

Effiziente Rußmodellierung in laminaren und turbulenten Flammen unterschiedlicher Brennstoffe

Dipl.-Ing. Thomas Blacha

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
Institut für Verbrennungstechnik
Stuttgart



DLR

Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt



Herausgeber

Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt

**Institut für
Verbrennungstechnik**

Pfaffenwaldring 38-40
70569 Stuttgart

Telefon
Telefax

(0 7 11) 68 62 - 3 08
(0 7 11) 68 62 - 5 78

Als Manuskript gedruckt.
Abdruck oder sonstige Verwendung
nur nach Absprache mit dem Institut gestattet

D93, Stuttgart

Effiziente Rußmodellierung in laminaren und turbulenten Flammen unterschiedlicher Brennstoffe

Bei der Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik und Geodäsie
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Thomas Blacha

aus Berlin

Hauptberichter: PD Dr.-Ing. Peter Gerlinger
Mitberichter: Prof. Dr. Claus-Dieter Munz

Tag der mündlichen Prüfung 25/05/2012

Institut für Verbrennungstechnik der Luft- und Raumfahrt
Universität Stuttgart

2012

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Doktorarbeit an der Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik und Geodäsie der Universität Stuttgart. Sie beschäftigt sich mit der numerischen Simulation von Verbrennungsprozessen und geht dabei insbesondere auf die Vorhersage von Schadstoffemissionen ein. Mein Doktorvater Dr. habil Peter Gerlinger, welcher mich zu dieser Arbeit ermunterte, sagte einst sinngemäß: „Die numerische Simulation von Verbrennungsprozessen ist ein hochinteressantes Wissenschaftsfeld, erfordert allerdings oftmals eine sehr hohe persönliche Frustrationsgrenze. Hat man es dennoch zu einem Erfolg geschafft, ermöglicht sie dafür wertvolle Erkenntnisse.“ Seinem Zitat kann ich nach mehreren Jahren Arbeit in diesem Gebiet nur zustimmen. Insbesondere die Untersuchungen im Rahmen einer Doktorarbeit können der persönlichen Geduld und dem Durchhaltewillen zeitweilig sehr viel abverlangen. Das freundliche Umfeld an meinem Arbeitsplatz sowie die fachliche Unterstützung meiner Kollegen, halfen mir jedoch, auch lange Durststrecken zu überwinden und schließlich das erfolgreiche Resultat dieser Arbeit in den Händen halten zu können. Aus diesem Grund möchte ich mich an dieser Stelle aufrichtig bei einigen Personen bedanken.

Für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit am Institut für Verbrennungstechnik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrttechnik (DLR) bedanke ich mich bei Prof. Dr. M. Aigner dem Institutsleiter und bei Dr. habil B. Noll dem Abteilungsleiter der Numerischen Simulation.

Besondere Erwähnung hat mein Doktorvater Dr. habil P. Gerlinger verdient, denn er war es, der mein Interesse für die numerische Simulation von Verbrennungsvorgängen weckte. Insbesondere im Bereich turbulenter Verbrennungen konnte ich von seinem umfangreichen Wissen profitieren, da seine Tür für ein interessantes Gespräch immer offen stand. Bei Prof. Dr. C.-D. Munz bedanke ich mich für die Übernahme des Mitberichts und die nützlichen Hinweise, die er mir bezüglich numerischer Lösungsverfahren geben konnte.

Dr. M. Di Domenico dem Betreuer der THETA-Gruppe möchte ich meinen ganz besonderen Dank aussprechen. Während zahlreicher spannender Diskussionen lernte ich von seinen Erfahrungen in der numerischen Simulation. Vor allem seine hohen fachlichen als auch sozialen Kompetenzen führten dabei zu optimalen Rahmenbedingungen für das Gelingen dieser Arbeit.

Dr. N. Slavinskaya danke ich für ihre außerordentliche Hilfsbereitschaft im Bereich der Reaktionskinetik, aber auch Dr. K.-P. Geigle und Dr. M. Köhler, die mich fortwährend mit wertvollen experimentellen Daten versorgten, seien in Bezug auf die wundervolle Zusammenarbeit dankbar erwähnt.

Weiteren Dank schulde ich K. Nold, M. Kindler und Dr. E. Goos. Sie sorgten in einigen Bereichen für den entscheidenden Funken, welcher schließlich zur richtigen Idee führte. Bei den restlichen Kollegen bedanke ich mich ebenfalls, da sie gemeinsam zu der produktiven und angenehmen Arbeitsatmosphäre am DLR beigetragen haben.

Abschließend möchte ich auch meine Familie dankend erwähnen, insbesondere meine Eltern. Sie haben mich Zeit meines Lebens unterstützt und gaben mir in den richtigen Momenten wichtige Impulse, welche meinen Werdegang stärker nicht hätten prägen können.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	7
Nomenklatur	8
Zusammenfassung	13
Summary	15
1 Einleitung	17
2 Das Gleichungssystem	23
2.1 Die allgemeine Transportgleichung	24
2.2 Speziestransport	26
2.3 Energietransport	28
2.4 PAH Transport	29
2.5 Ruß Transport	30
2.6 Das Wärmestrahlungsmodell	34
2.7 Der APDF-Ansatz	36
2.8 Numerische Strategien	44
3 Chemie	49
3.1 Gasphase	49
3.2 PAH-Chemie	50
3.3 Ruß-Chemie	55
3.4 Thermodynamik	64
4 Modellvalidierung	70
4.1 Beurteilungskriterien	70
4.2 Rußertrag	71
4.3 Vorhersage der Partikelgrößenverteilungen	75
4.4 Laminare vorgemischte Flammen	81

4.5	Laminare nicht-vorgemischte Ethylen Flammen	83
4.6	Laminare nicht-vorgemischte Jet-A ₁ Flamme	89
4.7	Laminare teilweise vorgemischte Flammen	95
4.8	Turbulente Jetflammen	101
4.9	Komplexe Brennkammersysteme	111
5	Schlussfolgerungen	122
6	Ausblick	124
6.1	Reduktion	124
6.2	Wärmestrahlung	125
6.3	Oxidationsmodell	126
6.4	PAH-Chemie	126
6.5	Rußpartikel	127
A	Numerik	128
A.1	Quellterm-Jacobi-Matrix	128
A.2	Stöchiometrikoeffizienten von PAH- und Rußklassen	130
A.3	Berechnung der Stoßfrequenz für die Kollision von Klassen	137
B	Reaktionsmechanismen	139
B.1	Grundmechanismus	139
B.2	Submechanismus für <i>n</i> -Dekan und Isooktan	149
B.3	PAH ₁ -Gasphaseninteraktionsmechanismus	151
	Literaturverzeichnis	153

Abkürzungsverzeichnis

APDF	Assumed PDF (angenommene PDF)
BICGSTAB	Bi-konjugiertes Gradientenverfahren - stabilisiert
CARS	Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy (kohärente Anti-Stokes Raman Spektroskopie)
CFD	Computational Fluid Dynamics (numerische Strömungsdynamik)
CFL	Courant-Friedrichs-Lewy-Zahl
CTM	Continous Thermodynamic Mixture (thermodyn. kontinuierl. Gemisch)
DOM	Diskrete-Ordinaten-Methode
FRC	Finite Raten Chemie
GMRES	Generalisiertes-Minimiertes-Residuum-Verfahren)
HACA	H-Abstraction C-Addition (H-Abscheidung C-Anlagerung)
LII	Laser Induzierte Inkandeszenz
LIF	Laser Induzierte Fluoreszenz
OTA	Optical Thin Approach (Ansatz eines optisch dünnen Mediums)
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (polyzykl. arom. Kohlenwasserstoff)
PDF	Probability Density Function (Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion)
PFR	Plug Flow Reactor (Reaktor mit Blockprofilströmung)
PIV	Particle Imaging Velocimetry (Partikelgeschwindigkeitsmessung)
RANS	Reynolds Averaged Navier-Stokes (Reynolds-gemittelte Navier-Stokes)
RMS	Root Mean Square (quadratischer Mittelwert)
RTE	Radiative Transfer Equation (Strahlungstransportgleichung)
URANS	Unsteady RANS (instationäre RANS)
WSR	Well Stirred Reactor (gut gemischter Reaktor)

Nomenklatur

Römische Zeichen

A	Rußoberfläche pro Volumeneinheit
B	Variable der β -PDF
b	Exponent in der Arrheniusgleichung
C	Konzentration
c_p	spezifische Wärmekapazität
C_{σ_T}	dimensionslose Modellierungskonstante der σ_T -Gleichung
C_{σ_Y}	dimensionslose Modellierungskonstante der σ_Y -Gleichung
C_{th}	Koeffizient der Thermophorese
<u>D</u>	Diagonalmatrix
D	laminarer Diffusionskoeffizient
d	Durchmesser
D_α	Diffusionskoeffizient der Spezies α relativ zum restlichen Gasgemisch
$D_{\alpha\beta}$	Binärer Diffusionskoeffizient von Spezies α relativ zu Spezies β
F	Flussvektor
$F_{\phi,i}$	ϕ -Flusskomponente in x_i -Richtung
f_v	Rußvolumenbruch
H^0	molare Enthalpie bei Standarddruck
H/C	Verhältnis von Wasserstoff- zu Kohlenstoffatomen
<u>I</u>	Einheitsmatrix
<u>J</u>	Quellterm-Jacobi-Matrix
k	Geschwindigkeitskoeffizient einer Reaktion
k_0	Vorfaktor in der Arrheniusgleichung

ΔG^0	Freie Enthalpie (Gibbs-Energie) bei Standarddruck
K_c	Gleichgewichtskonstante
Kn	Knudsenzahl
$konst.$	beliebige Konstante
Le	Lewiszahl
M	Molmasse einer Spezies (oder allgemein Masse pro Mol)
m	Masse
$m(x)$	Massenverteilungsfunktion
M_n	n-tes Moment (n = ganze Zahl)
m_r	Variable der β -PDF
$n(x)$	Teilchendichtefunktion
N_a	Avogadrozahl ($6,022 \cdot 10^{23}$ 1/mol)
N_r	Anzahl der Reaktionen
N_s	Rußteilchendichte, (mol/m^3)
N_{sp}^*	Anzahl der Spezies inklusive Rußteilchendichte
N_{soot}	Anzahl der Rußklassen
N_{sp}	Anzahl der Spezies ohne Rußteilchendichte
O_α	Reaktionsordnung von Spezies α
ox	allgemeiner Oxidator
P	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion
p	Druck
P_G	Gaußsche Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion
pox	allgemeines Oxidationsprodukt
\dot{q}_r	abgestrahlte Wärmemenge
\Re	universelle Gaskonstante ($8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$)
R	spezifische Gaskonstante
S	Quellterm
S^0	molare Entropie bei Standarddruck
S_r	Chemischer Quellterm einer einzelnen Reaktion r

NOMENKLATUR

T	Temperatur
t	Zeit
T_a	Aktivierungstemperatur in der Arrheniusgleichung
t_b	Kollisionseffektivität bei Reaktionen mit inertem Stoßpartner
T_f	Intensität der Temperaturfluktuation (Variationskoeffizient der T-PDF)
u	Geschwindigkeit
v_{th}	thermophoretische Geschwindigkeit
X	Molenbruch
x_i	Koordinate der Raumrichtung i
Y	Massenbruch

