des Systems ab. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung liefert für die Rotationsenergie

$$E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad (3.7)$$

oder in Form der Termenergie

$$F(J) = BJ(J+1) \quad \text{mit} \quad B = \frac{h}{8\pi^2c\Theta} \quad . \quad (3.8)$$

B wird als Rotationskonstante bezeichnet. Sie stellt eine molekulspezifische Konstante dar. Θ ist das Trägheitsmoment des starren Rotators. Die Rotationsenergie des Systems ist mit der Quantenzahl $J = 0, 1, 2, \dots$ gequantelt.

Bei steigender Rotationsquantenzahl J muß eine Korrektur durchgeführt werden um dem durch die Zentrifugalkraft wachsenden Kernabstand Rechnung zu tragen. Es ergibt sich

$$F(J) = BJ(J+1) - D_Z J^2(J+1) \quad . \quad (3.9)$$

Hierbei gilt für die Zentrifugaldehnungskonstante

$$D_Z = \frac{4B^3}{\omega} \quad , \quad (3.10)$$

wobei ω die Winkelgeschwindigkeit des Moleküls um den gemeinsamen Schwerpunkt ist. Weiterhin gilt $B \gg D$.

3.2.1.2 Die vibratorische Termenergie

Zur Berechnung der Vibrationsenergie wird das Modell des harmonischen Oszillators benutzt. Dabei wird die Vibration der beiden Kerne gegeneinander als die Bewegung eines einzelnen Teilchens in einem äußeren Potentialfeld $V(r)$ beschrieben. Wird als Potential eine Parabelform angenommen, so ergibt sich nach der Lösung der Schrödinger-Gleichung für die Vibrationsenergie beziehungsweise die Termenergie

$$E_{vib} = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (3.11)$$

$$G(\nu) = \omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit} \quad \nu = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.12)$$

Zur genaueren Betrachtung, dem anharmonischen Oszillator, wird eine Reihenentwicklung des Potentials für den Kernabstand durchgeführt. Die Energieeigenwerte können dann mit

$$G(\nu) = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e X_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e Y_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (3.13)$$

berechnet werden. Die Größen $\omega_e \gg \omega_e X_e \gg \omega_e Y_e$ werden als Vibrationskonstanten bezeichnet und sind für die häufigsten Moleküle in Herzberg (1961) tabelliert. Für das OH-Molekül findet man eine umfangreiche Datenbasis bei Dieke und Crosswhite (1961).

In der Praxis tritt die Vibration und die Rotation der Moleküle gleichzeitig auf. Wird bei der Schwingung der Abstand der Atomkerne zueinander reduziert, so ändert sich gleichzeitig das Trägheitsmoment. Dies hat wiederum Einfluß auf die Rotationskonstanten B und D und somit auf die Rotation des Moleküls. Man erhält die korrigierten Rotationskonstanten durch

$$B_{korr} = B - \alpha \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (3.14)$$

$$D_{korr} = D - \beta \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad . \quad (3.15)$$

Für die Koeffizienten α, β gilt ebenfalls $B \gg \alpha$ und $D \gg \beta$.

3.2.1.3 Die elektronische Termenergie

In einem zweiatomigen Molekül ist das Potentialfeld zylindersymmetrisch mit der Verbindungsachse als Symmetrielinie. Betrachtet man den Bahndrehimpuls der Elektronen \vec{L} und bildet man die Projektion auf die Symmetrieachse \vec{M}_L , so kann man zeigen, daß \vec{M}_L eine Erhaltungsgröße ist. Die Energie des Zustandes hängt nur von der Größe, nicht aber vom Vorzeichen von \vec{M}_L ab. Die Quantenzahl Λ wird dann definiert als

$$\Lambda = |\vec{M}_L| \quad \text{mit} \quad \Lambda = 0, 1, 2, \dots = \Sigma, \Pi, \Delta, \dots \quad (3.16)$$

In Analogie zur Bezeichnung des atomaren Bahndrehimpulses mit s, p, d, ..., für $l = 0, 1, 2, \dots$, werden hier griechische Buchstaben (Gl. 3.16) verwendet. Zustände mit $\Lambda > 0$ sind wegen der Symmetrie $|\vec{M}_L| = +\vec{M}_L, -\vec{M}_L$ zweifach entartet.

Die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses Λ ergibt sich additiv aus den Drehimpulsquantenzahlen der Einzelelektronen

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i \quad (3.17)$$

Da die Drehimpulse λ_i alle in Richtung der Kernachse ausgerichtet sind, ist diese algebraische Summation zulässig.

Der Spin der Elektronen \vec{S} stellt ein weiterer Drehimpulsanteil des Gesamtsystems dar. Die entsprechende Quantenzahl Σ stellt die Projektion entlang der Kernverbindungsachse dar. Sie variiert zwischen $-S, -S + 1, \dots, 0, \dots, S + 1, S$ und hat somit eine Multiplizität von $2S + 1$. Der Gesamtspin ergibt sich aus der Addition der Einzelspins.

$$\Sigma = \sum_i S_i \quad (3.18)$$

Der elektronische Gesamtdrehimpuls des Systems ergibt sich dann wie in Abbildung 4 dargestellt aus der Summe von Bahn- und Eigendrehimpuls.

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad (3.19)$$

3.2.2 Die Hund'schen Kopplungsfälle

Die Rotationsquantenzahl J ergibt sich aus der Kopplung von Bahn- \vec{L} und Eigendrehimpuls \vec{S} mit dem Kerndrehimpuls durch die Rotation des Kerns \vec{N} . Insgesamt gibt es fünf verschiedene Kopplungsfälle (Hund (a) bis (e)). Für die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Moleküle treffen die Fälle (a) und (b) zu. Diese sind in Abbildung 4 dargestellt.

3.2.2.1 Der Hund'sche Fall (a)

Dieser Fall trifft für Zustände zu, für die die Projektion des Bahndrehimpulses größer Null ist ($\Lambda > 0$) (Abbildung 4(a)). Der Bahndrehimpuls $\vec{\Lambda}$ und der Spin $\vec{\Sigma}$ koppeln stark zum Gesamtdrehimpuls $\vec{\Omega}$. In diesem Fall gilt Gleichung 3.19 und für J gilt

$$\vec{J} = \vec{\Omega} + \vec{N} \quad . \quad (3.20)$$

Für die Werte der Quantenzahl J gilt dann im Abhängigkeit von der Kernrotation

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \quad . \quad (3.21)$$

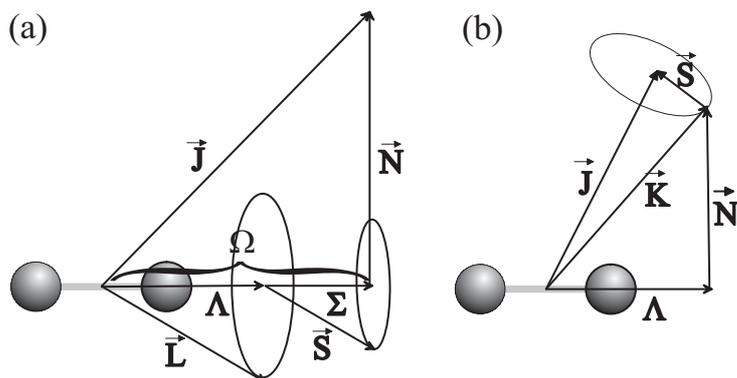


Abbildung 4: Darstellung der Hund'schen Kopplungsfälle (a) und (b)

3.2.2.2 Der Hund'sche Fall (b)

Verschwindet die Projektion des Bahndrehimpulses ($\vec{\Lambda} = 0$) und ist der Spin \vec{S} ungleich Null, so koppelt der Spin nur schwach an die Kernverbindungsachse. Auch im Fall ($\vec{\Lambda} > 0$) kann es zu einer schwachen Kopplung von \vec{L} an \vec{S} kommen. Es wird ein neuer Drehimpuls \vec{K} eingeführt. Dieser setzt sich aus dem Drehimpuls des Kerns \vec{N} und dem Bahndrehimpuls der Elektronen \vec{L} zusammen. Die Projektion von \vec{K} ist Λ . Der Gesamtdrehimpuls \vec{J} ist dann

$$\vec{J} = \vec{K} + \vec{S} \quad \text{mit} \quad J = K + S, K + S - 1, K + S - 2, \dots, |N - S| \quad . \quad (3.22)$$

Es kommt somit zu einer "Spinaufspaltung" der Linien. Ist $\Lambda = 0$ kommt es neben der Spinaufspaltung zusätzlich zu einer Λ -Verdopplung für jede Spinkomponente. Dieses λ -Dublett resultiert aus der Wechselwirkung der Magnetfelder von Kern und Elektronen, die die Entartung von Zuständen mit $M_L = \pm L$ aufhebt. Für Zustände mit $\lambda = 0$ trifft dies nicht zu. Die in der Spektroskopie üblichen Bezeichnungen werden, soweit es zum Verständnis dieser Arbeit notwendig ist, im Anhang B erläutert.

4 Prinzip der Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF)

Bei der Messung mittels Laserinduzierter Fluoreszenz wird ein ausgewählter Molekülübergang durch eingestrahktes Laserlicht angeregt. Das Licht des Lasers wird dabei so gewählt, daß exakt ein Molekülübergang des gewünschten Moleküls angeregt wird und die Linienbreite des Lasers etwa die gleiche Linienbreite wie der entsprechende Übergang besitzt. Die Molekül-Linienbreite resultiert aus der natürlichen Linienbreite, dem Umgebungsdruck und der Temperatur.

Nach einer Anregung des Moleküls durch das eingestrahkte Licht verharrt das Molekül für eine kurze Zeit τ im angeregten Zustand. In dieser Zeit kann das Molekül seinen rotatorischen und vibratorischen Zustand strahlungslos durch Stoßprozesse verändern. Der Rücksprung erfolgt durch spontane Emission auf einen Zustand im elektronischen Grundzustand. Erfolgt im angeregten Zustand keine Umverteilung auf andere Zustände und springt das Molekül wieder in den ursprünglichen Zustand zurück, so entspricht das emittierte Fluoreszenzlicht der Anregungswellenlänge des Lasers und man spricht von Resonanz-Fluoreszenz. Im allgemeinen ist das Fluoreszenzlicht jedoch spektral verschoben. Die Auswertung des Fluoreszenzsignals zur Konzentrations- und Temperaturmessung wird in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

4.1 Quantifizierung des Fluoreszenz-Signals

Zur Quantifizierung des Fluoreszenz-Signals folgt zunächst eine mathematische Beschreibung der Besetzung des angeregten Zustandes nach Eckbreth (1988).

Der Übergang vom angeregten Zustand (2) in den Grundzustand (1), also die Änderung der Besetzung des angeregten Zustandes N_2 genügt der Differentialgleichung

$$\frac{dN_2}{dt} = \dot{N}_2 = N_1 b_{12} - N_2(b_{21} + A_{21} + Q_{21}) \quad (4.1)$$

mit der Besetzung des Grundzustands N_1 und des angeregten Zustands N_2 sowie den Übergangsraten für stimulierte Absorption b_{12} und Emission b_{21} , sowie für spontane Emission A_{21} und Quenching Q_{21} . Durch die Erhaltungsgleichung

$$N_{1,t=0} = N_2 + N_1 \quad (4.2)$$

kann N_1 durch den Anfangszustand zum Zeitpunkt $t = 0$ ersetzt werden. Die Lösung der inhomogenen Differentialgleichung erfolgt durch Trennung der Veränderlichen und liefert

$$N_2(t) = \frac{b_{12}N_{1,t=0}}{b_{12} + b_{21} + A_{21} + Q_{21}} \left(1 - e^{-(b_{12}+b_{21}+A_{21}+Q_{21}) \cdot t} \right) \quad (4.3)$$

Das Fluoreszenz-Signal I_{Fl} ist proportional der Besetzung des angeregten Zustandes N_2 . Wird eine Beziehung zwischen der Besetzung des Zustandes 2 und der Besetzung von $N_{1,t=0}$ gefunden, so kann auf die Konzentration zurückgerechnet werden. Die Funktion steigt zunächst linear an, erreicht aber dann für große $(b_{12} + b_{21} + A_{21} + Q_{21}) \cdot t$ einen konstanten Wert. Unter diesen vereinfachten Annahmen gilt für N_2 :

$$N_2(t) = \frac{b_{12}N_{1,t=0}}{b_{12} + b_{21} + A_{21} + Q_{21}} \quad (4.4)$$

Die Übergangsraten b_{ij} sind über die jeweiligen Einstein-Koeffizienten B_{ij} und der Laserintensität I_{Laser} verknüpft. Die Einstein-Koeffizienten für Absorption B_{12} , Emission B_{21} , sowie für spontane Emission A_{21} sind molekül- und übergangsspezifische Konstanten, die in der Literatur zu finden sind:

$$b_{ij} = \frac{B_{ij} I_{Laser}}{c} \quad (4.5)$$

Das gemessene Fluoreszenzsignal wird unter der Annahme $b_{21} \cong 0$ einerseits proportional zur Besetzung des angeregten Zustandes, andererseits zur Übergangsrate durch spontane Emission A_{21} sein. Wird Gleichung 4.4 und Gleichung 4.5 berücksichtigt, ergibt sich

$$I_{Fl} = N_{1;t=0} \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \frac{A_{21}}{1 + \frac{I_{sat}}{I_{Laser}}} \quad \text{mit} \quad I_{sat} = \frac{(A_{21} + Q_{21})c}{B_{12} + B_{21}} \quad (4.6)$$

Bei moderaten Laserintensitäten $I_{Laser} \ll I_{sat}$ ergibt sich eine Proportionalität zwischen dem Fluoreszenzsignal und der Laserleistung, beziehungsweise der ursprünglichen Besetzung des Grundzustandes.

$$I_{Fl} \propto N_{1;t=0} I_{Laser} B_{12} \frac{A_{21}}{A_{21} Q_{21}} \quad (4.7)$$

Für große Laserintensitäten kann Gleichung 4.6 durch eine Reihenentwicklung vereinfacht werden und es ergibt sich eine von der Laserintensität unabhängige Fluoreszenzintensität.

$$I_{Fl} = N_{1;t=0} \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} A_{21} \quad (4.8)$$

Da im Fall der Gleichung 4.8 sichergestellt sein muß, daß die Laserintensität im gesamten Meßvolumen wesentlich über der Sättigungsintensität liegt, wird dieses Verfahren oft nur zur qualitativen Bestimmung benutzt, während im linearen Bereich eine zuverlässige quantitative Messung möglich ist. Allerdings setzt dies voraus, daß die Laserintensität an jedem Punkt bekannt ist und bei der Quantifizierung des Signals berücksichtigt wird.

4.2 Konzentrationsmessung mittels LIF

Zur quantitativen Messung von Spezies in Flammen mittels LIF werden oft Referenzflammen herangezogen. Es erfolgt eine Zuordnung des Fluoreszenzsignals zur lokalen Konzentration über einen linearen Zusammenhang. Bei der Messung zweidimensionaler Konzentrationsverteilungen $\rho(x, y)$ mittels Laserinduzierter Fluoreszenz sind eine Reihe von Korrekturen des Kamerabildes notwendig. Das Bild der lichtverstärkten CCD-Kamera liefert lediglich Grauwerte. Eine spektrale Zuordnung ist nicht möglich. Das gemessene Signal an einem Pixel setzt sich aus verschiedenen Einflüssen zusammen die im einzelnen quantifiziert werden.

$$I_{pixel} = C_{bg} C_{Optik} I_{Laser} I_{Sheet} \eta N(J, T) \rho(x, y) \quad (4.9)$$

mit

$$N(J, T) = \left(\frac{B h c}{k T} (2J + 1) e^{(-\frac{B h c}{k T} J(J+1))} \right) \quad (4.10)$$

Dem eigentlichen Fluoreszenzsignal überlagert ist das Hintergrundrauschen C_{bg} . Es wird durch die Aufnahme eines Dunkelbildes ermittelt und von den Aufnahmen subtrahiert. Die Absorption des Laserlichts und des Fluoreszenzlichts an den Linsen und Glasscheiben

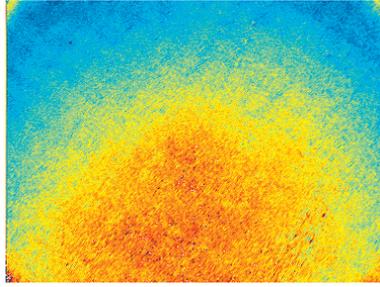


Abbildung 5: Kameracharakteristik der ICCD-Kamera. Die Farbe visualisiert die lokale Empfindlichkeit des Gesamtsystems Optik, Bildverstärker und Kamerachip.

sowie die lokale Empfindlichkeit des Bildverstärkers sind im Faktor C_{Optik} zusammengefaßt. Die lokale Empfindlichkeit des Bildverstärkers resultiert aus der wabenartigen Struktur des Phosphors und einer herstellungsbedingten unterschiedlichen spezifischen Empfindlichkeit des Materials. Dieser Einfluß wirkt sich besonders bei schlechtem Signal/Rausch-Verhältnis aus. Bei den LIF-Messungen im Unterdruck ist dies der Fall. In Abbildung 5 ist die Kameracharakteristik der benutzten Kamera dargestellt. Das Bild wird erzeugt, indem eine gleichmäßig ausgeleuchtete Opalglasscheibe mit der Kamera fotografiert wird. Die Ausleuchtung erfolgt durch indirekte Beleuchtung, gleichzeitig wird die Schärfeneinstellung des Kameraobjektivs dejustiert. Durch die auf diese Weise gleichmäßige Beleuchtung aller Kamerapixel würde man eine homogene Intensitätsverteilung auf dem Kamerabild erwarten. Das in Abbildung 5 dargestellte Bild enthält Inhomogenitäten in der Größenordnung von 10%, die in Form von Falschfarben dargestellt sind. Die abgeschwächte Ausleuchtung in den Bildecken spiegelt die optischen Eigenschaften des Objektivs wieder. Die Wabenstruktur resultiert aus der Oberflächenstruktur des Bildverstärkers. Die zunehmende Empfindlichkeit von oben nach unten resultiert aus einem Alterungseffekt des Systems und beträgt etwa 5%.

Das Fluoreszenzsignal ist proportional zur Laserintensität I_{Laser} . Bei der Messung variiert einerseits die Laserleistung von Puls zu Puls. Aber auch bei Mittelung über mehrere Bilder ändert sich die Laserleistung. Dies ist auf die Erwärmung optischer Komponenten zurückzuführen. Wird die Emissionswellenlänge des Farbstofflasers verändert, wird aufgrund der Charakteristik des Farbstoffes ebenfalls die Ausgangsleistung verändert.

Zusätzlich variiert die Laserintensität über der Höhe des Lichtschnitts I_{sheet} . Diese Intensitätsverteilung resultiert aus der Tatsache, daß bei der Aufweitung des Strahls aus dem kreisrunden Strahlquerschnitt ein ellipsenförmiger Querschnitt wird. Hinzu kommen Intensitätsschwankungen durch Linsenfehler in den Optiken des Systems und Inhomogenitäten im Strahl. Dies macht es notwendig, die momentane und lokale Intensität simultan zu messen und bei der Auswertung zu berücksichtigen.

Der optische Aufbau zur Fluoreszenzmessung ist in Abbildung 6 dargestellt. Das zu einem Lichtschnitt aufgeweitete Licht wird durch einen Strahlteiler in zwei Teilstrahlen geteilt. Ein Teilstrahl wird geradeaus in die Flamme geführt. Dieser liefert das Fluoreszenzbild. Der zweite Teilstrahl wird abgelenkt und über einen Umlenkspiegel durch eine Quarzglasküvette geführt. Die Küvette enthält stark verdünnten Laserfarbstoff. Das Fluoreszenzlicht des Laserfarbstoffs wird über einen weiteren Umlenkspiegel in das Bildfeld der Kamera gebracht.

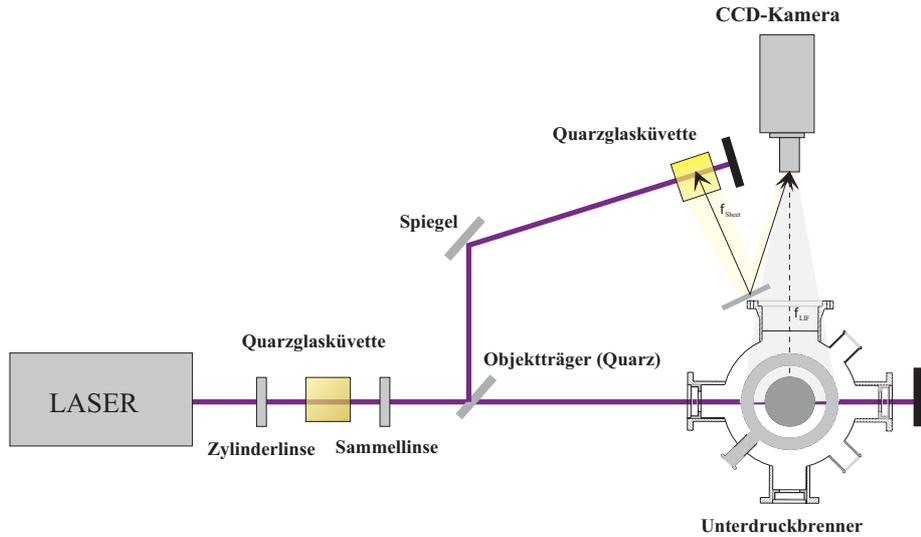


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Strahlverlaufs zur Korrektur der Intensitätsvariation von Puls zu Puls sowie zur Korrektur der Variation der Laserleistung über die Lichtschnitthöhe.

Der Lichtweg zwischen Objektiv, Spiegel und Quarzkuvette entspricht dem Abstand des Objektivs zur Lichtschnittebene in der Flamme. Auf diese Weise wird am Rand des Kamerabildes ein optisch scharfes Referenzbild mit der Information der Laserintensität erzeugt. Die Gesamtintensität des Laserpulses läßt sich durch Integration des Referenzbildes über die gesamte Höhe des Lichtschnitts ermitteln. Die bisher diskutierten Größen sind somit alle systemabhängige, konstante Größen oder sie können bei der Auswertung der Fluoreszenzaufnahmen entsprechend korrigiert werden.

Die Quanteneffizienz η wird definiert als das Verhältnis strahlender Übergänge in den Grundzustand zu allen möglichen Übergängen (Klein-Douvel (1992)):

$$\eta = \frac{A_{21}}{A_{21} + Q} \quad (4.11)$$

Die Quantifizierung dieser Größe wird in Abschnitt 4.4 erläutert. In den folgenden Abschnitten werden diese Größen als C_0 zusammengefaßt.

Da sich sowohl innerhalb des Meßbereichs als auch von Flamme zu Flamme die Temperaturverteilung ändert, ist dies bei der Messung durch den Faktor $N(J, T)$ zu berücksichtigen. Zumeist ist keine Information über die lokale Temperatur verfügbar. Die Abhängigkeit der Besetzung eines Vibrationszustandes von der Temperatur wird meist als vernachlässigbar angenommen. Diese Annahme gilt nicht für unterschiedliche Rotationszustände. Die Besetzung der einzelner Rotationszustände mit Quantenzahl J wird durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben (Gl. 4.10). Die Besetzung kann bei flammentypischen Temperaturen von $1700K$ bis $2200K$ um mehr als 50% schwanken. Dieser Fehler geht linear in die Konzentrationsmessung ein.

Wird die Änderung der Besetzung in Abhängigkeit von der Temperatur, für das OH-Molekül bei $282nm$ aufgetragen, ergibt sich der in Abbildung 7 dargestellte Verlauf. In Abbildung

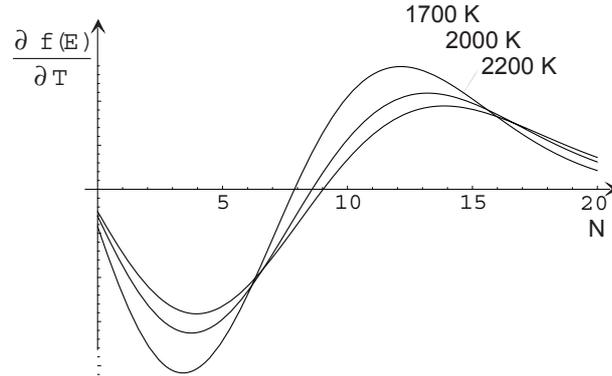


Abbildung 7: Änderung der Besetzung unterschiedlicher OH-Rotationszustände für verschiedene flammtempertypische Temperaturen. Dargestellt ist die Ableitung der Boltzmann-Besetzung nach der Temperatur über der Quantenzahl N .

7 wird deutlich, daß für Zustände mit der Rotationsquantenzahl $N = 7$ oder $N = 8$ im Temperaturbereich zwischen $1700 - 2200\text{K}$ die Besetzung weniger als 5% variiert.

Es kann somit die Temperaturabhängigkeit dieser Zustände vernachlässigt werden. Gleichzeitig sind weisen diese Zustände eine hohe Besetzung und somit eine hohe Signalstärke auf.

Zur Messung absoluter Konzentrationsverteilungen $\rho(x, y)$ ergibt sich die folgende Bestimmungsgleichung unter Berücksichtigung des Referenzsystems (*ref*):

$$\rho = \frac{I_{pixel}}{I_{pixel,ref}} \rho_{ref} \frac{\eta_{ref}}{\eta} \quad (4.12)$$

Als Referenzsystem dienen absolute Konzentrationsmessungen der jeweiligen Spezies, die am jeweiligen Versuchsaufbau nachgestellt und mit Literaturwerten kalibriert werden.

4.3 Temperaturmessung mittels LIF

Das Verfahren der Laserinduzierten Fluoreszenz ermöglicht unter bestimmten Voraussetzungen die Bestimmung der lokalen Temperatur in einer Flamme. Hierzu muß jedoch zunächst definiert werden, was als "Temperatur" eines Gases verstanden wird. Zumeist wird die Temperatur mit der mittleren kinetischen Energie der Moleküle verknüpft.

$$E_{translat} = \frac{3}{2} k T \quad (4.13)$$

Eine Bestimmung dieser "translatorischen" Temperatur ist spektroskopisch sehr schwierig. Dies könnte indirekt über die Bestimmung der Dopplerverbreiterung einer Anregungslinie erfolgen.

Die Verfahren zur Temperaturmessung mittels Laserinduzierter Fluoreszenz basieren zumeist auf einer anderen Annahme, der Gleichheit zwischen rotatorischer und translatorischer Temperatur. Hierzu geht man davon aus, daß die Moleküle schon hinreichend lange

dieser Temperatur ausgesetzt sind, sich die Moleküle also im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Die Moleküle besitzen im allgemeinen unterschiedliche Energie, also unterschiedliche Anregungszustände. Anschaulich kann man davon ausgehen, daß sich durch die Häufigkeit und die Stärke der Stöße zwischen den Molekülen eine bestimmte, charakteristische Verteilung der Moleküle auf verschiedene angeregte Energieniveaus einstellen wird. Diese Verteilung wird sich dann bei gleichbleibender Temperatur nicht mehr ändern. Die Verteilung auf Zustände unterschiedlicher Energie makroskopischer Teilchen wird in der Thermodynamik mit der Boltzmann-Verteilung beschrieben. Für die Besetzung eines bestimmten Zustandes $N(E)$ mit der Energie E gilt:

$$N(E) = N_0 e^{\frac{E}{kT}} \quad . \quad (4.14)$$

Ausgehend von Gleichung (4.14) wird dann die Besetzung einzelner Zustände bestimmt und auf die Gastemperatur zurückgerechnet. Eine Übersicht über verschiedene, gebräuchliche Verfahren findet sich in Eckbreth (1988).

Als Indikator zur Temperaturmessung wird üblicherweise das OH-Molekül eingesetzt. Der Vorteil dieses Moleküls liegt darin, daß es in Flammen in hoher Konzentration auftritt. In der Umgebung der Flamme ist kein störendes OH vorhanden, da es bei Temperaturen unterhalb $1300K$ nicht stabil ist. Im Bereich des heißen Rauchgases baut sich das OH-Molekül nur langsam ab. Unter bestimmten Umständen werden auch molekularer Sauerstoff (Grinstead, Laufer und McDaniel (1995)) oder NO als Indikatorspezies benutzt. In den nächsten Abschnitten werden zwei Temperaturmessverfahren vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt werden.

4.3.1 Das Zwei-Linien-Verfahren

Das Zwei-Linien-Verfahren wird ausführlich in Kohse-Höinghaus und Meier (1993) beschrieben. Die Grundidee des Verfahrens besteht darin, zwei unterschiedliche Anregungslinien nacheinander anzuregen.

Das Fluoreszenzsignal des angeregten Zustands (1) vom Grundzustand (i) setzt sich zusammen aus

$$I_{fl}^{(1)} = C_{Optik}^{(1)} N_i^{(1)} B_{i1} S^{(1)} I_{Laser}^{(1)} g^{(1)} \eta^{(1)} \quad (4.15)$$

und analog für den Übergang vom angeregten Zustand (2) in einen weiteren Grundzustand (j) gilt

$$I_{fl}^{(2)} = C_{Optik}^{(2)} N_j^{(2)} B_{j2} S^{(2)} I_{Laser}^{(2)} g^{(2)} \eta^{(2)} \quad (4.16)$$

wobei $C_{Optik}^{(1)}$ den Einfluß der optischen Komponenten wie Absorption an Linsen und Scheiben und Detektorempfindlichkeit berücksichtigt. Der Faktor $N_i^{(1)}$ beschreibt die Besetzung des Grundzustandes, B_{i1} ist der Einsteinkoeffizient für Absorption, $S^{(1)} = S^{(1)}(I_{Laser}^{(1)}, Q^{(1)})$ berücksichtigt teilweise gesättigte Anregung. Der Faktor hängt lokal von der Laserintensität $I_{Laser}^{(1)}$ und der Quenchrage $Q^{(1)}$ ab. $g^{(1)}$ beschreibt den spektralen Overlap zwischen der Laserlinienbreite und der Absorptionslinienbreite. $\eta^{(1)}$ berücksichtigt die Quanteneffizienz des Übergangs, also das Verhältnis strahlender Übergänge zur Gesamtzahl der stattfindenden Übergänge (vgl. Abschnitt 4.4).

Die Besetzung des Grundzustands hängt über die Boltzmann-Verteilung

$$N_j^{(2)} = \frac{B h c}{k T} (2J_i + 1) e^{\frac{E_i}{k T}} \quad (4.17)$$

von der Temperatur T ab. In den Gleichungen (4.15- 4.17) sind die Faktoren $C_{Optik}^{(1)}$, B_{i1} , $S^{(1)}$, $I_{Laser}^{(1)}$, $g^{(1)}$ und $\eta^{(1)}$ unbekannt. Sie hängen vom experimentellen Aufbau und von den spektroskopischen Eigenschaften des Indikatormoleküls ab. Um die Faktoren zu eliminieren, wird zur Kalibrierung die bereits bekannte Temperatur an einem Referenz-System ref gemessen.

$$I_{fl}^{(1R)} = C_{Optik}^{(1)} N_i^{(1ref)} B_{i1} S^{(1ref)} I_{Laser}^{(1ref)} g^{(1ref)} \eta^{(1ref)} \quad (4.18)$$

$$I_{fl}^{(2R)} = C_{Optik}^{(2)} N_j^{(2ref)} B_{j2} S^{(2ref)} I_{Laser}^{(2ref)} g^{(2ref)} \eta^{(2ref)} \quad (4.19)$$

Zur Berechnung des Temperaturfeldes wird das Fluoreszenzbild des Übergangs (1) (Gleichung (4.15)) durch das korrespondierende Referenzbild (Gleichung (4.18)) dividiert. Analog werden Gleichung (4.16) durch Gleichung (4.19) dividiert. Werden die so erhaltenen Gleichungen ebenfalls dividiert, ergibt sich unter Berücksichtigung von Gleichung (4.17):

$$\frac{I_{fl}^{(1ref)} / I_{fl}^{(2ref)}}{I_{fl}^{(1)} / I_{fl}^{(2)}} = e^{-(E_i - E_j) \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right)} \quad (4.20)$$

Die noch verbleibenden Faktoren können in guter Näherung zu Eins gesetzt werden:

$$\frac{S^{(1ref)} / S^{(2ref)}}{S^{(1)} / S^{(2)}} \approx \frac{g^{(1ref)} / g^{(2ref)}}{g^{(1)} / g^{(2)}} \approx \frac{I_{Laser}^{(1ref)} / I_{Laser}^{(2ref)}}{I_{Laser}^{(1)} / I_{Laser}^{(2)}} \approx \frac{\eta^{(1ref)} / \eta^{(2ref)}}{\eta^{(1)} / \eta^{(2)}} \approx 1 \quad (4.21)$$

Wird Gleichung 4.20 nach der unbekanntenen Temperatur T aufgelöst ergibt sich

$$T = \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{k \ln R}{E_i - E_j} \right)^{-1} \quad (4.22)$$

mit

$$R = \frac{I_{fl}^{(1)*} I_{fl}^{(2ref)*}}{I_{fl}^{(2)*} I_{fl}^{(1ref)*}} \quad (4.23)$$

Hierbei müssen die Bilder bezüglich der Laserintensität korrigiert werden, da diese Korrektur in dieser Herleitung nicht weiter berücksichtigt wird. Wird die Korrektur der Laserintensität so durchgeführt, daß die Intensitätsverteilung im Laserlichtschnitt korrigiert wird, so genügt die Referenztemperatur an einem Punkt.

Der Vorteil des Verfahrens besteht in erster Linie darin, durch die Kopplung zweier identischer LIF-Systeme zeitaufgelöst zu messen. Diese Systeme regen zwei unterschiedliche Molekülübergänge nacheinander an. Die Laserpulse werden in sehr kurzem Abstand ($\ll 1\mu s$) ausgesendet. Die nach jedem Laserpuls separat aufgenommenen Bilder ermöglichen dann Aussagen über flächige zeitaufgelöste Temperaturverteilungen.

Durch die Auswertung mit Hilfe der bekannten Referenztemperatur ist auch mit zwei Anregungslinien eine hohe Meßgenauigkeit zu erreichen.

Als Referenzmessung bei Atmosphärendruck dienen beispielsweise Bechtel, Blint, Dasch und Weinberger (1981) oder Cattolica (1982).

4.3.2 Der Boltzmann-Plot

Das zweite Temperaturmessverfahren eignet sich ausschließlich in stationären Flammen. Sind alle Moleküle im thermischen Gleichgewicht, so ist die Besetzung der einzelnen Energiezustände in Abhängigkeit der Temperatur entsprechend der Boltzmann-Verteilung gegeben. Wird die Besetzung der unterschiedlichen Zustände eines Anregungszeptiges gemessen, so kann daraus die Temperatur ermittelt werden. Eine ausführliche Beschreibung des Meßverfahrens findet sich in Eckbreth (1988).

Ausgangspunkt ist die Funktion $N(J)$, die in Abhängigkeit der Rotationsquantenzahl J die Besetzung des entsprechenden Zustandes mit

$$N(J) = \frac{C_0 h c B}{k T} (2J + 1) e^{-B J(J+1) \frac{hc}{k T}} \quad (4.24)$$

beschreibt. Der Faktor $(2J + 1)$ berücksichtigt die Entartung des Systems. Der Faktor C_0 ist ein Proportionalitätsfaktor der die unbekanntten Einflüsse des Systems sowie die lokale Konzentration am Meßort berücksichtigt.

Eine geeignete Umformung von Gleichung 4.24 ergibt:

$$\ln \left(\frac{N(J)}{2J + 1} \right) = -B J(J + 1) \frac{hc}{k T} + \ln \left(\frac{C_0 h c B}{k T} \right) \quad (4.25)$$

Diese Gleichung entspricht einer Geradengleichung, deren Steigung der reziproken Temperatur entspricht. Der Achsen-Abschnitt ist ebenfalls abhängig von der Temperatur, hat aber zusätzlich die unbekanntte Konstante C_0 im Zähler und wird deshalb nicht weiter ausgewertet.

Die Messung der Temperatur erfolgt, indem die Besetzung von möglichst vielen Rotationszuständen ermittelt wird. Mit steigender Rotationsquantenzahl sinkt die Besetzung immer weiter ab, wodurch das Fluoreszenzsignal zu schwach, und das Signal/Rausch-Verhältnis zu schlecht wird. Dies stellt eine Beschränkung der benutzten Anregungsübergänge dar. Aus den Fluoreszenzintensitäten und den zugehörigen Quantenzahlen J können dann aus allen Fluoreszenzaufnahmen die Wertepaare x_i und y_i für jedes Kamerapixel bestimmt werden. Aus einer linearen Regressionsanalyse wird daraus für jedes Pixel des Kamerachips die lokale Temperatur ermittelt.

Der Vorteil des Verfahrens besteht in zwei Punkten:

- Während beim Zwei-Linien-Verfahren eine Referenztemperatur zur Kalibrierung notwendig ist, erübrigt sich hier eine Kalibrierung. Die lokale Temperatur wird unabhängig von der jeweiligen Konzentration ermittelt.
- Die implizite Voraussetzung, daß die Besetzung der Zustände im thermischen Gleichgewicht ist, und somit die Rotationstemperatur der Translationstemperatur entspricht, wird automatisch überprüft. In der Auswerterroutine BOTEMP erfolgt beispielsweise nach der Berechnung jeder Temperatur die Berechnung des entsprechenden Korrelationskoeffizienten. Liegt dieser unterhalb einer vorgegebenen Schwelle von beispielsweise 98%, so wird die Temperatur verworfen und zu Null gesetzt. Mit diesem Verfahren können nachträglich Hintergrundrauschen oder Abweichungen von der Boltzmann-Besetzung identifiziert werden und so das Ergebnis bewertet werden.

Eine höhere Genauigkeit des Verfahrens wird erreicht, indem die Übergangswahrscheinlichkeiten der einzelnen Zustände berücksichtigt werden. Diese Daten sind für das OH-Molekül in Luque und Crosley (1998) oder Dieke und Crosswhite (1961) tabelliert. Innerhalb eines Anregungszeitraumes variieren diese Werte jedoch nur gering. Eine weitere Ungenauigkeit resultiert aus der unterschiedlichen Quenchraten der Zustände. Dies wird in Abschnitt 4.4 diskutiert.