Griechische Zeichen

β	Variable der β -PDF oder Stoßfrequenz
δ	Dirac-Impuls
ϵ	Emissionskoeffizient
η	Effizienz
ϕ	beliebiges Skalar oder Äquivalenzverhältnis
γ	Stoßeffizienz
λ	Wärmeleitfähigkeit oder Eigenwert
λ_g	Wärmeleitfähigkeit eines Gases
λ_p	Wärmeleitfähigkeit eines Partikels
μ	Viskosität
ν_α	Stöchiometrikoeffizient von Spezies α
Φ	Variablenvektor $(h, Y_1, Y_2, \dots, Y_{\alpha_s^N}, N_s)^T$
ρ	Dichte oder Spektralradius
σ_x	Varianz von x
σ_ϕ	turbulente Schmidtzahl der Variable ϕ
σ_α	turbulente Schmidtzahl für Spezies
σ_h	turbulente Prandtlzahl
σ_S	Stefan-Boltzmann Konstante ($5,669 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K}^4)$)

σ_{σ_T}	turbulente Schmidtzahl der Temperaturvarianz σ_T
σ_{σ_Y}	turbulente Schmidtzahl der Speziesvarianz σ_Y
σ_T	Temperaturvarianz
σ_Y	Speziesvarianz
τ_t	turbulente Zeitskala

hoch gestellt

<i>diff</i>	aus Diffusion
<i>mol</i>	molekular
<i>OX</i>	Oxidator
<i>rad</i>	aus Wärmestrahlung
<i>sdiff</i>	aus Rußdiffusion
<i>th</i>	thermophoretisch

tief gestellt

<i>3rd</i>	inertter Stoßpartner (third body)
α	Speziesindex
α_s	Speziesindex einer beliebigen Rußspezies
α_{PAH}	Speziesindex einer beliebigen PAH-Spezies
α_{PAH}^1	Speziesindex der ersten PAH-Spezies
α_{PAH}^N	Speziesindex der letzten PAH-Spezies
α_s^1	Speziesindex der ersten Rußspezies
α_s^N	Speziesindex der letzten Rußspezies
β	Speziesindex
<i>b</i>	Rückreaktion
<i>f</i>	Vorwärtsreaktion
γ	Speziesindex
<i>h</i>	Enthalpieindex
N_s	Index der Rußteilchendichte
N_{sp}	Speziesindex der letzten Spezies
<i>OX</i>	Oxidator

NOMENKLATUR

r	Reaktionsindex oder Radialkomponente
s	Ruß
θ	Speziesindex
t	turbulent

andere

$\hat{}$	Zufallsvariable
$\bar{}$	Mittelwert
$\tilde{}$	Mittelwert aus Favre-Mittelung
$*$	modifizierte PDF-integrierte Werte
$'$	Vorwärtsreaktion oder turbulenter Schwankungsanteil aus Reynolds-Mittelung
$''$	Rückreaktion oder turbulenter Schwankungsanteil aus Favre-Mittelung
<i>fett</i>	Vektoren
<u><i>fett</i></u>	Matrix

Zusammenfassung

Dass Ruß infolge unvollständiger Verbrennung kohlenwasserstoffhaltiger Brennstoffe entsteht, weiß man schon seit mehreren Jahrzehnten. Ebenso sind die grundsätzlichen positiven als auch negativen Eigenschaften von Ruß schon seit langer Zeit bekannt. So hat er nicht nur eine große Bedeutung als Industrie- bzw. Füllstoffruß (z.B. in Autoreifen), sondern er sorgt auch in Flammen für eine erhöhte Wärme- und Lichtabstrahlung. Auf der anderen Seite hat sich gerade in den letzten Jahren gezeigt, dass Ruß Krebs erregend sein kann und mit aller Wahrscheinlichkeit zur verstärkten Bildung von Zirruswolken in großen Höhen beiträgt. Dennoch wird bis heute der genaue Vorgang der Rußentstehung, des Wachstums und des Abbaus nicht vollständig verstanden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung eines Modells, welches die Vorhersage von Ruß in bestimmten Anwendungsgebieten ermöglichen soll. Während in der Literatur bereits eine Vielzahl sowohl an sehr einfachen als auch sehr detaillierten Rußmodellen erschienen ist, werden in dieser Arbeit ganz besondere Ansprüche an das zu entwickelnde Modell gestellt. Zum einen soll es nach Möglichkeit eine Genauigkeit aufweisen, die heutigen sehr detaillierten Rußmodellen entspricht, und zum anderen mit verhältnismäßig geringem Rechenaufwand verbunden sein. Gerade der Kompromiss zwischen Genauigkeit und Schnelligkeit stellt dabei eine hohe Herausforderung dar.

Die chemischen Reaktionen gasförmiger Spezies werden mit Hilfe eines stark reduzierten kinetischen Reaktionsmechanismus erfasst, welchem je nach Interesse weitere Untermechanismen hinzugeschaltet werden können. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) werden durch einen Sektionalansatz repräsentiert und sind das Bindeglied zwischen Gasphase und Rußchemie. Die Modellierung der Rußpartikel kann wahlweise entweder über ein Zweigleichungsmodell oder einen weiteren Sektionalansatz realisiert werden. Einzelne PAH- und Ruß-Reaktionen werden dabei global betrachtet, was die separate Behandlung angeregter Zustände erspart. Zu den berücksichtigten Mechanismen gehören Bildungsreaktionen, Oxidation, Koagulation und Wachstum durch Kondensation von Acetylen.

Das Gesamtrußmodell konnte erfolgreich anhand einer Vielzahl verschiedener Brennstoffe und Flammenkonfigurationen validiert werden. Dabei beschränken sich die entsprechenden

Testfälle nicht nur auf vereinfachte laminare akademische Testfälle, sondern die Rußbildung in einer turbulenten Jetflamme und in einer Ringbrennkammer im Originalmaßstab konnten ebenfalls reproduziert werden. Hierbei wurde durch das Modell auch der Einfluss des Umgebungsdrucks auf die Rußproduktion korrekt wiedergegeben. Weitere Analysen verdeutlichen, dass bei Temperaturen oberhalb von 2000 K die Reversibilität von PAH-Bildungsreaktionen eine sehr wichtige Rolle spielen kann, denn bei derart hohen Temperaturen wird das chemische Gleichgewicht deutlich von großen Rußvorläufern weg und hin zu kleineren Spezies verschoben. Dass diese Reversibilität in der vorliegenden Arbeit berücksichtigt werden konnte, stellt eine wichtige Errungenschaft dar und ist für eine zuverlässige Rußvorhersage von großer Bedeutung. Eine der Hauptschwierigkeiten bei der Rußmodellierung – so zeigte sich – ist die starke Temperaturempfindlichkeit von Rußoxidationsmechanismen. Da insbesondere die Wahl von Rußenthalpien als auch die Modellierung von Wärmestrahlung mit Unsicherheiten behaftet sind und einen großen Einfluss auf die berechnete Temperatur haben, kann sich dies signifikant auf die Rußoxidationsraten auswirken. Zuverlässige Rußenthalpiewerte sind in der Literatur nicht verfügbar, aber es wurde in dieser Arbeit eine viel versprechende Strategie vorgestellt, welche die Bestimmung eines Näherungswertes erlaubt. Das verwendete Wärmestrahlungsmodell wurde wegen seiner hohen Recheneffizienz gewählt. Aufgrund der starken Vereinfachungen in diesem Modell ist zu erwarten, dass detailliertere Wärmestrahlungsmodelle zwar zu einer Zunahme der Rechenkosten aber auch zu einer Verbesserung in den Vorhersagen von Rußoxidationsraten führen werden.

Das in dieser Arbeit entwickelte Gesamtmodell weist eine Genauigkeit auf, welche sich mit derer aktueller sehr detaillierter Rußmodelle ohne weiteres messen kann. Da es zusätzlich nicht nur durch seine vielseitige Anwendbarkeit, sondern auch seine hohe Recheneffizienz überzeugt, stellt es einen wichtigen Fortschritt in der Rußmodellierung dar, insbesondere in Bezug auf praktische Anwendungen.

Summary

Soot, a product of incomplete hydrocarbon combustion, has been known for several decades offering negative and positive aspects for day-to-day applications. On the one hand it has become an important black-colored filling material (e.g. in tires) and on the other hand it leads to elevated radiation of heat and light in flames. In particular during the last years it has been shown that soot is carcinogenic and that it may be responsible for an increased formation rate of cirrus clouds at high altitudes. However, the detailed mechanisms of soot formation, growth, and oxidation are still far from being well understood.

In the present work the development of a model is presented which shall be capable of predicting soot in designated applications. While a variety of rather simple but very detailed soot models are already available in the literature, for the current model unique requirements are claimed. On the one hand its accuracy shall be comparable to very detailed present models and on the other hand its computational cost must be significantly lower. In particular the trade-off between accuracy and computational cost represents a great challenge.

Chemical reactions of gaseous species are represented by a highly reduced chemical kinetic reaction mechanism including optional sub mechanisms, which may be added if necessary. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are captured by a sectional approach and link the gas phase to the soot. Depending on the requirements soot particles are modeled using either a two-equation model or a sectional approach. For reasons of computational time savings PAH and soot reactions are handled in a global way. Therefore, radicals do not need to be treated separately. The model accounts for important mechanisms such as formation, oxidation, coagulation as well as condensation of acetylene.

The model has successfully been validated on a variety of different fuels and flame configurations. The validation did not only include simplified laminar academic test cases but soot formation in a turbulent jet flame and in a full scale ring combustor could also be reproduced. In this regard also the influence of pressure on soot production was correctly described. Further analysis indicate that in particular at high temperatures above 2000 K the reversibility of PAH formation reactions may play a fundamental role because at such elevated temperatures the chemical equilibrium is considerably shifted from big soot precursors away to smaller species. Taking into account this reversibility represents a great achievement of this

work and is an important requirement in order to accurately predict soot. One of the greatest difficulties in soot modeling has been identified to be the strong temperature sensitivity of soot oxidation mechanisms. Since in particular the choice of soot enthalpy values as well as the modeling of heat radiation are subject to uncertainties and have a high impact on the calculated temperature, this may significantly affect the prediction of soot oxidation. Reliable soot enthalpy values are not available in the literature but a promising strategy has been proposed in this work allowing the determination of an estimate. The applied heat radiation model has been chosen due to its high computational efficiency. Because of the high degree of simplification in this model, it is expected that more detailed heat radiation models will lead to an improvement in predicting soot oxidation rates. However, this also implies an increase of computational cost.

The model which has been developed shows an accuracy comparable to very detailed soot models available today. Since in addition it features a versatile applicability and high computational efficiency, it represents a very important progress in soot modeling, in particular with respect to practical applications.

1. Einleitung

In der Verbrennungstechnik spielt die Bildung von Ruß heutzutage eine immer größer werdende Rolle. Gründe hierfür sind umwelttechnische, gesundheitliche wie gleichermaßen ingenieurwissenschaftliche Aspekte.

Was die Umwelt angeht, so verschmutzt Ruß beispielsweise nicht nur augenscheinlich in Form von schwarzen Rußwolken die Umwelt, sondern er steht auch unter großem Verdacht, für die Bildung von Zirruswolken in großen Höhen verantwortlich zu sein. Kleinste Rußteilchen, die in der Regel aus Flugzeugtriebwerken ausgestoßen werden und so in diese Höhen gelangen, stellen Keimzellen für Wassertröpfchen dar, welche sofort gefrieren. Die auf diese Art und Weise entstehenden Eiswolken sind dafür bekannt, zum Treibhauseffekt beizutragen [65, 123, 124].