In Lawitzky, Tirgrath, Meier, Kohse-Höinghaus, Jörg und Just (1989) wird dieses Verfahren im Unterdruck mit dem (1,0)-Übergang des OH-Moleküls erfolgreich angewendet. Lawitzki, Plath, Stricker, Bittner, Meier und Kohse-Höinghaus (1990) finden bei Atmosphärendruck eine gute Übereinstimmung der gemessenen Temperaturen mit anderen Meßverfahren.

4.4 Der stoßinduzierte Energietransfer

Der Übergang zwischen zwei Zuständen muß nicht zwangsläufig mit der Emission von Photonen einhergehen. Energie oder Drehimpuls können auch durch Stoßprozesse auf benachbarte Moleküle übertragen werden.

Zur Quantifizierung einer LIF-Messung ist es notwendig, den Einfluß der Stoßprozesse auf das LIF-Signal beurteilen zu können. Im ersten Abschnitt werden die verschiedenen Stoßprozesse dargestellt. Der zweite Abschnitt diskutiert das Quenching, den Prozeß, der bei der Interpretation der LIF-Messungen den maßgeblichen Einfluß hat. Die Ausführungen beziehen sich auf das OH-Radikal, das für die LIF-Messung wohl am häufigsten benutzte Molekül.

Ausführliche Beschreibungen dieser Prozesse finden sich in Jörg, Meier, Kienle und Kohse-Höinghaus (1992), Kienle, Lee, Meier und Kohse-Höinghaus (1993) und Bormann (1997).

4.4.1 Stoßprozesse

In Abbildung 8 sind für einen hypothetischen Übergang die verschiedenen Stoßprozesse dargestellt, die auftreten können. Ein Molekül kann strahlungslos von einem höheren Rotationszustand in einen tieferen Rotationszustand des gleichen Vibrationszustandes wechseln. Dabei wird Energie oder Drehimpuls ausgetauscht. Dieser Vorgang nennt sich Rotational Energy Transfer (RET).

Wenn sich neben der Rotationsquantenzahl auch die Vibrationsquantenzahl ändert, so spricht man von Vibrational Energy Transfer (VET). Diese Vorgänge treten sowohl im angeregten Zustand als auch im Grundzustand auf, wobei sich der elektronische Zustand beim Übergang nicht ändert.

Tritt RET oder VET im angeregten Zustand auf, ist das Molekül danach immer noch in einem energetisch höheren Zustand und wird im Anschluß in den Grundzustand übergehen. Es besteht also nach wie vor die Möglichkeit der Emission von Fluoreszenzlicht durch das Molekül. Das Auftreten von RET oder VET bewirkt lediglich eine Besetzung zusätzlicher Rotations- und Vibrationszustände und somit ein verändertes Emissionsspektrum.

Der Begriff des (elektronischen) Quenching wird benutzt, wenn sich zusätzlich auch der elektronische Zustand des Moleküls ändert. In diesem Fall wird kein Photon emittiert und das Molekül entzieht sich dem Nachweis. Dies bedeutet, daß in erster Linie das Quenching für eine Verfälschung des Meßsignals und somit zu Fehlmessungen führt. Im folgenden wird der Effekt des Quenching genauer beschrieben.

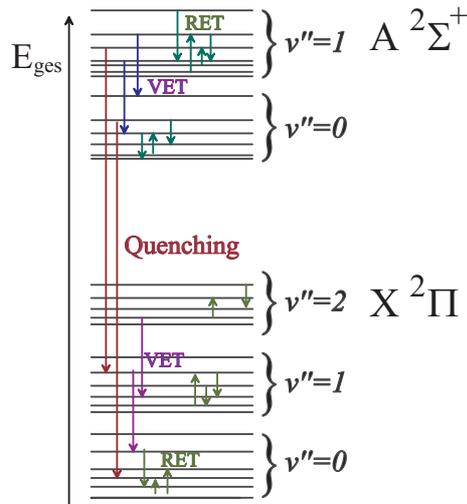


Abbildung 8: Darstellung der unterschiedlichen Stoßprozesse nach Kienle (1994).

4.4.2 Die Berechnung der Quenchrates

Im Bereich der linearen Laserinduzierten Fluoreszenz hängt das Fluoreszenzsignal wie in Gleichung 4.7 beschrieben von der Quenchrates ab. Der Effekt des Quenching hat hier einen wesentlichen Einfluß auf die Fluoreszenzausbeute sowie auf die Übertragbarkeit der quantitativen Ergebnisse der LIF-Messungen. Die Quenchrates hängt letztlich weitgehend von der Stoßhäufigkeit und der energetischen Struktur der Moleküle ab. Folglich variiert die Quenchrates mit

- der Temperatur
- dem Umgebungsdruck
- der chemischen Zusammensetzung der Umgebung des Moleküls
- dem jeweiligen Energiezustand der Moleküls.

Die Berechnung der Quenchrates wird in der Literatur meist mit zwei unterschiedlichen Ansätzen durchgeführt (Gerling (1996)).

- Der Übergang der Moleküle vom angeregten Zustand in den Grundzustand erfolgt nach einem exponentiellen Zeitgesetz (Gleichung 3.2). Die Zeitkonstante τ ist mit der Quenchrates Q_{21} korreliert (Eckbreth (1988))

$$\tau = \frac{1}{(A_{21} + Q_{21})} \quad (4.26)$$

Dies gilt nur, wenn keine weitere Anregung durch den Laser mehr erfolgt. Wegen der kurzen Abklingzeiten bei Atmosphärendruck würde zur Messung der Abklingkurve ein Laserpuls im Picosekundenbereich benötigt. Im Unterdruck steigt die Abklingzeit aber auf mehrere hundert Nanosekunden. Dies ermöglicht in diesem Fall

die Bestimmung der Quenchraten. Durch das Verhältnis der gemessenen Zeitkonstanten zweier Flammenkonfigurationen kann so auf des Verhältnis der Quenchraten zurückgeschlossen werden.

- Ein weiterer Ansatz wird von Bechtel und Teets (1979) am Beispiel des OH-Moleküls hergeleitet und validiert. Die Quenchraten berechnet sich aus

$$Q = \sum_i n_i \sigma_i v_i \quad \text{mit} \quad v_i = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \quad . \quad (4.27)$$

Sie hängt von der Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit n_i , dem spezifischen Quenquerschnitt σ_i der Spezies i sowie der mittleren Stoßgeschwindigkeit der Moleküle v_i ab. Die mittlere Stoßgeschwindigkeit berücksichtigt die Temperatur T sowie die reduzierte Masse μ der beiden Stoßpartner.

Aufgrund der großen Bedeutung des Quenching zur Quantifizierung der Laserinduzierten Fluoreszenz gibt es eine Vielzahl von Untersuchungen auf diesem Gebiet. Neben verschiedenen Ansätzen zur numerischen Berechnung der Quenchraten für konkrete Fragestellungen werden verschiedenste Experimente durchgeführt, um Quenchraten der gebräuchlichsten Molekülübergänge für verschiedene Stoßpartner in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zu bestimmen. Die mittlere Quenchraten kann in Abhängigkeit der physikalischen Gegebenheiten durch einen Ansatz von Paul (1994) am Beispiel des OH quantifiziert werden:

$$Q = \left(\frac{p}{kT}\right) \langle v_{OH} \rangle \sum_i \xi_i \left(1 + \frac{m_{OH}}{m_i}\right)^{1/2} \langle \sigma_i(T) \rangle \quad (4.28)$$

Dabei sind p der Druck, $\langle v_{OH} \rangle$ die mittlere Geschwindigkeit des OH-Moleküls, ξ_i der Molenbruch des jeweiligen Stoßpartners, m_{OH} und m_i die Massen der Moleküle und $\langle \sigma_i(T) \rangle$ der mittlere Stoßquerschnitt als Funktion der Temperatur.

Eine Übersicht zu Quenchraten von OH findet sich in Crosley (1989b). Der Übergang $\nu' = 1$ des OH wird von Fairchild, Smith und Crosley (1983) und Burris, Butler, McGee und Heaps (1988) diskutiert. Insbesondere das Abfallen der Wirkungsquerschnitte für H_2O bei steigender Temperatur wird hier diskutiert. Dies ist in Übereinstimmung mit einer Untersuchung von Jeffries, Kohse-Höinghaus, P. Smith, Copeland und Crosley (1988) in Niederdruckflammen. Die experimentellen Ergebnisse von Kienle (1994) zeigen im Temperaturbereich von $1800K - 2200K$ lediglich eine untergeordnete Temperaturabhängigkeit.

Die Abhängigkeit des Quenching vom Rotationszustand N' wird beispielsweise von Copeland, Wise und Crosley (1988), Crosley (1989a), Jeffries et al. (1988) oder Kohse-Höinghaus, Jeffries, Copeland, Smith und Crosley (1988) untersucht. Mit steigender Rotationsquantenzahl wird hier ein Abfallen der Quenchraten festgestellt. Für höhere Rotationszustände verschwindet die Abhängigkeit zunehmend. Jeffries et al. (1988) stellt bei verschiedenen Flammen mit steigender Temperatur ebenfalls eine sinkende Abhängigkeit der Quenchraten vom Rotationszustand fest.

Einen linearen Zusammenhang zwischen der Quenchraten und dem Brennkammerdruck. finden Copeland, Dyer und Crosley (1985), Copeland et al. (1988), Gasnot, Desgroux, Pauwels und Sochet (1997), Jörg (1991), Stepowski und Coutterau (1981) und Joklik und Daily (1987). Diese ist insbesondere im Hinblick auf die quantitative Konzentrationsmessung wichtig. Hier wird meist ein Referenzsystem mit anderem Brennkammerdruck eingestellt. Zur Korrektur des Einflusses des Brennkammerdrucks gibt es verschiedene Ansätze:

- Durch eine Berechnung der Quenchraten unter Berücksichtigung der Hauptkomponenten kann die mittlere Quenchraten nach Gleichung 4.27 berechnet werden. Quenchraten von OH für die gängigen Stoßpartner wie H_2O , H_2 und CO finden sich beispielsweise in Morley (1982).
- Durch die Messung der Abklingzeiten des Fluoreszenzsignals kann das Verhältnis der Quenchraten bestimmt werden. Die Bestimmung der Quenchraten erfolgt über die Messung der Zeitkonstanten (Meier, Bittner, Kohse-Höinghaus und Just (1988)).
- Bei kurzen Belichtungszeiten und niedrigem Brennkammerdruck kann der Einfluß des Quenching vernachlässigt werden (Heard, Jeffries, Smith und Crosley (1992), Hirano, Ricoul und Tsujishita (1993)). Dies setzt jedoch eine ausreichend hohe Signalstärke voraus.

4.5 Absorptionslinienprofil und Laserlinienbreite

Die Linienbreite eines Moleküls ist, ebenso wie die des Lasers von endlicher Breite, und hängt von verschiedenen Einflußgrößen ab. Das Ziel ist es, die Laserlinienbreite so zu wählen, daß die Absorptionslinie möglichst genau überlagert wird. Ist die Laserlinienbreite zu klein, werden nicht alle Moleküle des Zustands mit gleicher Wahrscheinlichkeit angeregt. Im Fall einer zu großen Laserlinienbreite besteht die Gefahr, daß neben der eigentlichen Anregungslinie auch benachbarte Absorptionslinien angeregt werden. Diese Effekte erschweren die Übertragung des Fluoreszenzsignals auf die Molekülkonzentration.

Die Laserlinienbreite ergibt sich aus der Qualität des Lasersystems beziehungsweise im Fall eines Farbstofflasers aus der Qualität des optischen Gitters zur Wellenlängenselektion.

Die Absorptionslinienbreite eines Molekülübergangs setzt sich aus drei Komponenten zusammen (Chrysostomou (1995)):

1. Natürliche Linienbreite

Die Energie eines Systems kann aufgrund der Heisenberg'schen Unschärferelation nicht beliebig exakt bestimmt werden. Diese Energieunschärfe resultiert in der Spektroskopie in einer Frequenzunschärfe. Diese hängt von der Lebensdauer des Zustands ab und es gilt für die Intensitätsverteilung

$$I_{nat}(f) = |g_{nat}(f)|^2 = F_0^2 \frac{1}{(f - f_0)^2 + \gamma^2} \quad , \quad (4.29)$$

wobei f die Übergangsfrequenz ist. Die natürliche Linienbreite entspricht der vollen Halbwertsbreite 2γ und ist das Reziproke der mittleren Lebensdauer τ .

$$2\gamma = \frac{1}{\tau} \quad (4.30)$$

Bei einer typischen Lebensdauer von $1 - 10ns$ ergeben sich eine Halbwertsbreite von $2 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-3}cm^{-1}$. Dies kann normalerweise vernachlässigt werden.

2. Druckverbreiterung

Die Stöße zwischen den Molekülen stören die Absorption und Emission von Strahlung. Dieser Effekt wird Stoß- oder Druckverbreiterung genannt. Er ist bei Drücken $< 10bar$

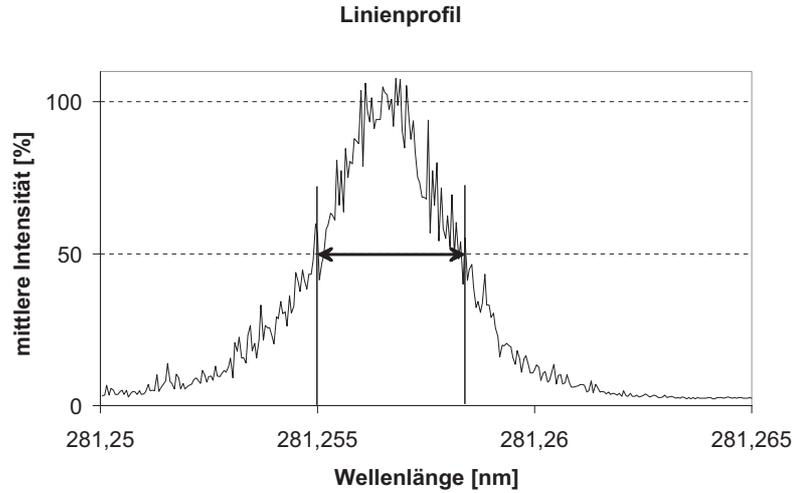


Abbildung 9: Darstellung des gemessenen Absorptionslinienprofils als Faltung aus Dopplerverbreiterung und Laserlinienbreite.

und Temperaturen $> 1500K$ vernachlässigbar. Im Gegensatz dazu spielt bei der motorischen Verbrennung die Druckverbreiterung eine wesentliche Rolle.

3. Dopplerverbreiterung

Der in Flammen dominierende Einfluß auf die Linienbreite ist die Dopplerverbreiterung. Aufgrund der thermischen Bewegung der Moleküle ist das von ihnen emittierte Licht frequenzverschoben. Die Maxwell-Boltzmann-Gleichung liefert bei vorgegebener Temperatur T die Geschwindigkeitsverteilung in einem System. Die Dopplerverteilungsfunktion $g_D(f)$ ergibt sich aus dieser Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle und der jeweils daraus resultierenden Dopplerverschiebung.

$$g_D(f) = \frac{c}{f_0} \sqrt{\frac{m}{2\pi k T}} e^{-4\ln 2 \frac{(f-f_0)^2}{\Delta f_D^2}} \quad (4.31)$$

Hier sind entsprechend m die Masse des Moleküls und Δf_D die Halbwertsbreite mit

$$\Delta f_D = \frac{2f_0}{c} \sqrt{\frac{2\ln 2 k T}{m}} \quad (4.32)$$

Für das OH -Molekül ergibt sich bei $2000K$ eine Linienbreite von $0.27cm^{-1}$.

Die beiden konkurrierenden Verbreiterungsmechanismen, Doppler- und Druckverbreiterung sind in der Praxis oft überlagert. Die Beschreibung der Überlagerung des Lorentzprofils der Druckverbreiterung mit dem Gaußprofil der Dopplerverbreiterung erfolgt mit einem sogenannten Voigt-Profil (Eckbreth (1988)). In der vorliegenden Arbeit kann die Dopplerverbreiterung als dominierender Effekt angesehen werden. In Abbildung 9 ist das gemessene Absorptionslinienprofil des $R_1(8)$ -Übergangs von OH bei einem Brennkammerdruck von 30

mbar dargestellt. Die Kurve ergibt sich aus einer Faltung des Doppler-Profiles $g_D(f)$ mit dem Laserprofil $g_L(f)$ zu

$$g_{ges}(f) = \int_{-\infty}^{\infty} g_L(f')g_D(f - f')df' \quad (4.33)$$

Wird für beide Funktionen ein Gauß-Profil angenommen, ergibt sich für die Halbwertsbreiten

$$\Delta f_{ges} = (\Delta f_L^2 + \Delta f_D^2)^{\frac{1}{2}} \quad . \quad (4.34)$$

Die für das Lasersystem ermittelte Halbwertsbreite von $0.33cm^{-1}$ überdeckt leicht die Absorptionlinienbreite von etwa $0.27cm^{-1}$.

5 Die Spektroskopie spezieller Moleküle

Dieses Kapitel stellt die spektroskopischen Eigenschaften der in dieser Arbeit betrachteten Moleküle dar. Zum Nachweis einer Molekülkonzentration ist zunächst die Wahl des geeigneten Übergangs wichtig. Die Randbedingungen sind durch das verwendete Lasersystem, aber auch durch die chemischen Eigenschaften des Experiments gegeben. Bei den chemischen Eigenschaften spielen Überlappungen der Anregungslinien verschiedener Spezies oder verschiedener Rotationszustände, Besetzungen der jeweiligen Vibrationszustände sowie Übergangswahrscheinlichkeiten eine maßgebliche Rolle für eine ausreichende Signalausbeute. Ebenso sind die Quenchrates oder Lebensdauern unter Berücksichtigung des jeweiligen Druckes und Temperaturbereiches von Bedeutung.

Die Simulation des Anregungsspektrums von OH , NO sowie CH erfolgt mit dem Programm LIFBASE (Luque und Crosley (1998)).

5.1 Das Hydroxyl-Molekül

Das Hydroxyl-Molekül hat in der Spektroskopie in Flammen eine sehr große Bedeutung. Deshalb finden sich auch eine Vielzahl von Veröffentlichungen zu den spektroskopischen Eigenschaften (Atakan, Heinze und Meier (1997), Coxon (1980), Häusler (1985)) sowie insbesondere Dieke und Crosswhite (1961).

Im Grundzustand hat das OH -Molekül einen Gesamtdrehimpuls von $\Lambda = 1$ und einem Gesamtspin von $S = 1/2$. Der Grundzustand ist somit ein Π -Zustand mit zweifacher Entartung aufgrund der beiden möglichen Spinstellungen. Für die Bezeichnungen der Zustände ergibt sich ${}^2\Pi_{1/2}$ beziehungsweise ${}^2\Pi_{3/2}$. Durch die Überlagerung der elektronischen Bahnbewegung mit der Rotation des Moleküls kommt es zur Aufhebung der Entartung (Λ -Verdopplung)

Während bei kleinen Quantenzahlen $J < 5$ der Hund'sche Kopplungsfall (a) eintritt, wechselt er für steigende J zum Hund'schen Kopplungsfall (b). Aus Konsistenzgründen wird durchgehend die Nomenklatur für den Fall (b) benutzt.

Übergang	Wellenlänge	Übergangswahrscheinlichkeit
$X^2\Pi(\nu'' = 0) \rightarrow A^2\Sigma^+(\nu' = 0)$	308nm	$1.073 \cdot 10^{-2}$
$X^2\Pi(\nu'' = 0) \rightarrow A^2\Sigma^+(\nu' = 1)$	282nm	$2.636 \cdot 10^{-3}$
$X^2\Pi(\nu'' = 0) \rightarrow A^2\Sigma^+(\nu' = 2)$	262nm	$4.161 \cdot 10^{-4}$
$X^2\Pi(\nu'' = 0) \rightarrow A^2\Sigma^+(\nu' = 3)$	246nm	$5.987 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 1: Übersicht über die gebräuchlichsten OH -Vibrationsübergänge .

Die spektroskopisch gebräuchlichsten Vibrationsübergänge sind in Tabelle 1 aufgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wird der $X^2\Pi(\nu'' = 0) \rightarrow A^2\Sigma^+(\nu' = 1)$ -Übergang bei 282nm gewählt, da in diesem Wellenlängenintervall keine Überlappung mit Anregungslinien anderer Moleküle auftritt.

Zur Temperaturmessung wird ein Anregungszweig gewählt, der weitgehend isolierte Anregungslinien hat, um so Überlappungen mit anderen Zuständen zu vermeiden. Es wird der R_1 -Zweig mit den in Tabelle 11 im Anhang aufgeführten spektroskopischen Daten benutzt. Dieser Zweig besitzt neben isolierten Anregungslinien eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit für $1 < N'' < 15$.

5.2 Das NO-Molekül

Zur Anregung von Stickstoffmonoxid bieten sich je nach System verschiedene Übergänge an. Kommen Excimer-Laser zum Einsatz so wird meist der B-X- sowie der D-X-Übergang bei $193nm$ gewählt (Tabelle 2). Insbesondere der D-Zustand mit einer Lebensdauer von etwa $18ns$ eignet sich besonders für spektroskopische Untersuchungen, da das Quenching in diesem Fall sehr klein ist (Sick (1992)). Allerdings besteht eine Querempfindlichkeit zu molekularem Sauerstoff, der ebenfalls in diesem Frequenzbereich absorbiert. Da mit

Übergang	Wellenlänge
$X^2\Pi(\nu'' = 0) \rightarrow A^2\Sigma^+(\nu' = 0)$	$226nm$
$X^2\Pi(\nu'' = 0) \rightarrow B^2\Sigma^+(\nu' = 1)$	$220nm$
$X^2\Pi(\nu'' = 0) \rightarrow D^2\Sigma^+(\nu' = 2)$	$188nm$

Tabelle 2: Wellenlängenbereich der gebräuchlichsten Anregungsbanden von NO .

einem Farbstofflasersystem und BBO1-Kristall dieser Wellenlängenbereich nicht erreicht werden kann, wird häufig der $X^2\Pi(\nu'' = 0) \rightarrow A^2\Sigma^+(\nu' = 0)$ -Übergang bei $226nm$ gewählt. Durch die hohe Lebensdauer dieses Übergangs von mehreren hundert Nanosekunden steigt die Quenchrage auf Kosten der Fluoreszenzausbeute. Der Vorteil des Übergangs liegt in der vergleichsweise hohen Besetzung dieses Zustandes. Eine Anregung aus einem höheren Vibrationsniveau ist wegen der geringen Besetzung dieser Zustände und der geringen NO-Konzentration nicht geeignet (Gerling (1996)).

Eine Übersicht über die Wirkungsquerschnitte für NO-Quenching sowie NO-LIF findet sich in Drake und Ratcliffe (1993). NO-Konzentrationsverteilungen für verschiedene H -, CO - und Kohlenwasserstoff-Flammen als Kalibrierquelle liefert Hoyer mann, Jander und Wagner (1975).

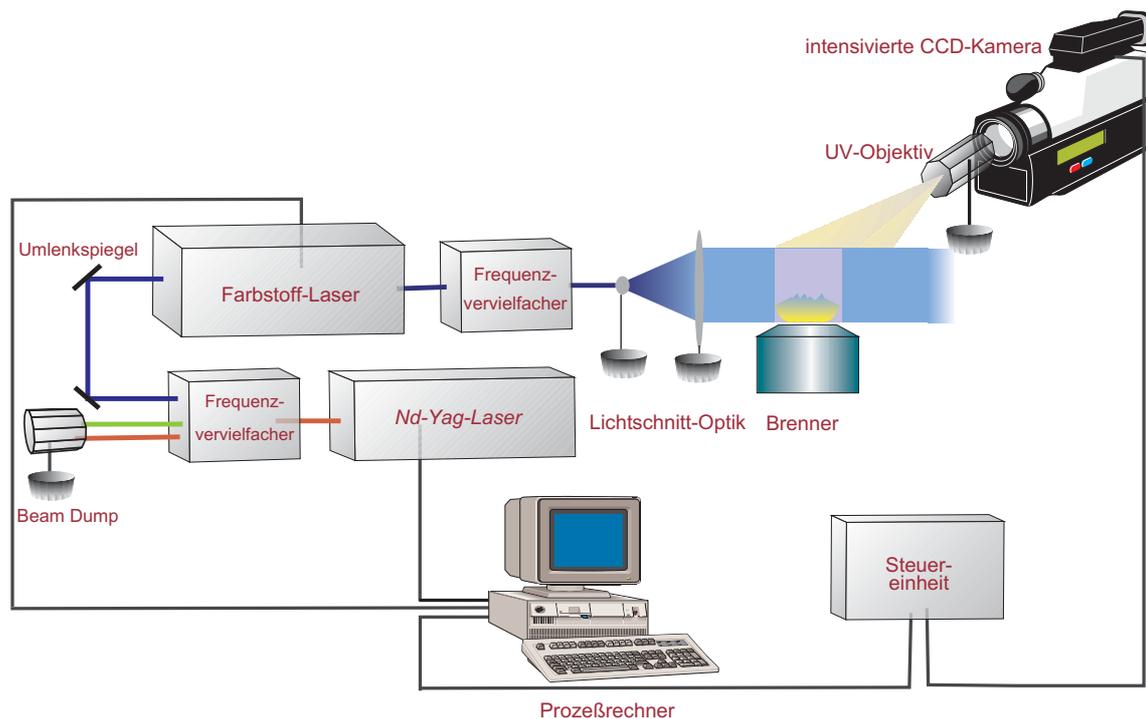


Abbildung 10: Schematischer Aufbau der LIF-Testanlage

6 Der Aufbau der Testanlage NICOLET

Die Testanlage NICOLET (Non Intrusive Combustion Measurement by Laser Excitation) dient zur Messung in Flammen mittels laseroptischen Verfahren. Die hier vorgestellten Messungen werden mit dieser Testanlage durchgeführt. Dieser Abschnitt beschreibt den Aufbau der Testanlage für die Konzentrations- und Temperaturmessungen mittels LIF. Der schematische Aufbau mit den wesentlichen Komponenten ist in Abbildung 10 dargestellt.

Als Pump-Lichtquelle dient ein Nd-Yag-Laser (Spectra Physics GCR 290-10). Die Pulslänge des gütegeschalteten Lasers beträgt $8ns$. Die Laserenergie beträgt 2 Joule bei $1065nm$ und 0.5 Joule bei $355nm$. Der nachgeschaltete Farbstofflaser (LAS LDLOG 515) wird mit der dritten Harmonischen ($\lambda_l = 355nm$) angeregt. Der Farbstofflaser ist mit Hauptverstärker und Frequenzverdopplungseinheit mit BBO1-Kristall ausgerüstet. Der Wellenlängenbereich des Systems geht von $220nm$ bis in den fernen Infrarotbereich. Das vom Farbstofflaser emittierte Licht wird durch eine Lichtschneidoptik aufgeweitet.

Die Lichtschneidoptik besteht aus einer Lochblende mit $1mm$ Durchmesser. Die darauffolgende Zylinderlinse mit einer Brennweite von $-250mm$ weitet den Strahl in einer Ebene auf. Eine Bikonvexlinse mit $500mm$ Brennweite ist so angebracht, daß sich die Brennpunkte der beiden Linsen überlagern. Auf diese Weise wird das Licht wieder parallelisiert um horizontale Intensitätsgradienten zu vermeiden. Um Mehrfachreflexionen zu unterdrücken, wird abschließend eine Schlitzeblende angeordnet. Unmittelbar vor dem Brenner ist ein Objektträger aus Quarzglas unter einem Winkel von 45° angebracht um den Strahl in zwei Teilstrahlen aufzusplitzen und so die Lichtschnittkorrektur durchzuführen.

Vor jeder Messung wird überprüft, ob sich die Laserintensität im linearen Anregungsbereich der Fluoreszenz befindet. Zur Feinabstimmung der Laserleistung ist vor der Zylinderlinse eine Quarzküvette angebracht, die mit verdünntem Laserfarbstoff gefüllt ist. Durch eine Verdünnung des Farbstoffs (Coumarin 153) mit Ethanol kann so die Abschwächung des Strahls eingestellt werden.

Mit Hilfe von zwei $\lambda/4$ -Plättchen wird die Polarisationsrichtung des Laserlichts um 90° gedreht. Auf diese Weise wird das Rayleigh-Streulicht der Moleküle in Kamera-Richtung unterdrückt. Das Rayleigh-Streulicht besitzt die gleiche Wellenlänge wie das Laserlicht des Farbstofflasers. Es kann auch mit Hilfe eines UV-Kantenfilters unterdrückt werden. Zur Temperaturmessung ist es jedoch notwendig, das gesamte Fluoreszenzlicht zu detektieren (auch das Resonanz-Fluoreszenzlicht). Für die Konzentrationsmessungen werden durch einen UG11-Filter neben Rayleigh- auch Mie-Streulicht und Reflexionen des Laserlichts an den Wänden unterdrückt.

Senkrecht zur Lichtschnittebene ist eine intensivierete CCD-Kamera vom Typ Flame Star 2 (LaVision GmbH Göttingen) angeordnet. Der CCD-Chip (Charge Coupled Device) hat eine Auflösung von $384 * 286$ Pixel und eine Farbtiefe von 12 Bit. Die Rückseite des Chips wird durch ein Peltier-Element und Wasserkühlung auf konstant $3^\circ C$ gehalten. Als Objektiv wird ein UV-Objektiv (UV-Nikkor) gewählt.

Die Ansteuerung des Farbstofflasers und der Kamera erfolgt mit dem Messdatenerfassungsprogramm WinSc der Firma LaVision. Die Auswertung und Bearbeitung der Fluoreszenzaufnahmen erfolgt mit dem Programm Davis.

7 Der Brenner

Die Messungen der Temperaturverteilung sowie der Konzentrationsverteilungen der OH-, NO- und CH-Radikale werden an einem Unterdruck-Flachflammenbrenner anhand verschiedener Propan-Flammen durchgeführt. Diese Konfiguration wird gewählt, weil hierfür bereits massenspektrometrische Messungen und Thermoelementmessungen vorliegen (Braun (1998)). Die vorgestellten Ergebnisse dienen dem Vergleich mit diesen Messungen sowie zur Erweiterung der Datenbasis für diesen Brenner.

Die im zweiten Teil der Arbeit diskutierten Messungen der Flammenmuster werden an einem Atmosphärendruckbrenner durchgeführt. Der benutzte Brenner liefert ebenfalls eine laminare, flache Vormischflamme und erlaubt die systematische Untersuchung dieser Phänomene über einen weiten Parameterbereich.

Die Messungen werden mit Methan-Luft-Flammen durchgeführt. Diese gelten bezüglich der chemischen und physikalischen Struktur als gut verstanden. Sie eignen sich daher besonders zur Untersuchung grundlegender Phänomene.

7.1 Der Unterdruckbrenner

Der Aufbau des Brenners entspricht in Größe und Abmessung weitgehend der Beschreibung von Weyrauch (1986), Wenz (1983) sowie Gärtner (1982). Eine exakte Beschreibung des benutzten Brenners findet sich in (Braun (1998)). In Abbildung 11 ist der Aufbau des Brenners schematisch dargestellt. Der eigentliche Flachflammenbrenner besteht aus einer zylindrischen Vormischkammer von 80mm Durchmesser und 10mm Höhe. Das bereits vorgemischte und vorgeheizte Frischgas tritt von unten in die Vormischkammer ein. Auf der Oberseite befindet sich eine Sintermetallplatte zur Erzeugung eines gleichmäßigen Geschwindigkeitsprofils über die gesamte Fläche. Oberhalb der Sintermetallplatte ist eine Messinglochplatte angeordnet. Der Durchmesser beträgt 80mm und die Dicke 5mm . Die Lochplatte besitzt gleichmäßig angeordnete Bohrungen von je 1mm Durchmesser im Abstand von etwa 2.5mm und . Unterhalb der Messingplatte sowie in einzelnen Bohrungen sind Thermoelemente zur Bestimmung der Temperatur der Brennermatrix angebracht. Zur Stabilisierung der Flamme auf dem Brenner, und um eine gute Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, ist die Brenneroberfläche über Kühlkanäle wassergekühlt. Der Kühlwasservolumenstrom ist während aller Versuche auf $1.0\text{l}/\text{min}$ eingestellt.

Die Vorheizung des Frischgases erfolgt in der Zuleitung außerhalb des Brenners, sowie im Innern des Brennerschaftes durch elektrische Heizleiter. Die Frischgastemperatur von etwa 100°C wird durch Thermoelemente im Brennerschaft überwacht und durch einen Regeltrafo eingestellt.

Der Brenner ist in einer Unterdruckbrennkammer mit einem Innendurchmesser von 160mm und einer Höhe von 230mm angebracht. Der Brennerschaft ist durch einen mit O-Ringen gedichteten Flansch durch den Boden der Brennkammer geführt. Auf diese Weise ist der Brenner relativ zur Unterdruckkammer in der Höhe verstellbar. Die vertikale Positionierung des Brenners erfolgt über eine Spindel mit Meßskala. Die Brennkammer enthält vier optische Zugänge. Diese sind unter einem Winkel von 90° zueinander angeordnet. Drei dieser Öffnungen sind auf einer Höhe von 160mm über dem Boden angeordnet und haben einen Durchmesser von 66mm . Die lichte Weite beträgt 45mm . Die in diesen Flansch eingesetzten Scheiben werden über zwei O-Ringe gedichtet. Der vierte optische Zugang

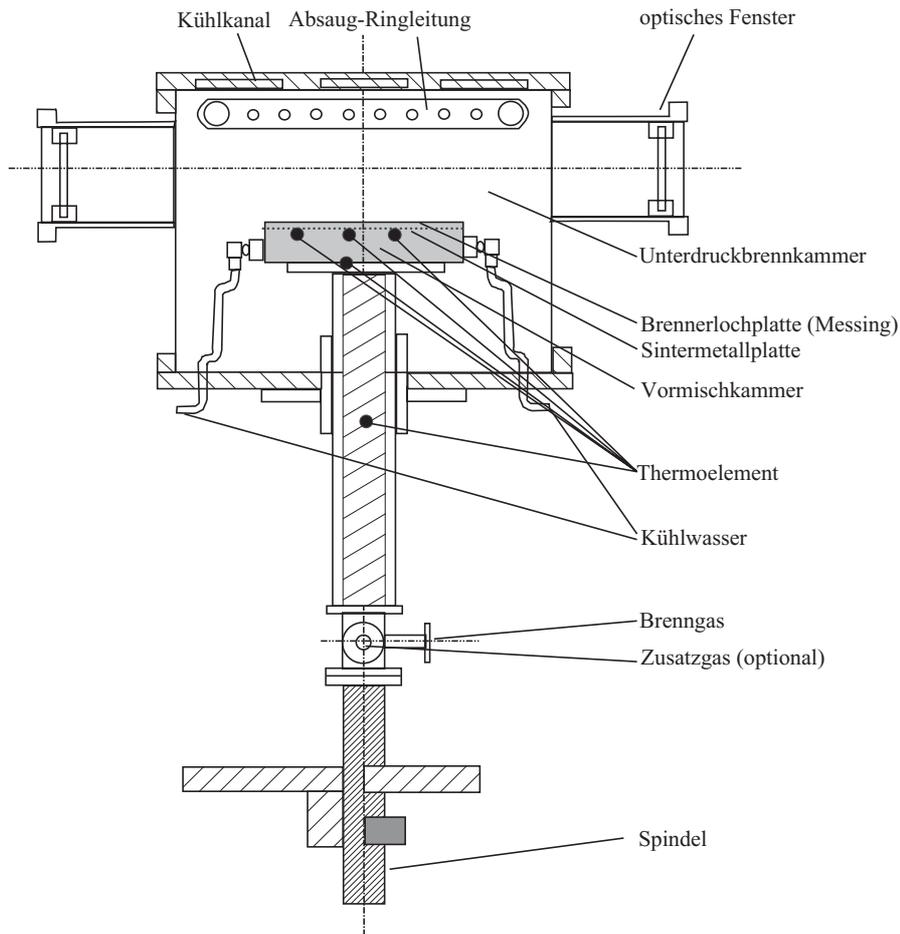


Abbildung 11: Prinzipskizze des Unterdruckbrenners.

ist als Sichtfenster (Durchmesser 145mm , Dicke 10mm , lichte Weite 125mm) konzipiert und besteht, wie einer der senkrecht dazu angeordneten Zugänge, aus Quarzglas von Typ Herasil. Die Höhe des Fensters über dem Kammerboden beträgt 130mm . Durch einen weiteren Flansch ist die Druckmeßdose (Rosemount $0 - 100\text{mbar}$ (absolut)) angeschlossen. Das analoge Spannungssignal wird über eine IMP-Meßdatenerfassung digitalisiert und an den Meßrechner weitergeleitet.

Die Zündung der Flamme erfolgt durch Funkenentladung. Die Zündspannung von 10kV und 23mA liefern zwei Zündtransformatoren (May & Christ, Typ 2A23100E) Die Elektroden werden durch einen Flansch in Fensterhöhe in den Brennraum geführt. Die Dichtung erfolgt wie beim Brenner über einen O-Ring und einen Schaft. Die Elektroden werden nach erfolgter Zündung aus dem Bereich der Flamme und aus dem Bereich des Lichtschnitts gezogen.

Die Absaugung des Rauchgases erfolgt über eine Ringleitung, die unterhalb des Brennkammerdeckels ortsfest angebracht ist. Auf der Innenseite des kreisförmig gebogenen Rohres sind in äquidistantem Abstand Bohrungen angebracht durch die das Rauchgas abgesaugt wird. Die Rauchgase werden dann durch eine zweistufige Drehschiebervakuumpumpe vom Typ Alcatel 2063DS (max. Volumenstrom $65\text{m}^3/\text{h}$, 1.85kW) abgesaugt.

7.2 Der Atmosphärendruckbrenner

Die Experimente bei Atmosphärendruck werden ebenfalls an einem Flachflammenbrenner durchgeführt. Es handelt sich um einen McKenna Brenner (Holthuis Associates), der in der Literatur häufig als Referenzbrenner herangezogen wird. Eine schematische Schnittzeichnung des Brenners ist in Abbildung 12 dargestellt. Der Brenner besteht aus einer Vormischkammer, in die auf der Unterseite das bereits vermischte Frischgas eingeleitet wird. Die Oberseite besteht aus einer Sintermetallplatte aus Bronze, in die ein Kupferröhrchen mit 1mm Durchmesser spiralförmig eingelassen ist. Durch diesen Aufbau kann die Temperatur auf der Oberfläche der Sintermetallplatte gleichmäßig auf einer gewünschten Temperatur gehalten werden. Der Durchmesser der Sintermetallplatte beträgt 60.3mm . In einem Ringraum um die Vormischkammer kann optional noch Inertgas angeschlossen werden. Dieses Gas strömt aus einem Sintermetallring (Innendurchmesser 62.6mm , Außendurchmesser 73.5mm) und kann die Flamme gegenüber der Umgebungsluft abschirmen. Dieser Anschluß wird im Rahmen dieser Experimente nicht benutzt.

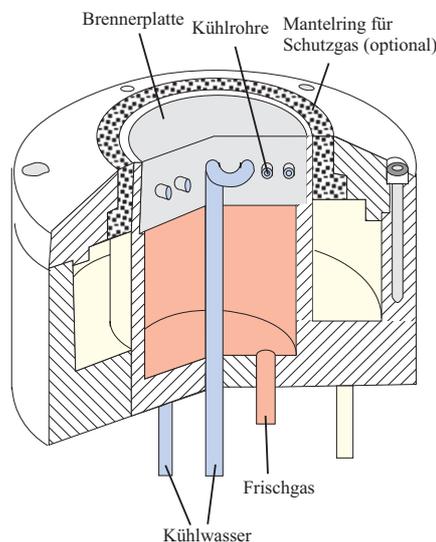


Abbildung 12: Prinzipskizze des Atmosphärendruckbrenners.

7.3 Die Gasversorgung

Die Gasversorgung ist schematisch in Abbildung 13 dargestellt. Die Luft wird dem firmeneigenen Druckluftnetz entnommen. Zur Vorreinigung der Luft und als Druckminderer wird ein Filterregler (Porengröße $40\mu\text{m}$, Druckregelbereich $0,5 - 10\text{bar}$) mit integriertem Druckminderer und ein Feinstfilter (Porengröße $0,01\mu\text{m}$, Abscheidegrad $99,999\%$) vorgeschaltet. Die Brenngase Methan 3.5 (Reinheit $99.95\text{Vol} - \%$) und Propan 2.5 (Reinheit $99.5\text{Vol} - \%$) werden Gasflaschen (Messer Griesheim) entnommen. Zur Aufbereitung der synthetischen Luft wird Kohlendioxid 4.5 (Reinheit $99.995\text{Vol} - \%$) und Sauerstoff 4.5 (Reinheit $99.995\text{Vol} - \%$) aus Druckgasflaschen von Messer Griesheim verwendet.

Die jeweiligen Gasströme werden mit einem konstanten Vordruck zu den Gasflussreglern (MKS Instruments 1259 C) geleitet. Der Regelbereich der jeweiligen Geräte ist so gewählt,

daß der eingestellte Betriebsbereich zwischen 60% und 95% des Endwertes liegt. Die Genauigkeit beträgt 0.8% vom Endwert. Nach den Gasflussreglern werden die Gastemperatur jedes Gases separat gemessen. Die Gasströme werden zusammengeführt und nach der Messung des Gasdruckes P_{Gas} zum Brenner geführt. Die voreingestellten Gasströme sowie die

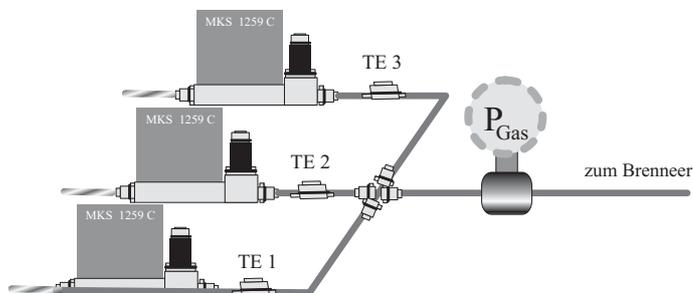


Abbildung 13: Schematischer Aufbau der Gasversorgung des Flachflammenbrenners.

Gastemperatur, der Brennkammerdruck und die Kühlwassertemperatur des Brenners werden mit einem IMP-Messdatenerfassungssystem (Fa. Schlumberger) aufgenommen und zur weiteren Auswertung an einen Computer weitergeleitet. Die Darstellung und Aufbereitung der Meßdaten erfolgt mit dem Programm MEMESS V.5.

Zur Kalibrierung der Gasregler wird ein Blasenzählrohr verwendet. Dabei wird das Gas durch eine Seifenwasserlösung geleitet. Die Geschwindigkeit der im Glaszylinder aufsteigenden Seifenhaut wird über zwei Lichtschranken und einem Counter gemessen und über Gasdruck und Temperatur auf den Massenstrom umgerechnet.

8 Durchführung und Auswertung der Fluoreszenzaufnahmen

Im nachfolgenden Abschnitt werden der Ablauf der verschiedenen Messungen sowie die Verfahren zur Korrektur und Auswertung der Fluoreszenzaufnahmen zur Quantifizierung der Konzentrations- und Temperaturverteilungen beschrieben. In Tabelle 3 sind die zum Nachweis benutzten Laserfarbstoffe aufgeführt.

Laserfarbstoff	Nachweismolekül	Übergang	Emissionsbereich	Fluoreszenzmaximum	Effizienz [%]
Coumarin 153	<i>OH</i>	$0 \rightarrow 1$	516 – 575nm	540nm	18
Coumarin 2	<i>NO</i>	$0 \rightarrow 0$	435 – 467nm	450nm	10
Stilbene 3	<i>CH</i>	$0 \rightarrow 0$	415 – 439nm	428nm	15

Tabelle 3: Liste der benutzten Laserfarbstoffe zur Fluoreszenzmessung .

8.1 Die Temperaturmessung am Unterdruckbrenner

Zur Temperaturmessung wird das Boltzmann-Verfahren wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, benutzt. Dieses Verfahren wird gewählt, weil die Fluoreszenz-Signalstärke im Unterdruck sehr gering ist und durch das Abtasten einer großen Zahl von Zuständen eine höhere Genauigkeit erreicht werden kann. Um das gesamte Fluoreszenzlicht des angeregten Zustandes zu detektieren, wird auf Filter verzichtet. Zur Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses werden gemittelte Aufnahmen von jeweils 50 Einzelpulsaufnahmen zur Auswertung herangezogen. Es zeigt sich, daß bei der Mittelung über eine größere Zahl von Aufnahmen keine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses erzielt werden kann. Die Laserleistung wird mit $70\mu J$ so gewählt, daß sich das System im Bereich der linearen Fluoreszenz befindet. Die Lichtschmittöhe beträgt $30mm$. Um einen größeren Bereich stromab des Brenners zu vermessen wird der Brenner mit der Spindel relativ zum optischen Zugang auf drei verschiedene Positionen gefahren. An jeder Position wird die Temperatur wie unten beschrieben ermittelt und schließlich die Bilder aneinandergesetzt. Zur Auswertung werden die Übergänge $J = 4 - 15$ herangezogen. Im Unterdruck ist aufgrund der geringen Moleküldichte die Zeit bis zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts erhöht. Es stellt sich somit die Frage, ob die berechnete rotatorische Temperatur mit der translatorischen Temperatur identisch ist. Dies kann auf zweierlei Arten nachgewiesen werden:

- Durch die Überprüfung der berechneten Temperatur durch den Korrelationskoeffizienten wird die Besetzung der Zustände gemäß der Boltzmann-Verteilung überprüft.
- Messungen von Kohse-Höinghaus et al. (1988) bei $\cong 10mbar$ sowie Atakan, Hartlieb, Brand und Kohse-Höinghaus (1998) bei $50mbar$ zeigen, daß die LIF-Thermometrie auch bei diesen Brennkammerdrücken anwenden läßt. Rensberger, Jeffries, Copeland, Kohse-Höinghaus, Wise und Crosley (1989) führten Temperaturmessungen bei $20mbar$ durch, wobei die Linien der Quantenzahlen $3 \leq N \leq 16$ zur Auswertung herangezogen wurden.

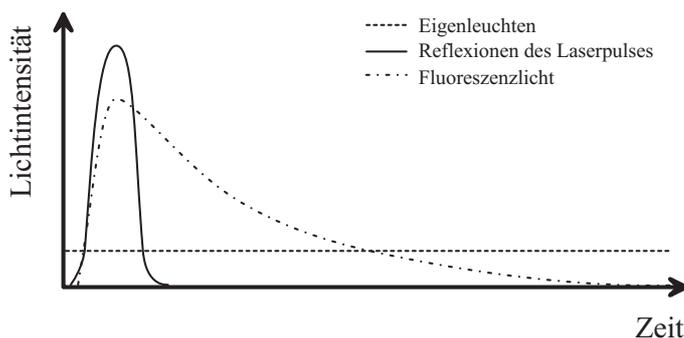


Abbildung 14: Zusammensetzung des Kamerasignals im zeitlichen Ablauf

Das Kamerasignal enthält neben dem Fluoreszenzsignal noch Reflexionen des Laserlichts an den Brennerwänden und das Eigenleuchten der Flamme. Zur Korrektur der Kamerabilder bezüglich dieser Störungen wird eine Auswerteprozedur anhand Messungen mit verschiedenen Belichtungszeiten entwickelt. Die verschiedenen Lichtquellen lassen sich zeitlich wie in Abbildung 14 dargestellt zuordnen. Die Reflexionen des Laserpulses an den Optiken und Brennraumwänden I_{Laser} beschränken sich auf die Zeit des Laserpulses. Das Fluoreszenzsignal I_{fl} beginnt zeitgleich mit dem Laserpuls, leuchtet jedoch einige Zeit nach. Um Informationen über Laserintensität und vertikaler Intensitätsverteilung aufnehmen zu können, werden bei zwei unterschiedlichen Belichtungszeiten i Fluoreszenzaufnahmen durchgeführt. Die einzelnen Fluoreszenzaufnahmen repräsentieren das zeitliche Integral des Intensitätsverlaufs. Im Bereich des Rauchgases gilt für Belichtungszeiten die größer als der Laserpuls sind, für die Signalintensität S_i :

$$S_i = S_{Laser} + S_{FL} = S_{Laser} + \int_{t=0}^{t_0} I_{fl} e^{-\frac{t}{\tau}} dt \quad (8.1)$$

Es ergibt sich für zwei Kamerabilder S_1 und S_2

$$S_2 - S_1 = \int_{t_1}^{t_2} I_{FL} e^{-\frac{t}{\tau}} dt \quad (8.2)$$

Durch die Wahl der Belichtungszeiten von $20ns$ und $200ns$ kann nach durchgeführter Normierung der Bilder und anschließender Subtraktion das Streulicht des Lasers korrigiert werden. In Abbildung 15 ist der Ablauf der Temperatúrauswertung dargestellt.

Die Bestimmung der Temperatur im Bereich der Leuchtzone erweist sich als sehr schwierig. Die geringe OH-Konzentration im Unterdruck liefert für Zustände höherer Quantenzahl N ein sehr schwaches Signal, dem das Eigenleuchten der Flamme überlagert ist. Die Korrektur bezüglich dieses Einflusses erweist sich als schwierig, da es lokal im Bereich starker OH-Konzentrationsgradienten auftritt.

Die Temperaturberechnung erfolgt mit dem selbst entwickelten C++-Programm BOTEMP. Es berücksichtigt die Übergangswahrscheinlichkeiten der Zustände des jeweiligen Anregungsweiges. Diese sind Luque und Crosley (1998) entnommen und tabellarisch im Programm eingetragen. Eine Auflistung der Anregungswellenlängen und Übergangswahrscheinlichkeiten des hier benutzten R1-Zweiges sind im Anhang E aufgeführt.

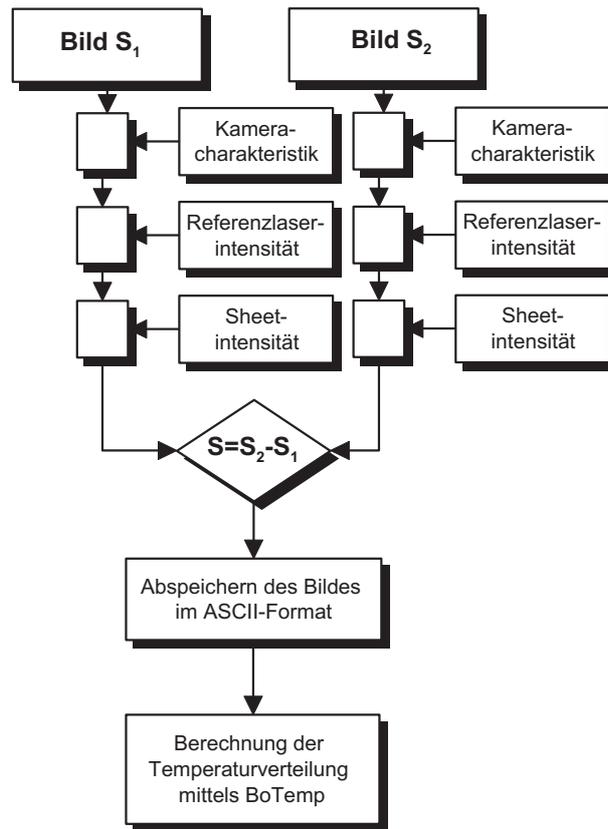


Abbildung 15: Auswerteprozedur zur Temperaturmessung.

In Abbildung 16 sind die gemessenen Zeitkonstanten für eine stöchiometrische Propan-Luft-Flamme bei 30mbar für verschiedene Quantenzahlen dargestellt. Die Zeitkonstante wird ermittelt, indem Fluoreszenzaufnahmen mit einer Belichtungszeit von 5ns mit unterschiedlichem Zeitversatz gegenüber dem eingestrahlenen Laserpuls aufgenommen werden. Die aus der Abklingkurve ermittelte Exponentialfunktion hat jeweils eine Korrelation von mehr als 97%. Es ergibt sich eine mittlere Zeitkonstante von 0.19 (Standardabweichung 7.7%). Im Fall der Temperaturmessung am Unterdruckbrenner kann deshalb eine konstante Quenchrage angenommen werden.

8.2 Die OH-Messung am Unterdruckbrenner

Die Messung absoluter OH-Konzentrationen erfolgt über zweidimensionale Lichtschnittaufnahmen. Der endgültige Konzentrationsverlauf setzt sich wie bei der Temperaturmessung aus drei verschiedenen Fluoreszenzaufnahmen zusammen. Jede Aufnahme wird aus 50 Einzelpulsbildern gemittelt. Zur Streulichtunterdrückung wird ein UV-Filter (UG11) eingesetzt. Zur Umrechnung auf absolute Konzentrationsverteilungen dienen Messungen von Heard et al. (1992) (Brennkammerdruck 40mbar , Luftzahl $\lambda = 0.88$, Gasvolumenstrom $\dot{V}_{ges} = 4.62\text{l/min}$, Methan-Luft-Flamme). Diese Flamme ist der zu untersuchenden Propan-Luft-Flamme sehr ähnlich.

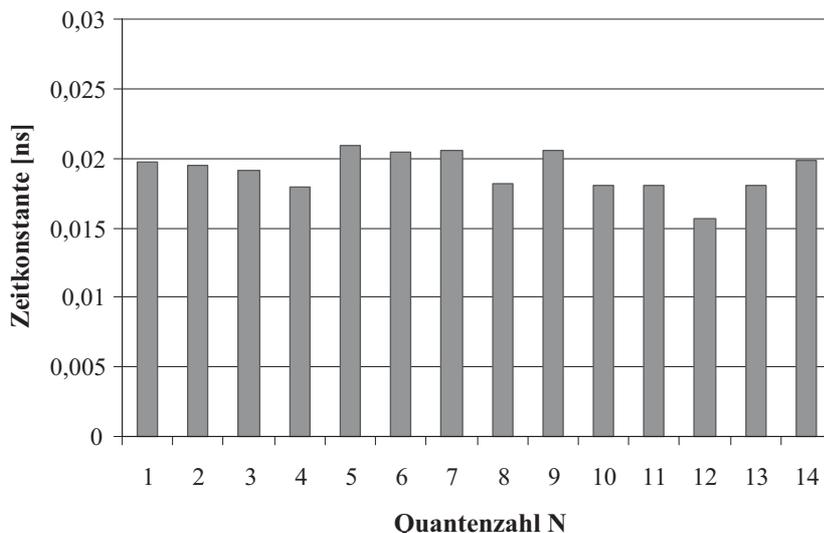


Abbildung 16: Zeitkonstanten des R_1 -Zweiges für $N = 1 \dots 14$ einer Propan-Luft-Flamme bei 30mbar und 1800K .

Um das quantifizierte Fluoreszenzsignal auf die unbekanntenen Flammen zu übertragen, wäre die Kenntnis der Quenchingrate notwendig. Aufgrund des niedrigen Brennkammerdrucks und der kurzen Belichtungszeit (20ns) kann hier das Quenching vernachlässigt werden. Die unterschiedliche Gaszusammensetzung wird ebenfalls nicht korrigiert. Die Korrektur des Kamerabildes bezüglich Kameracharakteristik und lokaler beziehungsweise integraler Laserleistung ist in Abbildung 17 dargestellt und wird im Messdatenerfassungsprogramm Davis als C-Routine realisiert.

Das Kamerabild wird nach der Korrektur der Kameracharakteristik auf eine vorgegebene Laserintensität normiert. Die normierte Laserintensität hat für alle Aufnahmen den gleichen Wert um so die Quantifizierung des Signals zu ermöglichen. Abschließend wird die Korrektur der vertikalen Intensitätsverteilung durchgeführt. Aus den Aufnahmen werden Profile der Brennermitte entnommen und zur eindimensionalen Darstellung aufgetragen.

8.3 Die CH-Messung am Unterdruckbrenner

Die Messung der CH-Konzentration im Unterdruck erfolgt eindimensional. Das Produkt aus Molekülkonzentration und Laserleistung liefert zur zweidimensionalen Messung ein zu schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis. Die punktuelle CH-Messung als Funktion über der Brennerhöhe wird mit einer Schrittweite von 0.6mm durchgeführt. Es erfolgt ebenfalls eine Mittelung über 50 Laserpulse.

Zur Quantifizierung wird eine Referenzflamme von Luque und Crosley (1996) benutzt. Es handelt sich um eine Propan-Luft-Flamme bei 53.33mbar . Es werden Konfigurationen mit $\lambda = 1.00$ und $\lambda = 0.87$ gewählt. Die Belichtungszeit beträgt 700ns um ausreichend Fluoreszenzlicht zu detektieren. Dies erfordert die Korrektur bezüglich der Quenchingrate

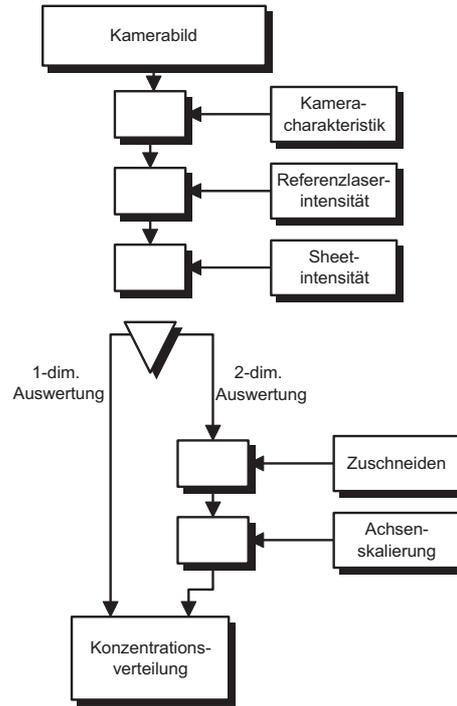


Abbildung 17: Flussbild zur Korrektur des Kamerasignals bei der OH-Konzentrationsmessung am Unterdruckbrenner.

bezüglich des Druckes p gemäß Gleichung 4.28. Unter der Annahme $Q \gg A$ ergibt sich dann die Bestimmungsgleichung für die unbekannte Konzentration C_{CH}

$$C_{CH} = C_{ref} \frac{I p_{ref}}{I_{ref} p} \quad (8.3)$$

Hierbei stehen der Index ref jeweils für das bekannte Referenzsystem, C ist die Konzentration, p der Brennkammerdruck und I die Fluoreszenzintensität.

Zur Anregung des CH-Moleküls wird der (0,0)-Übergang des A-X-Bandes bei $432nm$ gewählt. Dieser Übergang wird neben dem (0,0)-Übergang des B-X-Systems bei $392nm$ am häufigsten benutzt. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit identifiziert für Konzentrationsmessungen die Quantenzahl $N = 8$ als geeignet. Mit dem Programm LIFBASE (Luque und Crosley (1998)) werden die jeweiligen Linien der Anregungszweige simuliert. Dabei zeigt sich der Q_1 und Q_2 -Zweig bei $430.9nm$ als geeignet.

Die Auswerteroutine zur Korrektur des Streulichtes entspricht dem der OH-Messung und ist in Abbildung 17 dargestellt.

8.4 Die NO-Messung am Unterdruckbrenner

Die Messung der Stickstoffmonoxid-Konzentration wird ebenfalls nur eindimensionales LIF angewendet.

Die Korrektur des Kamerabildes erfolgt wie in Abbildung 17 beschrieben. Die Bilder werden über 50 Laserpulse gemittelt.

Die NO-Bildung hängt stark nichtlinear von der lokalen Temperatur in der Flamme ab (Klimenko und Class (2001)). Wird in der als Kalibrierflamme gewählten Konfiguration der Wärmeübergang nicht exakt nachgebildet, so wird die NO-Konzentration nicht richtig wiedergegeben. Aus diesem Grund wird die Kalibrierung der NO-Profile in Form relativer Konzentration angegeben.

8.5 Die Visualisierung der Zellmuster am McKenna-Brenner

Der McKenna-Brenner wird in der Literatur häufig als Kalibrierquelle herangezogen. Für Wasserstoff-Luft-Flammen liefern beispielsweise Prucker, Meier und Stricker (1994) eine Datenbasis für Temperatur- und Konzentrationsverteilungen. Für Methan-Luft-Flammen wurden OH-Konzentrationsverteilungen von Attal-Trétout, Schmidt, Crété, Dumas und Taran (1990) bei Atmosphärendruck und von Bernstein, Fein, Choi, Cool, Sausa, Howard, Locke und Miziolek (1993) bei 27mbar durchgeführt.

Die Visualisierung der Flammenmuster erfolgt mittels OH-LIF. Die gewählte Anregungslinie $R_1(8)$ des $(1,0)$ -Übergangs bei 281.259nm hat eine geringe Temperaturabhängigkeit der Besetzung und hohe Signalstärke. Da bei vielen Konfigurationen die Muster oszillieren, werden alle Messungen als Einzelpuls-Aufnahmen durchgeführt.

Es werden vertikale Lichtschnitte durch die Brennermitte durchgeführt. Die Kamera steht senkrecht zur Lichtschnittebene in Höhe des Brenners. Es wird, soweit möglich, die Mitte der Zellen als Messebene gewählt. Dies erlaubt die Bestimmung der Zelldurchmesser. Bei den vielzelligen Konfigurationen ist als Zelldurchmesser jeweils der maximal auftretende Zelldurchmesser als Zellgröße anzunehmen. Die Falschfarbendarstellung entspricht absoluten Konzentrationen. Die Kalibrierung erfolgt mittels einer Referenzflamme von Kaiser (1988). Die Messungen werden mit einer Methan-Luft-Flamme bei Atmosphärendruck an einer Flachflamme ($\lambda = 0.99$) durchgeführt. Aufgrund der nahezu identischen Versuchsbedingungen wird auf eine weitere Korrektur der Signale verzichtet. Die zur Quantifizierung notwendige Auswerteprozedur ist analog zur eindimensionalen Messung (Abbildung 17). Zusätzlich wird das Bild zugeschnitten und zur Skalierung der Achsen mit einem Eichbild kalibriert.

Zur Erstellung horizontaler Lichtschnitte wird die Zylinderlinse der Lichtschnittoptik um 90° gedreht. Die Kamera wird senkrecht über der Flamme positioniert. Der Lichtschnitt wird etwa 3.5mm über die Brenneroberfläche geführt. Bei den Messungen zeigen sich leichte Asymmetrien der Muster auf der Brenneroberfläche. Diese werden auf herstellungsbedingte Inhomogenitäten der Sintermetallplatte zurückgeführt. Sie sind weder durch die Brennerkühlung noch durch die Ausrichtung des Brenners zu reduzieren. Auf eine Quantifizierung des LIF-Signals wird verzichtet.

8.6 Die Temperaturmessung am McKenna-Brenner

Die Temperaturmessung erfolgt über das Zwei-Linien-Verfahren wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben. Um eine höhere Genauigkeit zu erzielen, wird in jeder Flammen-Konfiguration eine Referenztemperatur im Rauchgas (10mm über dem Brenner) gemessen und damit das

LIF-System kalibriert. Zur Bestimmung der Referenztemperatur dienen zwei Thermoelemente. Aus deren Temperaturen wird mittels der Zwei-Perlen-Methode die Flammentemperatur im Rauchgas ermittelt wie in Abschnitt C beschrieben. Die Thermoelemente werden mit Kalibrierflammen aus Methan-Luft-Gemischen (Schöbel (2000)) kalibriert.

Da nur ein LIF-System zur Verfügung steht, werden die beiden Anregungslinien nacheinander angefahren. Dies setzt voraus, daß sich die Flamme zeitlich nicht ändert. Für die Konfigurationen 5-8 ist dies in guter Näherung erfüllt. Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnis sowie zum Ausgleich zeitlicher Oszillationen der Flamme wird über 20 Laserpulse gemittelt. Es zeigte sich bei der Summation über mehr Aufnahmen keine Verbesserung der Aufnahmen. Ein Vergleich der so gewonnenen Temperaturverteilungen mit Einzelpulsaufnahmen zeigte keine signifikanten Unterschiede. Die Konfigurationen 1-4 pulsieren aufgrund ihrer Wechselwirkung mit dem Brenner. Es sind deshalb keine Temperaturmessungen mit diesem Verfahren möglich.

Es werden zwei stark temperatursensitive Übergänge, $R_1(4)$ und $R_1(12)$ des OH-Moleküls gewählt. Zur Bewertung der Temperaturverteilung wird zusätzlich ein dritter Übergang $R_1(8)$ angeregt. Ein Vergleich der Temperaturmessungen für die drei verschiedenen Paarungen liefert übereinstimmende Werte.

Die Belichtungszeit beträgt in allen Fällen $30ns$. Auf ein Kamerafilter wird verzichtet.

9 Das Meßprogramm am Unterdruckbrenner

	$\lambda = 0.85$	$\lambda = 1.0$	$\lambda = 1.2$
Propan-Luft	OH-Konzentration NO-Konzentration CH-Konzentration Temperatur	OH-Konzentration NO-Konzentration CH-Konzentration Temperatur	OH-Konzentration NO-Konzentration CH-Konzentration Temperatur
Propan- O_2 - CO_2	OH-Konzentration CH-Konzentration Temperatur	OH-Konzentration CH-Konzentration Temperatur	OH-Konzentration CH-Konzentration Temperatur

Tabelle 4: Meßprogramm der Konzentrations- und Temperaturmessungen am Unterdruckbrenner .

Dieser Abschnitt liefert eine Übersicht über die durchgeführten Messungen am Unterdruckbrenner. Zum Vergleich der Propan-Luft-Flammen dienen Propan- CO_2 - O_2 -Flammen. Die Propan- CO_2 - O_2 -Flammen werden mit einem Gemisch aus $35 \text{ Mol} - \% \frac{O_2}{O_2 + CO_2}$ zusammengesetzt. Der Brennkammerdruck ist bei allen Messungen 30 mbar , die Frischgastemperatur beträgt 390 K . Die Frischgastemperatur wird in Anlehnung an frühere Messungen von Braun (1998) gewählt. Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Messungen. Die vorliegenden Ergebnisse dienen der Erweiterung des Datensatzes von Braun (1998), wo zusätzlich Messungen mit Wasserdampf als Diluent durchgeführt wurden. Weiterhin bewirkt die Erhöhung der Gastemperatur eine stabil brennende Flamme über der Brennerplatte. Der Frischgasvolumenstrom beträgt bei allen Messungen 229 l/h unter Norm-

Propan-Luft-Flamme	$\dot{V}_{Propan} [\frac{\text{l}}{\text{min}}]$	$\dot{V}_{Luft} [\frac{\text{l}}{\text{min}}]$	
$\lambda = 0.85$	0.1797	3.637	
$\lambda = 1.0$	0.1538	3.6629	
$\lambda = 1.2$	0.1291	3.6876	
Propan- CO_2 - O_2 -Flamme	$\dot{V}_{Propan} [\frac{\text{l}}{\text{min}}]$	$\dot{V}_{CO_2} [\frac{\text{l}}{\text{min}}]$	$\dot{V}_{O_2} [\frac{\text{l}}{\text{min}}]$
$\lambda = 0.85$	0.2904	3.2921	1.2342
$\lambda = 1.0$	0.2497	3.3186	1.2485
$\lambda = 1.2$	0.2104	3.3441	1.2622

Tabelle 5: Gasvolumenströme bei den Messungen am Unterdruckbrenner.

bedingungen (273 K , 1.013 bar). Dies entspricht einer Frischgasgeschwindigkeit am Brenneraustritt von 0.615 m/s . Eine Aufstellung aller Normvolumenströme ist in Abbildung 5 dargestellt. Die Luftzahl wird zwischen 0.85, 1.00 und 1.20 variiert.

Neben der Temperaturverteilung werden absolute Konzentrationen von OH und CH durchgeführt. Für die Propan-Luft-Flammen werden zusätzlich NO -Konzentrationsverteilungen gemessen. Die Flamme kann in guter Näherung als stationär und eindimensional angesehen werden. Dies erlaubt die Bildung zeitlicher Mittelwerte, indem über 50 Laserpulse gemittelt wird. Die Konzentrationen von NO und CH sind sehr gering. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wird zum Nachweis dieser Spezies der Laserstrahl

nicht mit einer Zylinderlinse aufgeweitet, sondern es werden punktuelle Messungen durchgeführt. Durch schrittweises Verfahren des Brenners wird dann der Konzentrationsverlauf als Funktion der Brennerabstandes erreicht. In Tabelle 4 sind alle durchgeführten Messungen aufgelistet.

10 Messungen am Unterdruckbrenner

Die LIF-Messungen am Unterdruckbrenner dienen dem Vergleich zwischen Flammen aus einem Propan-Luft-Gemisch mit einem Propan- CO_2 - O_2 -Gemisch.

Die Messung an einem Flachflammenbrenner im Unterdruck liefert eine deutlich höhere lokale Auflösung, da die Flammenfront im Unterdruck gestreckt wird. Zur Abschätzung des Einflusses des Umgebungsdruckes auf den Verbrennungsvorgang dienen Parameterrechnungen mit dem numerischen Simulationsprogramm EQUIL, aus der CHEMKIN-Bibliothek. Die Parameterstudien zeigen, daß dieser Einfluß zu vernachlässigen ist (vgl. Abschnitt 10.1.1). Ebenso sind die radialen Gradienten durch die Ausführung als Flachflammenbrenner vernachlässigbar. Dies kann auch anhand der 2-dimensionalen OH-LIF-Messungen bestätigt werden. Die Flamme kann somit als eindimensional betrachtet werden.

10.1 Temperaturmessung

Die Messung der Temperaturverteilung spielt eine wesentliche Rolle beim Verständnis der in der Flamme auftretenden Phänomene. Im ersten Schritt werden die maximal auftretenden gemessenen Flammentemperaturen mit den adiabaten Flammentemperaturen verglichen. Die adiabate Flammentemperatur geht davon aus, daß die gesamte in der Flamme freigesetzte Wärme zum Aufheizen des Gasgemisches benutzt wird. Wärmeverluste werden nicht berücksichtigt. Die Gaszusammensetzung der Propan-Luft beziehungsweise Propan- CO_2 - O_2 -Flammen ist so gewählt, daß die adiabate Flammentemperatur nahezu identisch ist. Im Gegensatz dazu ist der Brenngasvolumenstrom der Propan- CO_2 - O_2 -Flammen jedoch um 60% höher als für die Propan-Luft-Flammen. Die somit vergleichsweise niedrige Flammentemperatur erklärt sich durch die hohe spezifische Wärmekapazität des CO_2 .

Die Messungen dienen weiterhin dem Vergleich mit Thermoelement-Messungen von Braun (1998). Diese Messungen wurden mit einem quarzumantelten Thermoelement an identischen Flammen durchgeführt. Die so gewonnenen Temperaturen müssen stark bezüglich Strahlung und Wärmeübergang korrigiert werden. Die von Braun (1998) ermittelten Temperaturwerte der Propan- CO_2 - O_2 -Flammen liegen weniger als 7% unter der adiabaten Flammentemperaturen. Die Maximaltemperatur der Propan-Luft-Flammen liegen weniger als 2% unter der adiabaten Flammentemperatur. Die mittels Laserinduzierter Fluoreszenz durchgeführten Messungen ergeben gegenüber der adiabaten Flammentemperatur reduzierte Werte.

Die hier vermessenen Unterdruckflammen werden durch die wassergekühlte Brennerplatte stabilisiert. Die zu erwartenden Temperaturen in der Flamme sind entsprechend um den Betrag der an den Brenner abgeführten Wärme reduziert. In Tabelle 6 sind die mittels LIF gemessenen Temperaturen den adiabaten Flammentemperaturen gegenübergestellt. Diese werden mit der Subroutine EQUIL aus der CHEMKIN-Bibliothek für die jeweiligen Gasvolumenströme, Brennkammerdruck und Frischgastemperatur berechnet. Der Vergleich zeigt für die Propan-Luft-Flammen eine Reduzierung der maximal auftretenden Temperatur um etwa 10%. Eine Wärmebilanzabschätzung für die hier untersuchte, stöchiometrische Propan-Luft-Flamme unter Berücksichtigung der Erwärmung des Kühlwassers zeigt, daß die Temperaturabsenkung durch die Wärmeabfuhr der freigesetzten Wärme an den Brenner zu erklären ist. Die ausführliche Beschreibung der Wärmebilanz findet sich in Anhang D. Die Temperaturen der Propan- CO_2 - O_2 -Flammen liegen nur etwa 4% unter den entsprechenden adiabaten Flammentemperaturen. Dieser Trend deutet im Fall der CO_2 -Flammen

Frischgas	Luftzahl	$T_{LIF} \pm \Delta T$	$T_{adiabat}$
Propan-Luft	$\lambda = 0.85$	$1950K \pm 160K$	$2185K$
	$\lambda = 1.0$	$1980K \pm 160K$	$2184K$
	$\lambda = 1.2$	$1900K \pm 150K$	$2085K$
Propan- CO_2 - O_2	$\lambda = 0.85$	$2120K \pm 170K$	$2204 K$
	$\lambda = 1.0$	$2100K \pm 170K$	$2182 K$
	$\lambda = 1.2$	$2070K \pm 170K$	$2122 K$

Tabelle 6: Vergleich der gemessenen Flammentemperaturen mit den berechneten adiabaten Flammentemperaturen .

auf eine höhere Absorption der von der Flamme freigesetzten Wärme durch das im Frischgas vorhandene CO_2 hin.

Im Hinblick auf die Rauchgasrückführung und die dadurch erzielte NO-Reduktion ist der Temperaturverlauf von Interesse. In Abbildung 18 ist die stöchiometrische Propan-Luft-Flamme der entsprechenden Propan- CO_2 - O_2 -Flamme gegenübergestellt. Es zeigt sich im Fall der Propan- CO_2 - O_2 -Flammen ein schnellerer Abfall der Flammentemperatur im Rauchgas. Dieser Trend läßt sich bei den übrigen Flammenkonfigurationen nicht eindeutig feststellen. Die Temperaturprofile der fetten bzw. mageren Flammen sind im Anhang G aufgeführt und zeigen für alle betrachteten Konfigurationen einen ähnlichen Temperaturabfall im Rauchgasgebiet von etwa 10%.

10.1.1 Übertragbarkeit der Temperaturmessungen

Die vorliegenden experimentellen Untersuchungen werden bei einem Brennkammerdruck von $30mbar$ und einer Frischgastemperatur von $100^\circ C$ durchgeführt. Um zu beurteilen inwieweit diese Messungen auf andere Konfigurationen übertragbar sind, werden Parameterstudien mit dem Simulationsprogramm EQUIL durchgeführt.

Das Simulationsprogramm EQUIL berechnet in Abhängigkeit der Luftzahl und der Frischgaszusammensetzung den Gleichgewichtszustand bei Verbrennungsprozessen. Der Umgebungsdruck sowie die Frischgastemperatur werden dabei mit berücksichtigt. In Abbildung 19 ist die adiabate Flammentemperatur in Abhängigkeit der Frischgastemperatur dargestellt. Man erkennt eine lineare Abhängigkeit mit einer Steigung von 0.33. Wird das Frischgas auf eine höhere Temperatur erwärmt, so wird zusätzlich Energie zugeführt und die Temperatur in der Reaktionszone steigt. Als Faustregel gilt, daß rund ein Drittel der dem Frischgas zugeführten Temperatur in der Flamme wiedergefunden wird. Die Absenkung des Brennraumdruckes bewirkt eine starke Streckung der Reaktionszone und somit eine höhere, lokale Auflösung. Der Unterdruck bremst gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit. Dadurch können sich auch Reaktionspfade oder Sensitivitäten der Reaktionskinetik ändern. In Abbildung 20 ist die adiabate Flammentemperatur für verschiedene Umgebungsdrücke dargestellt. Die Veränderung der adiabaten Flammentemperatur liegt im Bereich zwischen 30-1000 mbar unter 5%. Der dargestellte Kurvenverlauf zeigt, daß der Einfluß des Umgebungsdruckes auf die Reaktionskinetik als gering einzuschätzen ist.