Der gesundheitliche Aspekt besteht hauptsächlich darin, dass Ruß und insbesondere die sogenannten Rußvorläuferteilchen Krebs erregend sein können, wie auch aus Tierversuchen hervorgeht [6, 22, 28].

Doch nicht zuletzt ist es auch der ingenieurwissenschaftliche Aspekt, welcher heutzutage große Triebwerkhersteller dazu bringt, Ruß in Turbinenbrennkammern minimieren zu wollen. Ruß kann aufgrund seines großen Wärmeabsorptionskoeffizienten bei hohen Temperaturen – das heißt mehr als 1000 K – sehr viel Wärme in Form von Wärmestrahlung an die Umgebung abgeben [83, 85, 115]. Da in Triebwerkbrennkammern zu Gunsten der Effizienz sehr heiße Bedingungen herrschen, kann ein zunehmender Anteil an Ruß zu lokal erhöhter Wärmebelastung der Brennkammerwände führen.

In den meisten Anwendungen, wie beispielsweise Dieselmotoren, kann der Ausstoß von Ruß bereits durch Rußfilter stark reduziert werden [43, 128]. Denkt man jedoch an Turbinentriebwerke, so ist das Filtern der Abgase technisch unmöglich. Vielmehr ist es hier notwendig, die Verbrennung an sich soweit zu optimieren, dass sich bereits von vornherein möglichst wenig Ruß bildet oder aber möglichst viel Ruß wieder oxidiert, bevor er in die Umgebung austreten kann. Dies setzt jedoch eine sehr genaue Kenntnis der Verbrennungsvorgänge voraus. Insbesondere numerische Modelle bieten hier ein hohes Potential, denn sie ermöglichen es, auf kostengünstige Art und Weise umfangreiche Parameterstudien durchzuführen. Während die Reaktionschemie kleiner Kohlenwasserstoffspezies bereits recht gut verstanden wird, gilt dies

jedoch für die Entstehung, das Wachstum und den Abbau von Ruß trotz jahrzehntelanger Rußforschung leider noch nicht.

Zahlreiche Wissenschaftler haben sich bisher mit der Entwicklung geeigneter Modelle beschäftigt, welche es ermöglichen sollen, Ruß vorherzusagen. Hierbei wurde zum Teil versucht, aus Messdaten direkte Korrelationen für den Ruß abzuleiten oder aber ein numerisches Modell zu entwickeln, welches schließlich mit experimentellen Daten validiert werden kann. Da solche numerischen Modelle in der Regel sehr stark von den Randbedingungen abhängen, können fehlende Messgrößen sehr schnell dazu führen, dass ein entsprechendes Experiment nicht zuverlässig nachgestellt werden kann.

Eine große Rolle bei der Entwicklung von Rußmodellen spielen Stoßrohrexperimente. Diese haben den Vorteil, dass sie direkten Einblick in einzelne Reaktionspfade bei der Bildung von Ruß geben können. Hierbei ist es möglich, sowohl reine Pyrolyse [29, 74, 96, 146, 147, 149, 154, 159] als auch Oxidationsreaktionen [2, 71] zu untersuchen. Weiterhin lassen sich derartige Versuche mit verhältnismäßig geringem Rechenaufwand nachstellen und das entsprechende Rußmodell daher umfangreich testen. Auf der anderen Seite sind diese Experimente aufgrund der rücklaufenden Stoßwelle zeitlich sehr beschränkt. Sehr große Zeitskalen können deshalb mit Stoßrohrexperimenten im Allgemeinen nicht erfasst werden.

Vorgemischte laminare 1D-Flammen eignen sich recht gut, um globale Größen von Reaktionsmechanismen zu validieren, wie z.B. die laminare Flammengeschwindigkeit [155]. Aber auch das typische Verhalten von Ruß lässt sich hierbei bereits beobachten – von der Rußbildung über Rußwachstum bis hin zur Rußoxidation [37, 38, 39, 40, 118]. Für die entsprechenden Experimente werden oftmals Matrix Brenner (wie z.B. von der Firma McKenna) verwendet, bei denen das vorgemischte Brennstoff/Luft-Gemisch gleichmäßig in einer verhältnismäßig großen Ebene ausgeblasen wird. Aufgrund der Vormischung und der ebenen Ausblasung bildet sich in einem festen Abstand zur Brenneroberfläche eine Flammenfront aus, welche optimalerweise parallel zur Brenneroberfläche liegt. Ist dies tatsächlich der Fall [106], so hängen alle weiteren für die Verbrennung relevanten Größen wie z.B. Temperatur, Speziesmassenbrüche usw. räumlich nur noch von der Höhe über dem Brenner ab. Während der Experimente müssen daher nur entlang einer einzigen Koordinate Messungen durchgeführt werden. Aber auch die Simulation solcher Testfälle gestaltet sich sehr vorteilhaft, weil der Rechenaufwand wegen des nur wenige Punkte enthaltenden eindimensionalen Rechengitters relativ gering bleibt.

Bei mehrdimensionalen laminaren Flammen lassen sich bereits auf einfache Art und Weise Analogien zu komplexeren Flammen ableiten. Somit ist es möglich, einen sehr tiefen Einblick in die Verbrennungsvorgänge zu erlangen, wie sie auch in der Praxis auftreten. In der Regel unterscheidet man dabei zwischen vorgemischten und nicht-vorgemischten laminaren Flam-

men. Letztere werden in der Literatur oft auch als „Diffusionsflammen“ bezeichnet. Da dieser Name den trügerischen Eindruck erwecken könnte, dass bei vorgemischten laminaren Flammen Diffusion vernachlässigbar ist, wird in dieser Arbeit die Bezeichnung „nicht-vorgemischte Flammen“ bevorzugt [155]. Typisch für laminare Kohlenwasserstoffflammen ist eine starke Abhängigkeit des Rußvolumenbruchs von Acetylen, welches als eine der Hauptrußwachstumsspezies gilt. So ist im Allgemeinen zu beobachten, dass entlang einer Stromlinie der Rußvolumenbruch sein Maximum erreicht, sobald die Acetylenkonzentration sehr klein wird ($< 1\%$) [160]. Weiterhin kann beobachtet werden, dass abhängig vom jeweiligen Brennstoff und des Brennstoff/Luft-Verhältnisses die maximalen Rußvolumenbrüche sich entweder in der Nähe der Flammenspitze oder den Flammenflanken befinden. [11, 31, 99, 135, 144, 145, 158].

Turbulente Flammen stellen die nächsthöhere Herausforderung dar, sowohl für die Messtechnik als auch für die Simulation. Beispiele zu entsprechenden Experimenten lassen sich in [23, 62, 73, 162] finden. Da turbulente Flammen für gewöhnlich höhere Strömungsgeschwindigkeiten aufweisen, tritt molekulare Diffusion hierbei in den Hintergrund. Erschwerend kommt jedoch hinzu, dass turbulente Flammen zeitlich nicht konstant sind und oftmals zu starkem Schwingen oder anderen instationären Phänomenen neigen. Was die Simulation turbulenter Flammen angeht, so stellt die Turbulenz-Chemie-Interaktion eine der größten Herausforderungen dar. In den meisten kostengünstigen Turbulenzmodellen werden Strömungsgrößen wie Geschwindigkeit und Temperatur Reynolds-gemittelt [157]. Aufgrund der starken Nichtlinearität des chemischen Quellterms, darf dieser nun jedoch nicht direkt über die gemittelten Größen berechnet werden, sondern bedarf selbst einer Mittelung. Mit Hilfe verschiedener Arten von PDF-Verfahren (Wahrscheinlichkeitsdichtefunktions-Verfahren) ist es möglich, eine geeignete Lösung zu finden [9, 48, 49, 51, 89, 127]. Besonders attraktiv ist hierbei das APDF-Verfahren (assumed PDF-Verfahren, siehe [48]), welches auch in dieser Arbeit Anwendung findet, da es nur einen vergleichsweise niedrigen zusätzlichen Rechenaufwand mit sich bringt.

Vollverdrallte Brennkammerströmungen gehören zu den komplexesten Konfigurationen, welche derzeit mit detaillierter Chemie berechnet werden. Die Hauptschwierigkeiten liegen dabei nicht nur im Bereich der Chemie, sondern sie sind zu einem großen Teil auch in der Komplexität turbulenter verdrallter Strömungen begründet. So stoßen einfache Zweigleichungsturbulenzmodelle hier sehr schnell an ihre Grenzen. Nicht zuletzt stellt jedoch auch der sehr hohe Rechenaufwand eine große Hürde dar, weil die Berechnung komplexer Strömungsfelder und detaillierter Chemie in der Regel eine hohe Auflösung, also eine feines Rechengitter, voraussetzt. Beispiele zu solchen Rechnungen können unter anderem in Blacha et al. [16], Di Domenico [30] oder Hong et al. [60] gefunden werden.

Je nachdem für welchen Anwendungsbereich ein Rußmodell entwickelt wird, können sich

die Anforderungen stark unterscheiden. So ist beispielsweise der zusätzliche Rechenaufwand durch ein Modell bei nulldimensionalen Testfällen weniger kritisch als bei komplexen Brennkammern. Auf der anderen Seite tritt bei laminaren Flammen aufgrund des langsamen konvektiven Transports das Zeitverhalten des Rußmodells in den Hintergrund, während es gerade bei Stoßrohrexperimenten von äußerster Wichtigkeit ist.

In der Literatur sind bereits zahlreiche Rußmodelle erschienen. Empirische Modelle stellen dabei eine sehr kosteneffiziente Alternative dar, wenn es darum geht, Parameterstudien an komplexen Testfällen durchzuführen [94, 113]. Jedoch sind diese Modelle sehr stark von der Wahl des Brennstoffes und den Randbedingungen abhängig, weshalb sie im Allgemeinen vorab an einen bestimmten Testfall angepasst werden müssen. Für die Anwendung auf neue Geometrien und Brennstoffe sind sie daher ungeeignet.

Halbempirische Modelle beinhalten PAH- und Rußchemie in vereinfachter Form. Die zugrunde liegenden chemischen Mechanismen berücksichtigen in der Regel typische Rußwuchstumsspezies wie Acetylen oder sogar Aromaten. Der Flamelet-Ansatz beispielsweise, bei welchem Spezieskonzentrationen mit einfachen skalaren Größen wie dem Mischungsbruch in Verbindung gebracht werden, erlaubt gute Ergebnisse in nicht-vorgemischten Flammen [21, 93, 112, 156]. In komplexen Brennkammern, wo Mischungseffekte von großer Bedeutung sind, ist die Anwendbarkeit jedoch sehr beschränkt.

Genauere Methoden, die allerdings auch deutlich rechenaufwändiger sind, verwenden detaillierte Chemie für molekulare Spezies, während Rußpartikel auf unterschiedlichste Art und Weise zusammengefasst werden. Für die Schnittstelle zwischen Gasphase und Ruß kommen in diesem Zusammenhang die verschiedensten Ansätze zum Einsatz. In sehr einfachen Modellen wird die Vereinfachung getroffen, dass Ruß direkt aus Acetylen [36, 88, 112, 134, 156] gebildet wird. In detaillierteren Modellen hingegen wird als Schnittstelle Benzol [33, 164], Naphtalin [27] oder sogar Pyren [35, 131] gewählt.