Der Einfluß der Frischgastemperatur und des Brennkammerdruckes kann mit Hilfe der durchgeführten Rechnungen bewertet, und auf andere Konfigurationen übertragen werden. Die

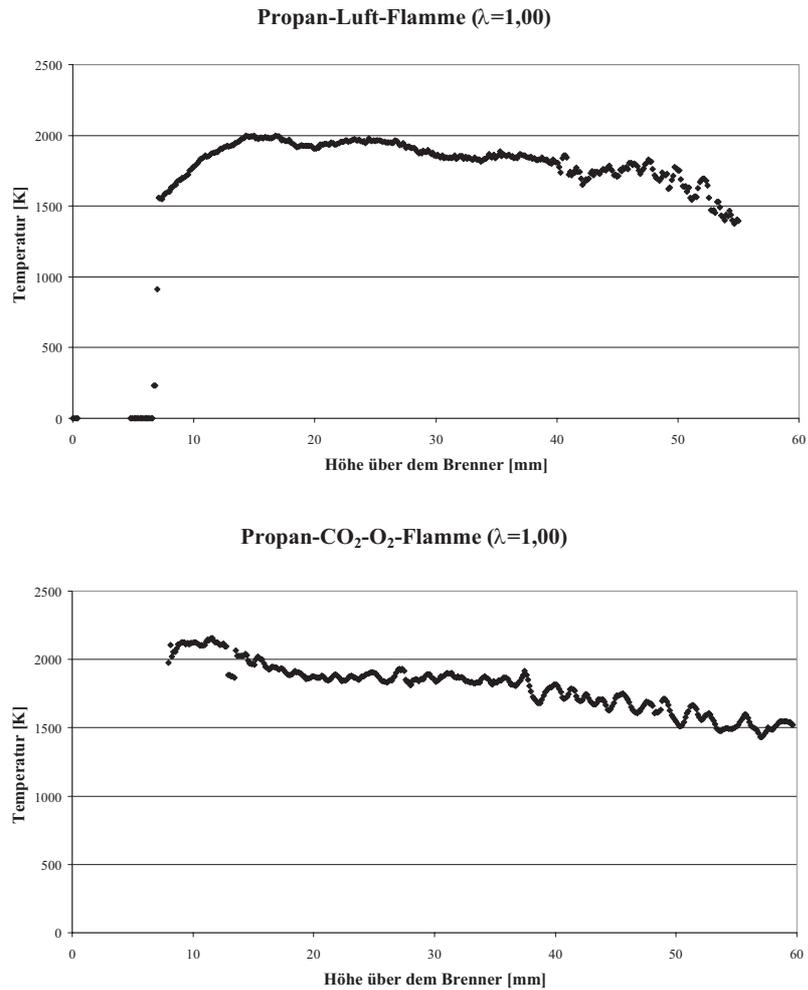


Abbildung 18: Temperaturprofil am Unterdruckbrenner bei stöchiometrischer Verbrennung; Propan-Luft-Flamme.

Korrektur der Frischgastemperatur kann hierbei über einen linearen Ansatz erfolgen. Der Einfluß des Brennkammerdrucks ist vor allem bei niedrigen Brennkammerdrücken dominant. Für atmosphärische Bedingungen ändert sich die Temperatur um weniger als 1%.

10.2 CH-Konzentration

Die CH-Konzentration ist in zweierlei Hinsicht für die Entwicklung neuer Reaktionsmodelle wichtig. Einerseits spielt die CH-Bildung und die CH-Konzentration für die Bildung des Prompt-NO eine entscheidende Rolle. Dabei ist die Position der inneren Reaktionszone in der CH gebildet wird von Interesse. Für den Fall stöchiometrischer Verbrennung sind die CH-Profile als Funktion der Brennerhöhe in Abbildung 21 aufgetragen.

Die punktuellen Messungen der CH-Konzentration zeigen ein deutliches Maximum. Die Position des Maximums ist für alle Flammen in Tabelle 7 aufgetragen. Das Auftreten des

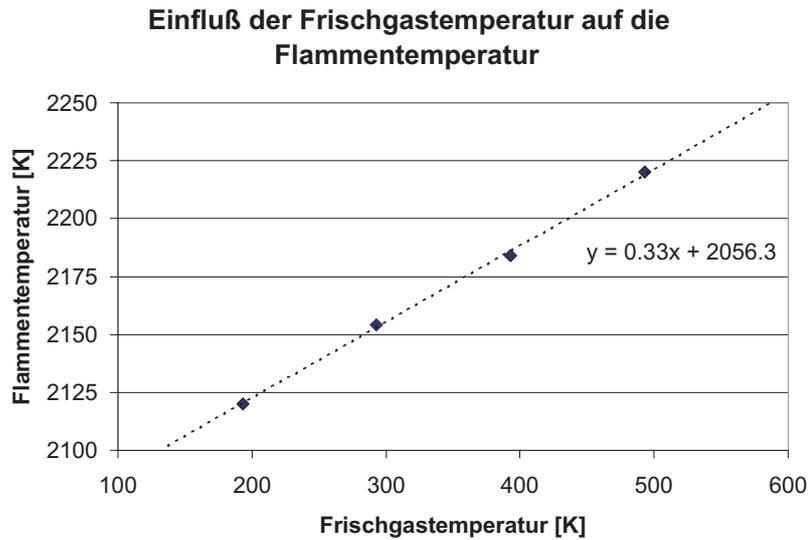


Abbildung 19: Adiabate Flammentemperatur in Abhängigkeit der Frischgastemperatur.

Frischgas	Luftzahl	CH-Maximum
Propan-Luft	$\lambda = 0.85$	9 mm
	$\lambda = 1.0$	11 mm
	$\lambda = 1.2$	16 mm
Propan- CO_2 - O_2	$\lambda = 0.85$	8.5 mm
	$\lambda = 1.0$	9.5 mm
	$\lambda = 1.2$	13.5 mm

Tabelle 7: Position der maximal auftretenden CH-Konzentrationen für die verschiedenen Flammen.

CH-Radikals ist ein Indiz für die Position der inneren Reaktionszone. Die Position des CH-Peaks deckt sich sehr gut mit Messungen von Braun (1998). Hier wird die Innere Reaktionszone der Propan-Luft-Flamme im Bereich von 6mm bis 11mm über dem Brenner identifiziert. Für die Propan- CO_2 - O_2 -Flamme ist das Auftreten der Reaktionszwischenprodukte wie beispielsweise C_2H_2 etwa 1mm zum Brenner hin verschoben.

Es zeigt sich, daß die maximale CH-Konzentration im Bereich der höchsten Temperatur in der Flamme zu finden ist. Im Bereich der inneren Reaktionszone, wo das CH-gebildet und auch wieder abgebaut wird, steigt somit die Temperatur auf den Maximalwert an. Das CH-Radikal tritt nur in einem eng begrenzten Bereich von typischerweise 5mm Breite auf. Dies entspricht bei Normaldruck einer Dicke von etwa 0.15mm. Es ist zu beobachten, daß der Abbau des CH-Moleküls durchweg langsamer abläuft als die Bildung der CH-Moleküle. Offensichtlich hängt dieser Effekt mit dem schnellen Anstieg der Temperatur und der damit ansteigenden Reaktionsgeschwindigkeit zusammen.

Die CH-Messungen wurden als absolute Konzentrationsverteilungen dargestellt. Beim Vergleich der maximal auftretenden CH-Konzentrationen kann nur ein geringer Konzentrati-

Einfluß des Druckes auf die Flammentemperatur

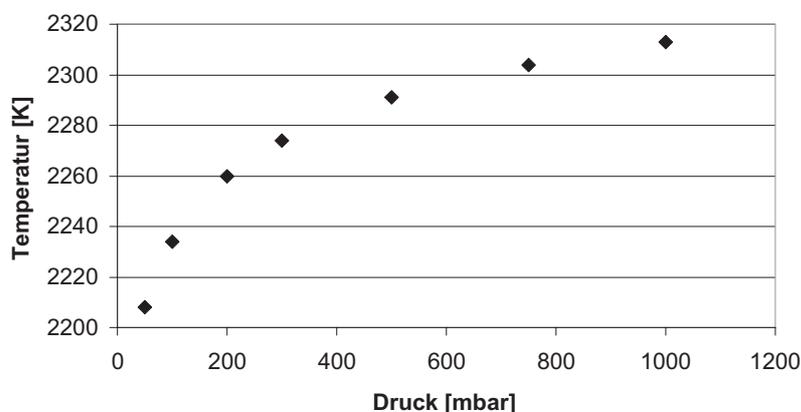


Abbildung 20: Adiabate Flammentemperatur in Abhängigkeit des Umgebungsdruckes.

onsunterschied zwischen den Propan-Luft- und den Propan- CO_2 - O_2 -Flammen festgestellt werden. Insgesamt sind die CH-Konzentrationen der Propan- CO_2 - O_2 -Flammen um etwa 20% niedriger als für die Propan-Luft-Flammen. Eine deutlich stärkere Abhängigkeit der CH-Konzentration ist für unterschiedliche Luftzahl festzustellen. Es zeigt sich ein starkes Abfallen der CH-Konzentration mit steigender Luftzahl. Durch die unterschiedliche Frischgaszusammensetzung kommt es zu einer deutlichen Verschiebung der Reaktionspfade.

10.3 OH-Molenbruchprofile

Für die stöchiometrischen Propan-Luft- und Propan- CO_2 - O_2 -Flammen ergeben sich der in Abbildung 22 dargestellte Verlauf. Es zeigt sich bei allen Messungen ein verzögertes Auftreten der OH-Moleküle gegenüber dem Auftreten der CH-Moleküle. Das OH-Molekül ist unterhalb $1300K$ nicht stabil. Deshalb setzt die Bildung der OH-Moleküle erst später bei Temperaturen oberhalb $1700K$ ein. Zu diesem Zeitpunkt ist die Bildung der CH-Moleküle bereits abgeschlossen und der Großteil der CH-Moleküle sind bereits wieder abgebaut. Das Maximum der OH-Konzentration wird bei allen Flammen nach dem Durchlaufen der Maximaltemperatur erreicht. Im Fall stöchiometrischer Verbrennung liegt die maximale OH-Konzentration $20mm$ über dem Brenner und damit hinter dem Bereich der inneren Reaktionszone, die durch das Auftreten der CH-Moleküle charakterisiert wird.

Der Vergleich der Flammen zeigt für die Propan- CO_2 - O_2 -Flammen eine deutlich höhere OH-Konzentration von $9.8 \cdot 10^{14} mol/cm^3$. Die Propan-Luft-Flamme hat mit $7 \cdot 10^{14} mol/cm^3$ eine deutlich niedrigere Konzentration. Gleichzeitig ist jedoch der Propan-Volumenstrom der Propan- CO_2 - O_2 -Flamme um etwa 60% höher als für die Flammen mit natürlicher Luft. Dies erklärt das verstärkte Auftreten der OH-Moleküle im Fall dieser Flammen.

Der Abbau der OH-Moleküle reicht bis weit in die Rauchgaszone hinein. Für die Propan- CO_2 - O_2 -Flammen ist ein schnellerer Abbau der OH-Konzentration festzustellen. Bereits $40mm$ nach dem Auftreten der Maximalkonzentration ist die OH-Konzentration auf 60%

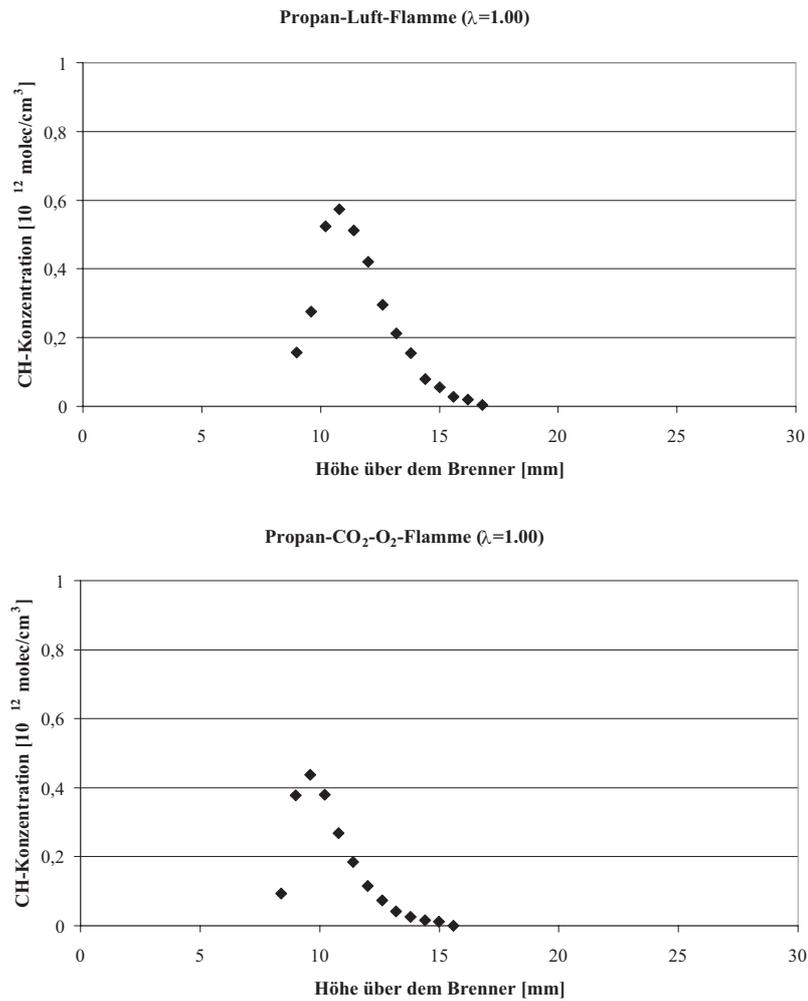


Abbildung 21: CH-Konzentration als Funktion der Brennerhöhe für stöchiometrische Verbrennung.

des ursprünglichen Wertes abgefallen. Dieser Abfall beträgt für die Propan-Luft-Flammen nur etwa 25%.

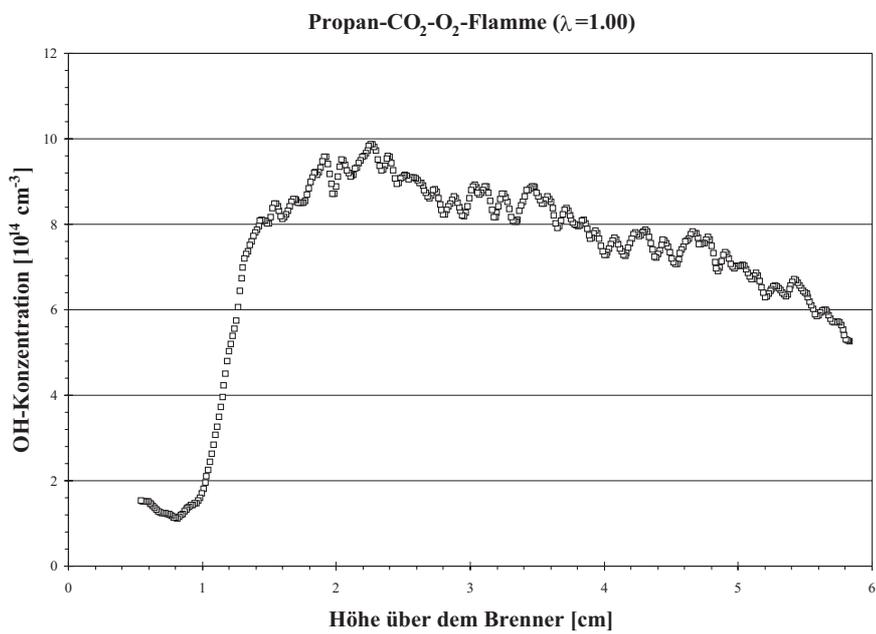
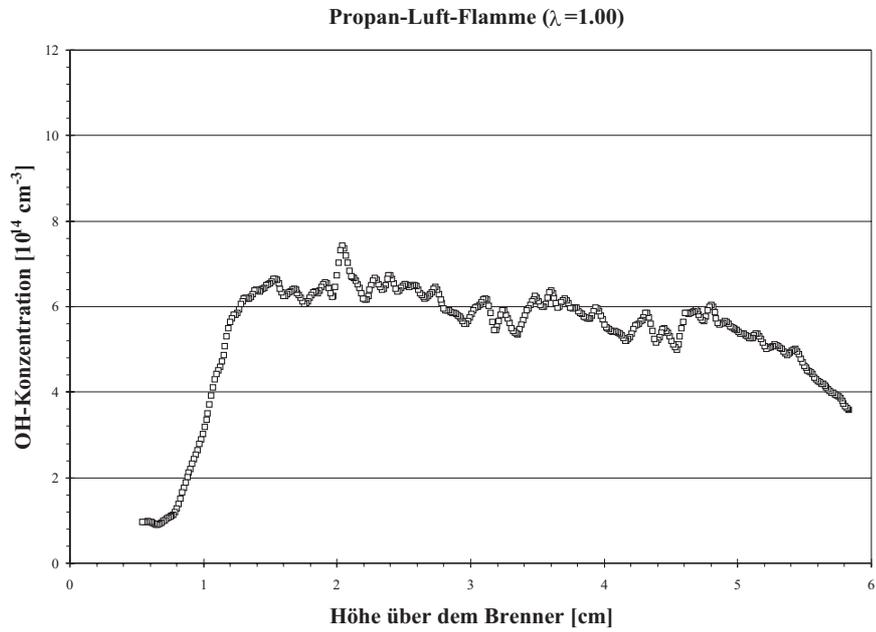


Abbildung 22: Quantitative OH-Konzentration in Abhängigkeit der Brennerhöhe an einer stöchiometrischen Propan-Luft- und Propan- CO_2 - O_2 -Flamme ($\lambda = 1.00$).

10.4 NO-Molenbruchprofile

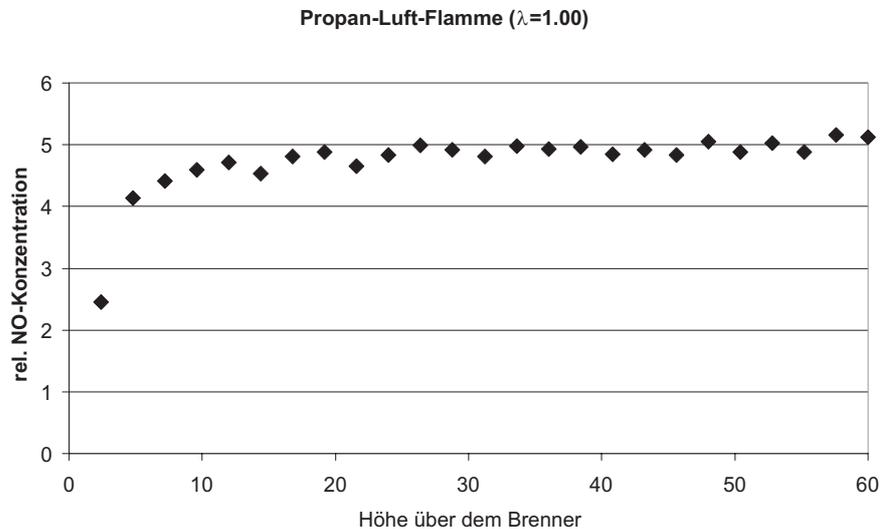


Abbildung 23: NO-Konzentrationsprofil für stöchiometrische Verbrennung einer Propan-Luft-Flamme.

Die Bildung der NO-Konzentration setzt für die stöchiometrische Flamme etwa 5mm über dem Brenner ein (Abbildung 23). In diesem Bereich ist die Temperatur bereits oberhalb 1300K . Beim Erreichen der Maximaltemperatur ist die NO-Konzentration bereits auf den Endwert angestiegen. Ein Einfluß der abfallenden Temperatur im Rauchgasgebiet auf die NO-Konzentration ist nicht feststellbar. Im Fall großer und kleiner Luftzahl ist qualitativ der gleiche Verlauf festzustellen. Nach dem Ansteigen der Temperatur auf den Maximalwert bleibt die Konzentration bis über den Rauchgasbereich konstant. Die Maximalkonzentrationen hängen nur schwach von der Luftzahl ab. Mit steigender Luftzahl ist ein schwaches Ansteigen der NO-Konzentration feststellbar.

Dies zeigt, daß die Bildung der NO-Moleküle in einer frühen Phase der Verbrennung stattfindet. Die NO-Bildung erfolgt quasi zeitgleich mit der Bildung des CH-Radikals.

Das im vorderen Bereich der Flamme gebildete NO wird im weiteren Verlauf stromab nicht weiter abgebaut. Die Konzentration bleibt über den gesamten Meßbereich konstant.

10.5 Zusammenfassung der Ergebnisse am Unterdruckbrenner

Die hier dargestellten Messungen liefern einen Vergleich zwischen Propan-Luft-Flammen und Propan- CO_2 - O_2 -Flammen. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt darin, durch die Messung bei einem Absolutdruck von 30mbar die Reaktionszone zu strecken und so die räumliche Auflösung der Flamme in Ausbreitungsrichtung zu erhöhen. Zur detaillierten Untersuchung dieser Flammen wird zusätzlich die Luftzahl zwischen 0.85, 1.00 und 1.20 variiert.

Durch die Wahl eines berührungslosen optischen Meßverfahrens, können Messungen im Innern einer Flachflamme durchgeführt werden ohne auf die Verbrennung Einfluß zu nehmen. Zur Modellierung laminarer Vormischflammen ist die Temperaturverteilung in der Flamme sowie der Temperaturverlauf als Funktion der Höhe über dem Brenner von Interesse. Die hier vorgestellten Messungen zeigen erstmals einen Vergleich der laseroptisch und kalibrierfrei ermittelten Temperaturverteilung gegenüber Messungen mit Thermoelementen. Es wird eine Temperaturabsenkung durch die Brenneroberfläche gemessen. Im Fall der Propan-Luft-Flamme liegt die Temperaturabsenkung bei 10%, für die Propan- CO_2 - O_2 -Flammen ist eine geringere Temperaturabsenkung um etwa 6% festzustellen.

Aufgrund der hohen spezifischen Wärmekapazität des CO_2 zeigt sich bei einem deutlich höheren Propan-Volumenstrom bei den Propan- CO_2 - O_2 -Flammen eine nahezu identische Temperaturverteilung.

Das Verfahren der Laserinduzierten Fluoreszenz erlaubt zusätzlich die Messung der Konzentrationsverteilung chemisch instabiler Spezies. Es werden sowohl absolute OH- sowie absolute CH-Konzentrationsmessungen für alle sechs Flammen durchgeführt. Die Messungen erweitern den am Institut aufgebauten Datensatz stabiler Spezies mit massenspektrometrischen Messungen. Die Messungen erlauben einen Vergleich zwischen verschiedenen Luftzahlen und unterschiedlicher Brenngaszusammensetzung.

Im Fall der OH-Konzentration zeigt sich für die Propan- CO_2 - O_2 -Flammen eine deutlich erhöhte Maximalkonzentration. Der OH-Abbau erfolgt hingegen schneller als für Propan-Luft-Flammen.

Die CH-Konzentrationen erlauben die Identifikation der inneren Reaktionszone. Die Werte an den Positionen im Bereich 6mm bis 11mm über dem Brenner sind in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Braun (1998). Zwischen den Propan-Luft-Flammen und den Propan- CO_2 - O_2 -Flammen ist bei identischer Luftzahl nur ein geringer Unterschied zu erkennen. Im Gegensatz dazu gibt es in beiden Fällen eine starke Abhängigkeit von der eingestellten Luftzahl. Die maximale CH-Konzentration geht mit dem Erreichen der maximaler Temperatur einher. Der Konzentrationsverlauf ist schiefsymmetrisch.

11 Flammenmuster

11.1 Grundlagen zu Instabilitäten in Flammen

In der Physik treten häufig neben einfachen, eindimensionalen Lösungen auch komplexe, mehrdimensionale oder zeitabhängige Lösungen auf. Es stellt sich dann die Frage welche dieser Lösungsäste von einem realen System unter den entsprechenden Randbedingungen angenommen wird. Um dies zu entscheiden, wurden mathematische Methoden wie zum Beispiel die lineare Stabilitätsanalyse entwickelt (Oertel und Delfs (1996)). Die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Instabilitäten beschränken sich auf Fragestellungen im Bereich der Verbrennung.

In kommerziellen Codes wie beispielsweise CHEMKIN ist es möglich, stationäre eindimensionale Flammen mit komplexer Chemie zu rechnen. Inzwischen gibt es auch Simulationsprogramme wie beispielsweise COMMA (Class und Klimenko (2000)), die instationäre dreidimensionale, komplexe Flammen mit vereinfachter Chemie rechnen können. Zur Entwicklung und Validierung hierfür erforderlicher Modelle ist ein grundlegendes Verständnis notwendig auf Grund welcher Mechanismen eine einfache, glatte Flamme in eine komplexe zerklüftete oder instationäre Flamme übergeht.

In Flammen treten im Wesentlichen vier verschiedene Wechselwirkungsmechanismen auf:

- In turbulenten Flammen kann es durch Fluktuationen der Temperatur und der drei Geschwindigkeitskomponenten zu Wechselwirkungen zwischen der Strömung und der Flamme kommen. Die schnellen Fluktuationen der Strömung wirken auf die Flamme zurück. Dadurch kommt es zur Flammstreckung und -löschung. Dieser Effekt kann beispielsweise bei Heizungsbrennern oder im Außenbereich von Bunsenbrennerflammen beobachtet werden.
- Durch stehende Wellen im Brennraum kommt es zur akustischen Rückkopplung. Die Änderung der Wärmefreisetzung führt zu einer Druckwelle, die an einer Brennraumwand reflektiert wird und ihrerseits auf die Flamme rückwirkt. Es bilden sich akustische stehende Wellen aus. Unter bestimmten Bedingungen ist dieser Effekt selbsterregend.
- Bei brennerstabilisierten Flammen wird ein Teil der freigesetzten Wärme an den Brenner abgeführt. Der Brenner erwärmt sich, wodurch der Wärmeübergang verschlechtert wird und die Flamme sich vom Brenner entfernt. Dies führt wiederum zu einer Abkühlung des Brenners. Der Wärmeübergang verbessert sich und die Flamme wandert wieder zum Brenner hin. Diese Wechselwirkung bewirkt tänzelnde, pulsierende oder oszillierende Flammen in verschiedenster Weise.
- Die Flamme wechselwirkt mit sich selbst. Eine solche frei brennende Flamme kann pulsieren oder durch thermisch-diffusive Instabilität Zellularmuster bilden. Zusätzlich neigen freibrennende Flammen zur Wellenbildung. Dies läßt sich durch eine Darrieus-Landau-Instabilität (thermische Expansion) erklären.

Im vorliegenden Fall wird die Bildung von Zellularmuster auf Vormischflammen untersucht. Zur Vermeidung von turbulenter und akustischer Wechselwirkung wird eine laminare Vormischflamme auf einem freistehenden Atmosphärendruckbrenner gewählt. Die Wechselwirkung von Temperatur und Geschwindigkeit mit dem Brenner läßt sich nicht vermeiden,

da der Brenner gleichzeitig die Flamme stabilisiert. Neben dieser Wechselwirkung kann die thermisch-diffusive Wechselwirkung sowie die Darrieus-Landau-Instabilität identifiziert werden. Die letzteren werden in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben und ihre Bedeutung im Hinblick auf Zellularflammen verdeutlicht.

11.1.1 Darrieus-Landau-Instabilität

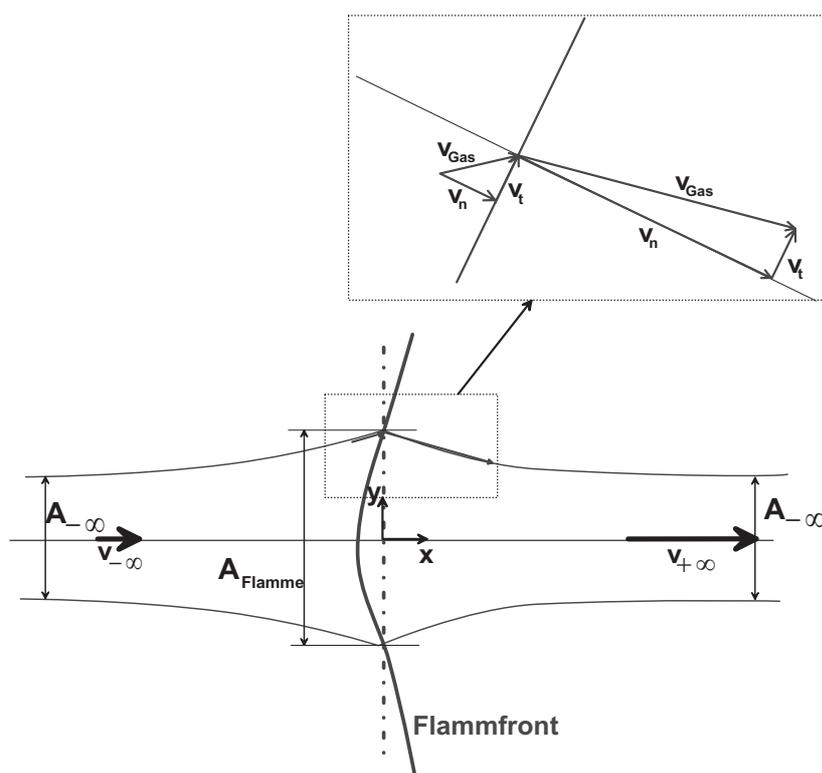


Abbildung 24: Skizze einer Strömungsröhre zur Erklärung der Darrieus-Landau Instabilität.

Ausgangspunkt sei eine unendlich ausgedehnte Flammenfront einer ebenen, laminaren Vormischflamme. Betrachtet man eine zur Flamme senkrecht orientierte Strömungsröhre der Fläche $A_{-\infty}$ so ist diese im ebenen Zustand dem Abbrand beziehungsweise dem Brennstoffumsatz proportional. Das Koordinatensystem werde so gewählt, daß sich die Flamme ortsfest bei $x = 0$ befindet. Die Anströmgeschwindigkeit $v_{-\infty}$ entspricht der negativen Flammengeschwindigkeit.

Zum Zeitpunkt $t = 0$ werde die Flamme an der Stelle $y = 0$ nach links ins Frischgas ausgelenkt. Es stellt sich die Frage, ob dies eine Verbreiterung oder eine Einschnürung der Strömungsröhre bewirkt. Unter der Annahme, daß sich die Röhre verbreitert, wird der obere Rand der Strömungsröhre betrachtet.

Die Flammenfront ist gegenüber der Anströmung um einen kleinen Winkel gekippt. Die lokale Gasgeschwindigkeit v_{Gas} ist durch die Verbreiterung schwach nach außen gerichtet. Die vektorielle Zerlegung der Geschwindigkeit liefert einen tangentialen v_t und einen normalen

Anteil v_n . Beim Durchgang durch die Flammenfront wird der normale Geschwindigkeitsanteil v_n durch die Expansion des Gases gestreckt, während der tangentielle Geschwindigkeitsbeitrag unverändert bleibt. Wie in Abbildung 24 zu erkennen ist, führt dieser Effekt nach der Flamme wieder zu einer Einschnürung auf die ursprüngliche Fläche $A_{-\infty}$, wie sie durch die Kontinuitätsgleichung gefordert wird. An der Flamme selbst ist der Querschnitt durch die Auslenkung ins Frischgas erweitert. Es kommt zu einer Umsatzvergrößerung, die die Querschnittserweiterung wiederum verstärkt. Entsprechend würde eine nach rechts ins Rauchgas ausgelenkte Flamme zu einer Einschnürung der Strömungsröhre an der Stelle $x = 0$ führen.

Diese Instabilität tritt immer auf, wobei keine Wellenlänge existiert, die bevorzugt angefacht wird. Wird jedoch durch überlagerte Effekte eine Wellenlänge angeboten, so kann diese Instabilität verstärkend einwirken.

11.1.2 Die thermisch-diffusive Instabilität

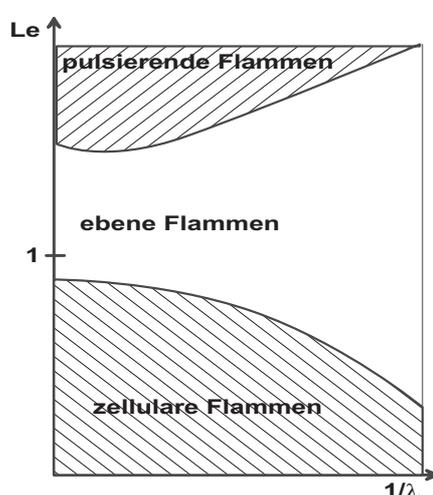


Abbildung 25: Stabilitätskarte nach Class(1995) .

Die Musterbildung von Flammen geht meist auf die thermisch-diffusive Instabilität zurück (Class (1995), Quinard, Searby und Boyer (1984)). Eine Stabilitätsanalyse ebener Vormischflammen liefert die in Abbildung 25 dargestellte Stabilitätskarte und identifiziert die Lewis-Zahl Le als entscheidende Kennzahl.

Die Lewis-Zahl ist durch das Verhältnis von Wärmediffusivität κ zu Stoffdiffusivität D definiert.

$$Le = \frac{\kappa}{D} = \frac{\left[\frac{m^2}{s} \right]}{\left[\frac{m^2}{s} \right]} \quad (11.1)$$

Sie ist somit eine Kennzahl, die einerseits von der lokalen Brenngaszusammensetzung und andererseits von der Temperatur abhängt. Diese Größen ändern sich über eine Flamme hinweg sehr stark. Gleichzeitig müßte die für die Reaktion geschwindigkeitsbestimmende Spezies gefunden werden und so die lokale und effektive Lewis-Zahl aus einer Gewichtung der stoffspezifischen Lewis-Zahl ermittelt werden. Betrachtet man Wärmeleitfähigkeit

und Stoffdiffusivität in Abhängigkeit der Temperatur, so erkennt man, daß sich beide sehr ähnlich verhalten. Der Quotient ändert sich somit nur unwesentlich. Der unterschiedlichen Gaszusammensetzung könnte durch den Ansatz für eine effektive Lewis-Zahl

$$Le_{eff} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{i} \sum_i Le_i \rho_i C_i(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{i} \sum_i \rho_i C_i(x) dx} \quad (11.2)$$

Rechnung getragen werden. Hierbei sind Le_i , ρ_i die Lewis-Zahl und Konzentration der Spezies i . Der Gewichtungsfaktor C_i berücksichtigt die geschwindigkeitsbestimmenden Spezies. Dieser hängt, wie die chemische Reaktionsgeschwindigkeit, von der Temperatur und somit vom Ort x ab.

In der Praxis ist es sehr schwierig die Lewis-Zahl eines Systems anzugeben. In der Literatur gibt es eine Vielzahl von Ansätzen zur Berechnung der Lewis-Zahl eines Gasgemisches. So kann die Lewis-Zahl auch aus dem Verhältnis der Grenzschichtdicke erfolgen (Sung, Liu und Law (1996)). Ein häufig verwendeter Ansatz benutzt die Lewis-Zahl bezogen auf das Frischgas. So wird im Fall der fetten Verbrennung die Stoffdiffusivität des im Unterschluß vorliegenden Reaktanden, dem Sauerstoff, zu wählen. Im Fall der mageren Verbrennung wird entsprechend die Stoffdiffusivität des Brenngases gewählt. Die thermische Diffusivität ergibt sich aus dem Frischgasgemisch. Es wird so der Tatsache Rechnung getragen, daß die Stoffdiffusionsgrenzschicht durch den im Unterschluß vorliegenden Reaktanden vorgegeben wird, die Temperaturgrenzschicht jedoch durch die Mischung. In Tabelle 8 sind die Lewis-Zahlen für diese beiden Fälle für Methan bei einer mittleren Temperatur von 1000K dargestellt. Die Berechnungen wurden mit dem Thermo Chemical Calculator (<http://blue.caltech.edu/>)

Spezies	κ	D	Lewis-Zahl
Methan	$1.744 \cdot 10^{-4}$	$1.84 \cdot 10^{-4}$	0.95
Molekularer Sauerstoff	$1.744 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	1.10

Tabelle 8: Lewis-Zahl für Methan und Sauerstoff.

basierend auf Daten der CHEMKIN-Bibliothek durchgeführt. Im Fall stöchiometrischer Verbrennung schlägt Sivashinsky (1980) eine mittlere Lewis-Zahl gebildet mit dem arithmetisches Mittel der beiden Extremwerte vor. Der Verlauf der Lewis-Zahl ist in Abbildung 26 dargestellt. Es bleibt die Frage offen ab welcher Luftzahl die Lewis-Zahl des Brenngases beziehungsweise des Oxidators benutzt werden darf. Neben diesem einfachen Ansatz gibt es auch weitaus komplexere Ansätze wie beispielsweise von Bechtold und Matalon (1999), die hier jedoch nicht weiter diskutiert werden.

In Abbildung 25 ist in Abhängigkeit der Lewis-Zahl die Stabilitätskarte für laminare Vormischflammen nach Class (1995) dargestellt. Auf der Abszisse ist die reziproke Wellenlänge der Störung dargestellt. Man unterscheidet in Abhängigkeit der Lewis-Zahl Le drei Zonen:

- Für $Le \cong 1$ treten ebene stationäre Flammen auf.
- Für $Le > 1$ treten pulsierende Flammen auf.
- Für $Le < 1$ liegen zelluläre Flammen vor.

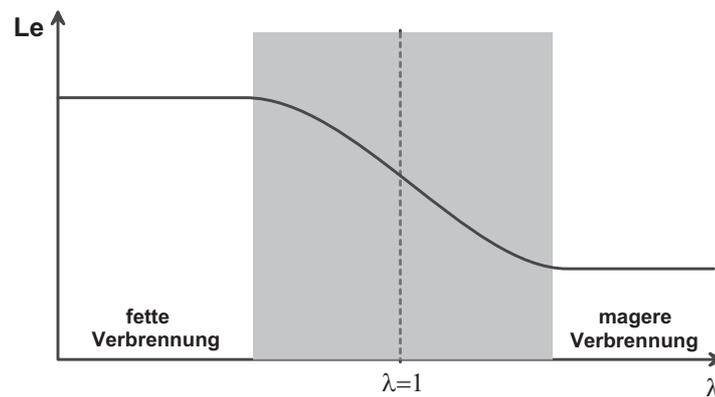


Abbildung 26: Darstellung der Lewis-Zahl und der laminaren Flammgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Stöchiometrie.

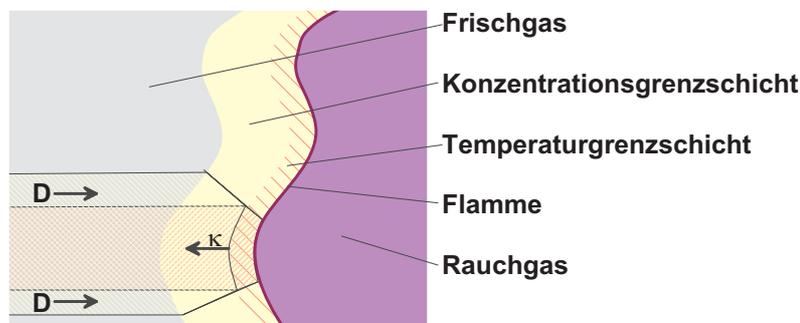


Abbildung 27: Skizze einer Flammenfront zur Erklärung der thermisch-diffusiven Instabilität..

Der Fall $Le < 1$ soll nun im Folgenden näher untersucht werden.

In diesem Fall ist die Konzentrationsgrenzschicht dicker als die Temperaturgrenzschicht. Die Konzentrationsgrenzschicht ist proportional zur Stoffdiffusivität. Die Temperaturgrenzschicht steigt proportional zur Temperaturleitfähigkeit. Die Temperatur diffundiert in der Grenzschicht senkrecht zu jedem Flächenelement von der Flamme weg. Entsprechend diffundiert Frischgas in der Grenzschicht immer senkrecht zu jedem Flächenelement der Flamme hin. In Abbildung 27 ist eine derartige Flamme dargestellt. Die Flamme sei zunächst schwach aus der ebenen Position nach rechts beziehungsweise links ausgelenkt. Ist die Flamme in Richtung der Vorheizzone ausgelenkt, so steht jedem Flächenelement der Flammenfront eine größere Fläche der Konzentrationsgrenzschicht zu als im ebenen Fall. Gleiches gilt für die Temperaturgrenzschicht. Im Fall $Le < 1$ ist die Temperaturgrenzschicht dünner als die Konzentrationsgrenzschicht. Wie in Abbildung 27 zu erkennen ist, diffundiert somit mehr Frischgas zur Flamme hin als Wärme von der Flamme abgegeben wird. Dies führt zu einer Erhöhung der lokalen Temperatur und die laminare Flammgeschwindigkeit erhöht sich. Die Auslenkung wird verstärkt. Bei der nach rechts gekrümmten Fläche tritt der umgekehrte Effekt auf. Es wird mehr Wärme abgeführt als Frischgas hindiffundiert und die Bereiche kühlen aus. Daraus resultiert eine Absenkung der Flammgeschwindigkeit und die Bereiche werden weiter nach rechts ausgelenkt. Im Fall einer ebenen Flamme wären

beide Flächen identisch. Nun stellt sich die Frage, welche der möglichen Wellenlängen sich als charakteristische Zellgröße einstellt. Wird keine Wärme an den Brenner abgeführt, so

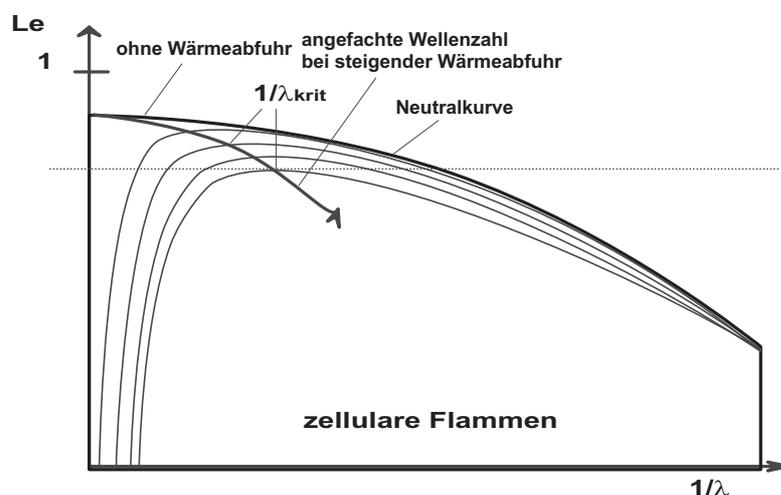


Abbildung 28: Darstellung der Kurven neutraler Stabilität bei steigender Wärmeabfuhr an den Brenner (Class(1995)).

hat die Neutralkurve ein Maximum bei beliebig kleinen Wellenzahlen (Abbildung 28). Im realen Fall wird Wärme an den Brenner abgeführt und die Kurve neutraler Stabilität biegt für kleine Wellenzahlen nach unten ab. Die Kurve besitzt ein eindeutiges Maximum für endliche Wellenzahlen. Mit steigender Wärmeabfuhr wandert das Maximum der Neutralkurve nach rechts zu steigenden Wellenzahlen. Gleichzeitig sinkt die kritische Lewis-Zahl ab. Die gepunktete Linie verdeutlicht einen hypothetischen Betriebspunkt. Der Schnitt der Linie mit der Kurve neutraler Stabilität liefert eine Aussage über die kritische Lewis-Zahl des Systems und der angefachten Wellenzahl der Störung.

Class (1995) findet für den Fall, daß die Strömung nach innen oder außen gerichtet ist lokalisierte Muster. Dabei handelt es sich um zellulare Muster auf einer ebenen Flamme, wobei sich die Muster nicht über die gesamte Brennerfläche ausbilden, sondern sich lokal im Zentrum des Brenners befinden. Experimentell läßt sich eine nach Innen gerichtete Strömung durch eine über der Flamme angeordnete Platte mit einem zentralen Loch realisieren (Abbildung 29). Im Fall der nach außen gerichteten Strömung wird eine runde Scheibe oberhalb des Brenners als Stauplatte angeordnet. Der Nachweis zellulärer Muster auf ebenen Vormischflammen wurde experimentell bereits durch Gorman, el Hamdi und Robbins (1994b) geführt. Die fotografischen Aufnahmen zeigen jedoch, daß die Muster über die gesamte Brennerfläche ausgedehnt sind. Dies resultiert aus der Form des Brenners als Röhrenbrenner.

11.2 Stabilitätskarte am Unterdruckbrenner

Eine Musterbildung am Unterdruckbrenner läßt sich mit dem hier vorgegebenen experimentellen Aufbau nicht beobachten. Verantwortlich sind hierfür zwei Effekte. Zum einen steigt die kritische Luftzahl mit fallendem Volumenstrom. Es ist zu erwarten, daß die kritische

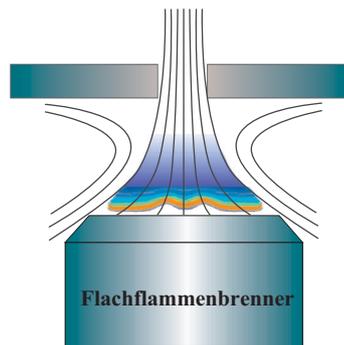


Abbildung 29: Darstellung des Strömungsfeldes bei einem Brenner mit nach innen gerichteter Strömung zur Erzeugung lokalisierter Muster.

Luftzahl so stark ansteigt, daß die Flamme erlischt bevor Musterbildung einsetzt. Gleichzeitig sind am Atmosphärendruckbrenner alle Konstellationen von einer einzelnen Zelle bis hin zu vielen Zellen realisiert. Ein Absenken des Volumenstroms würde entsprechend keine neue Musterkonstellation erwarten lassen.

Bei sinkendem Volumenstrom steigt gleichzeitig die Wechselwirkung der Flamme mit dem Brenner. In Abbildung 30 ist das Einsetzen der Brennerwechselwirkung dargestellt. Bei einer festen Luftzahl von $\lambda = 1.50$ sind für vorgegebene Gesamtvolumenströme der kritische Druck, bei dem das Pulsieren der Flamme einsetzt, aufgetragen. Im betrachteten Druckbereich kann der Zusammenhang als linear getrachtet werden. Dies gilt sicherlich für höhere Brennkammerdrücke nicht mehr.

Stabilitätskarte Unterdruckbrenner

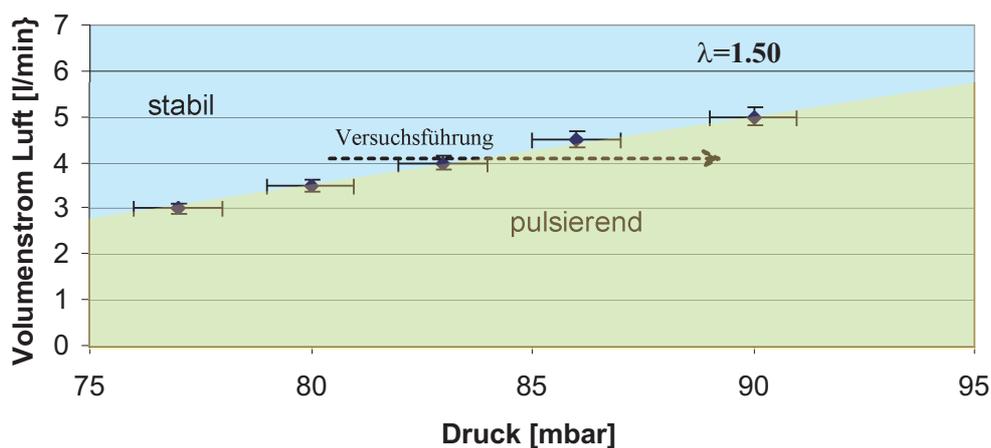


Abbildung 30: Stabilitätskarte des Unterdruckbrenners hinsichtlich pulsierender Flammen aufgrund der Wechselwirkung der Flamme mit dem Brenner.

11.3 Das Meßprogramm am Atmosphärendruckbrenner

Um einen Vergleich der experimentell ermittelten Daten mit numerischen Modellen zu ermöglichen, wird versucht, die verschiedenen Mechanismen der Instabilität zu isolieren. Durch die Wahl einer laminaren Flamme werden Instabilitäten, die auf Turbulenz beruhen ausgeschlossen. Die Wahl eines Atmosphärendruckbrenners und der Verzicht auf eine Umbauung des Brenners schließt akustische Wechselwirkung der Flamme mit Brennräumwänden aus. Im ersten Schritt wird die Musterbildung bei atmosphärischen Vormischflammen durch Variation der Brenngaszusammensetzung und des Frischgasvolumenstroms untersucht (Abschnitt 11.5).

Im zweiten Schritt werden exemplarisch acht Konfigurationen ausgewählt, um die wesentlichen Phänomene der Flammenmuster zu beschreiben. Die Flammen werden mit Flamme 1 bis Flamme 8 bezeichnet. Die Flammen unterscheiden sich durch die Anzahl der Zellen und durch die Stärke der Wechselwirkung mit dem Brenner. Die Konfigurationen 6 bis 8 bestehen aus vielen Zellen, wobei sich die Zellenzahl aufgrund ihrer Anzahl nicht eindeutig reproduzierbar ist. Die Gasvolumenströme und die jeweilige Zellenzahl sind in Tabelle 9 aufgeführt. In Abbildung 32 sind die Flammen in der Stabilitätskarte verzeichnet.

Flamm.-Nr.:	Zellenzahl	\dot{V}_{Methan} [$\frac{l}{min}$]	\dot{V}_{Luft} [$\frac{l}{min}$]	Luftzahl	$d_{Lichtschnitt-Brenner}$ [mm]
Flamme 1	1	1.01	17.09	1.77	5
Flamme 2	3	1.09	18.25	1.75	4
Flamme 3	4	1.16	19.02	1.73	3.5
Flamme 4	5	1.28	20.85	1.71	3.5
Flamme 5	9	1.39	22.15	1.67	3.5
Flamme 6	—	1.76	27.20	1.62	3.5
Flamme 7	—	2.34	33.95	1.52	3.5
Flamme 8	—	3.55	47.90	1.42	3.5

Tabelle 9: Beschreibung der 8 Konfigurationen mit Zellenzahl, Gasvolumenstrom und Luftzahl. Die letzte Spalte bezeichnet den Abstand der horizontalen Lichtschnittebene von der Brenneroberfläche.

11.4 Visuelle Beobachtungen

Die Zellularmuster lassen sich auf dem Flachflammenbrenner leicht mit bloßem Auge erkennen. In Abbildung 31 ist eine Fotografie der Flamme 1 mit einer zentralen Zelle abgebildet. Daneben ist eine Fotografie der Flamme 8 mit vielen Zellen dargestellt. Der Betrachtungswinkel beträgt etwa etwa 60° gegenüber der Horizontalen. Eine Betrachtung aus der Senkrechten reduziert die Kontraste gegenüber der Brenneroberfläche stark. Das Einsetzen der Zellmuster erfolgt lokal bei Variation des Methanvolumenstroms. Abbildung 31 zeigt lokalisierte Muster auf der Brenneroberfläche. Die Position und Größe der Muster resultiert einzig aus den physikalisch vorgegebenen Randbedingungen des Brenners und der Frischgaszusammensetzung. Die zentrale Zelle ergibt sich aus einer Staupunktströmung mit starker Auftriebsströmung in der Mitte. Das heiße Rauchgas bewirkt eine ausgeprägte Auftriebsströmung im Zentrum des Brenners. Entsprechend strömt kalte Umgebungsluft vom Brenner nach. Die Flamme ist im äußeren Bereich weitgehend eben.

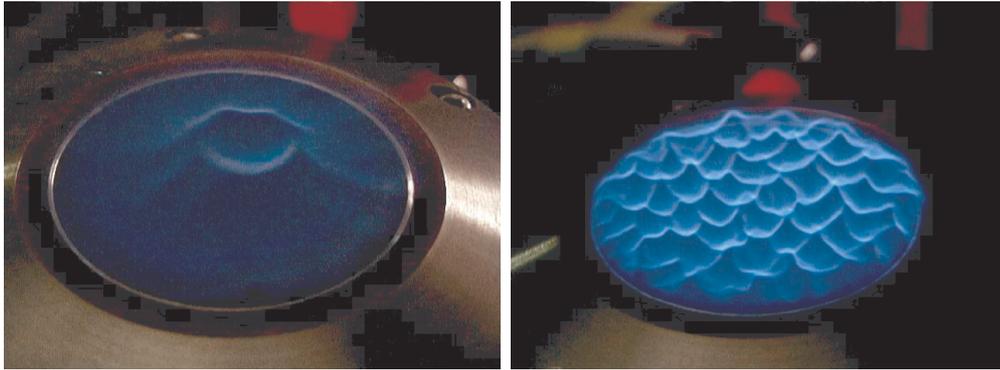


Abbildung 31: Fotografien von Flammen mit zellularem Muster.

Das Pulsieren der Flammen erfolgt sichtbar mit einer Frequenz von wenigen Hertz. Im Gegensatz dazu kommt es bei fetten Gemischzusammensetzungen ($\lambda \cong 0.85$) zu akustischen, deutlich hörbaren Instabilitäten. Dieses "Brummen" ist weitgehend unabhängig vom eingestellten Gesamtvolumenstrom.

11.5 Phänomene und Stabilitätsgrenzen

In Abbildung 32 ist die Stabilitätskarte zur Musterbildung dargestellt. Die Abszisse stellt den Gesamtvolumenstrom des Frischgases unter Normbedingungen dar. Auf der Ordinate ist die Luftzahl λ aufgetragen. Zur Ermittlung des Umschlagpunktes von einer ebenen Flamme zu einer zellularen Flamme wird bei einem vorgegebenen Luft-Volumenstrom und stöchiometrischer Verbrennung der Methan-Volumenstrom schrittweise erniedrigt. Dies entspricht weitgehend einem konstanten Volumenstrom und gleichzeitiger Variation der Luftzahl. Die Musterbildung setzt nicht über den Brenner verteilt ein, sondern lokal an einer Stelle. Bei weiterer Erhöhung der Luftzahl wird die Amplitude der Zellmuster größer und die Zellen verteilen sich weiter über die Brenneroberfläche,

Der Vorgang ist umkehrbar. Bei einer Erhöhung des Methan-Volumenstroms verschwinden die Muster wieder. Ein Hysterisis-Effekt ist nicht erkennbar.

Zwischen dem Gesamtvolumenstrom des Brenners und der Luftzahl besteht im Parameterbereich zwischen 14 und 45l/min wie in Abbildung 32 dargestellt ein linearer Zusammenhang. Anhand einer anschaulichen Erklärung soll versucht werden zwischen den vorliegenden Stabilitätskarten aus Modell und Experiment eine Brücke zu schlagen.

Zunächst ist nicht bekannt welche Abhängigkeit zwischen der Lewis-Zahl und der Luftzahl besteht. Wie in Abbildung 26 dargestellt ist, sinkt die Lewis-Zahl mit steigender Luftzahl zunächst, bleibt aber für große Luftzahlen konstant. Insgesamt können drei Fälle untersucht werden:

- $Le = f(\lambda)$ und $\dot{V} = const.$, λ steigt

Wir bewegen uns in vertikaler Richtung in der Stabilitätskarte (Abbildung 32) von unten nach oben. Mit steigender Luftzahl sinkt die Lewis-Zahl. Im Fall $\lambda = 1$ liegt eine ebene Flamme vor. Für $\lambda > 1$ sinkt die Lewis-Zahl unter einen kritischen Wert kleiner 1. Es tritt Musterbildung ein.

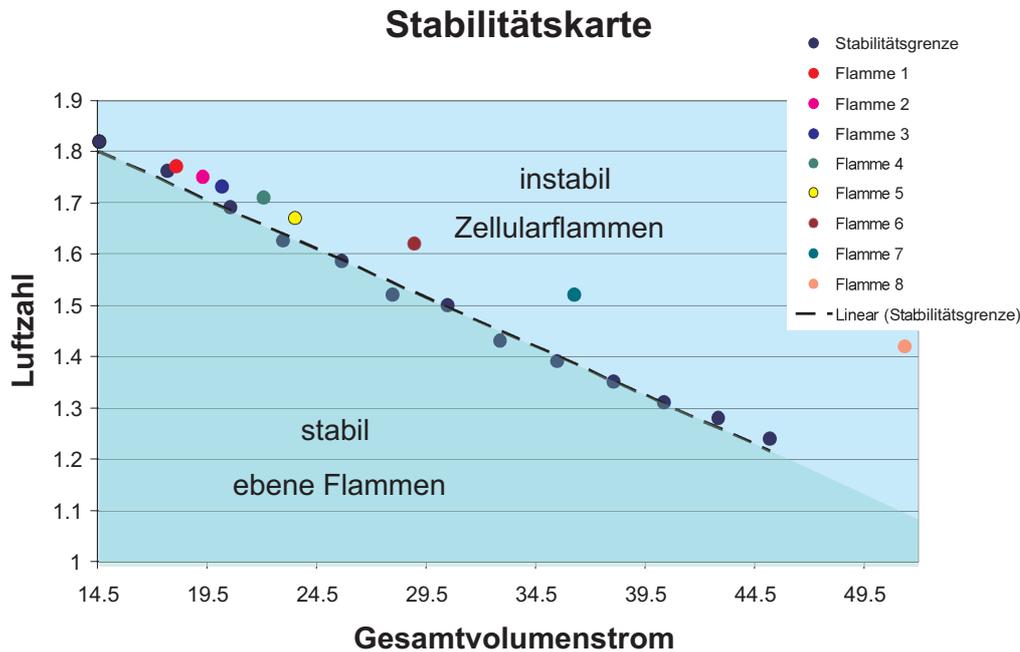


Abbildung 32: Stabilitätskarte für den McKenna-Brenner. Zusätzlich sind die Modellflammen 1 bis 8 eingezeichnet.

- $\lambda = const.$ und \dot{V} steigt

Wird bei fester Luftzahl der Volumenstrom erhöht, so bleibt auch die Lewis-Zahl konstant. Wir bewegen uns in der Stabilitätskarte entsprechend horizontal nach rechts. Durch die steigende Gaseschwindigkeit steigt der Abstand zum Brenner und die Wechselwirkung mit dem Brenner sinkt. Dies wirkt wie in Abbildung 28 dargestellt destabilisierend.

- $Le \neq f(\lambda)$ und $\dot{V} = const.$, λ steigt

Wir bewegen uns in der Stabilitätskarte vertikal von unten nach oben. Mit steigender Luftzahl sinkt die laminare Flammgeschwindigkeit und die Flamme entfernt sich vom Brenner. Entsprechend sinkt die Wechselwirkung mit dem Brenner, die Flamme wird destabilisiert.

Es zeigt sich sowohl für $Le = const.$ als auch für $Le = f(\lambda)$ qualitativ eine Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Der Verlauf der Stabilitätskurve kann konsistent mit den analytischen Untersuchungen von Class (1995) erklärt werden.

Die Muster können sich zeitlich ändern. Gründe hierfür sind leichte Veränderungen im Gasvolumenstrom, aber auch eine lokale Erwärmung oder Abkühlung der Brenneroberfläche und somit eine lokale Änderung des Wärmeübergangs. Eine Veränderung der Zellmuster erfolgt zumeist so, daß sich am Brennerand neue Zellen ablösen, oder mit anderen Randzellen konkurrieren. In Abbildung 33 ist solch eine Zellablösung zweier konkurrierender Zellen dargestellt. Die Zelle im rechten oberen Teil des Bildes wächst an und löst sich von der

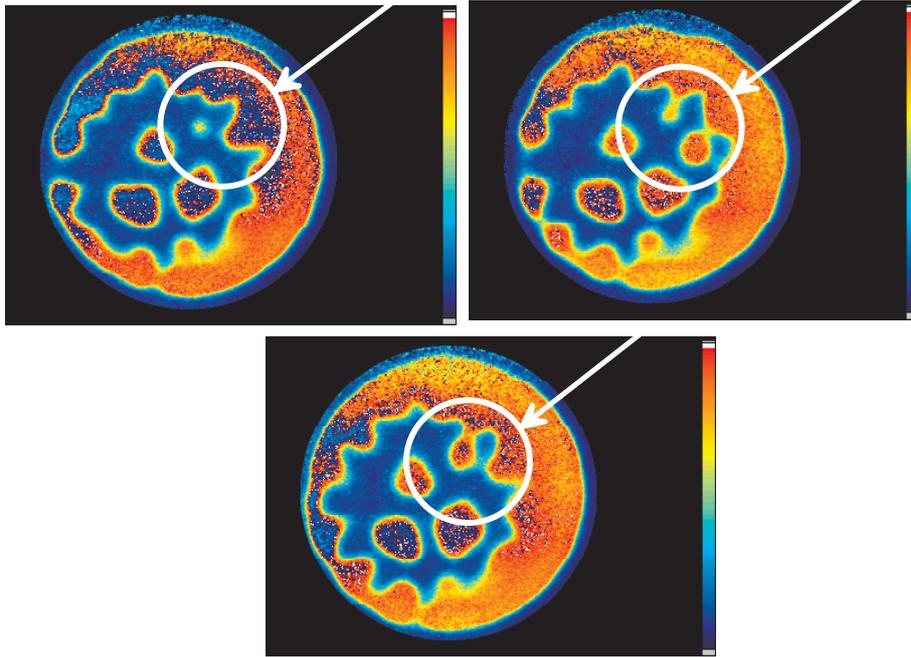


Abbildung 33: Darstellung zweier konkurrierender Zellen.

ebenen Flamme am Brennerrand ab. Dabei drängt sie die kleine Flamme, die sich zuvor abgelöst hatte an den Rand zurück. Im dritten Bild wandert die Zelle wieder zum Rand zurück worauf sich die linke Zelle erneut ablöst.

Bei vorgegebenem Volumenstrom ist die Anzahl der Zellen weitgehend vorgegeben. Es stellt sich eine für diese Konfiguration typische Zellgröße ein. Ausgehend von dieser Zellgröße und von dem Einfluß des Randes, ist die Zellenzahl durch die Brenneroberfläche vorgegeben.

Wird beispielsweise mit einem Draht versucht die Zellen zu teilen, so ist dies nur in einem engen Bereich möglich. Eine Neuordnung der Zellen ist dagegen leicht möglich.

Die Erzeugung eines Musters mit zwei Zellen erweist sich jedoch als äußerst schwierig. Diese Konstellation kann nicht stabil auf dem Brenner gehalten werden. Durch eine Variation des Volumenstroms ergeben sich jeweils einzellige oder dreizellige Muster. Zweizellige Muster können nur durch Manipulation mit einem Draht eingestellt werden. Es bilden sich jedoch gleichzeitig kleine Satellitenzellen, die sich früher oder später durchsetzen und ein dreizelliges Muster erzeugen. Diese Beobachtung wurde auch numerisch von Class (1995) gefunden.

11.6 Visualisierung der Muster mittels LIF

Die Visualisierung mittels Laserinduzierter Fluoreszenz erfolgt auf zweierlei Arten. Die vertikalen Lichtschnitte sind so angelegt, daß ein vertikal ausgerichteter Lichtschnitt mit einer Höhe von 30mm zentrisch über die Brenneroberfläche geführt wird. Die Dicke des Lichtschnitts beträgt 0.5mm . Dabei wird versucht die Zellen soweit möglich mittig zu schneiden.

Eine Übersicht über die verschiedenen OH-Konzentrationsverteilungen der einzelnen Flammenkonfigurationen finden sich im Anhang F. In den folgenden Abschnitten werden exemplarisch die Flammen 1 mit einer Zelle, Flamme 4 mit 5 Zellen und die Flamme 8 diskutiert. Zur Interpretation der LIF-Aufnahmen wird eine Falschfarbendarstellung gewählt. Die Zuordnung der Farbe zur jeweilige OH-Konzentration erfolgt über den am rechten Rand dargestellten Farbskala. Nach einmaligem Durchlaufen der Farbskala kommt es zu einem Farbumschlag und mit weiter steigender Konzentration wird die Skala wieder von unten beginnend durchlaufen. Die Farbabfolge ist für alle Aufnahmen gleich. In einer Flamme steigt die OH-Konzentration von Null im kalten Frischgas sehr rasch auf den Maximalwert in der Flamme an. Im Bereich des Rauchgases fällt die Konzentration exponentiell ab. Dementsprechend liegen Bereiche mit blauer Einfärbung entweder in Gegenden geringster OH-Konzentration (kaltes Frischgas oder kaltes Rauchgas) oder nach einem Farbumschlag im Bereich der höchsten Konzentration, jeweils abhängig von den benachbarten Farben. Die Flammenfront zeigt sich durch starke Gradienten der OH-Verteilung und entsprechend kurzen Farbwechseln.

11.6.1 Vertikale LIF-Schnitte

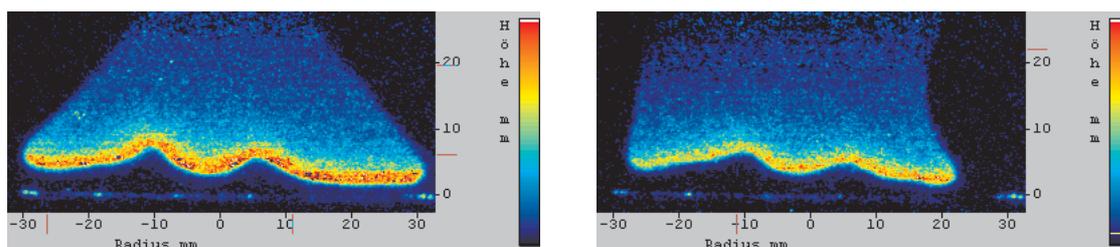


Abbildung 34: Darstellung der pulsierenden Flamme mittels vertikalen Lichtschnitt durch Flamme 1 zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten zur .

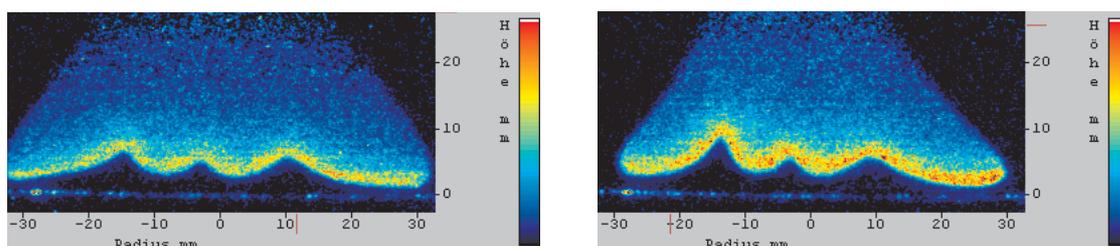


Abbildung 35: Vertikaler Lichtschnitt durch Flamme 4 zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten. Die Oszillation der Flamme ist deutlich geringer.

Die vertikalen Schnitte eignen sich besonders zur quantitativen Auswertung der OH-Verteilung. In Abbildung 34 kann deutlich die Amplitude der pulsierenden Flamme beobachtet werden. Die Oszillation der Flamme wird besonders durch die Form des Rauchgaskanals deutlich. Die Zelle bleibt nahezu unberührt. Das Pulsieren beschränkt sich weitgehend

auf den ebenen Rand der Flamme. Mit steigendem Volumenstrom nimmt die Amplitude der Oszillation stetig ab. Gleichzeitig dehnt sich der Bereich in dem Musterbildung auftritt weiter zum Rand hin aus. Der Einfluß des Randes nimmt aufgrund der steigenden Wärmefreisetzung immer mehr ab. Dies ist in Abbildung 35 zu erkennen.

Die OH-Konzentration bildet auf der Unterseite deutlich die Konturen der Zellen ab. Im Bereich des Rauchgases werden die Strukturen bereits nach etwa einem Zelldurchmesser durch Diffusionsprozesse verwischt. Die Flamme kann hinsichtlich der OH-Konzentration wieder als eindimensional betrachtet werden, da sich senkrecht zur Gasströmungsrichtung keine Konzentrationsänderungen beobachten lassen. Wird die farbliche Auflösung weiter erhöht, so ist eine geringe Überhöhung der OH-Konzentration in der Mitte der Zellen zu erkennen (Abbildung 36).

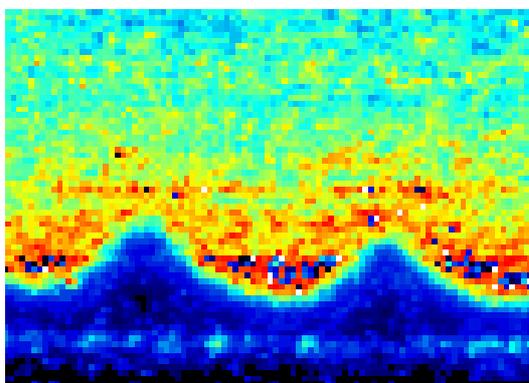


Abbildung 36: Vertikaler Lichtschnitt mit modifizierter Farbzuordnung. Es ist eine schwache Konzentrationserhöhung in der Mitte der Zellen zu erkennen.

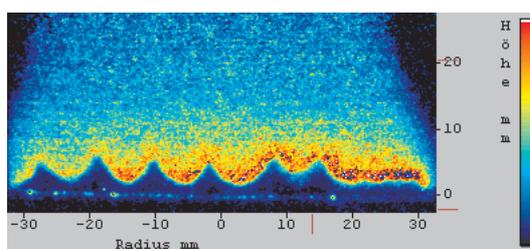


Abbildung 37: Vertikaler Lichtschnitt der Flamme 8.

In Abbildung 37 ist der Einfluß des Randes sowie die Wechselwirkung mit dem Brenner gering. Der Zelldurchmesser ist kleiner als bei den anderen Flammen. Die Zellen sind bis an den Randbereich des Brenners nach außen vorgedrungen.

11.6.2 Horizontale LIF-Schnitte

Die Darstellung der Zellmuster erfolgt zusätzlich durch horizontale Schnitte durch die Flamme. Der Abstand der Lichtschnittebene zum Brenner ist in Tabelle 9 eingetragen. Zum

Vergleich der Messungen dienen numerische Simulationsrechnungen für verschiedene Konfigurationen und vergleichbarer Flammen von Class (1995).

Die numerische Simulation von Class (1995) erfolgte mit einem Spektralverfahren zur Lösung der verallgemeinerten Kuramoto-Sivashinsky-Gleichung. Zur Berechnung zweidimensionaler Muster werden Anfangsbedingungen in Form von superponierten zweidimensionalen Gaußfunktionen vorgegeben. Jede Gaußfunktion entspricht einer lokalisierten Zelle der gesuchten Lösung. Durch die Rechnungen werden dann die stabilen Lösungen identifiziert. Der Betrachter schaut unter einem Winkel von der Rauchgasseite auf die Brenneroberfläche. Die numerische Simulation lieferte stationäre und instationäre Muster. Die instationären Lösungen zeigen ein periodisches Anwachsen von Temperatur und Amplitude. Die Zellen bleiben ortsfest.

In Abbildung 38 sind den Flammen 1 und 2 die numerischen Ergebnisse aus Class (1995) gegenübergestellt. Bei den Simulationsrechnungen entspricht die Einfärbung dem dimensionslosen Abstand der Flammenfront zum Brenner. Bei den Experimenten ist die OH-Konzentration dargestellt. Zur Interpretation der Einfärbung dient das in Abschnitt 11.6 dargestellte. Es zeigt sich qualitativ eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den experimentell gefundenen Mustern. Die Simulationsrechnungen gehen von einer unendlich ausgedehnten Flamme aus. Im Experiment ist insbesondere bei den Konfigurationen kleiner Gasvolumenströme ein erheblicher Einfluß des Randbereiches zu beobachten. Weiterhin ist im Experiment bedingt durch die Strömungsumlenkung im Randbereich eine Strahlenbildung zu beobachten, die führt zu einer Wellenbildung der außen liegenden Flammenbereiche. Die zentralen Zellen sind auch im Experiment in guter Näherung kreisförmig.

11.6.3 Temperaturverteilungen

Die Erklärung der Zellarmuster entstehen aus einem Zusammenspiel einer Darrieus-Landau Instabilität und einer thermisch-diffusiven Instabilität. Man erwartet eine lokale Temperaturerhöhung im Zellkern auf Kosten der umliegenden Bereiche, denen die Wärme entzogen wird. Andererseits liegt der Zellkern näher an der Brenneroberfläche. Dadurch wird dort verstärkt Wärme an den Brenner abgeführt.

Die Temperaturmessung mittels der Zwei-Linien-Thermometrie erfordert normalerweise zwei LIF-Systeme um zeitaufgelöst Temperaturfelder zu messen. In diesem Fall wird in einer stationären Flamme gemessen. Der zeitliche Abstand zwischen den beiden Fluoreszenzaufnahmen kann dann vernachlässigt werden. Die zeitlich gemittelten Aufnahmen zeigen keine eindeutige Temperaturerhöhung in den Zentren der Zellen. Eine erhöhte Farbauflösung zeigt eine schwache Temperaturerhöhung in den Zentren der Zellen wie in Abbildung 40 dargestellt. Man erkennt eine Temperatur von 2270 K in den Zellzentren. An den Zellränder werden 2140 K gemessen. Die Erhöhung der OH-Konzentration in den Zellzentren deuten ebenfalls auf eine erhöhte Reaktivität in diesen Bereichen hin. Allerdings liegen diese Unterschiede im Bereich der Meßgenauigkeit und sind somit kein eindeutige Indiz für eine Temperaturerhöhung.

11.7 Übertragbarkeit und Vergleich mit der Theorie

Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Ergebnisse liefern erstmals den Nachweis, daß lokalisierter Muster auf freien, laminaren Vormischflammen. Die Bildung von Mustern auf

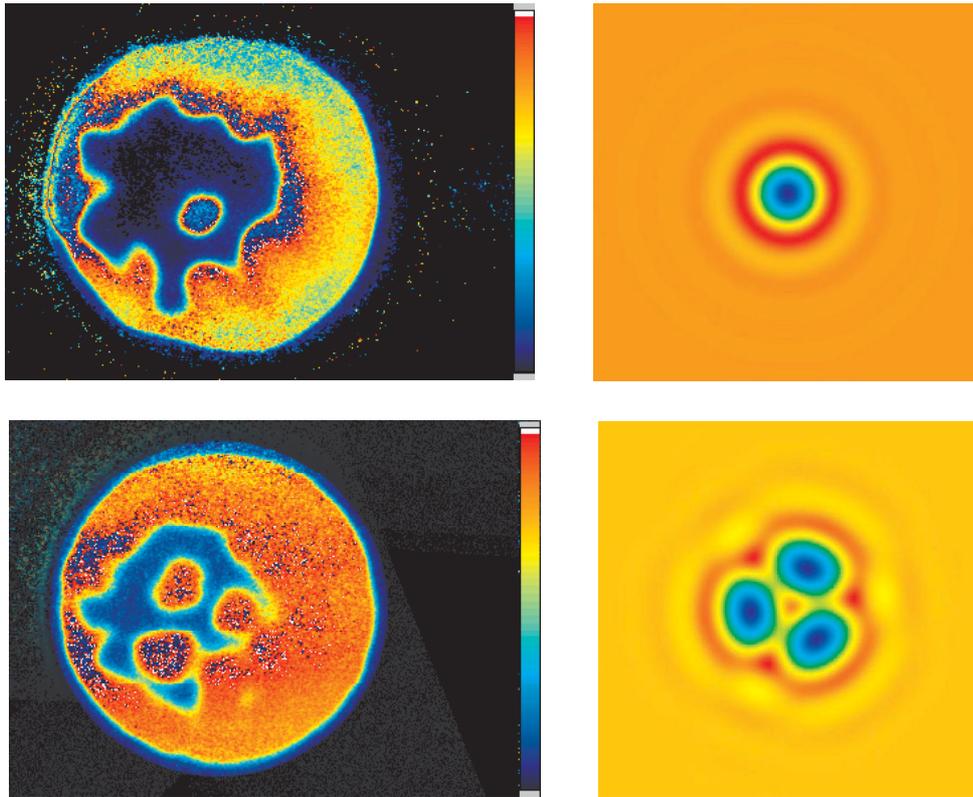


Abbildung 38: Vergleich zwischen dem horizontalen Lichtschnitt und einer Simulation.

laminarer Vormischflammen mit festen Rändern wurde bereits von el Hamdi, Gorman und Robbins (1990), Gorman, el Hamdi und Hamill (1994a), Gorman, el Hamdi und Robbins (1994c), Gorman, el Hamdi und Robbins (1994d) und Gorman et al. (1994b) vorgestellt. Eine Übersicht über experimentelle Arbeiten auf dem Gebiet der Musterbildung verschiedener Flammen gibt Clavin (1985).