Eine der einfachsten Möglichkeiten, Rußpartikel zu erfassen, sind Zweigleichungsmodelle [13, 33, 54, 86, 134, 165]. Hier wird die Gesamtheit aller Partikel durch lediglich zwei Variablen erfasst, wie beispielsweise Rußmassenbruch und Rußteilchendichte. Obwohl diese Modelle keinerlei Informationen über Rußgrößenverteilungen beinhalten, erlauben sie Vorhersagen bezüglich Volumenbruch, Teilchendichte und mittleren Teilchendurchmesser. In der Vergangenheit konnten auf diese Weise bereits vielversprechende Ergebnisse selbst in komplexen Brennkammern erzielt werden [16, 30].

Ebenfalls weit verbreitet sind Rußmodelle, welche sich der sogenannten „Momentenmethode“ bedienen. Hierbei werden die unterschiedlich großen Rußteilchen durch eine Verteilungsfunktion erfasst, welche sich durch ihre Momente beschreiben lässt [36, 45, 97]. Eine komplette Beschreibung der Verteilungsfunktion setzt sich im Allgemeinen aus unendlich

vielen Momenten zusammen. Von vorrangigem Interesse sind jedoch meist nur Momente niedriger Ordnung, wie beispielsweise die Rußteilchendichte (nulltes Moment M_0) und der Rußvolumenbruch (erstes Moment M_1). Daher werden in der Praxis normalerweise Momente hoher Ordnung nicht berücksichtigt [5, 36, 87, 102]. Unter der Annahme einer logarithmischen Normalverteilungsfunktion kann die Rußverteilung sogar vollständig durch die ersten drei Momente M_0 bis M_2 beschrieben werden [60]. Allgemeingültig ist diese Annahme jedoch nicht [110, 117, 137, 167, 168]. Stattdessen ist für eine Beurteilung, wie viele Momente erforderlich sind, stets Vorab-Wissen notwendig.

Die dritte weit verbreitete Modellart ist der Sektionalansatz [27, 35, 79, 116, 131]. Bei diesen Modellen wird die kontinuierliche Rußmassenverteilung mit Hilfe einer diskreten repräsentiert. Die einzelnen Massenklassen werden dabei gewöhnlich als „virtuelle“ Spezies mit gemittelten Eigenschaften behandelt. Der große Vorteil dieser Methode liegt darin, dass ohne die Notwendigkeit von Vorab-Wissen beliebige Verteilungsfunktionen erfasst werden können. Außerdem ist in Abhängigkeit der Partikelgröße die Zuweisung unterschiedlicher Eigenschaften (beispielsweise Reaktivität) möglich und es existieren für die einzelnen Massenklassen in vielerlei Hinsicht Analogien zu echten Spezies. Was den Implementierungsaufwand betrifft, ist diese Analogie von großem Vorteil, insbesondere in Bezug auf die Kombination mit anderen Modellen, wie z.B. Wärmestrahlung oder Turbulenz-Chemie-Interaktion. Aufgrund des besonders großen Rechenaufwandes, welcher mit diesem Ansatz üblicher Weise einhergeht, beschränkt sich die Anwendung von Sektionalansätzen jedoch meist auf sehr einfache Testfälle.

Abgesehen von den soeben beschriebenen weit verbreiteten Modellen gibt es auch noch eine Reihe anderer Verfahren [8, 110, 111], auf welche hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung eines Rußmodells, an welches ganz besondere Ansprüche gestellt werden. Zum einen sollte es in der Lage sein, laminare rotationssymmetrische Flammen sehr gut wiederzugeben und zum anderen auch die Simulation vollverdrallter Brennkammern ermöglichen. Es wird dabei eine Genauigkeit angestrebt, welche bei deutlich geringerem Rechenaufwand mit heutigen sehr detaillierten Rußmodellen vergleichbar ist. Insbesondere der Spagat zwischen Genauigkeit und Effizienz macht diese Aufgabe so attraktiv wie schwierig. Zu diesem Zweck wird ein Modell mit Sektionalansatz verwendet aufgrund der folgenden Vorteile

1. Es besteht die Möglichkeit auf einfache Art und Weise allgemeine Wachstumsmechanismen wie z.B. den HACA-Mechanismus zu berücksichtigen.
2. Eine Aussage über die Rußgrößenverteilung ist möglich.

3. Die Implementierung in ein Programm, welches ohnehin mit detaillierter Chemie rechnet, ist verhältnismäßig einfach.
4. Das Modell kann in die Form eines chemischen Reaktionsmechanismus gebracht werden. Dies ermöglicht beispielsweise den Rußreaktionsmechanismus in CHEMKIN-Format [70] auszugeben (Kompatibilität).

Wegen des bereits erwähnten höheren Rechenaufwandes derartiger Modelle sind für die Zielsetzung mehrere Vereinfachungen erforderlich, auf welche in Kap. 3 genauer eingegangen wird. Außerdem wird für die Berechnung besonders komplexer Testfälle ein Zweigleichungsmodell vorgeschlagen, welches in direkter Analogie zu dem Modell mit Sektionalansatz steht.

2. Das Gleichungssystem

Das Hauptwerkzeug dieser Arbeit ist das wissenschaftliche DLR-interne Programm THETA, welches für die Berechnung subsonischer Verbrennungs- und Wärmeübergangsprobleme entwickelt worden ist. Es basiert auf einer Finite-Volumen-Diskretisierung für unstrukturierte Gitter unter Verwendung von Dualgittertechnik. THETA ist parallelisierbar über Gebietszerlegung und verfügt über eine Reihe an unterschiedlichen Lösungsverfahren. Im Rahmen dieser Arbeit wird mit Hilfe des Projektions- oder des SIMPLE-Verfahrens [121] zuerst das Strömungsfeld gelöst. Anschließend erfolgt die Berechnung beliebiger weiterer Transportgleichungen, welche je nach Anwendung und Modell sehr unterschiedlicher Natur sein können. Die Interaktion einzelner Modelle und die Rückwirkung auf das Strömungsfeld wird auf iterativem Weg gewährleistet. Dieser modulare Aufbau des Programms macht es sehr flexibel, rechenzeiteffizient und vielseitig anwendbar.

Da die Entwicklung von THETA bereits seit mehreren Jahren andauert und sich in einem Prozess ständigen Fortschrittes befindet, stand zu Beginn dieser Arbeit schon eine Reihe an Modellen zur Verfügung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die folgenden Erweiterungen realisiert.

- Umformulierung des bestehenden Zweigleichungsrußmodells in Globalreaktionen,
- Entwicklung und Implementierung eines Rußmodells mit Sektionalansatz,
- Verbesserung des PAH-Modells und des Zweigleichungsrußmodells,
- Implementierung eines einfachen allgemeinen Wärmestrahlungsmodells,
- Berücksichtigung der Temperaturfluktuationen in Globalreaktionen sowie im Ruß- und Wärmestrahlungsmodell,
- Implementierung diverser Analyseroutinen (Sensitivität, Stabilität),
- Umfangreiche Erweiterung des 0D-Reaktors,
- Erweiterung der Globalchemie.

Die genauen Details dieser Modifikationen und Neuentwicklungen lassen sich in den meisten Fällen nur sehr schwer isoliert betrachten. Deshalb wird in diesem Kapitel auf alle beschreibenden Gleichungen der verwendeten Modelle eingegangen, auch wenn große Teile davon auf frühere Arbeiten anderer Autoren gründen. Allgemein bekannte Gleichungen, wie z.B. die Navier-Stokes oder die Reynolds-gemittelten Transportgleichungen werden nicht extra referenziert, da sie in fast jedem Fachbuch für numerische Strömungssimulation [42, 48, 127, 155, 157] zu finden sind. Weiterhin entstammen mit Ausnahme von Ausdrücken, die Rußteilchendichte beinhalten, alle in Kap. 2.1 bis 2.3 genannten Gleichungen dem Nutzerhandbuch für THETA-Entwickler, der Arbeit von Di Domenico [30] oder sie wurden direkt vom Programmcode abgeleitet.

2.1. Die allgemeine Transportgleichung

THETA unterscheidet zwischen sogenannten *transportierten* und *nicht-transportierten* Variablen. Als *transportierte* Variablen seien an dieser Stelle Größen des Gleichungssystems definiert, für die zur Berechnung der Gesamtlösung eine Transportgleichung gelöst werden muss. *Nicht-transportierte* Variablen hingegen werden direkt aus den berechneten *transportierten* Variablen und eventuellen Parametern berechnet. Abgesehen von der Geschwindigkeit, sind alle in dieser Arbeit verwendeten *transportierten* Variablen skalare Größen. Für eine skalare Größe ϕ gilt bei laminarer Strömung die folgende Transportgleichung

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi)}_{\text{zeitl. Änderung}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i \phi)}_{\text{Konvektion}} - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\rho D_\phi \frac{\partial \phi}{\partial x_i}\right)}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i}(F_{\phi,i})}_{\text{zusätzl. Flüsse}} = \underbrace{S_\phi}_{\text{Quellterme}}. \quad (2.1.1)$$

Turbulente Strömungen werden in dieser Arbeit über Reynolds-Mittelung erfasst. Das heißt, es werden die sogenannten RANS-Gleichungen (Reynolds Averaged Navier-Stokes Gleichungen) gelöst. Hierbei wird eine von Turbulenz beeinflusste Größe ϕ in einen Mittelwert $\bar{\phi}$ und einen Schwankungsterm ϕ' zerlegt

$$\phi = \bar{\phi} + \phi'. \quad (2.1.2)$$

In Strömungen variabler Dichte (wie dies in reagierenden chemischen Gemischen im Allgemeinen der Fall ist) bietet sich zusätzlich die dichtegewichtete Favre-Mittelung an

$$\phi = \tilde{\phi} + \phi'' \quad (2.1.3)$$

mit

$$\tilde{\phi} = \frac{\overline{\rho\phi}}{\bar{\rho}}. \quad (2.1.4)$$

Es resultiert die gemittelte Transportgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho}\tilde{\phi}) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho}\tilde{u}_i\tilde{\phi} + \bar{\rho}\widetilde{u_i''\phi''}) - \frac{\partial}{\partial x_i} \overline{\left(\rho D_\phi \frac{\partial\phi}{\partial x_i}\right)} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\overline{F_{\phi,i}}) = \overline{S_\phi}. \quad (2.1.5)$$

Mit dem Gradienten-Diffusions-Ansatz

$$\bar{\rho}\widetilde{u_i''\phi''} \approx -\frac{\mu_t}{\sigma_\phi} \frac{\partial\tilde{\phi}}{\partial x_i} \quad (2.1.6)$$

und

$$\overline{\rho D_\phi \frac{\partial\phi}{\partial x_i}} \approx \bar{\rho} D_\phi \frac{\partial\tilde{\phi}}{\partial x_i} + D_\phi \overline{\left(\rho \frac{\partial\phi''}{\partial x_i}\right)} \approx \bar{\rho} D_\phi \frac{\partial\tilde{\phi}}{\partial x_i} \quad (2.1.7)$$

folgt

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho}\tilde{\phi}) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho}\tilde{u}_i\tilde{\phi}) - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\left[\bar{\rho} D_\phi + \frac{\mu_t}{\sigma_\phi} \right] \frac{\partial\tilde{\phi}}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\overline{F_{\phi,i}}) = \overline{S_\phi}. \quad (2.1.8)$$

Fasst man den Term in den eckigen Klammern zusammen

$$\Gamma_\phi = \bar{\rho} D_\phi + \frac{\mu_t}{\sigma_\phi}, \quad (2.1.9)$$

so folgt die vereinfachte modellierte gemittelte Transportgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho}\tilde{\phi}) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho}\tilde{u}_i\tilde{\phi}) - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma_\phi \frac{\partial\tilde{\phi}}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\overline{F_{\phi,i}}) = \overline{S_\phi}. \quad (2.1.10)$$

Sofern im Folgenden nicht anders erwähnt, wird für alle skalaren Größen Gl. (2.1.10) gelöst. Es müssen also lediglich die Terme Γ_ϕ , $\overline{\mathbf{F}_\phi}$ und $\overline{S_\phi}$ definiert werden. Die zusätzlichen Flussterme $\overline{\mathbf{F}_\phi}$ werden dabei in konvektive und diffusive Flüsse unterschieden. Davon abhängig erfolgt ihre Diskretisierung in Analogie zu den Flüssen $\bar{\rho}\tilde{u}_i\tilde{\phi}$ oder $\Gamma_\phi \frac{\partial\tilde{\phi}}{\partial x_i}$.

2.2. Speziestransport

Die chemischen Prozesse werden mit Hilfe detaillierte Chemie im sogenannten FRC-Modell (Finite-Raten-Chemie) berechnet. Hierbei müssen für alle beteiligten Spezies Transportgleichungen der Speziesmassenbrüche gelöst werden, mit Ausnahme der letzten. Ihr Massenbruch kann deutlich schneller mit Hilfe des Gesetzes von Dalton bestimmt werden

$$Y_{N_{sp}} = 1 - \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}-1} Y_{\alpha}. \quad (2.2.1)$$

Um die Berechnung der chemischen Quellterme zu vereinfachen, ist in dieser Arbeit die letzte Spezies immer inert.

Die Diffusionskoeffizienten Γ_{α} einzelner Spezies bestehen aus einem Anteil laminarer und turbulenter Diffusion.

$$\Gamma_{\alpha} = \bar{\rho} D_{\alpha} + \frac{\mu_t}{\sigma_{\alpha}} \quad (2.2.2)$$

mit einer turbulenten Schmidtzahl $\sigma_{\alpha} = 0,7$. Die individuellen Diffusionskoeffizienten einzelner Spezies α in Bezug zum restlichen Gasgemisch werden approximiert mittels

$$D_{\alpha} = \frac{1 - Y_{\alpha}}{\sum_{\alpha \neq \beta} \frac{X_{\beta}}{D_{\alpha\beta}}}. \quad (2.2.3)$$

Im Falle laminarer Strömungen verschwindet der turbulente Anteil in Gl. (2.2.2), weil dann $\mu_t = 0$ gilt. Da in turbulenten Flammen der turbulente Diffusionsanteil gegenüber dem molekularen überwiegt, wird hier für die molekulare Diffusion noch eine Vereinfachung getroffen. Es wird angenommen, dass die Lewiszahl, also das Verhältnis aus Wärmeleitung zu Diffusion, gleich eins ist

$$Le = \frac{\lambda}{\bar{\rho} c_p D_{\alpha}} = 1. \quad (2.2.4)$$

Damit sind im turbulenten Fall die Diffusionskoeffizienten aller Spezies gleich. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für das APDF-Verfahren, auf welches in Kap. 2.7 näher eingegangen wird. Es folgt

$$\Gamma_\alpha = \begin{cases} \rho D_\alpha & , \text{ laminar} \\ \frac{\lambda}{c_p} + \frac{\mu_t}{\sigma_\alpha} & , \text{ turbulent.} \end{cases} \quad (2.2.5)$$

Die Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen chemischen Reaktionen werden mit Hilfe der Arrheniusgleichung berechnet

$$k = k_0 T^b \exp\left(\frac{-T_a}{T}\right). \quad (2.2.6)$$

Da in Standardreaktionsmechanismen Arrheniusparameter für die Rückreaktionen im Allgemeinen nicht gegeben sind, werden diese vorher aus den Gleichgewichtsbedingungen bestimmt. Für die Gleichgewichtskonstante gilt

$$K_c = \frac{k_f}{k_b} = \left(\frac{p}{\mathfrak{R}T}\right)^{\Delta O} \exp\left(\frac{\Delta G^0}{\mathfrak{R}T}\right) \quad (2.2.7)$$

mit

$$\Delta O = \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} O''_\alpha - \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} O'_\alpha. \quad (2.2.8)$$

O_α steht hierbei für die Reaktionsordnung der Spezies α und ist im Fall von Elementarreaktionen identisch mit den Stöchiometrikoeffizienten ν_α . Für den Unterschied an freier Enthalpie (Gibbs-Energie) gilt

$$\Delta G^0 = \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} (\nu''_\alpha - \nu'_\alpha) (H_\alpha^0(T) - TS_\alpha^0(T)). \quad (2.2.9)$$

Um die Berechnung der Gleichgewichtsbedingungen zur Laufzeit von THETA zu vermeiden, werden die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen k_b bereits vorab berechnet und anschließend mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate in Arrheniusform gebracht.

Einige Reaktionen benötigen einen inerten Stoßpartner. In diesem Fall trägt ein Teil der Stoßenergie dazu bei, die Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion zu überwinden. Der inerte Stoßpartner taucht dabei auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung auf, weil er an der Reaktion selbst nicht teilnimmt. Da die Anzahl an Stößen bei steigendem Druck zunimmt, sind derartige Reaktionen im Allgemeinen stark druckabhängig. Es kann sich bei dem inerten Stoßpartner jedoch um jede beliebige Spezies handeln. Deshalb wird für diesen Fall eine

„virtuelle“ Spezieskonzentration eingeführt

$$C_{N_{sp}+1} = \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} t_{b\alpha} C_{\alpha}. \quad (2.2.10)$$

Um eine allgemeinere Schreibweise zu ermöglichen, wird für die Anzahl der Spezies inklusive Rußteilchendichte N_{sp}^* verwendet (siehe Kap. 2.5.2). Falls die Rußteilchendichte an der betrachteten Simulation nicht teilnimmt (z.B. im Fall von Rußklassen), gilt $N_{sp}^* = N_{sp}$.

Damit kann nun der chemische Quellterm S_{α} angegeben werden, welcher in der Transportgleichung (2.1.10) dem Term S_{ϕ} entspricht

$$S_{\alpha} = M_{\alpha} \sum_{r=1}^{N_r} (\nu''_{\alpha,r} - \nu'_{\alpha,r}) \left(k_{f_r} \prod_{\beta=1}^{N_{sp}^*+1} C_{\beta}^{O'_{\beta,r}} - k_{b_r} \prod_{\beta=1}^{N_{sp}^*+1} C_{\beta}^{O''_{\beta,r}} \right). \quad (2.2.11)$$

Die Behandlung der Reynolds-Mittelung von S_{α} ist in Kap. 2.7 zu finden. Betrachtet man Rückreaktionen ebenfalls als Vorwärtsreaktionen, so folgt schließlich

$$S_{\alpha} = M_{\alpha} \sum_{r=1}^{2N_r} (\nu''_{\alpha,r} - \nu'_{\alpha,r}) S_r \quad (2.2.12)$$

mit

$$S_r = k_r \prod_{\beta=1}^{N_{sp}^*+1} C_{\beta}^{O_{\beta,r}}. \quad (2.2.13)$$

2.3. Energietransport

Auch für die Enthalpie wird eine Transportgleichung gelöst. Sie ist in einem thermisch perfekten Gas eine Funktion der Speziesmassenbrüche und der temperaturabhängigen Enthalpien der einzelnen Spezies

$$h = \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} Y_{\alpha} h_{\alpha}(T). \quad (2.3.1)$$

Bei bekannten Massenanteilen kann daraus die Temperatur des Gasgemisches bestimmt werden. Dies geschieht anhand von Gl. (2.3.1) iterativ und benötigt nur wenige Newton-Iterationen. Das direkte Lösen einer Temperaturtransportgleichung erscheint auf den ersten Blick praktikabler, weil beispielsweise für die Berechnung der Reaktionsraten die Temperatur

benötigt wird. Dennoch birgt diese Methode deutliche Nachteile aufgrund stark nichtlinearer Terme, die eine numerische Integration erschweren [48].

Der Diffusionskoeffizient für den modellierten Enthalpietransport lautet

$$\Gamma_h = \frac{\lambda}{c_p} + \frac{\mu_t}{\sigma_h}, \quad (2.3.2)$$

wobei in dieser Arbeit stets eine turbulente Prandtlzahl von $\sigma_h = 0,7$ verwendet wird. Für den zusätzlichen Enthalpiefluss \mathbf{F}_h gilt

$$\mathbf{F}_h = \mathbf{F}_h^{diff} + \mathbf{F}_h^{sdiff}. \quad (2.3.3)$$

Dabei folgt \mathbf{F}_h^{diff} aus der unterschiedlichen Diffusion einzelner Spezies

$$\mathbf{F}_h^{diff} = \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}-1} \left(\rho (h_\alpha D_\alpha - h_{N_{sp}} D_{N_{sp}}) - (h_\alpha - h_{N_{sp}}) \left[\frac{\lambda}{c_p} - \mu_t \left(\frac{1}{\sigma_\alpha} - \frac{1}{\sigma_h} \right) \right] \right) \nabla Y_\alpha. \quad (2.3.4)$$

Insofern turbulente Prandtl- und Schmidtzahlen identisch sind ($\sigma_\alpha = \sigma_h$), verschwindet dieser Term bei turbulenter Strömung, denn hier wird gemäß Gl. (2.2.5) $Le = 1$ angenommen. Auf den Fluss \mathbf{F}_h^{sdiff} , welcher nur bei Berücksichtigung von Ruß auftaucht, wird in Kap. 2.5 näher eingegangen.

Der Enthalpiequellterm

$$S_h = S_h^{rad} \quad (2.3.5)$$

berücksichtigt Wärmeverluste aufgrund von Wärmestrahlung und wird in Kap. 2.6 beschrieben.

2.4. PAH Transport

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe – sogenannte PAHs (englisch: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) – werden in dieser Arbeit über einen sektionalen Ansatz berücksichtigt (siehe Kap. 3.2). Jede PAH-Klasse lässt sich dabei als „Pseudospezies“ auffassen, welche durch einen konkreten Massenbruch repräsentiert wird. Sowohl thermodynamische Eigenschaften als auch mittlere Diffusionskoeffizienten lassen sich für diese angeben. Deshalb gelten für PAHs ohne Ausnahme die gleichen Speziestransportgleichungen, welche bereits in Kap. 2.2 beschrieben worden sind. In der Speziesreihenfolge schließen sich die PAHs direkt an die letz-

te Gasspezies an. Die erste und letzte PAH-Klasse werden durch die Indizes α_{PAH}^1 und α_{PAH}^N gekennzeichnet.

2.5. Ruß Transport

Die Simulation von Ruß wird im Rahmen dieser Arbeit auf zwei verschiedene Arten realisiert. Zum einen besteht die Möglichkeit, ihn lediglich über Rußmassenbruch und Rußteilchendichte zu repräsentieren oder aber über einen sektionalen Ansatz. Die Rußspezies schließen sich in der Speziesreihenfolge direkt an die PAH-Spezies an. Anders als in der voran gegangenen Arbeit von Di Domenico [30] werden vorab alle Rußquellterme auf Globalreaktionen zurück geführt, was eine allgemeine Formulierung des Rußquellterms erlaubt. Dies hat nicht nur große Vorteile bezüglich der Recheneffizienz und der Portabilität, sondern auch bezüglich des Aufwandes zukünftiger Weiterentwicklungen. Für die erste und letzte Rußspezies werden in dieser Arbeit stets die Indizes α_s^1 und α_s^N verwendet.