Class (1995) hat erstmals die Theorie zur Bildung lokalisierter Muster auf laminaren, freibrennenden Staupunktflammen dargestellt. Unter der Annahme einer thermisch-diffusiven Instabilität werden numerisch lokalisierte Muster auf ebenen Vormischflammen gefunden. Die experimentell gefundenen Muster der Konfigurationen 1 bis 5 sind in diesem Sinn als lokalisierte Muster zu interpretieren. Die vertikalen LIF-Aufnahmen zeigen eine deutliche Einschnürung im Rauchgasgebiet. Das Strömungsfeld entspricht somit der Form wie in Abbildung 29 der invertierten Staupunktströmung. Die Einschnürung wird durch die stark ausgeprägte Auftriebsströmung im Zentrum des Flachflammenbrenners generiert. Die Flammenkonfigurationen 6 bis 8 stellen einen Übergangsbereich zwischen lokalisierten Mustern und Zellarmustern dar. Hier ist die Zellbildung bereits bis zum Rand vorangeschritten.

Die Theorie liefert stabile Lösungen mit unterschiedlichen Zellanzahlen. Der Prozeß der Zellbildung sowie das gegenseitige Verdrängen sich konkurrierender Zellen konnten experimentell beobachtet werden. Dies ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen der numerischen Lösungen.

Es wird eine Abhängigkeit des Zelldurchmessers vom eingestellten Gasvolumenstrom fest-

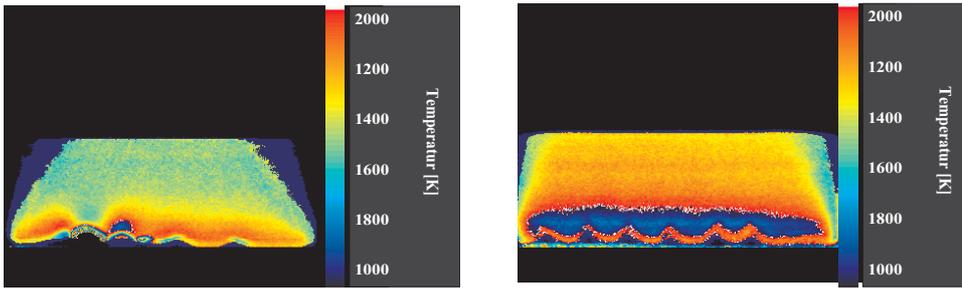


Abbildung 39: Vertikale Temperaturverteilung der Flammen 4 und 8.

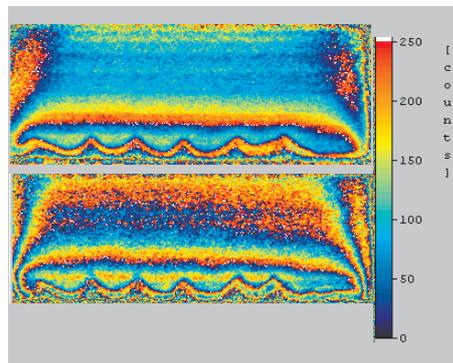


Abbildung 40: Vertikale Temperaturverteilung der Flamme 8 als Einzelbild und zeitlich gemittelte Aufnahme mit hoher Farbauflösung. In den Zellzentren lassen sich erhöhte Temperaturwerte um 2200 K erkennen.

gestellt. Die numerischen Simulationen liefern keine quantitativen Aussagen über direkt meßbare Größen wie Volumenstrom, Luftzahl oder Zellabmessungen. Ebenso ist der Einfluß der Lewis-Zahl auf das Muster oder die Zellgröße nicht bekannt. Die visuelle Beobachtung zeigt für vorgegebenen Volumenstrom ein Muster mit gleichbleibender Zellenposition. Die Variation der Luftzahl wirkt sich lediglich auf die Ausprägung der Zellen, also die Höhe der Zellränder, aus. Die Zellenzahl wirkt sich entsprechend auf den Zelldurchmesser aus. Unter dieser Annahme kann eine Abhängigkeit zwischen dem Gesamtvolumenstrom und dem Zelldurchmesser vermutet werden. Die in Tabelle 10 ermittelten Zelldurchmesser werden den vertikalen Lichtschnitten entnommen. Es ergibt sich für die acht Flammen der in Abbildung 41 dargestellt Verlauf. Es zeigen sich in Abhängigkeit des Volumenstroms zwei abgegrenzte Bereiche. Im Bereich bis $24l/min$ (Flamme 1-5) ist eine deutliche Abhängigkeit vom Volumenstrom erkennbar. Die ermittelten Durchmesser streuen sehr stark, weil nicht immer sichergestellt ist, daß die vermessenen Zellen mittig geschnitten wurden. Diese Konfigurationen sind im hier benutzten Sinn lokalisierte Muster, wobei am Randbereich noch eine ebene Flamme vorliegt. Bei steigendem Volumenstrom (Flammen 6-8) ist nur noch eine schwache Abhängigkeit des Zelldurchmessers vom Volumenstrom erkennbar. Diese Konfigurationen bestehen aus vielen Zellen die bis an den Brennerrand reichen. Dies läßt vermuten, daß in diesem Bereich Randeffekte die Flamme und die Zellbildung beeinflussen.

Flamme	d [mm]	Flamme	d [mm]
1	16.6	5	10.6
2	16.4	6	9.8
3	11.9	7	9.2
4	11.5	8	9.0

Tabelle 10: Auflistung des Zelldurchmessers für die 8 Flammenkonfigurationen.

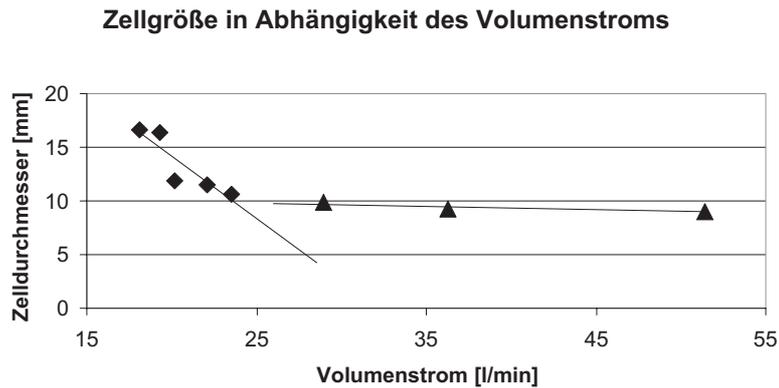


Abbildung 41: Auftragung des Zelldurchmessers als Funktion des Gesamtvolumenströme.

Es bleibt die Frage offen, wie die in der Theorie ermittelten Parameter mit den experimentell ermittelten Größen wie Volumenstrom, Luftzahl und Zelldurchmesser umgerechnet werden können. Die Bestimmung der Lewis-Zahl und deren Einfluß auf die Zellgröße ist ebenfalls Gegenstand zukünftiger Untersuchungen.

11.8 Zusammenfassung zur Bildung von Zellularmuster

Der letzte Abschnitt beschreibt die Bildung zellulärer Muster auf laminaren Vormischflammen. Basierend auf einem analytischen Ansatz von Class (1995) wird qualitativ die dreidimensionale Musterbildung auf ebenen Flammen vorhergesagt. Hier werden experimentell Muster auf einem Flachflammenbrenner mittels Laserinduzierter Fluoreszenz quantitativ vermessen. Es gelingt erstmalig der Nachweis lokalisierter Muster auf einer laminaren Vormischflamme.

Die Untersuchungen zeigen ein lokales Einsetzen der Musterbildung auf der Brenneroberfläche. Die Variation der Luftzahl hat einen Einfluß auf die Zellausprägung, nicht auf Anzahl und Größe der Zellen. Der Gesamtvolumenstrom bestimmt die Zellenzahl sowie deren Größe.

Es werden erstmalig vertikale LIF-Schnitte zur Visualisierung der Zellularstrukturen und somit die quantitative OH-Verteilung im Innern der Zellmuster dargestellt. Zusätzlich werden Zelldurchmesser sowie zweidimensionale Temperaturverteilungen vorgestellt. Es kann eine leichte Temperaturüberhöhung in den Zellmittelpunkten beobachtet werden. Ebenso

ist eine schwache Überhöhung der OH-Konzentration in den Zellzentren festzustellen. Diese Phänomene lassen sich durch die theoretischen Ansätze beschreiben.

Horizontale qualitative LIF-Schnitte visualisieren die Zellstruktur und dienen als Vergleich zu Simulationsrechnungen von Class (1995). Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Muster. Auch instationäre Phänomene wie das Verhalten konkurrierender Zellen oder der Übergang des zweizelligen Musters zu einer einzelligen oder dreizelligen Konfiguration konnte experimentell nachgewiesen werden.

Die Bildung lokalisierter Muster als Sonderfall der zellularen Muster wurde erstmals fotografisch und mittels LIF nachgewiesen.

Durch die Bestimmung einer quantitativen Stabilitätskarte ist es möglich in zukünftigen Arbeiten die theoretischen Ansätze soweit zu quantifizieren, daß eine Übertragbarkeit auf reale Flammen möglich wird. Der qualitative Vergleich zwischen Theorie und Experiment zeigt eine phänomenologische Übereinstimmung.

12 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit werden wichtige Zustandsgrößen und Strukturen verschiedener Flachflammen gemessen. Hierzu wird ein laseroptisches, berührungsfreies Meßverfahren, die Laserinduzierte Fluoreszenz eingesetzt.

Die Arbeit gliedert sich thematisch in zwei Teile:

Im ersten Teil der Arbeit werden ebene, laminare Vormischflammen untersucht. Um die örtliche Auflösung zu erhöhen wird die Flamme in einer Unterdruckbrennkammer bei 30 mbar betrieben.

Es werden Propan-Luft-Flammen und Propan- CO_2 - O_2 -Flammen mit vergleichbarer Temperatur-Verteilung und identischem Gesamtvolumenstrom bei unterschiedlichen Luftzahlen behandelt.

Die Messung der Temperaturverteilung in der Flamme erfolgt mittels eines kalibrierfreien Verfahrens basierend auf dem Prinzip der Laserinduzierten Fluoreszenz. Bereits durchgeführte Thermoelement-Messungen in Flammen gleicher Konstitution werden zum Vergleich herangezogen und diskutiert.

Erstmals werden die chemisch instabilen Verbrennungszwischenprodukte, OH und CH, in Form absoluter Konzentrationen gemessen und im Hinblick auf die unterschiedliche Gaszusammensetzung miteinander verglichen.

Weiterhin werden relative NO-Konzentrationsmessungen ermittelt. Sie ergeben ein Anwachsen der maximalen Konzentration mit steigender Luftzahl im Bereich zwischen $\lambda = 0.85$ bis $\lambda = 1.20$.

Die neuen Meßdaten sind geeignet für die Validierung von asymptotischen Verbrennungsmodellen. Denn zur Validierung von Mehrstufen-Reaktionsmodellen ist es vor allem notwendig eine umfassende Kenntnis der in der Flamme ablaufenden Reaktionen in Form von Daten der Reaktionszwischenprodukte zu besitzen. Hier liefert die Arbeit einen neuen Beitrag.

In weiterführenden Arbeiten sollten weitere Spezies wie beispielsweise Sauerstoff, Wasserstoff oder weiter Kohlenwasserstoffe vermessen werden.

Im zweiten Teil der Arbeit werden erstmals experimentell zellulare Muster auf einem Flachflammenbrenner detailliert untersucht. Dabei wird wiederum das LIF-Verfahren benutzt, indem mit horizontalen und vertikalen Lichtschnitten die Strukturen in der Flamme beobachtet und im Hinblick auf Konzentrationsverteilungen ausgewertet werden.

Es wird so der Übergang von vorgemischten, ebenen Methan-Luft-Flammen zu strukturierten Zellularflammen gemessen. Anhand von acht charakteristischen Flamm-Mustern werden die beobachteten Phänomene klassifiziert und es werden lokalisierte Muster als Sonderfall der zellularen Muster identifiziert. Die verschiedenen Konfigurationen werden in einem Stabilitätsdiagramm gekennzeichnet, eingeordnet und mit den wesentlichen Einflußfaktoren verknüpft. Schließlich werden die beobachteten Muster und Fotografien mit Simulationsrechnungen zur Musterbildung von Class (1995) verglichen. So können die Bereiche zellulärer Instabilität vom Zustand der ebenen Flamme abgegrenzt werden. Die Messungen bestätigen experimentell die Theorie von Class (1995).

A Symbole

Lateinisch

A	strahlende Oberfläche
A_{21}	Übergangsrate für spontane Emission
B	Rotationskonstante
B_{ij}	Einstein-Koeffizient
C	allgem. Konstante
D_Z	Zentrifugaldehnungskonstante
D	Stoffdiffusivität
E	Energie
F	rotatorischer Termwert
G	vibratorischer Termwert
I	Intensität
J	Rotationsquantenzahl
Le	Lewis-Zahl
N	Teilchenzahl
Pr	Prandtl-Zahl
Q_{21}	Übergangsrate für Quenching
\dot{Q}	Wärmestrom
R	Größenverhältnis
Re	Reynolds-Zahl
S	Signal
T	Temperatur
\dot{V}	Volumenstrom
X,Y	Faktoren der Vibrationskonstanten
b_{12}	Übergangsrate für stimulierte Absorption
b_{21}	Übergangsrate für stimulierte Emission
c	Lichtgeschwindigkeit
c_p	spez. Wärmekapazität
d	Abstand
f	Frequenz
g	spektraler Overlap; Verteilungsfunktion
h	Planck'sches Wirkungsquantum
i	Zustand i eines Moleküls
j	Zustand j eines Moleküls
k	Boltzmann-Konstante
l	Drehimpulsquantenzahl bei Atomen

m	Masse
n	elektronische Hauptquantenzahl
n_i	Moleküldichte
p	Druck
t	Zeit
v	Geschwindigkeit
x	x-Koordinate
y	y-Koordinate

Griechisch

Θ	Trägheitsmoment
Λ	Drehimpulsquantenzahl bei Molekülen
Σ	Spinquantenzahl bei Molekülen
Ω	Gesamtdrehimpulsquantenzahl bei Molekülen
α, β	Korrekturkoeffizienten
α_k	Wärmeübergangskoeffizient
γ	Halbwertsbreite
ϵ	Emissionskoeffizient für Strahlung
η	Quanteneffizienz
κ	Wärmediffusivität
λ_l	Wellenlänge
λ_W	Wärmeleitfähigkeit
λ	Luftzahl
μ	reduzierte Masse
ν	Vibrationsquantenzahl
ρ	Moleküldichte
ρ_{Wasser}	Dichte von Wasser
σ	spez. Wirkungsquerschnitt
τ	Lebensdauer
ϕ	Wellenfunktion
ω	Winkelgeschwindigkeit

Vektoren

\vec{L}	Drehimpuls
\vec{M}_L	Projektion des Drehimpulses
\vec{S}	Spin

Indizes

0	Zustand zum Zeitpunkt $t = 0$
1	Zustand 1
2	Zustand 2
W	Wand
bg	Hintergrund
el	elektronisch
fl	Fluoreszenz
gas	Gas
vib	vibratorisch
rot	rotatorisch
konv	konvektiv
korr	korrigiert
Laser	Laser
N	Normbedingungen
nat	natürlich
Optik	Optik
pop	Besetzung
ref	Referenz
sat	gesättigt
sheet	Lichtschnitt
translat	translatorisch

B Spektroskopische Notation

Der folgende Abschnitt beschreibt die in dieser Arbeit verwendete Notation des Molekülzustands.

Der Energiezustand eines Moleküls läßt sich durch die Darstellung der elektronischen, vibratorischen und rotatorischen Quantenzahlen eindeutig festlegen. Die Beschreibung des elektronischen Zustandes erfolgt in Anlehnung zur Atomspektroskopie durch die elektronische Quantenzahl n sowie durch die Anzahl der möglichen Spinzustände (Multiplizität) $2S+1$ des Gesamtsystems. Die Quantenzahl n wird im Grundzustand mit X im angeregten Zustand mit A, B, C, \dots je nach Anregungszustand bezeichnet. Durch Angabe des Bahndrehimpulses Λ und des Gesamtdrehimpulses $\Omega = \Lambda + \Sigma$ wird der elektronische Zustand dann eindeutig beschrieben. Die Bezeichnung des vibratorischen Zustandes erfolgt üblicherweise in Klammern:

$$n^{2S+1}\Lambda_{\Omega}(\nu) \quad (\text{B.3})$$

Hat beispielsweise ein Molekül im Grundzustand X mit den möglichen Spinstellungen $+1/2, -1/2$ den Bahndrehimpuls $\Lambda = 1$ und den Gesamtdrehimpuls $1/2$, so wird der Zustand durch

$$X^2\Pi_{1/2}(\nu = 0) \quad (\text{B.4})$$

beschrieben. Die Angabe des Vibrationszustandes in der Klammer $\nu = 0$ wird im Fall eines Molekül-Vibrationsübergangs durch zusätzliche Striche gekennzeichnet. So wird im Grundzustand die vibratorische Quantenzahl mit ν'' , im angeregten Zustand mit ν' bezeichnet,

wie beispielsweise

$$A^2\Pi^+(\nu' = 2) \leftarrow X^2\Pi(\nu'' = 0) \quad (\text{B.5})$$

Die Beschreibung des jeweiligen Rotationsübergangs innerhalb einer Bande orientiert sich an der Änderung des Drehimpulses. Der Betrag der Drehimpulsänderung ΔJ bezeichnet den Anregungsweig. Es gilt:

$$\Delta J = -1, 0, 1, \dots \Rightarrow P, Q, R, \dots \quad (\text{B.6})$$

Hinter dem Anregungsweig wird in Klammern die Quantenzahl N'' des Grundzustandes geschrieben. Somit ist sowohl der Grundzustand als auch der angeregte Zustand eindeutig beschrieben. Der Index 1 oder 2 bezeichnet den jeweiligen Spin, also $+1/2$ oder $-1/2$. Gemischte Indizes bezeichnen einen Wechsel des Spinzustandes. Ein spezieller Übergang von OH kann somit beschrieben werden mit

$$X^2\Pi(\nu'' = 0) \rightarrow A^2\Sigma^+(\nu'' = 0) \quad Q_2(11) \quad . \quad (\text{B.7})$$

In diesem Fall ist $N'' = 11$ und entsprechend $J'' = 11.5$. Für die Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen existieren Auswahlregeln. Diese finden sich beispielsweise in Eckbreth (1988).

C Die Zwei-Perlen-Methode

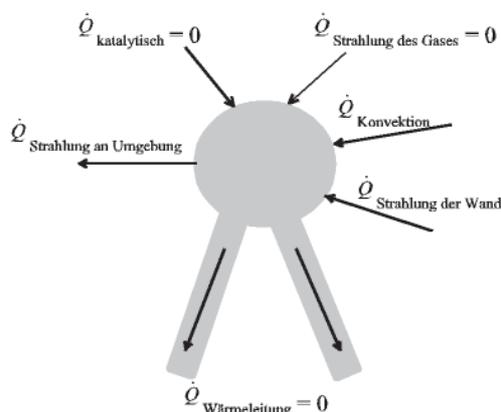


Abbildung 42: Skizze der an einer Thermoelementperle ablaufenden physikalischen Prozesse .

Die Messung mit Thermoelementen in Flammen ist äußerst schwierig und Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten. Da viele Reaktionen sehr stark von der momentanen, lokalen Temperatur abhängig sind, ist die genaue Kenntnis der Temperaturverteilung in Flammen für die Modellierung der Verbrennungsprozesse von großer Bedeutung. In Flammen kommen zumeist zwei Verfahren der Thermoelementmessung zum Einsatz.

- Die Messung mit quarz- oder keramikummantelten Thermoelementen. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht vor allem darin, daß mit quarzummantelten Thermoelementen auch im Bereich der Reaktionszonen gemessen werden kann ohne die katalytische

Wirkung der Thermoelementdrahnte berück-sichtigen zu müssen. Der Nachteil liegt in dem aufwendigen Korrekturverfahren zur Ermittlung der "wahren" Temperatur, da die Wärmeverluste analytisch nur ungenau zu erfassen sind.

- Die Messung mit der Zwei-Perlen-Methode. Hier können durch den Einsatz zweier Thermo-elemente die Strahlungseffekte durch Kalibrierung korrigiert werden. Dieses Verfahren wird im folgenden beschrieben. Es eignet sich besonders zur Messung in Rauchgasen bei nichtruenden Flammen, da hier die Thermo-drahnte nicht mit inertem Material ummantelt werden müssen.

Die Messungen werden mit zwei Thermo-elementen (Typ S Pt-PtRh 9010) mit den Durch-messern $0,1\text{mm}$ und $0,5\text{mm}$ durchgeführt. Die vom Thermo-element gemessene Tempe-ratur entspricht nicht der tatsächlichen Gastemperatur, sondern stellt sich im stationären Zustand aus dem Gleichgewicht aus konvektiv vom Gas zugeführter Wärme und durch Wärmeverluste an die Umgebung abgeführten Wärme ein. Die einzelnen Prozesse an ei-ner Thermo-elementperle sind in Abbildung 42 dargestellt. Der Übertrag von Wärme auf das Thermo-element durch die Strahlung des Gases wird wegen des geringen Emissionsko-ef-fizienten des Gases vernachlässigt. Weiterhin wird angenommen, daß die Wärmeleitung entlang der Thermo-drahnte vernachlässigt werden kann. Eine Bilanz der Wärmeströme berücksichtigt dann den konvektiven Wärmeübergang vom Gas an das Thermo-element \dot{Q}_{konv} und die Wärmestrahlung des Thermo-elementes an die Umgebung $\dot{Q}_{Strahlung\ an\ Umgebung}$ beziehungsweise die Wärmestrahlung der Wand und der Umgebung an das Thermo-element $\dot{Q}_{Strahlung\ der\ Wand}$

$$\dot{Q}_{konv} = \dot{Q}_{Strahlung\ an\ Umgebung} - \dot{Q}_{Strahlung\ der\ Wand} \quad . \quad (C.8)$$

Für die beiden Thermo-elemente $i = 1, 2$ lautet die Bilanzgleichung

$$\alpha_{ki}(T_{gas} - T_i) = \sigma_i A_i \epsilon_i (T_i^4 - T_W^4) \quad . \quad (C.9)$$

Wobei α_k der Wärmeübergangskoeffizient, ϵ der Emissionskoeffizient und A die strahlende Oberfläche des Thermo-elementes und σ die Stefan-Boltzmann-Strahlungskonstante bezeich-net. Die Temperaturen T_{gas} , T_W , T_i repräsentieren die Temperatur des Gases, der Wand und des Thermo-elementes. Eine Division der so erhaltenen Gleichungen unter Verwendung von

$$R = \frac{\epsilon_1 A_1 \sigma_1 \alpha_{k2}}{\epsilon_2 A_2 \sigma_2 \alpha_{k1}} \quad (C.10)$$

liefert die Bestimmungsgleichung der Gastemperatur

$$T_{gas} = T_2 + \frac{T_1 - T_2}{1 - R \frac{T_1^4 - T_W^4}{T_2^4 - T_W^4}} \quad . \quad (C.11)$$

Die Bestimmung von R kann auf zwei verschiedene Weisen erfolgen:

Der Korrekturfaktor kann unter der Annahme, daß A_i , σ_i und ϵ für beide Thermo-elemente gleich sind, analytisch berechnet werden. Der Wärmeübergangskoeffizient α_k kann über eine Prandtl-Zahl-Beziehung berechnet werden

$$\alpha_{ki} = \frac{\lambda_{W\ gas}}{d_i} Re^{0.5} Pr^{0.31} \left(\frac{T_i}{T_{gas}} \right)^{\frac{0.5}{4}} C \quad (C.12)$$

Wobei d_i der Durchmesser der kugelförmigen Thermoelementperle, und $\lambda_{W\ gas}$ die Wärmeleitfähigkeit des Gases und C einen allgemeinen, konstanten Faktor darstellt. Dies ergibt für R eine analytische Darstellung der Form

$$R = \left(\frac{d_2}{d_1} \right)^{0.4} \quad (C.13)$$

Im vorliegenden Fall ergibt sich ein Wert von $R = 1.9037$.

In der Praxis erweist sich oft der zweite Weg, die Kalibrierung der Thermoelemente über Kalibrierflammen als der Bessere. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß auch geometrischen Abweichungen der Thermoelementperlen Rechnung getragen wird. Die Kalibrierung des Thermoelementpaares werden am McKenna-Brenner mit Methan-Luft-Flammen durchgeführt. Die Korrekturkonstante wird dann über die Bestimmungsgleichung

$$R = \frac{T_1 - T_{ref}}{T_2 - T_{ref}} \cdot \frac{T_1^4 - T_W^4}{T_2^4 - T_W^4} \quad (C.14)$$

ermittelt. Hierbei wird für die freibrennende Flamme eine Wandtemperatur von $293K$ angenommen. Eine Vernachlässigung des Terms der Wandstrahlung in Gleichung C.9 liefert das gleiche Ergebnis.

D Wärmebilanz am Unterdruckbrenner

Anhand einer Wärmebilanz sollen die Wärmeverluste an den Brenner und deren Einfluß auf die Flammentemperatur abgeschätzt werden. Die hier diskutierten Berechnungen werden mit dem Programmpaket Mathematica durchgeführt.

Die vom Kühlwasser des Brenners abgeführte Wärme läßt sich mit

$$\dot{Q}_{Wasser} = \dot{V}_{Wasser} \rho_{Wasser} c_p \Delta T_{Wasser} \quad (D.15)$$

abschätzen. Der Volumenstrom des Wassers betrage $\dot{V}_{Wasser} = 0.95l/min$ und die Kühlwassertemperaturerhöhung betrage $\Delta T_{Wasser} = 0.5K$. Es ergibt sich ein Wärmestrom von

$$\dot{Q}_{Wasser} = 33.17J/s \quad . \quad (D.16)$$

Unter Berücksichtigung des Heizwertes von Propan von $H_{W,Propan} = 934 \cdot 10^5 J/m^2$ und einem Brenngasvolumenstrom von $\dot{V}_{Propan} = 0.1797l/min$ ergibt sich eine theoretische Wärmeleistung des Unterdruckbrenners von

$$\dot{Q}_{adiabat} = \dot{V}_{Propan} H_{W,Propan} = 280J/s \quad . \quad (D.17)$$

Der netto freigesetzte Wärmestrom in der Flamme beträgt dann

$$\Delta \dot{Q} = \dot{Q}_{adiabat} - \dot{Q}_{Wasser} = 247J/s \quad . \quad (D.18)$$

Bei einer Frischgastemperatur von $393K$ und einer adiabaten Flammentemperatur von $2150K$ beträgt die Erwärmung des Gases somit $\Delta T_{adiabat} = 1757K$. Werden die Stoffdaten im betrachteten Temperaturbereich als konstant angenommen, gilt

$$\frac{\Delta T_{real}}{\Delta T_{adiabat}} = \frac{\Delta \dot{Q}}{\dot{Q}_{adiabat}} \quad (D.19)$$

Nach der Addition der Frischgastemperatur zu ΔT_{real} ergibt sich ein Wert von 1940 K als maximale Flammentemperatur. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten.

E Anregungslinien des OH-Moleküls

Dieser Abschnitt listet die Anregungswellenlängen des (1,0)-OH-Übergangs. Der R_1 -Zweig wird benutzt, um mittels des Boltzmann-Plots die Temperaturverteilung der Unterdruckflammen zu messen. Aufgetragen sind die jeweiligen Quantenzahlen J , die Anregungswellenlänge sowie die Übergangswahrscheinlichkeiten wie sie im Programm BOTEMP zur Temperaturberechnung herangezogen werden. Die Zahlenwerte wurden der Datenbasis von Luque und Crosley (1998) entnommen.

Übergang	J''	Wellenlänge	Übergangswahrscheinlichkeit
$R_1(1)$	0.5	281.401nm	$2.673 \cdot 10^{-3}$
$R_1(2)$	1.5	281.298nm	$2.685 \cdot 10^{-3}$
$R_1(3)$	2.5	281.216nm	$2.397 \cdot 10^{-3}$
$R_1(4)$	3.5	281.159nm	$2.709 \cdot 10^{-3}$
$R_1(5)$	4.5	281.132nm	$2.721 \cdot 10^{-3}$
$R_1(6)$	5.5	281.138nm	$2.732 \cdot 10^{-3}$
$R_1(7)$	6.5	281.180nm	$2.743 \cdot 10^{-3}$
$R_1(8)$	7.5	281.259nm	$2.754 \cdot 10^{-3}$
$R_1(9)$	8.5	281.377nm	$2.764 \cdot 10^{-3}$
$R_1(10)$	9.5	281.536nm	$2.773 \cdot 10^{-3}$
$R_1(11)$	10.5	281.737nm	$2.781 \cdot 10^{-3}$
$R_1(12)$	11.5	281.982nm	$2.788 \cdot 10^{-3}$
$R_1(13)$	12.5	282.271nm	$2.793 \cdot 10^{-3}$
$R_1(14)$	13.5	282.605nm	$2.797 \cdot 10^{-3}$
$R_1(15)$	14.5	282.987nm	$2.799 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 11: Übersicht über die Anregungsfrequenzen und Übergangswahrscheinlichkeiten zur Temperaturmessung mittels Boltzmann-Plot .

F Übersicht über die Konfigurationen der Flammenmuster

Der vorliegende Abschnitt stellt für die acht vermessenen Parameterkonfigurationen die beobachteten Flammenmuster dar. Jeder Abschnitt enthält eine Fotografie des Flammenmusters und daneben eine Abbildung der vergleichbaren Simulationsrechnung von Class (1995). Danach werden ein vertikaler LIF-Lichtschnitt mit absoluter OH-Konzentration und ein horizontaler Lichtschnitt mit relativer OH-Konzentration dargestellt. Bei den Kombinationen 5 bis 8 wurden zusätzlich Temperaturmessungen mit dem Zwei-Linien-Verfahren durchgeführt. Diese werden abschließend dargestellt.

F.1 Flamme 1 (1 Zelle)

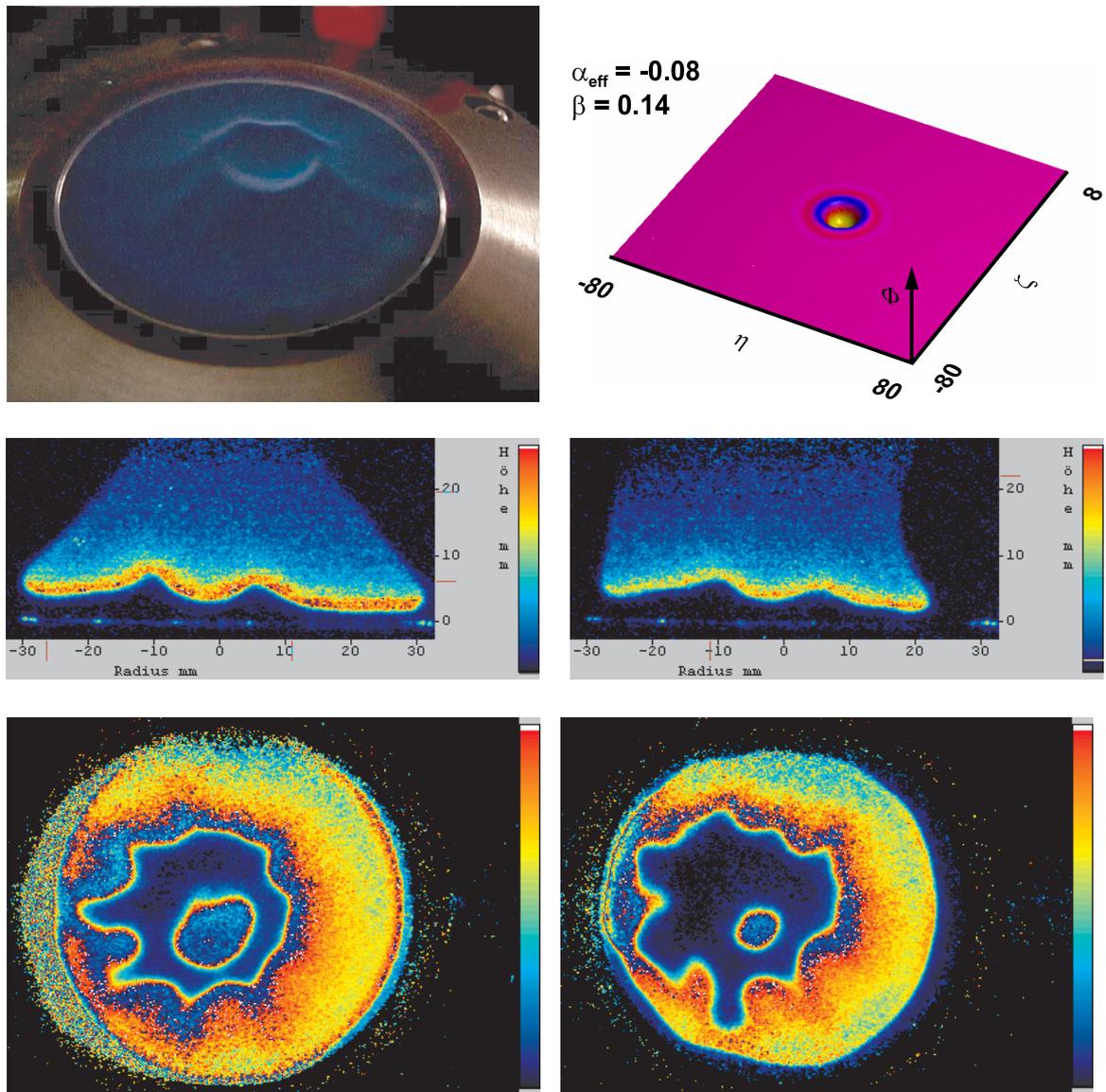


Abbildung 43: Oben Links: Fotografie der Flamme 1. Rechts: Muster nach einer Simulationsrechnung von Class (1995). Mitte: Vertikale Schnitte durch die Zelle zu zwei verschiedenen Zeitpunkten. Unten: Horizontaler Schnitt durch die Flamme 1 zu zwei verschiedenen Zeitpunkten.

F.2 Flamme 2 (3 Zellen)

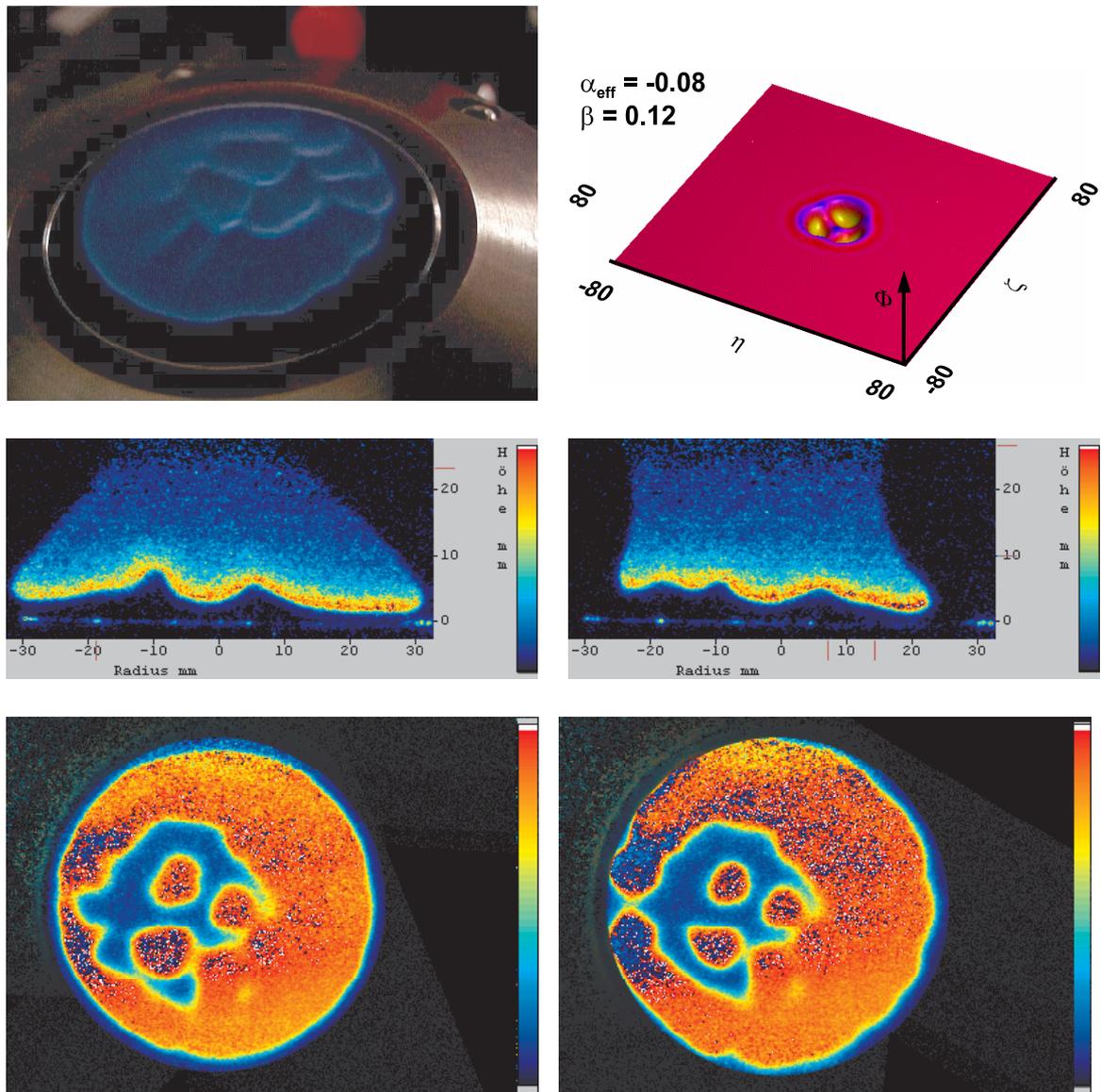


Abbildung 44: Oben Links: Fotografie der Flamme 2. Rechts: Muster nach einer Simulationsrechnung von Class (1995). Mitte: Vertikale Schnitte durch die Zellen zu zwei verschiedenen Zeitpunkten. Unten: Horizontaler Schnitt durch die Flamme 2 zu zwei verschiedenen Zeitpunkten.