2.5.1. Ruß-BIN Transport

Im Falle des sektionalen Ansatzes, kann jede Rußklasse als „Pseudospezies“ aufgefasst werden ähnlich den PAHs. Auch hier lassen sich thermodynamische Eigenschaften angeben, aber die Diffusion verlangt gesonderte Betrachtungen.

Molekulare Diffusion kann für Rußteilchen vernachlässigt werden, weshalb für alle Rußspezies

$$\Gamma_{\alpha_s} = \begin{cases} 0 & , \text{ laminar} \\ \frac{\mu_t}{\sigma_\alpha} & , \text{ turbulent} \end{cases} \quad (2.5.1)$$

gilt. Thermodiffusion, auch bekannt als Thermophorese, hat jedoch einen sehr großen Einfluss und kann in laminaren Flammen Diffusionsgeschwindigkeiten von mehreren Zentimetern pro Sekunde zur Folge haben [135]. Bei der Thermodiffusion erfahren Aerosole (wie auch Ruß) eine Kraft entgegen dem Temperaturgradienten, was letztlich zu einem Transport in kältere Regionen führt. Dieses Phänomen lässt sich dadurch erklären, dass Aerosole in einem Temperaturgradientenfeld auf der heißen Seite stärkere Stöße mit Molekülen erfahren als auf der kalten. Die Folge ist ein Nettoimpuls in Richtung der kalten Seite. Auch wenn die momentane Aerosolbewegung nach wie vor statistischen Charakter hat, so bewegt sich das Teilchen über lange Zeit gesehen entgegen dem Temperaturgradienten. Eine Besonderheit der Thermophorese ist ihre Unabhängigkeit von der Teilchengröße, so dass für alle Rußklassen die gleiche thermophoretische Geschwindigkeit

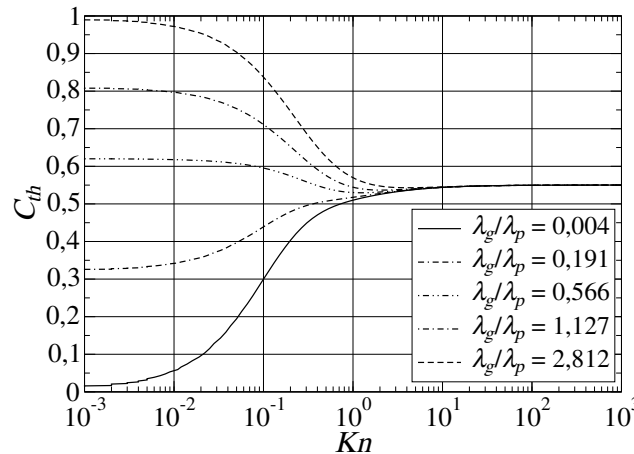


Abbildung 2.5.1.: C_{th} in Abhängigkeit der Knudsenzahl für verschiedene λ_g/λ_p .

$$v_{th} = -C_{th} \frac{\mu}{\rho} \frac{\nabla T}{T} \quad (2.5.2)$$

angenommen werden kann. Für den thermophoretischen Koeffizienten C_{th} schlägt Talbot [148] mit Gültigkeit im gesamten Knudsenzahlbereich die folgende Gleichung vor

$$C_{th} = \frac{2 C_s \left(\frac{\lambda_g}{\lambda_p} + C_t Kn \right) \left(1 + Kn \left[A + B \exp \left(\frac{-C}{Kn} \right) \right] \right)}{(1 + 3 C_m Kn) \left(1 + \frac{2 \lambda_g}{\lambda_p} + 2 C_t Kn \right)}. \quad (2.5.3)$$

Dabei steht Kn für die Knudsenzahl, während λ_g und λ_p den Wärmeleitfähigkeiten von Gas und Partikel entsprechen. Für die Koeffizienten gelten die Werte: $A = 1,2$, $B = 0,41$, $C = 0,88$, $C_m = 1,14$, $C_s = 1,17$ und $C_t = 2,18$. Eine der Hauptschwierigkeiten hierbei ist die Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit eines Rußpartikels. In der Literatur lassen sich für agglomerierte Rußteilchen sehr kleine Werte um die $0,03 \text{ W}/(\text{Km})$ finden als auch sehr große Werte wie z.B. für Graphit von ca. $5 \text{ W}/(\text{Km})$ [105]. Betrachtet man Rußteilchen in Luft, so kann λ_g/λ_p in einem Temperaturbereich von 300 bis 3000 K Werte zwischen 0,004 und 2,812 einnehmen. Abbildung 2.5.1 zeigt den Thermophoresekoeffizienten C_{th} über der Knudsenzahl bei unterschiedlichen Werten λ_g/λ_p . Für den Kontinuumsbereich ($Kn < 1$) ist eine sehr große Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit zu beobachten, während für $Kn \geq 1$ C_{th} nahezu konstant ist. Da für die in dieser Arbeit betrachteten Testfälle, welche sensitiv in Bezug auf Thermophorese sind, ausschließlich $Kn \geq 1$ gilt, soll im Folgenden $C_{th} = 0,55$ verwendet werden. Auch in zahlreichen vorangegangenen Arbeiten wurde dieser Wert bereits erfolgreich eingesetzt [30, 72, 105, 135].

2. DAS GLEICHUNGSSYSTEM

Der Stofftransport durch Thermophorese führt zu einem zusätzlichen diffusiven Fluss in der Transportgleichung für Rußspezies

$$\mathbf{F}_{\alpha_s}^{diff, th} = - \frac{C_{th} \mu \nabla T}{T} Y_{\alpha_s}. \quad (2.5.4)$$

Auch der zusätzliche Diffusionsfluss \mathbf{F}_h^{sdiff} in Gl. (2.3.3) kann nun mit

$$\mathbf{F}_h^{sdiff} = \mathbf{F}_h^{sdiff, mol} + \mathbf{F}_h^{sdiff, th} \quad (2.5.5)$$

angegeben werden, wobei $\mathbf{F}_h^{sdiff, mol}$ aus molekularer Diffusion folgt

$$\mathbf{F}_h^{sdiff, mol} = \sum_{\alpha=\alpha_s^1}^{\alpha_s^N} \left(-\rho h_{N_{sp}} D_{N_{sp}} - (h_\alpha - h_{N_{sp}}) \left[\frac{\lambda}{c_p} - \mu_t \left(\frac{1}{\sigma_\alpha} - \frac{1}{\sigma_h} \right) \right] \right) \nabla Y_\alpha \quad (2.5.6)$$

und $\mathbf{F}_h^{sdiff, th}$ aus Thermophorese

$$\mathbf{F}_h^{sdiff, th} = - \frac{C_{th} \mu \nabla T}{T} \sum_{\alpha=\alpha_s^1}^{\alpha_s^N} (h_\alpha Y_\alpha). \quad (2.5.7)$$

Der Term $\mathbf{F}_h^{sdiff, mol}$ bedeutet dabei nicht, dass Ruß molekularer Diffusion folgt, sondern es handelt sich hierbei um die Anteile des Energietransportes aufgrund der letzten Spezies. Dies wird deutlich, da für $D_\alpha = 0$ Gl. (2.3.4) in Gl. (2.5.6) übergeht.

An kalten Wänden kann Thermophorese dazu führen, dass sich hier Ruß permanent ablagert, da es keinen Transportmechanismus gibt, der diesem Phänomen entgegen wirkt. Vollkommen neue Mechanismen kommen ins Spiel, während andere Gleichungen, welche für Rußpartikel gelten, nun ihre Gültigkeit verlieren. Da der Einfluss des abgelagerten Rußes auf die Geschehnisse in der Flamme als gering eingeschätzt wird, soll er im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt werden. Um jedoch zu verhindern, dass unphysikalisch große Rußwerte an den Wänden auftreten, wird der Rußmassenbruch an allen Wänden auf Null gesetzt. Die Wände stellen damit eine Rußenke dar.

Eine unangenehme Eigenschaft der Thermophorese ist die Tatsache, dass sie zwar als Funktion des Temperaturgradienten einen diffusiven Charakter aufweist, Rußpartikel jedoch entsprechend konvektiver Flüsse transportiert. Unabhängig von Gradienten der Rußkonzentration und dennoch eine Funktion des Temperaturgradienten kann sie daher weder als rein diffusiver noch als rein konvektiver Fluss aufgefasst werden. Es zeigte sich im Rahmen dieser

Arbeit, dass eine Diskretisierung der Flüsse $\mathbf{F}_{\alpha_s}^{diff, th}$ und $\mathbf{F}_h^{sdiff, th}$ in Analogie üblicher diffusiver Flüsse das Gleichungssystem destabilisieren und in Bereichen hoher Rußkonzentrationen zur Divergenz führen. Eine Diskretisierung in Analogie konvektiver Flüsse führt unterdessen zu deutlich stabilerem Verhalten. Insofern die Rußenthalpien vernachlässigt werden und somit $\mathbf{F}_h^{sdiff, th} = 0$ gilt, war bei sämtlichen in dieser Arbeit untersuchten Testfällen keinerlei instabiles Verhalten aufgrund von Thermophorese zu beobachten. Sobald jedoch Rußenthalpien gemäß Kap. 3.4.3 verwendet werden, führt dies lokal zu einer Temperaturabnahme, welche in Gebieten sehr kleiner Gitterzellen und hoher Rußkonzentrationen zu Instabilitäten führen kann. Eine einfache Verkleinerung des verwendeten Integrationszeitschrittes genügt jedoch in der Regel, um die Rechnung zu stabilisieren.

Wegen der niedrigen Diffusionsgeschwindigkeiten hat Thermophorese in turbulenten Strömungen einen verschwindend geringen Einfluss. Die Flüsse $\mathbf{F}_{\alpha_s}^{diff, th}$ als auch $\mathbf{F}_h^{sdiff, th}$ werden daher in diesem Fall vernachlässigt.

Aufgrund von Wärmestrahlung bewirkt Ruß zusätzlich eine Energiesenke, welche in den Enthalpiequellterm S_h^{rad} eingeht. Eine genaue Beschreibung hierzu erfolgt in Kap. 2.6.

2.5.2. Transport der Rußteilchendichte

Für den Fall, dass Ruß über Rußmassenbruch und Rußteilchendichte beschrieben wird, ist nur ein einziger Rußmassenbruch zu transportieren. Für diesen gelten alle in Kap. 2.5.1 beschriebenen Gleichungen, wobei nun die Anzahl der Rußklassen gleich Eins ist.

Die Rußteilchendichte N_s wird als „Pseudospezies“ mit besonderen Eigenschaften eingeführt und folgt als letzte zu transportierende Spezies. Analog zum Ruß (siehe Kap. 2.5) werden auch in diesem Fall vorab für alle Quellterme Globalreaktionen abgeleitet, um eine allgemeine Formulierung zu ermöglichen. Die Rußteilchendichte hat keinen Massen- oder Energieerhaltungstransport zur Folge. Aufgrund dessen beeinflusst sie weder eine Massenerhaltungs- noch die Energiegleichung. Da Rußtransport für Rußmassenbruch und Rußteilchendichte gleichermaßen gelten muss, folgt für den Diffusionskoeffizienten

$$\Gamma_{N_s} = \begin{cases} 0 & , \text{ laminar} \\ \frac{\mu_t}{\sigma_\alpha} & , \text{ turbulent} \end{cases} . \quad (2.5.8)$$

Der Transport durch Thermophorese führt zu

$$\mathbf{F}_{N_s}^{diff, th} = - \frac{C_{th} \mu \nabla T}{T} N_s . \quad (2.5.9)$$

An den Wänden wird die Rußteilchendichte in Analogie zum Rußmassenbruch auf Null gesetzt.

Der chemische Quellterm kann für die Rußteilchendichte in ähnlicher Art und Weise wie Gl. (2.2.12) formuliert werden. Die Molmasse M ist dabei lediglich durch die Dichte ρ zu ersetzen

$$S_{N_s} = \rho \sum_{r=1}^{2N_r} \left(\nu''_{N_s,r} - \nu'_{N_s,r} \right) \left(k_r \prod_{\beta=1}^{N_{sp}^*+1} C_{\beta}^{O'_{\beta,r}} \right). \quad (2.5.10)$$

Da es sich bei der Teilchendichte um eine „Pseudospezies“ handelt, werden für eine konsistente Implementierung außerdem die folgenden Definitionen getroffen.

$$C_{N_s} = N_s \quad (2.5.11)$$

$$M_{N_s} = 1 \quad (2.5.12)$$

Um Rundungsfehler zu reduzieren, wird die Teilchendichte nicht in ihrer üblichen Einheit Teilchen/m³ verwendet, sondern sie ist mit der Avogadrozahl N_a skaliert. Somit trägt N_s die Einheit mol/m³ und besitzt dadurch die Größenordnung von Spezieskonzentrationen.

2.6. Das Wärmestrahlungsmodell

Wärmestrahlung kann in Flammen zu einer Absenkung der Flammentemperatur um mehrere 100 K führen [97]. Dabei ist als besonders wichtiger Wärmestrahler vor allem Ruß zu nennen, aber auch typische Verbrennungsprodukte wie H₂O und CO₂. Diese Stoffe emittieren und absorbieren jeweils in einem bestimmten Wellenlängenbereich Energie. Die Intensität der abgestrahlten Wärme ist hierbei stark temperaturabhängig. Die Berechnung der Wärmestrahlung erfordert die Lösung der sogenannten RTE (radiative transfer equation) oder auch Strahlungstransportgleichung [119]. Eine analytische Lösung lässt sich hierbei jedoch nur in Ausnahmefällen angeben und eine direkte numerische Integration ist selbst in einfachen Testfällen sehr rechenzeitintensiv. Für dreidimensionale Systeme werden in der Literatur zu diesem Thema die verschiedensten Ansätze genannt. Anwendung finden unter anderem Monte-Carlo-Verfahren, die Diskrete-Ordinaten-Methode oder auch Spektralverfahren [56, 109, 130]. Die Diskrete-Ordinaten-Methode als auch die Spektralverfahren gehören im Bereich von 3D-CFD-Simulationen auf strukturierten und unstrukturierten Gittern zu den populärsten Verfahren, weil sie in Finite-Volumen-Form gebracht und als Transportgleichungen gelöst werden können [90, 108, 161]. Der große Vorteil liegt darin, dass das gleiche Rechengitter verwendet werden kann und eine Parallelisierung über Gebietszerlegung nach wie vor möglich ist. Insbesondere die Parallelisierung stellt gerade bei Monte-Carlo-Verfahren

eine große Hürde dar.

Die wahrscheinlich kostengünstigste (und in dieser Arbeit realisierte) Methode Wärmestrahlung zu berücksichtigen, folgt aus der Annahme eines optisch dünnen Mediums. In diesem Fall kann die absorbierte Wärme gegenüber der emittierten vernachlässigt werden. Die spezifische Abstrahlung eines grauen Strahlers über den Vollraum entspricht dann

$$\dot{q}_r = 4\epsilon(T)\sigma_S T^4, \quad (2.6.1)$$

wobei die abgestrahlte Wärmemenge \dot{q}_r als Wärmesenke mit umgekehrtem Vorzeichen in den Strahlungsquellterm S_h^{rad} aus Gl. (2.3.5) eingeht

$$S_h^{rad} = -\dot{q}_r. \quad (2.6.2)$$

Das Lösen zusätzlicher Transportgleichungen ist bei diesem Modell nicht erforderlich.

Vernachlässigt man weiterhin, dass sich die Absorptionsbanden der einzelnen Spezies und des Rußes teilweise überdecken, so gilt

$$\epsilon = \rho \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} \epsilon_{\alpha}(T) Y_{\alpha}. \quad (2.6.3)$$

Im Falle eingeschlossener Flammen wird im Rahmen dieser Arbeit Gaswärmestrahlung vernachlässigt, da hier die vom Gas abgestrahlte Wärme zu einem großen Teil von den Wänden reflektiert und anschließend vom Gas wieder absorbiert wird. Rußwärmestrahlung wird jedoch berücksichtigt, weil die Regionen, in denen Ruß in relevanter Menge vorhanden ist, relativ klein und heiß sind und somit hauptsächlich Wärme abstrahlen. Für den Emissionskoeffizient lässt sich aus der Arbeit von Di Domenico [30] folgende Gleichung ableiten

$$\epsilon_s = \frac{441 \frac{1}{Km}}{\rho_s}. \quad (2.6.4)$$

Bei langgestreckten turbulenten Jet-Flammen in offenen Räumen hingegen wird von der zuvor emittierten Wärmemenge nur ein Bruchteil durch das Gas wieder absorbiert, weil keine Reflexion an den Begrenzungswänden der Versuchsanlage auftritt. In solchen Fällen wird zusätzlich auch Wärmestrahlung durch H_2O und CO_2 berücksichtigt. Dabei werden sowohl für molekulare Spezies als auch für Ruß die Emissionskoeffizienten aus der Arbeit von Mauß [97] verwendet.

$$\epsilon_{CO_2} = \frac{46,241 \frac{1}{m} \cdot \mathfrak{R}}{p_0 \cdot M_{CO_2}} \cdot \exp(-8,888 \cdot 10^{-4} \cdot T) \cdot T, \quad (2.6.5)$$

$$\epsilon_{H_2O} = \frac{22,6 \frac{1}{m} \cdot \mathfrak{R}}{p_0 \cdot M_{H_2O}} \cdot \exp(-1,546 \cdot 10^{-3} \cdot T) \cdot T, \quad (2.6.6)$$

$$\epsilon_s = \frac{-3,75 \cdot 10^5}{\rho_s} + \frac{1735}{\rho_s} \cdot T. \quad (2.6.7)$$

2.7. Der APDF-Ansatz

Wie bereits in Kap. 2.1 erwähnt, wird bei turbulenter Strömung eine Favre-Mittelung durchgeführt. Diese ist jedoch für einige Terme der Transportgleichung 2.1.10 mit zusätzlichen Schwierigkeiten verbunden. So kann beispielsweise die Verwendung mittlerer Temperaturen für die Berechnung des mittleren chemischen Quellterms $\overline{S_\alpha}$ in Gl. (2.2.12) zu großen Fehlern führen, denn die chemischen Geschwindigkeitskoeffizienten k sind in der Regel stark nicht-lineare Funktionen der Temperatur. Aber auch die turbulenzbedingte Speziesfluktuation kann einen sehr starken Einfluss auf den chemischen Quellterm haben. An den Rändern einer einfachen Jetflamme verursacht Intermittenz in der Regel ein Schwanken zwischen den Extremzuständen reiner Oxidator oder reiner Brennstoff. Im zeitlichen Mittel wäre das Gemisch an solchen Stellen gut gemischt und zündfähig, tatsächlich liegen Brennstoff und Oxidator jedoch getrennt vor. Diese Eigenschaft bezeichnet man auch als „Ungemischtheit“ (englisch: unmixedness) [18]. Sie lässt sich mit Hilfe von Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen erfassen. Zu den genauesten Methoden in diesem Zusammenhang gehören Transport-PDF-Verfahren. Hier wird zu jedem Zeitpunkt die PDF des chemischen Gesamtsystems bestimmt und anschließend für eine Mittelung des chemischen Quellterms verwendet. Da solche Verbund-PDFs jedoch eine sehr hohe Dimension besitzen, ist der erforderliche Rechenaufwand im Allgemeinen sehr hoch. Eine Möglichkeit, diesem Problem zu begegnen, besteht beispielsweise in Partikelverfahren, bei denen die PDF durch ein Ensemble stochastisch verteilter Partikel dargestellt wird [48]. Für komplexe Rechengitter mit mehreren hunderttausend oder gar Millionen von Gitterpunkten ist dieser Ansatz jedoch dennoch zu kostspielig.

Eine elegante Alternative bieten die sogenannten APDF-Verfahren (Assumed Probability Density Function bzw. Angenommene Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion) [48]. Bei diesen wird in Abhängigkeit weniger Momente niedriger Ordnung die allgemeine Form der PDF bereits a priori angenommen. Die benötigten Momente werden schließlich mit Hilfe zusätzlicher Transportgleichungen bestimmt. Für eine PDF P einer beliebigen Variable x gilt stets

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(\hat{x}) d\hat{x} = 1. \quad (2.7.1)$$

Dabei gibt $P(\hat{x})$ an, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich x im Bereich $d\hat{x}$ um \hat{x} befindet. Ist die PDF bekannt, so lassen sich Mittelwert (1. Moment) und Varianz (2. zentrales Moment) direkt angeben

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{x} P(\hat{x}) d\hat{x}, \quad (2.7.2)$$

$$\sigma_x = \overline{x'^2} = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{x} - \bar{x})^2 P(\hat{x}) d\hat{x}. \quad (2.7.3)$$

2.7.1. Temperatur-PDF

Um das Maß an Transportgleichungen gering zu halten, wird angenommen, dass die Temperatur gaußverteilt ist

$$P_G(\hat{T}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_T}} \exp\left(-\frac{(\hat{T} - \bar{T})^2}{2\sigma_T}\right). \quad (2.7.4)$$

Diese allgemeine Formulierung kann jedoch in der Praxis nicht angewendet werden, weil der Temperaturbereich beschränkt ist. So kann die Temperatur einer turbulenten Flamme niemals kleiner sein, als die minimal auftretende Temperatur der Umgebung, aber auch nicht größer als die adiabate Flammentemperatur (insofern der Einfluss von Reibung vernachlässigbar klein ist). Um zu gewährleisten, dass nach wie vor alle notwendigen PDF-Eigenschaften erfüllt sind, fügt man an beiden Enden der Gaußverteilung sogenannte Dirac-Impulse hinzu (siehe auch Gerlinger [48]), welche den Wahrscheinlichkeitsanteil der abgeschnittenen Enden beinhalten. Die abgeschnittene Gaußverteilung lässt sich schließlich im Bereich $[T_{min}, T_{max}]$ in die folgende mathematische Form bringen

$$P(\hat{T}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{T_0}}} \exp\left(-\frac{(\hat{T} - \bar{T}_0)^2}{2\sigma_{T_0}}\right) + C_{min} \delta(\hat{T} - T_{min}) + C_{max} \delta(\hat{T} - T_{max}). \quad (2.7.5)$$

Darin bezeichnet $C \cdot \delta(x)$ einen Dirac-Impuls der Stärke C am Punkt $x = 0$. Die beiden Freiheitsgrade $\overline{T_0}$ und σ_{T_0} der abgeschnittenen Gaußverteilung sind im Allgemeinen nicht identisch mit dem Mittelwert \overline{T} und der Varianz σ_T . Stattdessen sind $\overline{T_0}$ und σ_{T_0} so zu bestimmen, dass \overline{T} und σ_T den gewünschten Werten für Mittelwert und Varianz entsprechen, also Gln. (2.7.2) und (2.7.3) erfüllen. Weil es hierfür keine analytische Lösung gibt, wird dieses Problem iterativ gelöst.