F.3 Flamme 3 (4 Zellen)

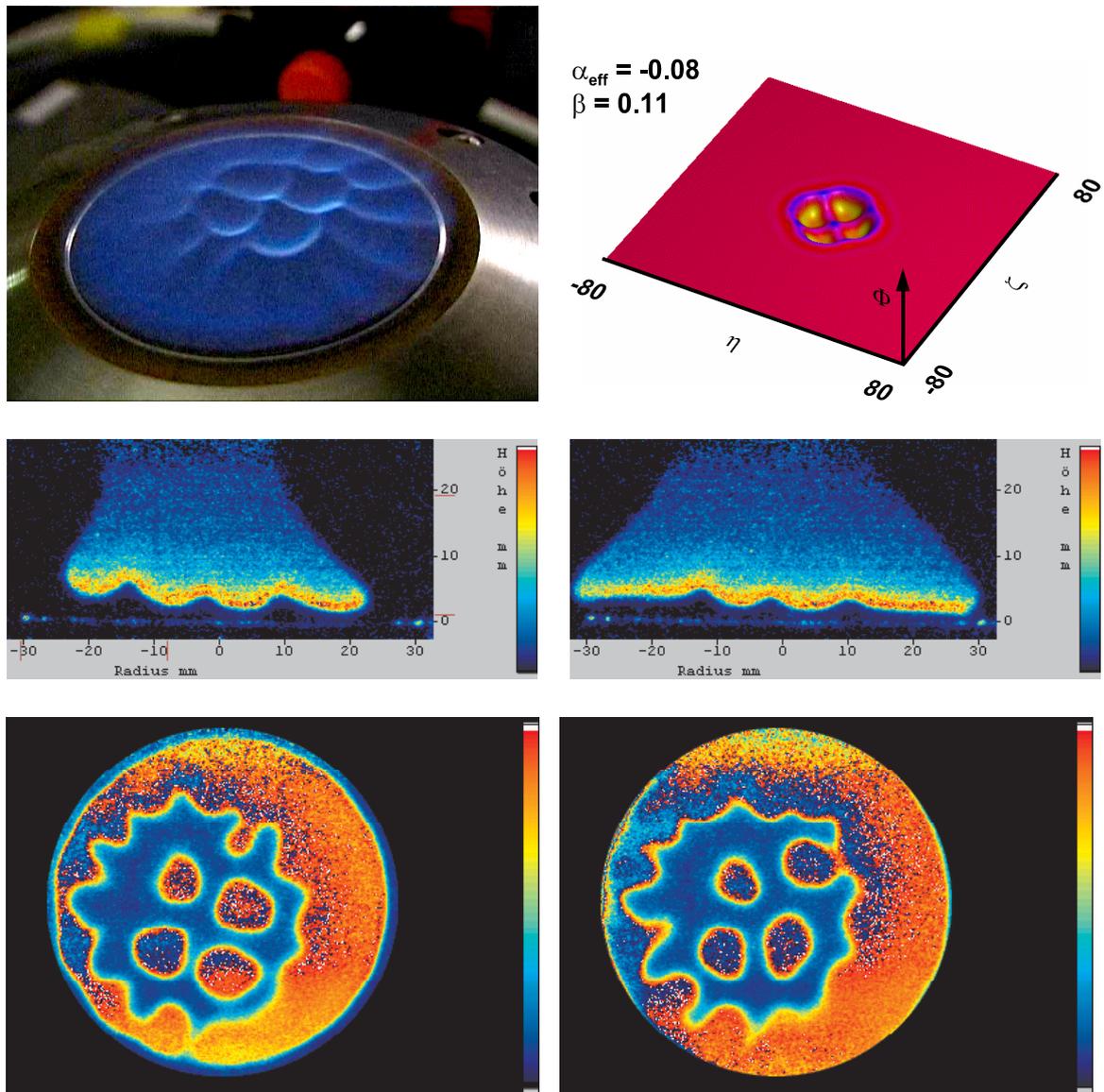


Abbildung 45: Oben Links: Fotografie der Flamme 3. Rechts: Muster nach einer Simulationsrechnung von Class (1995). Mitte: Vertikale Schnitte durch die Zellen zu zwei verschiedenen Zeitpunkten. Unten: Horizontaler Schnitt durch die Flamme 3 zu zwei verschiedenen Zeitpunkten.

F.4 Flamme 4 (5 Zellen)

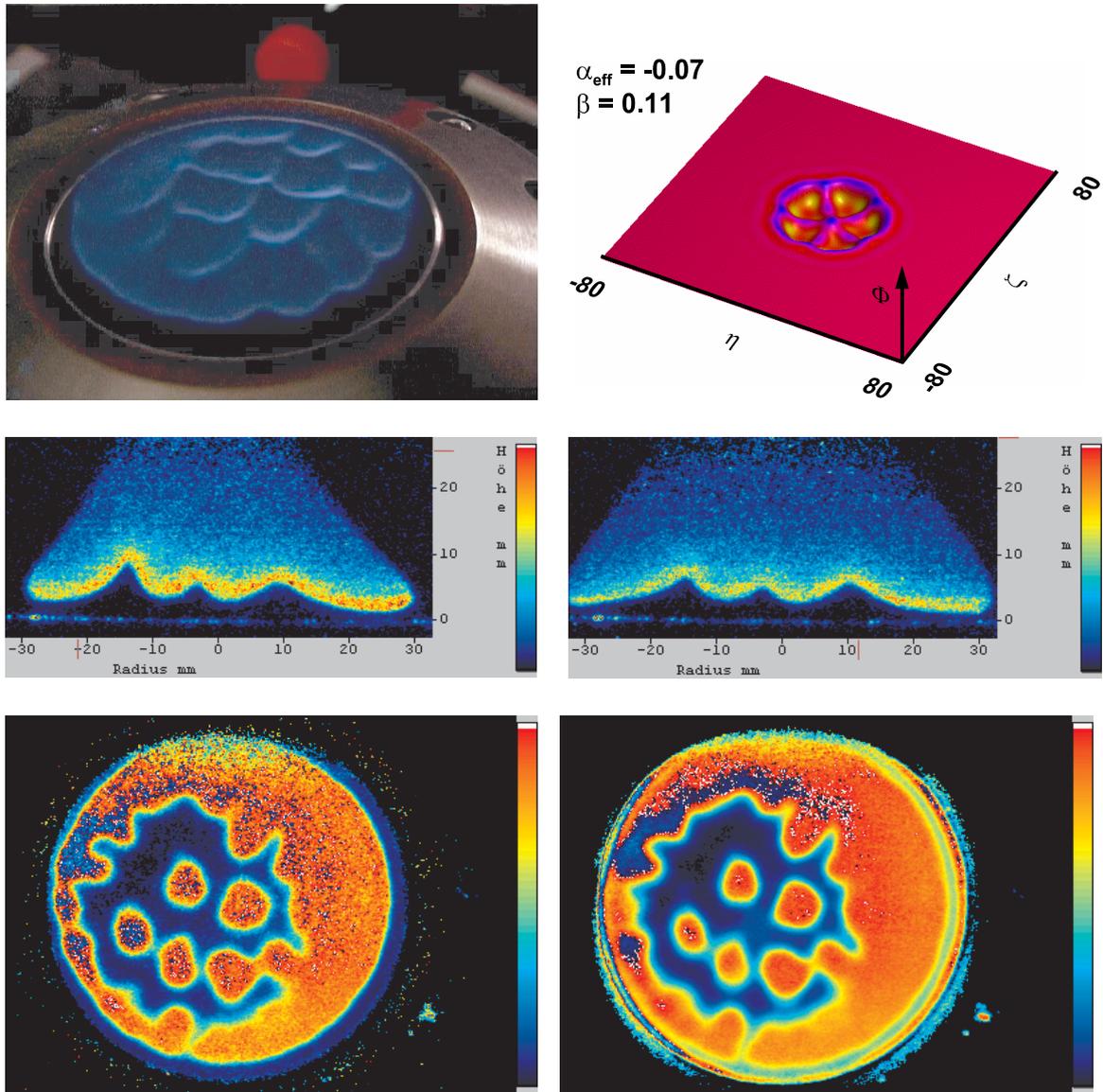


Abbildung 46: Oben Links: Fotografie der Flamme 4. Rechts: Muster nach einer Simulationsrechnung von Class (1995). Mitte: Vertikale Schnitte durch die Zellen zu zwei verschiedenen Zeitpunkten. Unten: Horizontaler Schnitt durch die Flamme 4 zu zwei verschiedenen Zeitpunkten. .

F.5 Flamme 5 (9 Zellen)

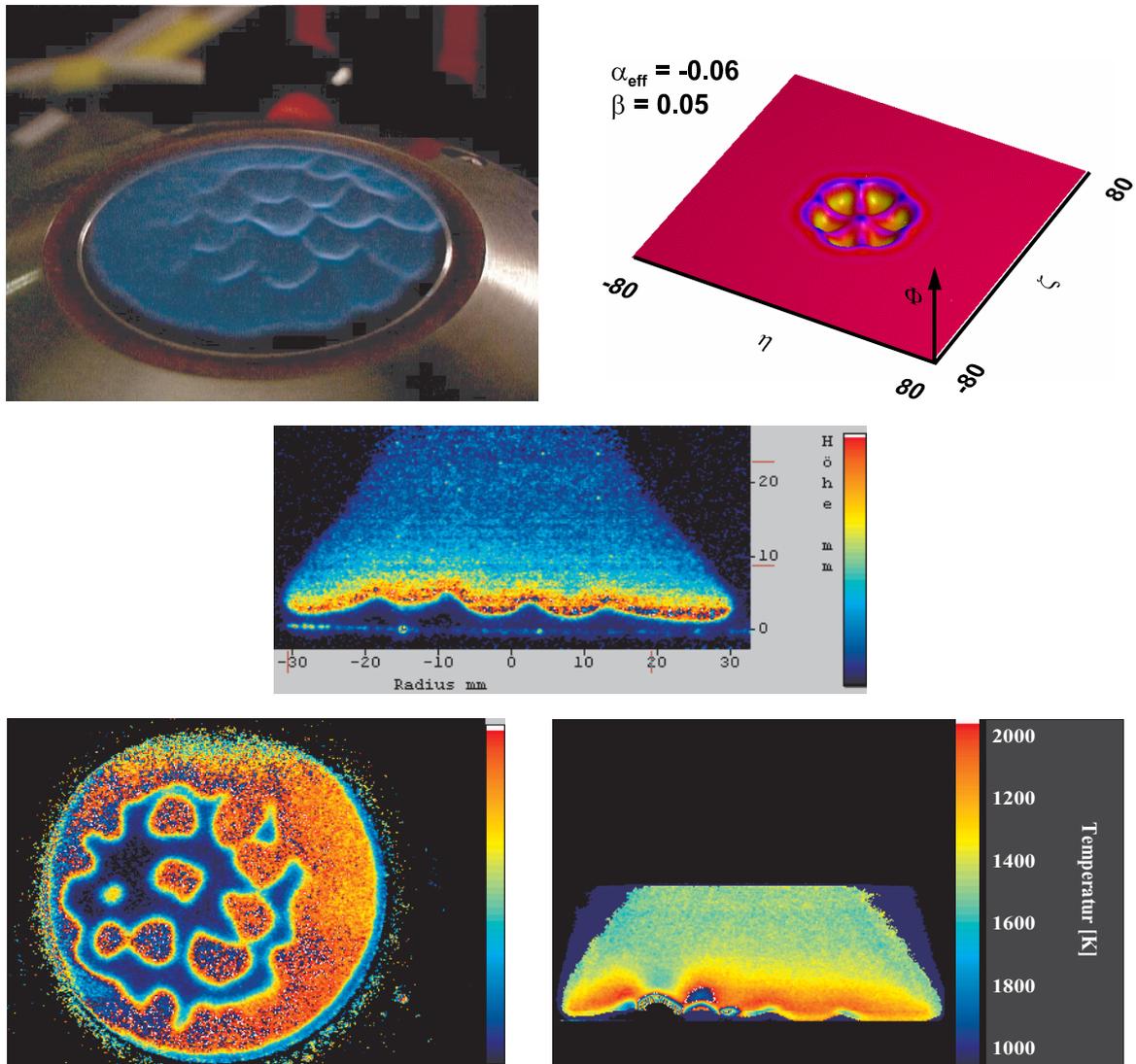


Abbildung 47: Oben Links: Fotografie der Flamme 5. Rechts: Muster nach einer Simulationsrechnung von Class (1995). Mitte: Vertikaler Schnitt durch die Zellen. Links unten: Horizontaler Schnitt durch die Zellen Rechts unten: Vertikale Temperaturverteilung. Die Auswertung erfolgte mit der Zwei-Linien-Methode. Es wurden die Anregungslinien $R_1(4)$ und $R_1(12)$ zur Auswertung benutzt. .

F.6 Flamme 6

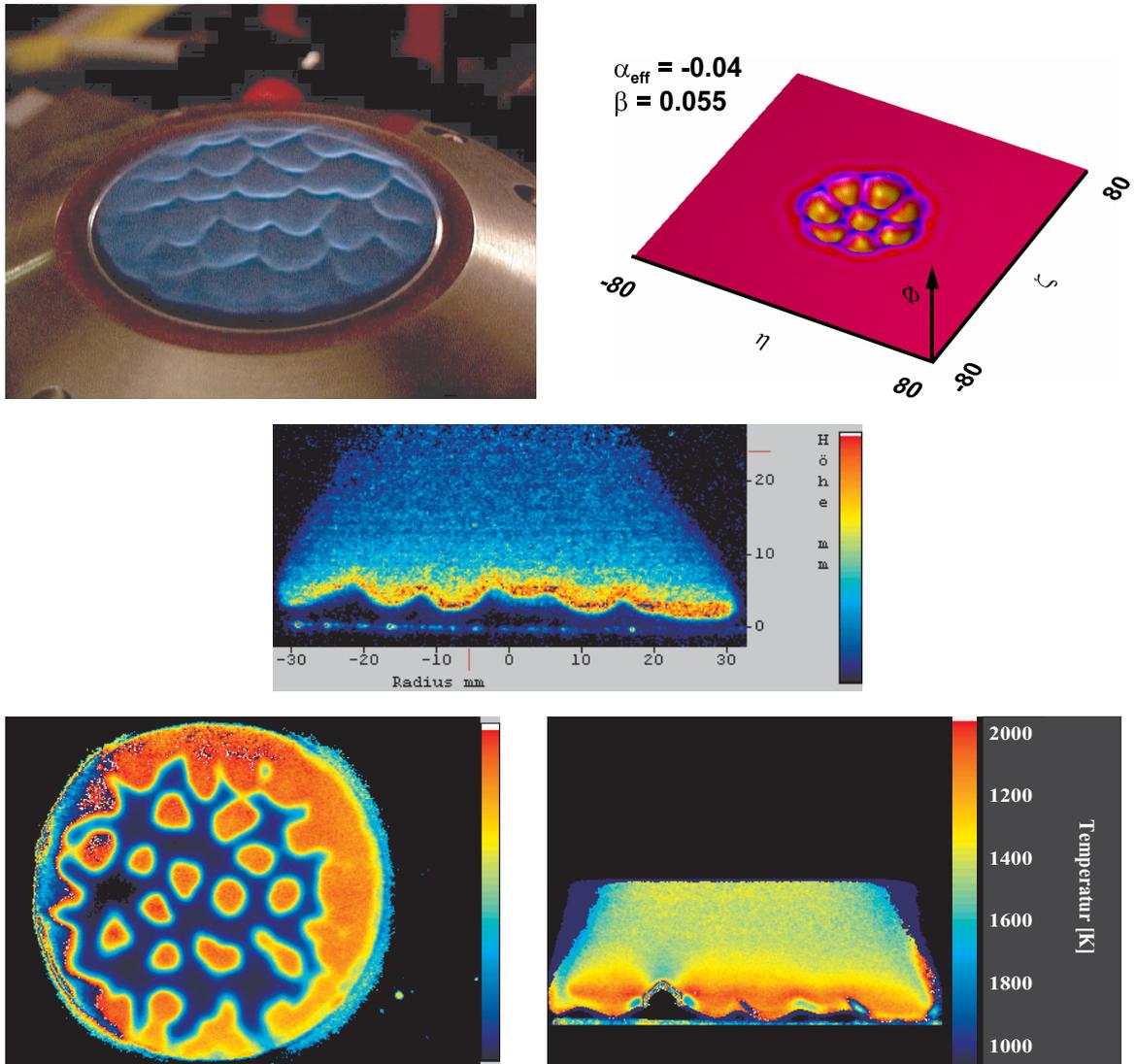


Abbildung 48: Oben Links: Fotografie der Flamme 6. Rechts: Muster nach einer Simulationsrechnung von Class (1995). Mitte: Vertikaler Schnitt durch die Zellen. Links unten: Horizontaler Schnitt durch die Zellen Rechts unten: Vertikale Temperaturverteilung. Die Auswertung erfolgte mit der Zwei-Linien-Methode. Es wurden die Anregungslinien $R_1(4)$ und $R_1(12)$ zur Auswertung benutzt. .

F.7 Flamme 7

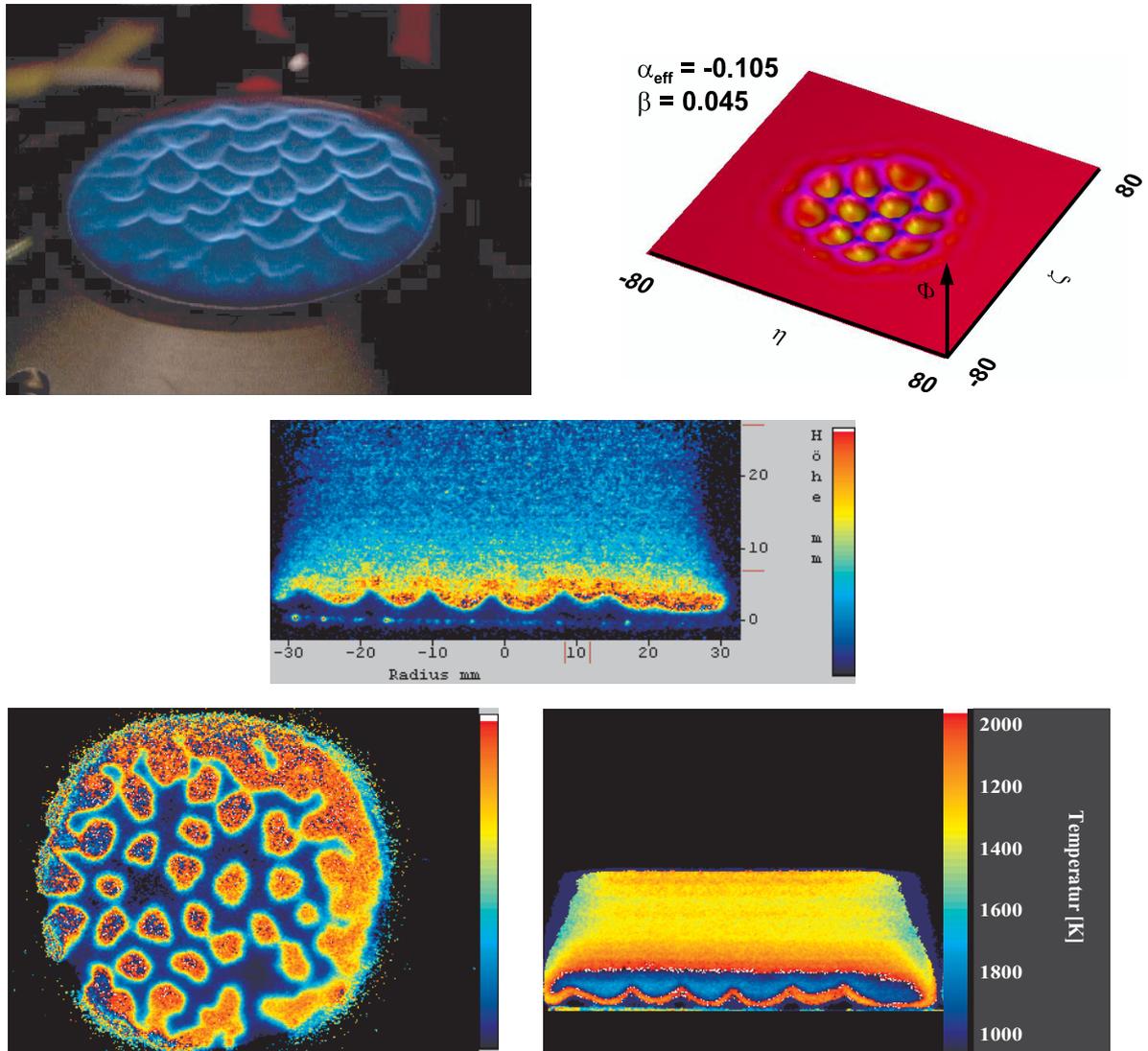


Abbildung 49: Oben Links: Fotografie der Flamme 7. Rechts: Muster nach einer Simulationsrechnung von Class (1995). Mitte: Vertikaler Schnitt durch die Zellen. Links unten: Horizontaler Schnitt durch die Zellen Rechts unten: Vertikale Temperaturverteilung. Die Auswertung erfolgte mit der Zwei-Linien-Methode. Es wurden die Anregungslinien $R_1(4)$ und $R_1(12)$ zur Auswertung benutzt. .

F.8 Flamme 8

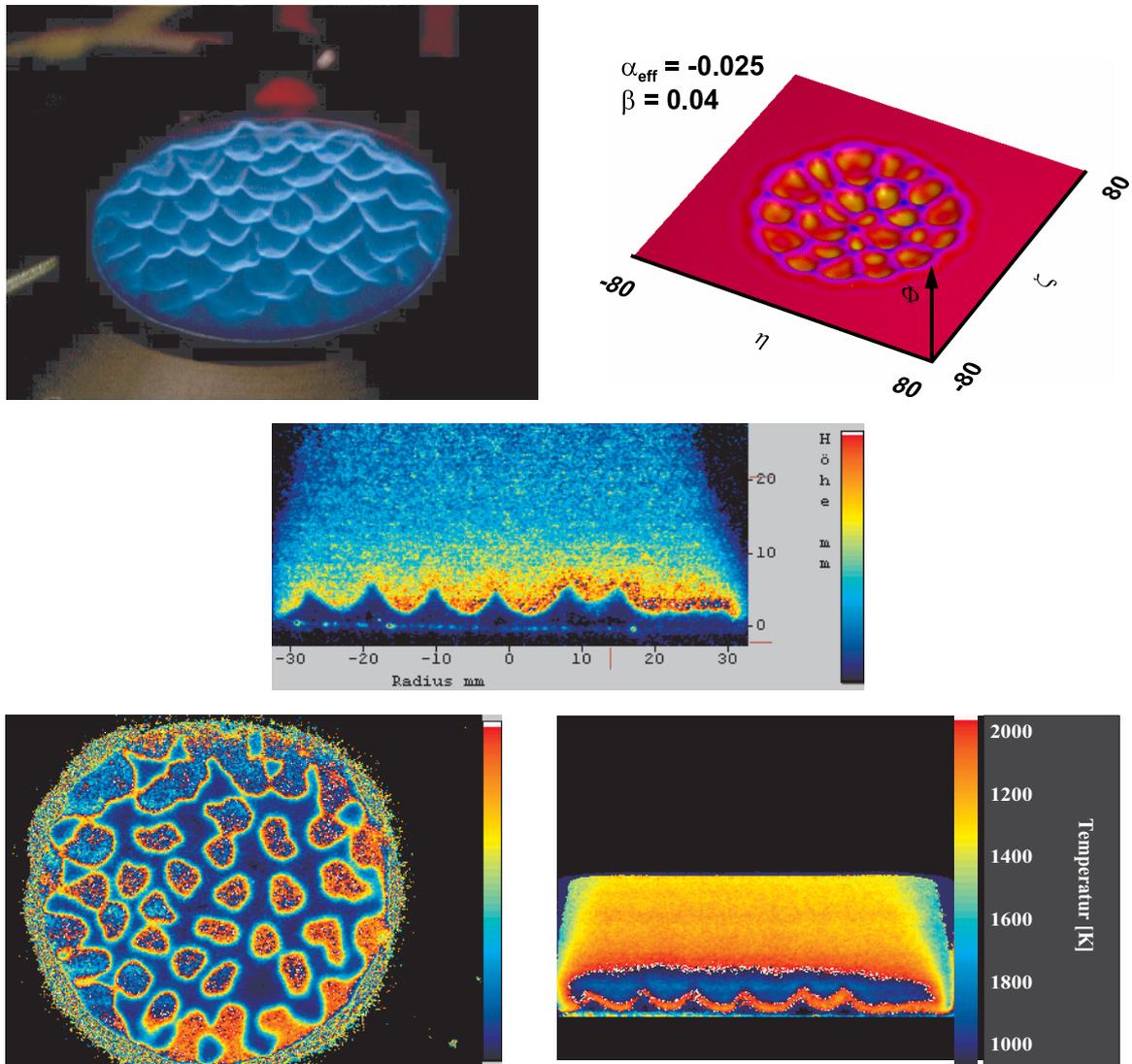


Abbildung 50: Oben Links: Fotografie der Flamme 8. Rechts: Muster nach einer Simulationsrechnung von Class (1995). Mitte: Vertikaler Schnitt durch die Zellen. Links unten: Horizontaler Schnitt durch die Zellen Rechts unten: Vertikale Temperaturverteilung. Die Auswertung erfolgte mit der Zwei-Linien-Methode. Es wurden die Anregungslinien $R_1(4)$ und $R_1(12)$ zur Auswertung benutzt. .

G Temperatur- und Konzentrationsprofile am Unterdruckbrenner

Dieser Abschnitt stellt eine Übersicht aller gemessenen Konzentrations- sowie Temperaturverteilungen dar.

G.1 Temperaturprofile der fetten Unterdruckflammen ($\lambda = 0.85$)

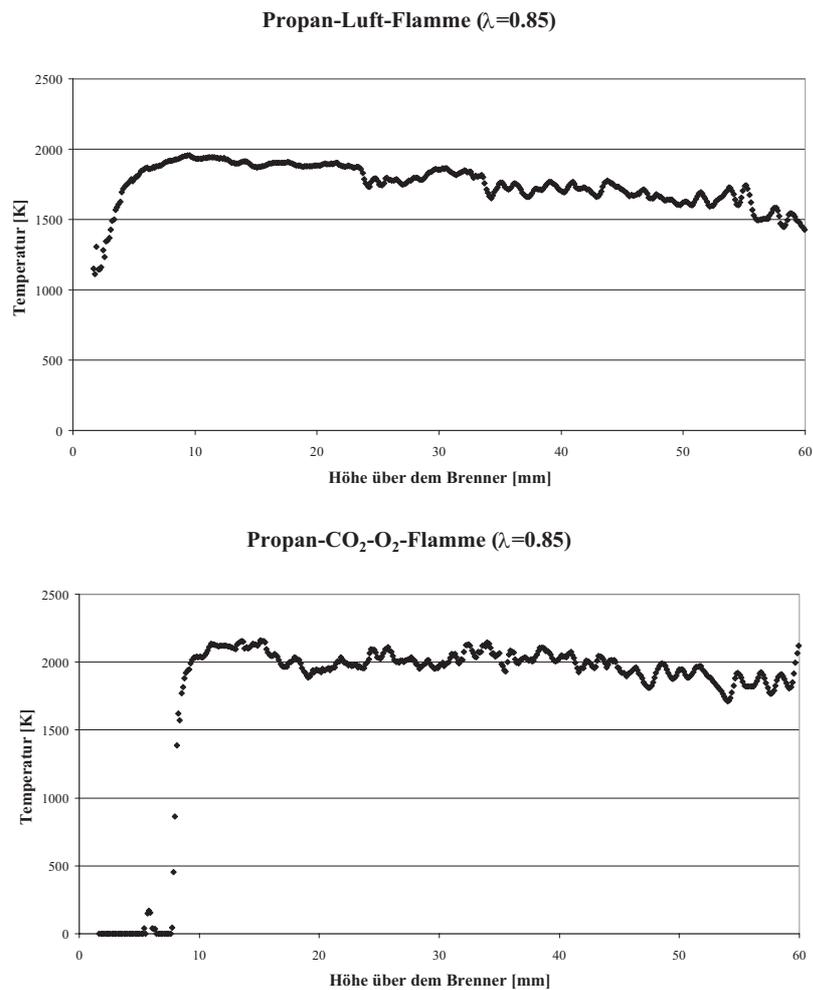


Abbildung 51: Temperaturprofil für fette Verbrennung ($\lambda = 0.85$). oben: Propan-Luft-Flamme, unten: Propan-CO₂-O₂-Flamme.

G.2 Temperaturprofile der mageren Unterdruckflammen ($\lambda = 1.20$)

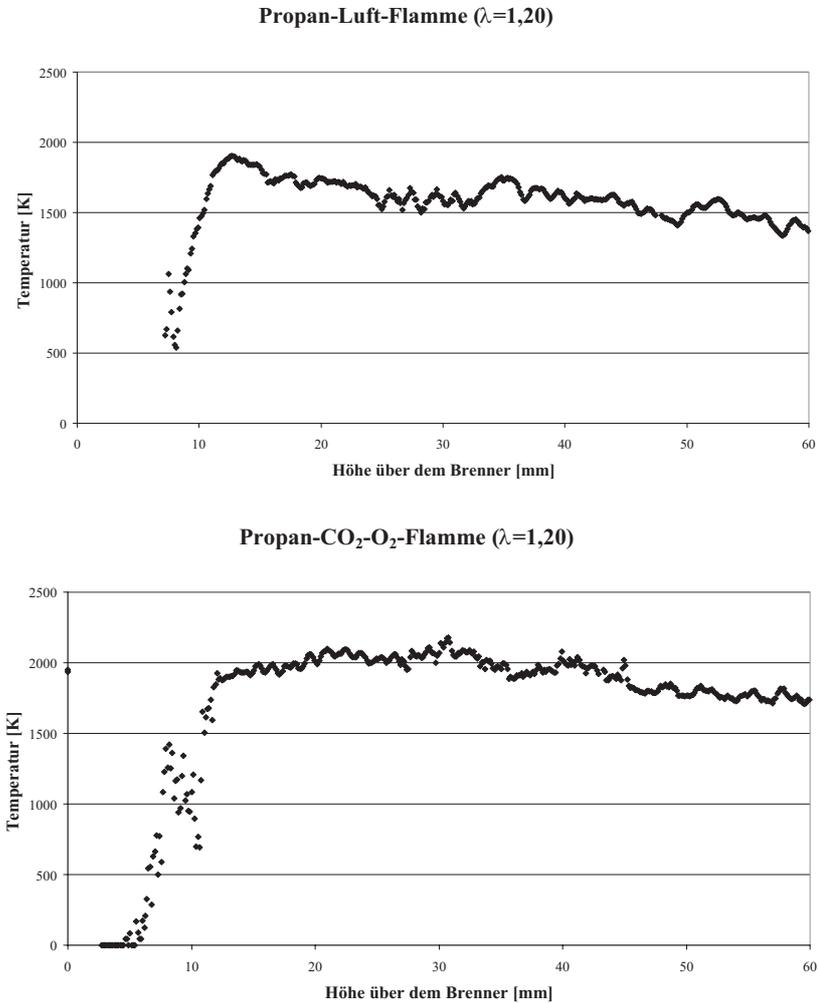


Abbildung 52: Temperaturprofil für magere Verbrennung ($\lambda = 0.85$). oben: Propan-Luft-Flamme, unten: Propan-CO₂-O₂-Flamme.

G.3 OH-Konzentrationsprofile der fetten Unterdruckflammen ($\lambda = 0.85$)

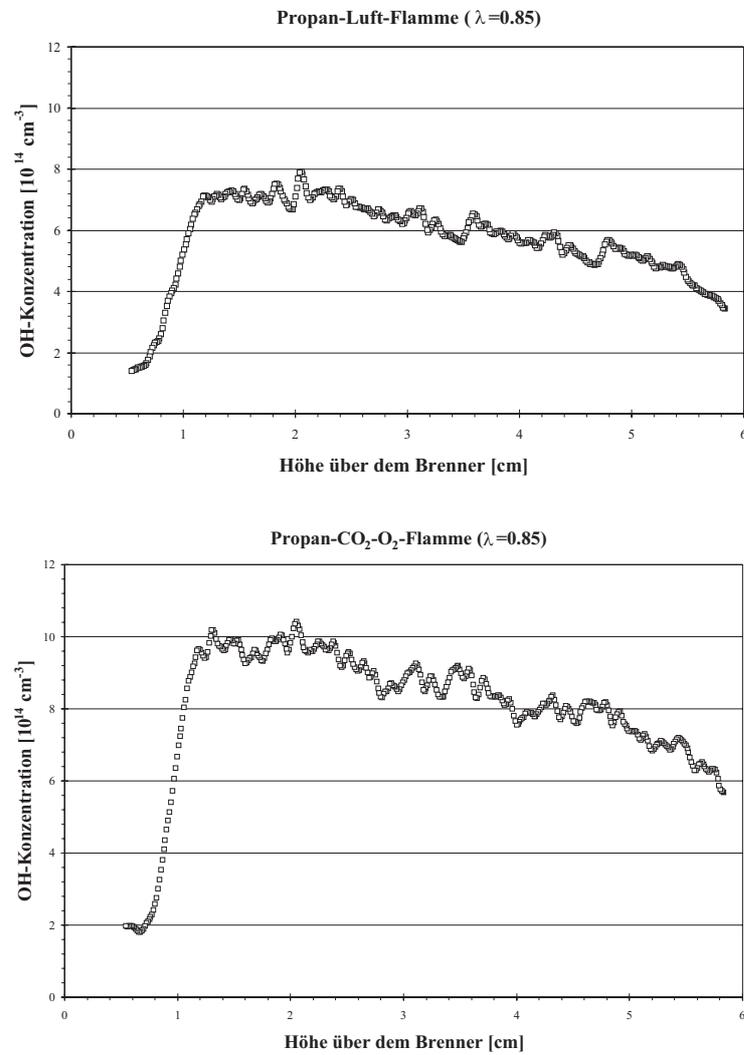


Abbildung 53: OH-Konzentrationsprofil für fette Verbrennung ($\lambda = 0.85$). oben: Propan-Luft-Flamme, unten: Propan-CO₂-O₂-Flamme.

G.4 OH-Konzentrationsprofile der stöchiometrischen Unterdruckflammen ($\lambda = 1.00$)

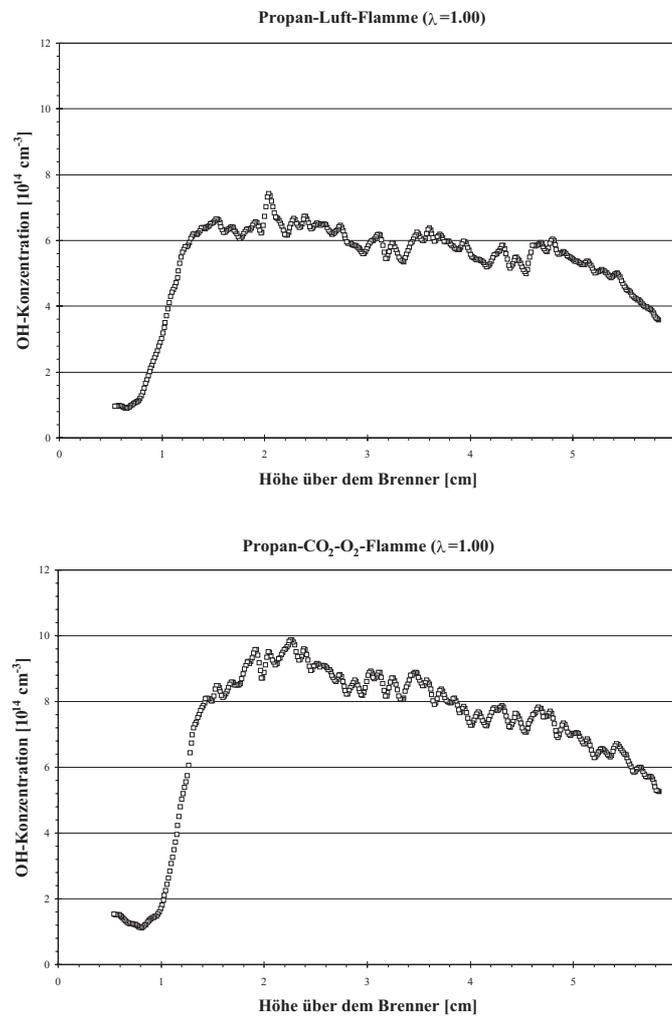


Abbildung 54: OH-Konzentrationsprofile für stöchiometrische Verbrennung ($\lambda = 1.00$). oben: Propan-Luft-Flamme, unten: Propan- CO_2 - O_2 -Flamme.

G.5 OH-Konzentrationsprofile der mageren Unterdruckflammen ($\lambda = 1.20$)

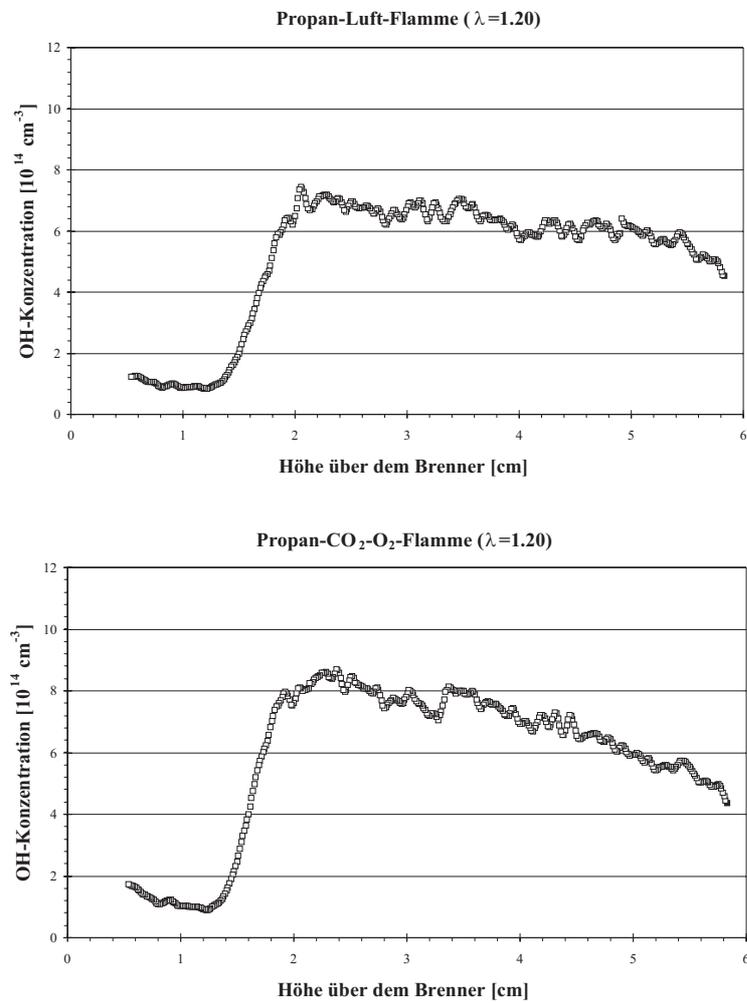


Abbildung 55: OH-Konzentrationsprofil für magere Verbrennung ($\lambda = 1.20$). oben: Propan-Luft-Flamme, unten: Propan-CO₂-O₂-Flamme.

G.6 NO-Konzentrationsprofile der Propan-Luft-Flammen

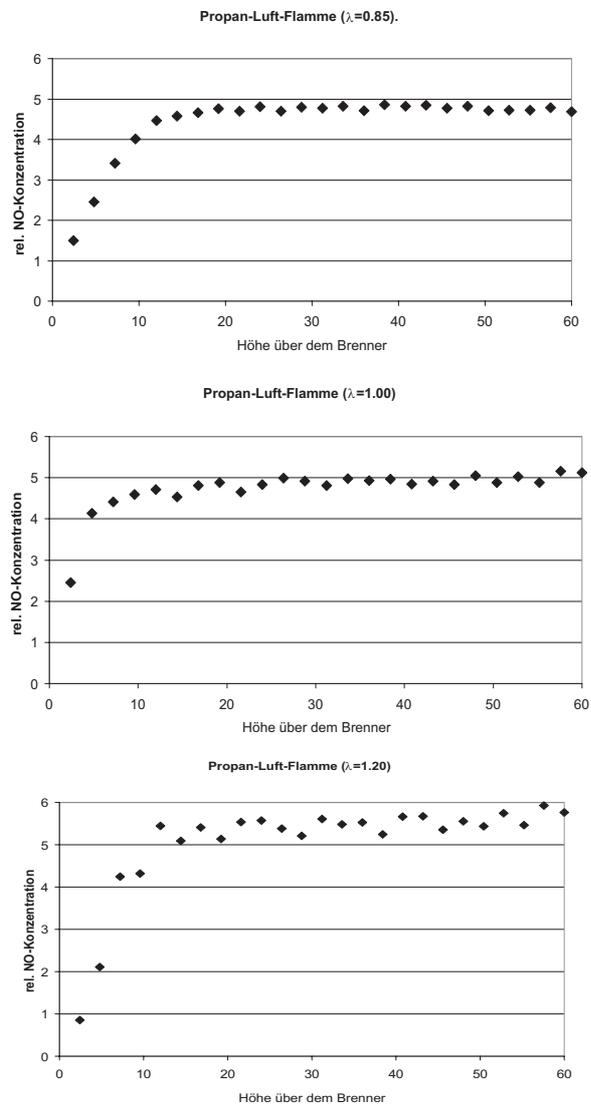


Abbildung 56: NO-Konzentrationsprofil für fette, stöchiometrische und magere Propan-Luft-Flammen ($\lambda = 0.85$, $\lambda = 1.00$, $\lambda = 1.20$).

G.7 CH-Konzentrationsprofile der fetten Unterdruckflammen ($\lambda = 0.85$)

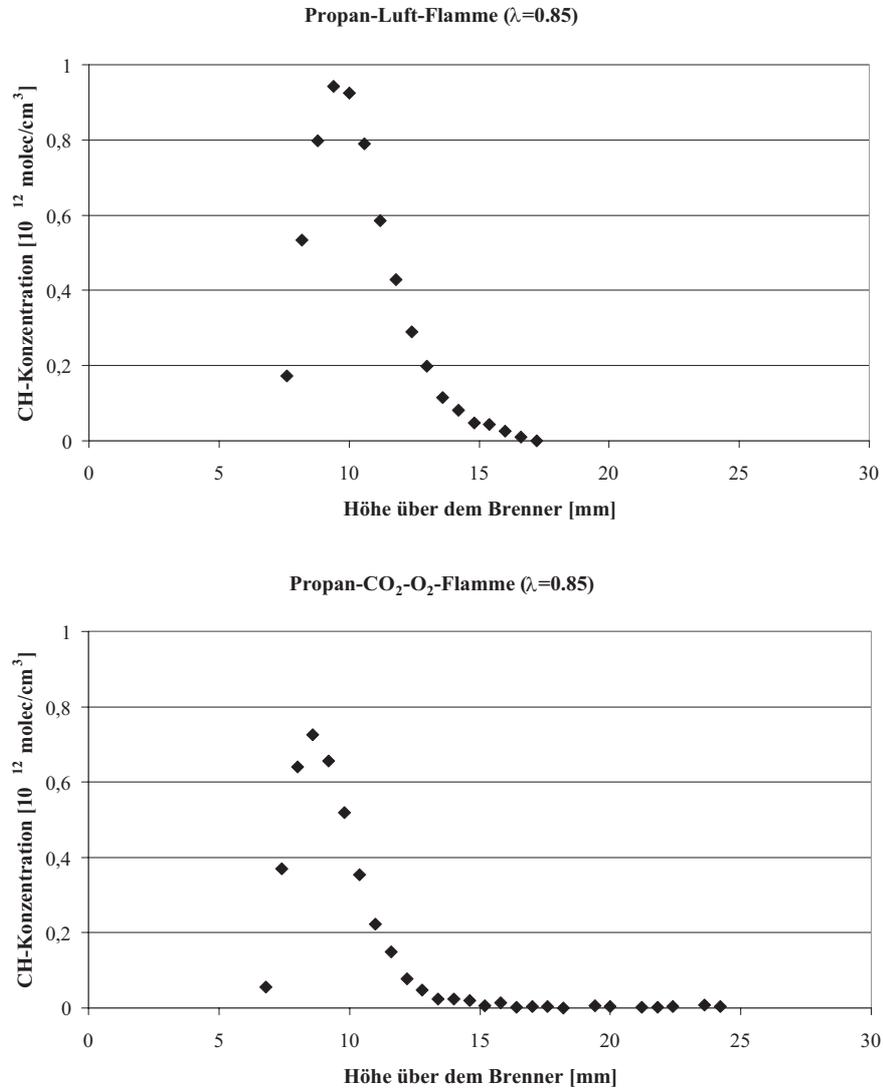


Abbildung 57: CH-Konzentrationsprofil für fette Verbrennung ($\lambda = 0.85$). oben: Propan-Luft-Flamme, unten: Propan-CO₂-O₂-Flamme.

G.8 CH-Konzentrationsprofile der stöchiometrischen Unterdruckflammen ($\lambda = 1.00$)

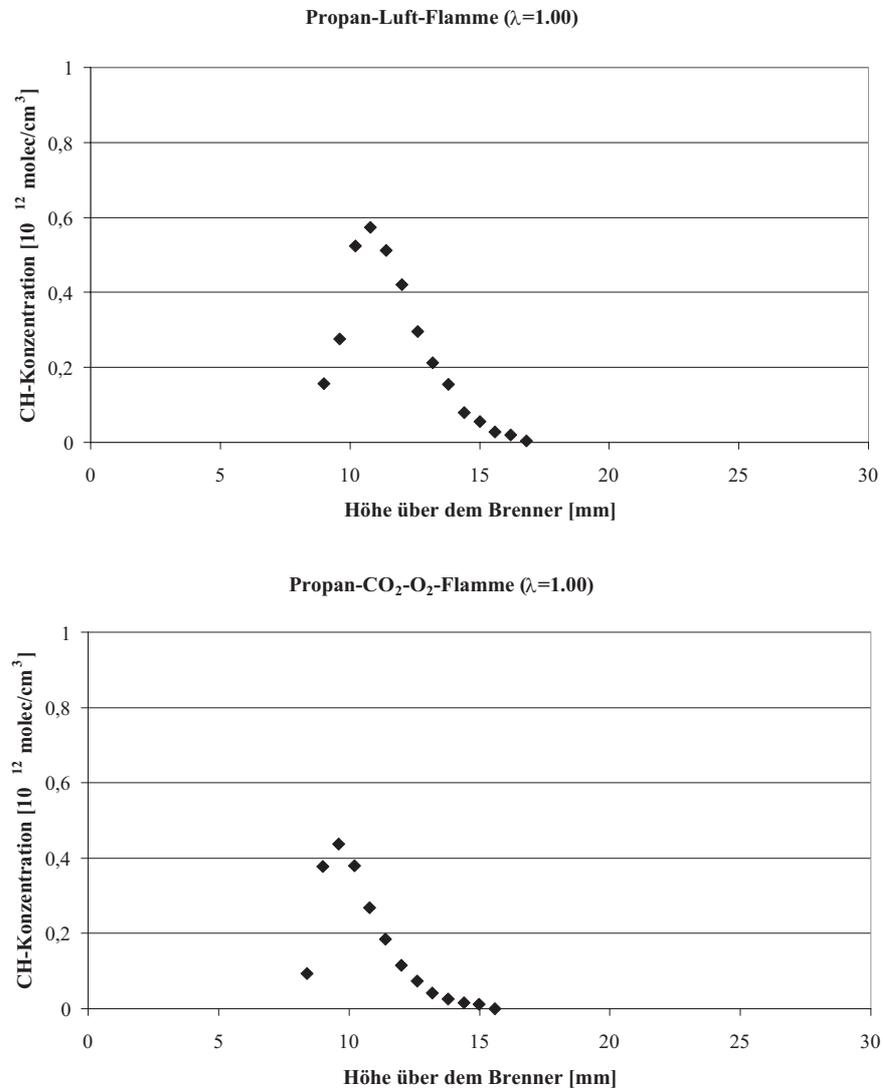


Abbildung 58: CH-Konzentrationsprofil für stöchiometrische Verbrennung ($\lambda = 1.00$). oben: Propan-Luft-Flamme, unten: Propan-CO₂-O₂-Flamme.

G.9 OH-Konzentrationsprofile der mageren Unterdruckflammen ($\lambda = 1.20$)

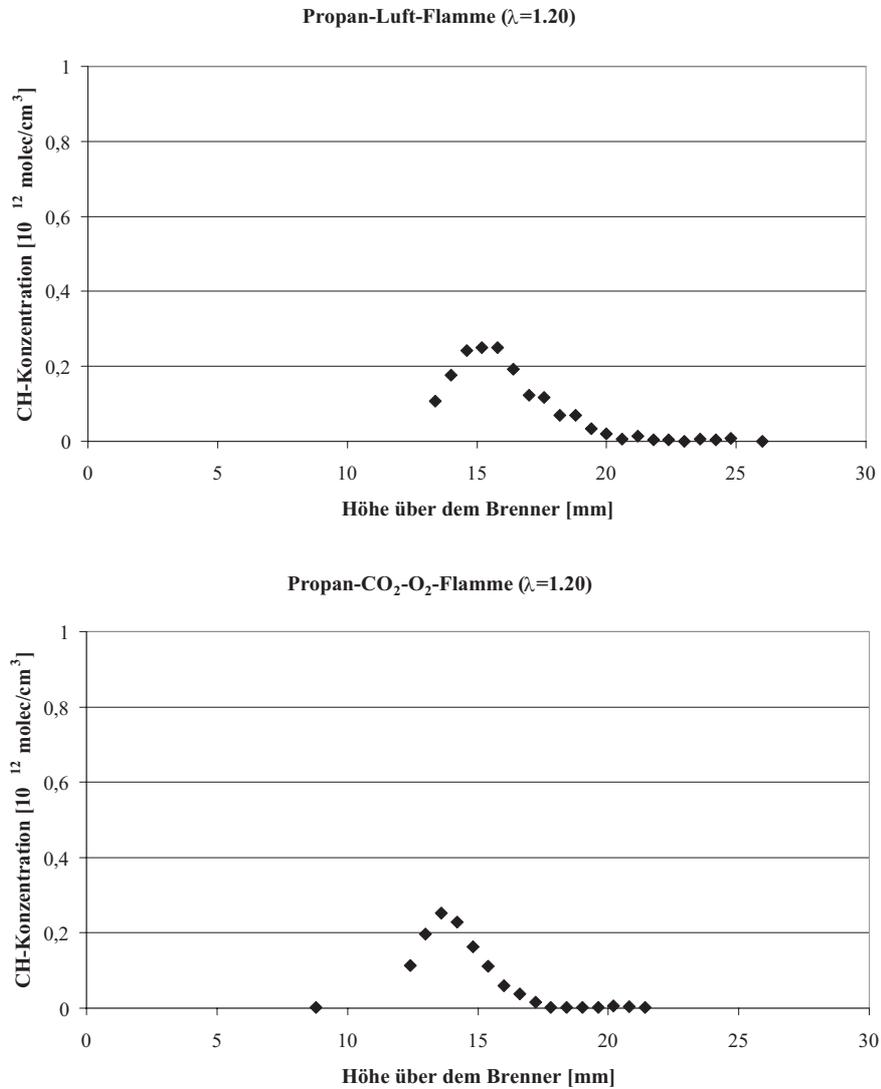


Abbildung 59: CH-Konzentrationsprofil für magere Verbrennung ($\lambda = 1.20$). oben: Propan-Luft-Flamme, unten: Propan-CO $_2$ -O $_2$ -Flamme.

H Fehlerabschätzung der Messungen am Unterdruckbrenner

Zur Bewertung der vorliegenden Meßergebnisse soll in diesem Kapitel eine Fehlerabschätzung der einzelnen Temperatur- und Konzentrationsmessungen durchgeführt werden. Das verwendete Verfahren der Laserinduzierten Fluoreszenz unterscheidet sich von vielen anderen Lasermessverfahren wie PIV oder LDA dadurch, daß das eigentliche Lichtsignal quantifiziert werden muß. Dies setzt voraus, daß lichtabsorbierende Effekte in hinreichendem Maß bekannt sind und korrigiert werden können.

Die Temperaturmessungen am Unterdruckbrenner werden mit einem kalibrierfreien Verfahren, dem Boltzmann-Verfahren durchgeführt.

Als mögliche Fehlerquelle kommen statistische Schwankungen des LIF-Signals sowie systematische Fehler aufgrund falscher oder unzureichender Korrektur der Störeinflüsse in Betracht. Die Unterdruckflammen sind stationär, wodurch eine Mittelung über viele Laserpulse möglich wird. Die Intensitätsvariation von Pixel zu Pixel liegen zwischen 10% und 20%. Aufgrund der geringen OH-Konzentration im Unterdruck ist das Verhältnis aus Streulicht zu Fluoreszenzlicht sehr groß $\cong 50\%$. Das in Abschnitt 8.1 ausführlich diskutierte Korrekturverfahren kann diese Effekte nur zu einem gewissen Teil korrigieren. Insbesondere das starke Eigenleuchten der Flamme im Bereich der inneren Reaktionszone führt zu erheblichen Störungen des Meßsignals.

Bei der Berechnung der Regressionsgeraden wird für einen gültigen Temperaturwert eine Korrelation von mehr als 97% gefordert. Unter der Annahme, daß die für die Regressionsgeraden herangezogenen Wertepaare (x_i, y_i) statistisch verteilt sind, so kann mit Hilfe von

$$\Delta m = \sqrt{\frac{\sum y_i^2 - c \sum y_i - m \sum x_i y_i}{N - 2}} \sqrt{\frac{N}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} \quad (\text{H.20})$$

der Fehler der Steigung der Regressionsgeraden Δm ermittelt werden. Hierbei sind m die Steigung und c der Achsenabschnitt der Geraden. N ist die Anzahl von Wertepaaren, die bei der Auswertung berücksichtigt werden. Bei den vorliegenden Messungen ergibt sich ein mittlerer statistischer Fehler von typischerweise 6%. Die Temperatur berechnet sich aus dem Kehrwert der Steigung. Es ergibt sich dann für den mittleren statistischen Fehler der Temperatur:

$$\Delta T = \frac{\partial T}{\partial m} \Delta m \quad \text{mit} \quad T = \frac{1}{m} \quad (\text{H.21})$$

und entsprechend

$$\Delta T = \frac{\Delta m}{m} T \quad (\text{H.22})$$

Dies ergibt ein statistischer Fehler von 6%.

Zusätzlich gehen in die Berechnung systematische Fehler durch das gemessene Fluoreszenz-Signal sowie durch die molekülspezifische Rotationskonstante B ein. Die Rotationskonstante muß für höhere Quantenzahlen durch die steigende Zentrifugalkraft korrigiert werden. Der systematische Fehler aufgrund dieser Effekte wird auf 2% geschätzt. Für die Temperaturmessung ergibt sich somit insgesamt ein Fehler von 8%.

Die OH-Konzentration erfolgt in Form zweidimensionaler LIF-Schnitte. Die relativen Konzentrationsbilder zeigen in vertikaler Richtung ein statistisches Rauschen der Fluoreszenzsignale von typischerweise 10%. Dieser Fehler erklärt sich durch Ungenauigkeiten bei der Korrektur der vertikalen Intensitätsverteilung sowie der Gesamtlaserintensität. Bei der Bestimmung absoluter Konzentrationen anhand einer Kalibrierflamme kann aufgrund der Vielzahl der Meßwerte ein gemittelter Konzentrationsverlauf abgeschätzt werden. Der systematische Fehler bei der Übertragung der Kalibrierparameter wird mit 5% abgeschätzt. Heard et al. (1992) wird eine Genauigkeit der absoluten Konzentration von 50% angegeben. Dieser Wert resultiert aus der Quantifizierung der OH-Konzentration mittels Absorptionsmessungen.

Die CH-Messung erfolgt in Form von punktuellen Messungen. Aufgrund der Mittelung über 50 Laserpulse kann die Puls-zu-Puls-Schwankung des Lasersystems vernachlässigt werden. Aufgrund der Überlagerung des CH-Signals mit dem Eigenleuchten der Flamme und der geringen Signalausbeute wird der relative Fehler der Konzentrationsmessung mit 10% abgeschätzt. Die Kalibrierung der Absoluten Konzentration erfolgt über eine Referenzflamme. Hier wird ebenfalls eine Reproduzierbarkeit von 10% des Konzentrationswertes angenommen. Insgesamt wird der Fehler der CH-Konzentrationsprofile mit 20% veranschlagt. Die Bestimmung der Maximalkonzentration durch Luque und Crosley (1996) wird mit einer Genauigkeit von 28% angegeben.

Die NO-Konzentrationsmessungen werden als relative Konzentrationsmessungen durchgeführt. Aufgrund der punktuellen Messungen entfällt eine aufwendige Korrektur der Intensitätsverteilung im Laserlichtschnitt. Schwankungen der Laserintensität können durch die Mittelung über 50 Laserpulse vernachlässigt werden. Die geringe NO-Moleküldichte in der Unterdruckflamme und die schwache Besetzung des vibratorischen Grundzustands liegt jedoch ein schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis von 50% vor, was eine Unsicherheit der NO-Konzentration von 5% bedingt.

Die Genauigkeit bezüglich der Orts-Koordinate (Höhe über dem Brenner) ergibt sich aus

- Abweichung des Brennkammerdrucks vom Sollwert. Der Brennkammerdruck beträgt bei allen Messungen $30\text{mbar} \pm 0.5\text{mbar}$.
- Reproduzierbarkeit der Positionierung des Brenners bei flächiger oder punktueller Messung. Aufgrund der Spindel kann die Brennerposition auf 0.2mm innerhalb einer Messung reproduzierbar angefahren werden.
- Absolute Brennerposition relativ zum Lichtschnitt: Die Position des Brenners relativ zum Lichtschnitt wird bei der Auswertung berechnet. Dies geschieht über ein Millimeterpapier, das zu Beginn der Messung senkrecht auf die Brennerplatte gestellt und mit der CCD-Kamera fotografiert wird. Die Position kann auf 1mm exakt bestimmt werden.

Es ergibt sich somit für relative Brennerpositionen eine Genauigkeit von 1%, bedingt durch Ungenauigkeiten des Brennkammerdrucks. Dieser Einfluß wirkt sich im Hinblick auf die Position der Flamme aber auch auf die Streckung der Flamme in Rauchgasgebiet aus. Bei der Bestimmung absoluter Brennerpositionen kommt zusätzlich ein Fehler von 1mm durch die Kamerakalibrierung hinzu.

I Fehlerabschätzung der Messungen am Atmosphärendruckbrenner

Die Quantifizierung der LIF-Signale am Atmosphärendruckbrenner ist deutlich einfacher als im Unterdruck. Dies resultiert aus einem besseren Signal/Rausch-Verhältnis und aus einer besseren Strahlqualität. Dies erklärt sich durch das Fehlen der Glasscheiben und Brennraumwänden, die durch Streulicht die Messung erschweren. Der systematische Fehler ist gering, da Laserleistung und Intensitätsverteilung im Strahl kontinuierlich gleichzeitig mit dem Fluoreszenzsignal gemessen werden und leicht in den Auswerterroutinen korrigiert werden können. Der statistische Fehler kann durch die Berechnung der Standardabweichung entlang einer horizontalen Linie über dem Brenner ermittelt werden. Für die OH-Einzelpulsaufnahmen ergibt sich eine Standardabweichung von 10%, für gemittelte Aufnahmen von 5%. Bei der Bestimmung absoluter Konzentrationen beträgt der Fehler bei Kaiser (1988) 5% an der Brenneroberfläche.

Die Temperaturmessung der Flammenmuster erfolgt mit der Zwei-Linien-Methode. Zur Berechnung der Temperatur gehen neben den Intensitätsverteilungen der LIF-Aufnahmen noch die lokale Referenztemperatur im Rauchgas ein. Die Referenztemperatur kann mit einer Genauigkeit von 5% ermittelt werden. Zur Bestimmung des statistischen Fehlers wird die Standardabweichung verschiedener horizontaler Profile über der Brenneroberfläche berechnet. Es ergibt sich eine Standardabweichung von 8%.

Literatur

- Andresen, P., Barth, A., Gröger, W., Lülff, H. W., Meijer, G. und ter Meulen, J. J.: 1988, Laser-induced fluorescence with tunable excimer lasers as a possible method for instantaneous temperature field measurements at high pressures: checks with an atmospheric flame, *Applied Optics* **27**(2), 365–378.
- Andresen, P., Meijer, G., Schlüter, H., Voges, H., Koch, A., Hentschel, W., Oppermann, W. und Rothe, E.: 1990, Fluorescence imaging inside an internal combustion engine using tunable excimer lasers, *Applied Optics* **29**(16), 2392–2404.
- Atakan, B., Hartlieb, A. T., Brand, J. und Kohse-Höinghaus, K.: 1998, An experimental investigation of premixed fuel-rich low-pressure propene/oxygen/argon flames by spectroscopic and molecular-beam mass spectrometry, *27th Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute* pp. 435–444.
- Atakan, B., Heinze, J. und Meier, U. E.: 1997, OH laser-induced fluorescence at high pressures: spectroscopic and two-dimensional measurements exciting the A-X (1,0) transition, *Applied Physics B* **64**(12), 585 – 591.
- Attal-Trétout, B., Schmidt, S. C., Crété, E., Dumas, P. und Taran, J. P.: 1990, Resonance CARS of OH in high-pressure flames, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **43**(5), 351–364.
- Bechtel, J. H., Blint, R. J., Dasch, C. J. und Weinberger, D. A.: 1981, Atmospheric pressure premixed hydrocarbon-air flames: Theory and experiment, *Combustion and Flame* **42**, 197–213.
- Bechtel, J. H. und Teets, R. E.: 1979, Hydroxyl and its concentration profile in methane-air flames, *Applied Optics* **18**(24), 4138–4144.
- Bechtold, J. K. und Matalon, M.: 1999, Effects of stoichiometry on stretched premixed flames, *Combustion and Flame* **119**, 217–232.
- Bernstein, J. S., Fein, A., Choi, J. B., Cool, T. A., Sausa, R. C., Howard, S. L., Locke, R. J. und Miziolek, A. W.: 1993, Laser-based flame species profile measurements: A comparison with flame model predictions, *Combustion and Flame* **92**, 85–105.
- Bormann, F. C.: 1994, *Untersuchung zur Temperatur- und Konzentrationsmessung von NO-Molekülen in atmosphärischen Flammen mittels rotationsaufgelöster laserinduzierter Fluoreszenz*, Master's thesis, Universität Bielefeld.
- Bormann, F. C.: 1997, *Picosecond PLIF Measurements and Modeling of OH $A^2\Sigma^+(\nu = 2)$ collisional energy transfer in atmospheric pressure flames*, PhD thesis, Universität Bielefeld.
- Braun, I.: 1998, *Die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in $CO_2 - O_2$ - sowie $H_2O - O_2$ -Gemischen*, PhD thesis, Universität Karlsruhe.
- Bui-Pham, M., Seshadri, K. und Williams, F. A.: 1992, The asymptotic structure of premixed methane-air flames with slow CO-oxidation, *Combustion and Flame* **89**, 343 – 362.

- Burris, J., Butler, J. J., McGee, T. J. und Heaps, W.: 1988, Collisional deactivation rates for a $^2\Sigma^+(\nu = 1)$ state of OH, *Chemical Physics* **124**, 251 – 258.
- Cattolica, R. J.: 1982, OH radical nonequilibrium in methane-air flat flames, *Combustion and Flame* **44**, 43 – 59.
- Chryssostomou, A.: 1995, *Ortsaufgelöste Temperaturmessung mit laserinduzierter Prädissociationsfluoreszenz in turbulenter Verbrennung*, PhD thesis, Universität Bielefeld.
- Class, A. G.: 1995, *Zellulare Strukturen laminarer Staupunktflammen*, PhD thesis, Universität Karlsruhe (TH).
- Class, A. G. und Klimenko, A. Y.: 2000, Premixed flames as gasdynamic discontinuities: flame speed and jump conditions, *GAMM Göttingen*.
- Clavin, P.: 1985, Dynamic behavior of premixed flame fronts in laminar and turbulent flows, *Progress in energy and combustion science* **11**, 3–59.
- Copeland, R. A., Dyer, M. J. und Crosley, D. R.: 1985, Rotational-level-dependent quenching of $A^2\Sigma^+$ OH and OD, *Journal of Chemical Physics* **82**(9), 4022–4032.
- Copeland, R. A., Wise, M. L. und Crosley, D. R.: 1988, Vibrational energy transfer and quenching of OH ($A^2\Sigma^+, \nu = 1$), *Journal of Physical Chemistry* **92**, 5710–5715.
- Coxon, J. A.: 1980, Optimum molecular constants and term values for the $X^2\Pi(\nu \leq 5)$ and $A^2\Sigma^+(\nu \leq 3)$ states of OH, *Canadian Journal of Physics* **58**, 933–949.
- Crosley, D. R.: 1989a, Rotational and translational effects in collisions of electronically excited diatomic hydrides, *Journal of Physical Chemistry* **93**, 6273–6282.
- Crosley, D. R.: 1989b, Semiquantitative laser-induced fluorescence in flames, *Combustion and Flame* **78**, 153–167.
- Dieke, G. H. und Crosswhite, H. M.: 1961, The ultraviolet bands of OH, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **2**, 97–199.
- Drake, M. C. und Ratcliffe, J. W.: 1993, High temperature quenching cross sections for nitric oxide laser-induced fluorescence measurements, *Journal of Chemical Physics* **98**(5), 3850–3865.
- Eckbreth, A. C.: 1988, *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*, Abacus Press., Cambridge, USA.
- el Hamdi, M., Gorman, M. und Robbins, K.: 1990, *A picture book of dynamical modes of flat laminar premixed flames*, University of Texas / University of Houston, San Antonio / Houston.
- Fairchild, P. W., Smith, G. P. und Crosley, D. R.: 1983, Collisional quenching of $A^2\Sigma^+$ OH at elevated temperatures, *Journal of Chemical Physics* **79**(4), 1795–1807.
- Gärtner, F.-J.: 1982, *Vergleich der Bildung von Stickstoffoxid in Methanol/Luft- und Kohlenwasserstoff/Luft-Flammen*, PhD thesis, Technische Hochschule Darmstadt.

- Gasnot, L., Desgroux, P., Pauwels, J. E. und Sochet, L. R.: 1997, Improvement of two-photon laser induced fluorescence measurements of H- and O-atoms in premixed methane/air flames, *Applied Physics B* **65**, 639–646.
- Gerling, D.: 1996, *Untersuchung der Stickoxid-Bildung in Flammen mit Hilfe laseroptischer Meßverfahren*, PhD thesis, Rheinisch-Westfälisch Technische Hochschule Aachen.
- Gorman, M., el Hamdi, M. und Hamill, C. F.: 1994a, Rotating and modulated rotating states of cellular flames, *Combustion, Science and Technology* **98**, 25–35.
- Gorman, M., el Hamdi, M. und Robbins, K. A.: 1994b, Experimental observation of ordered states of cellular flames, *Combustion, Science and Technology* **98**, 37–45.
- Gorman, M., el Hamdi, M. und Robbins, K. A.: 1994c, Four types of chaotic dynamics in cellular flames, *Combustion, Science and Technology* **98**, 79–93.
- Gorman, M., el Hamdi, M. und Robbins, K. A.: 1994d, Hopping motion in ordered states of cellular flames, *Combustion, Science and Technology* **98**, 71–78.
- Graybeal, J. D.: 1988, *Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Company, New York u. a.
- Grinstead, J. H., Laufer, G. und McDaniel, J. C.: 1995, Single pulse, two-line temperature measurement technique using KrF laser-induced O_2 fluorescence, *Applied Optics* **34**(24), 5501–5512.
- Haken, H. und Wolf, H.: 1990, *Atom- und Quantenphysik*, Springer-Verlag, Berlin.
- Häusler, D.: 1985, *Photodissoziation von H_2O in der ersten Absorptionsbande - Abhängigkeiten der OH-Zustandsverteilung vom Rotationszustand des H_2O -Moleküls*, PhD thesis, Georg-August-Universität Göttingen.
- Heard, D. E., Jeffries, J. B., Smith, G. P. und Crosley, D. R.: 1992, LIF measurement in methane/air flames of radicals important in prompt-NO formation, *Combustion and Flame* **88**, 137–148.
- Herzberg, G.: 1961, *Molecular Spectra and molecular Structure 1. Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey u. a.
- Hirano, A., Ricoul, F. und Tsujishita, M.: 1993, Two-dimensional direct quenching measurement of OH in a cross section of a bunsen flame, *Japanese Journal of Applied Physics* **32**, 3300–3307.
- Hollas, J. M.: 1995, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Vieweg, Braunschweig.
- Hoyermann, K., Jander, H. und Wagner, H. G.: 1975, Zur NO-Bildung in mageren und stöchiometrischen Wasserstoff-, Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoff-Luftflammen, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* **79**(10), 858–868.
- Jeffries, J. B., Kohse-Höinghaus, K., P. Smith, G., Copeland, R. A. und Crosley, D. R.: 1988, Rotational-level-dependent quenching of OH ($A^2\Sigma^+$) at flame temperatures, *Chemical Physics Letters* **152**(2,3), 160–167.

- Joklik, R. G. und Daily, J. W.: 1987, LIF study of CH $A^2\Delta$ collisional dynamics in a low pressure oxy-acetylene flame, *Combustion and Flame* **69**, 211–219.
- Jörg, A.: 1991, *Untersuchungen zum stoßinduzierten Rotationsenergietransfer im ($A^2\Sigma^+, v = 0$)-Zustand des OH-Radikals: Ein Vergleich zwischen Experiment und Theorie*, PhD thesis, Universität Bielefeld.
- Jörg, A., Meier, U., Kienle, R. und Kohse-Höinghaus, K.: 1992, State-specific rotational energy transfer in OH ($A^2\Sigma^+, v = 0$) by some combustion-relevant collision partners, *Applied Physics B* **55**, 305–310.
- Kaiser, E. W.: 1988, Simulation of OH radical profiles in premixed atmospheric-pressure flat flames, *Journal of Physical Chemistry* **92**, 4384–4389.
- Kienle, R.: 1994, *Experiment und Modellentwicklung zum Einfluß des stoßinduzierten Energietransfers auf die laserinduzierte Fluoreszenz von OH ($A^2\Sigma^+$) unter Flammenbedingungen*, PhD thesis, Universität Bielefeld.
- Kienle, R., Lee, M., Meier, U. und Kohse-Höinghaus, K.: 1993, Collisional energy transfer in OH ($A^2\Sigma^+$): Investigations for quantitative LIF combustion diagnostics, *3rd Int. Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion: Non-Intrusive Combustion Diagnostics, Scheveningen, May 10-13*.
- Klein-Douvel, R.: 1992, *OH fluorescence measurements with a CCD camera and image processing software & OH predissociation rate and temperature calculations*, PhD thesis, University of Nijmegen.
- Klimenko, A. Y. und Class, A. G.: 2001, Asymptotic structure and (NO_x) emission of realistic premixed flames under influence of fluid flows, *6th International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment, July 9-12 pp.* 393–399.
- Kohse-Höinghaus, K., Jeffries, J. B., Copeland, R. A., Smith, G. P. und Crosley, D. R.: 1988, The quantitative LIF determination of OH concentrations in low-pressure flames, *22nd Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute* pp. 1857–1866.
- Kohse-Höinghaus, K. und Meier, U. E.: 1993, Quantitative two-dimensional single pulse measurements of temperature and species concentration using LIF, *3rd Int. Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion: Non-Intrusive Combustion Diagnostics, Scheveningen, May 10-13*.
- Lawitzki, A., Plath, I., Stricker, W., Bittner, J., Meier, U. und Kohse-Höinghaus, K.: 1990, Laser-induced fluorescence determination of flame temperatures in comparison with CARS measurements, *Applied Physics B* **50**, 513–518.
- Lawitzky, A., Tirgrath, R., Meier, U., Kohse-Höinghaus, K., Jörg, A. und Just, T.: 1989, Temperature measurements in flames by linear and non-linear laser-induced fluorescence, *Joint Meeting of the German and the Italian sections of the combustion institute*.

- Luque, J. und Crosley, D. R.: 1996, Absolute CH concentrations in low-pressure flames measured with laser-induced fluorescence, *Applied Physics B* **63**, 91–98.
- Luque, L. und Crosley, D. R.: 1998, *LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 1.2)*, SRI International Report MP 98-021.
- März, H.: 1995, Verfahren zur Reduzierung der Emission bei der Verbrennung von Abfällen, *Patentschrift*.
- Meier, U., Bittner, J., Kohse-Höinghaus, K. und Just, T.: 1988, Discussion of two-photon laser-excited fluorescence as a method for quantitative detection of oxygen atoms in flames, *22. Symposium International on Combustion* pp. 1887–1896.
- Morley, C.: 1982, The application of laser fluorescence to detection of species in atmospheric pressure flames. Relative quenching rates of OH by H_2O , H_2 and CO, *Combustion and Flame* **47**, 67–81.
- Oertel, H.: 1994, *Aerothermodynamik*, Springer Verlag, Berlin u. a.
- Oertel, H. und Delfs, J.: 1996, *Strömungsmechanische Instabilitäten*, Springer Verlag, Berlin u. a.
- Paul, P. H.: 1994, A model for temperature dependent collisional quenching of OH $A^2\Sigma^+$, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans.* **51**(3), 511–524.
- Prucker, S., Meier, W. und Stricker, W.: 1994, A flat flame burner as calibration source for combustion research: Temperatures and species concentrations of premixed H_2 /air flames, *Rev. Sci. Instrum.* **65**(9), 2908–2911.
- Quinard, J., Searby, G. und Boyer, L.: 1984, Cellular structures on premixed flames in a uniform laminar flow, *Lecture Notes in Physics - Cellular Structures in Instabilities*.
- Rensberger, K. J., Jeffries, J. B., Copeland, R. A., Kohse-Höinghaus, K., Wise, M. L. und Crosley, D. R.: 1989, Laser-induced fluorescence determination of temperatures in low pressure flames, *Applied Optics* **28**(17), 3556–3566.
- Rogg, B. und Peters, N.: 1990, The asymptotic structure of weakly strained stoichiometric methane-air flames, *Combustion and Flame* **79**, 402 – 420.
- Schöbel, A.: 2000, *Experimentelle und numerische Untersuchung des Benzolabbaus im Strömungsreaktor bei mittleren Temperaturen*, PhD thesis, Forschungszentrum Karlsruhe Technik und Umwelt, FZKA 6498.
- Seshadri, K., Bai, X. S., Pitsch, H. und Peters, N.: 1998, Asymptotic analysis of the structure of moderately rich methane-air flames, *Combustion and Flame* **113**, 589 – 602.
- Sick, V.: 1992, *Einsatz hochauflösender Laserspektroskopie zur quantitativen Analyse von Gegenstrom-Diffusionsflammen*, PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Sivashinsky, G. I.: 1980, On flame propagation under conditions of stoichiometry, *SIAM Journal on Applied Mathematics* **39**, 67–82.

- Stepowski, B. und Couttereau, M. J.: 1981, Study of the collisional lifetime of hydroxyl ($^2\Sigma^+$, $\nu = 0$) radicals in flames by time-resolved laser-induced fluorescence, *Combustion and Flame* **40**, 65–70.
- Sung, C. J., Liu, J. B. und Law, C. K.: 1996, On the scalar structure of nonequidiffusive premixed flames in counterflow, *Combustion and Flame* **106**, 168–183.
- Svanberg, S.: 1992, *Atomic and molecular Spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin u. a.
- Wenz, H. W.: 1983, *Untersuchung zur Bildung von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen in brennerstabilisierten Flammen unterschiedlicher Brennstoffe und Gemischzusammensetzungen*, PhD thesis, Technische Hochschule Darmstadt.
- Weyrauch, V. W.: 1986, *Untersuchung zum Verbrennungsablauf in Methanol-Sauerstoff-Stickstoff- und Kohlenwasserstoff-Sauerstoff-Stickstoff-Flammen unter besonderer Berücksichtigung der Stickstoffmonoxidbildung*, PhD thesis, Technische Universität Darmstadt.