Für den Mittelwert der Temperaturverteilung wird das Favre-Mittel \widetilde{T} gewählt, welches bereits aus der Enthalpiegleichung hervorgeht. Somit muss lediglich eine zusätzliche Transportgleichung für die Temperaturvarianz gelöst werden. Diese kann wiederum mit

$$\sigma_T = \widetilde{T''^2} \quad (2.7.6)$$

aus der Transportgleichung der Temperatur vor Favre-Mittelung hergeleitet werden. Sie besitzt die in Gl. (2.1.10) angegebene Form mit dem modellierten und vereinfachten Quellterm [30, 48]

$$S_{\sigma_T} = \underbrace{2 \frac{\mu_t}{\sigma_{\sigma_T}} \left(\frac{\partial \widetilde{T}}{\partial x_i} \right)^2}_{\text{Produktion}} - \underbrace{C_{\sigma_T} \frac{\bar{\rho} \sigma_T}{\tau_t}}_{\text{Dissipation}}. \quad (2.7.7)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde für die dimensionslose Modellierungskonstante des Dissipationsterms $C_{\sigma_T} = 1$ gewählt. τ_t steht für das turbulente Zeitmaß und σ_{σ_T} entspricht der turbulenten Schmidtzahl der Temperaturvarianz an. Nimmt man für letztere an, dass

$$\sigma_{\sigma_T} = \sigma_h, \quad (2.7.8)$$

so folgt weiterhin

$$\Gamma_{\sigma_T} = \Gamma_h. \quad (2.7.9)$$

2.7.2. Spezies-PDF

In Gl. (2.2.13) des chemischen Quellterms taucht neben der Temperaturabhängigkeit auch eine Abhängigkeit bezüglich der Konzentrationen einzelner Spezies auf. Dieser Term ist ebenfalls stark nicht-linear und wird deshalb im turbulenten Fall über die Integration einer Spezies-PDF gemittelt. Aus der Transportgleichung einer einzelnen Spezies lässt sich die Transportgleichung ihrer Varianz herleiten [48]. Würde man man in der Komponenten-PDF alle Varianzen und Kovarianzen berücksichtigen, so hätte dies einen enormen zusätzlichen Rechenaufwand zur Folge, da für alle Spezieskombinationen Transportgleichungen zu lösen

wären. Stattdessen wird die Annahme getroffen, dass alle Spezies korreliert fluktuieren. Dann können die Speziesfluktuationen mit nur einer einzigen zusätzlichen Variable, der Summe der einzelnen Speziesvarianzen

$$\sigma_Y = \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} \widetilde{Y}_\alpha^2, \quad (2.7.10)$$

beschrieben werden. Weiterhin wird angenommen, dass sich die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Spezies mit Hilfe einer multivariaten β -PDF nach Girimaji [50, 51] beschreiben lässt. Ein besonderer Vorteil ist hierbei, dass für die PDF-Integration der Speziesproduktionsraten eine analytische Lösung existiert. Außerdem lassen sich durch eine β -PDF auch bimodale Verteilungen erzielen, wie sie zum Beispiel in Mischungszonen großer Intermittenz auftreten, aber auch die Form einer Gaußverteilung kann damit wiedergegeben werden. Die multivariate β -PDF lautet

$$P(\hat{\mathbf{Y}}) = \frac{\Gamma\left(\sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} \beta_\alpha\right)}{\prod_{\alpha=1}^{N_{sp}} \Gamma(\beta_\alpha)} \delta\left(1 - \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} \hat{Y}_\alpha\right) \prod_{\alpha=1}^{N_{sp}} \hat{Y}_\alpha^{\beta_\alpha-1} \quad (2.7.11)$$

mit

$$\hat{\mathbf{Y}} = (\hat{Y}_1, \hat{Y}_2, \dots, \hat{Y}_{N_{sp}})^T, \quad (2.7.12)$$

$$\Gamma(\beta) = \int_{t=0}^{\infty} t^{\beta-1} \exp(-t) dt, \quad (2.7.13)$$

$$\beta_\alpha = \tilde{Y}_\alpha B, \quad (2.7.14)$$

$$B = \frac{\sum_{\gamma=1}^{N_{sp}} \tilde{Y}_\gamma (1 - \tilde{Y}_\gamma)}{\sigma_Y} - 1 \quad (2.7.15)$$

und δ der Funktion für den Dirac-Impuls.

Diese doch recht komplex anmutende Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion lässt sich durch alle Speziesmassenbrüche sowie der Summe der Speziesvarianzen σ_Y beschreiben. Es ist dem-

nach nur eine zusätzliche Transportgleichung für σ_Y zu lösen. Sie lässt sich durch Aufsummieren aller Transportgleichungen der einzelnen Speziesvarianzen herleiten. Für den Quellterm der σ_Y -Transportgleichung gilt in vereinfachter, modellierter Form [30, 48]

$$S_{\sigma_Y} = \underbrace{2 \frac{\mu_t}{\sigma_{\sigma_Y}} \sum_{\gamma=1}^{N_{sp}} \left(\frac{\partial \tilde{Y}_\alpha}{\partial x_i} \right)^2}_{\text{Produktion}} - \underbrace{C_{\sigma_Y} \frac{\bar{\rho} \sigma_Y}{\tau_t}}_{\text{Dissipation}}. \quad (2.7.16)$$

σ_{σ_Y} steht dabei für die turbulente Schmidtzahl der Speziesvarianz. Für die dimensionslose Modellierungskonstante des Dissipationsterms wird in dieser Arbeit $C_{\sigma_Y} = 2$ verwendet. Die in Gl. (2.2.5) getroffene Annahme gleicher Speziesdiffusionskoeffizienten führt schließlich zu

$$\sigma_{\sigma_Y} = \sigma_\alpha \quad (2.7.17)$$

und

$$\Gamma_{\sigma_Y} = \Gamma_\alpha. \quad (2.7.18)$$

2.7.3. Mittelung des chemischen Quellterms

Für den mittleren chemischen Quellterm folgt aus Gl. (2.2.12)

$$\overline{S_\alpha} = M_\alpha \sum_{r=1}^{2N_r} (\nu''_{\alpha,r} - \nu'_{\alpha,r}) \overline{S_r}. \quad (2.7.19)$$

Dabei lässt sich der Quellterm S_r für eine einzelne Reaktion r mit Gl. (2.2.13) in einen temperatur- und einen speziesabhängigen Anteil zerlegen

$$S_r = k_r \prod_{\beta=1}^{N_{sp}+1} C_\beta^{O'_{\beta,r}} = \frac{k_r(T)}{T^{\sum O'_{\beta,r}}} \cdot \prod_{\beta=1}^{N_{sp}+1} \left(\frac{p Y_\beta}{R M_\beta} \right)^{O'_{\beta,r}}, \quad (2.7.20)$$

so dass

$$\overline{S_r} \approx \frac{\overline{k_r(T)}}{T^{\sum O'_{\beta,r}}} \cdot \overline{\prod_{\beta=1}^{N_{sp}+1} \left(\frac{p Y_\beta}{R M_\beta} \right)^{O'_{\beta,r}}} = \underbrace{\frac{\overline{k_r(T)}}{T^{\sum O'_{\beta,r}}}}_{f(T)} \cdot \underbrace{\overline{\prod_{\beta=1}^{N_{sp}+1} C_\beta(\tilde{T})^{O'_{\beta,r}}}}_{f(\tilde{T}, Y_\beta)} \quad (2.7.21)$$

gilt. Streng genommen müsste nun die Mittelung des temperaturabhängigen Terms anhand einer auf Reynolds-Mittelung basierenden Temperatur-PDF erfolgen. Zur Laufzeit von THETA stehen jedoch weder Reynoldsmittelwerte noch die entsprechenden Schwankungsterme zur

Verfügung. Unter Vernachlässigung des Einflusses von Dichteschwankungen wird deshalb die auf Favre-Mittelung basierende Temperatur-PDF aus Kap. 2.7.1 verwendet

$$\frac{\overline{k_r(\hat{T})}}{\overline{\hat{T}\Sigma O'_{\beta,r}}} = \int_{\hat{T}=T_{min}}^{\hat{T}=T_{max}} \frac{k_r(\hat{T})}{\hat{T}\Sigma O'_{\beta,r}} P(\hat{T}) d\hat{T}. \quad (2.7.22)$$

Es folgt der modifizierte Geschwindigkeitskoeffizient

$$k_r^* = \tilde{T}\Sigma O'_{\beta,r} \cdot \int_{\hat{T}=T_{min}}^{\hat{T}=T_{max}} \frac{k_r(\hat{T})}{\hat{T}\Sigma O'_{\beta,r}} P(\hat{T}) d\hat{T} \quad (2.7.23)$$

Um Rechenzeit einzusparen, wird k_r^* für die relevanten \tilde{T} - und σ_T -Bereiche bereits vorab berechnet und in Tabellen gespeichert. Dabei bietet es sich an, nicht σ_T selbst, sondern die Intensität der Temperaturfluktuation (auch Variationskoeffizient)

$$T_f = \frac{\sqrt{\sigma_T}}{\tilde{T}} \quad (2.7.24)$$

als Tabellenvariable zu verwenden. Zur Laufzeit von THETA werden diese Tabellen schließlich eingelesen und die PDF-integrierten Werte sehr schnell durch Interpolation bestimmt. Eine Alternative hierzu ist es, die tabellierten Werte über Kurvenanpassung (englisch fitting) in zweidimensionale Funktionen des \tilde{T} - T_f -Raumes zu überführen, wie dies beispielsweise in der Arbeit von Di Domenico [30] vorgeschlagen wurde. Di Domenico wählte in seiner Arbeit Polynome höherer Ordnung im T_f -Raum, welche die Arrheniusparameter beschreiben. Der deutlich geringere Speicherplatzbedarf im Vergleich zu Tabellen ist offensichtlich. Ein weiterer Vorteil ist die einfache Implementierung in einen Laminarchemielöser, da bei gegebenem T_f jeder Reaktion feste Arrheniusparameter zugeordnet werden können. Dennoch birgt diese Methode ihre Tücken, weil im Allgemeinen nicht garantiert werden kann, dass zu einer beliebigen chemischen Reaktion eine Kurvenanpassung existiert, deren Fehler nicht zu groß ist. Bei dem von Di Domenico verwendeten Reaktionsmechanismus [4] waren die Fehler stets sehr klein, was seine Vorgehensweise rechtfertigt, doch einige Reaktionen in gängigen Reaktionsmechanismen lassen sich damit nicht erfassen. Als Beispiel sei aus [61] die folgende Reaktion genannt



mit den Arrheniusparametern $k_0 = 1,21 \cdot 10^{13} \text{ mol}/(\text{cm}^3\text{s})$ und $b = T_a = 0$. Aus den Gleich-

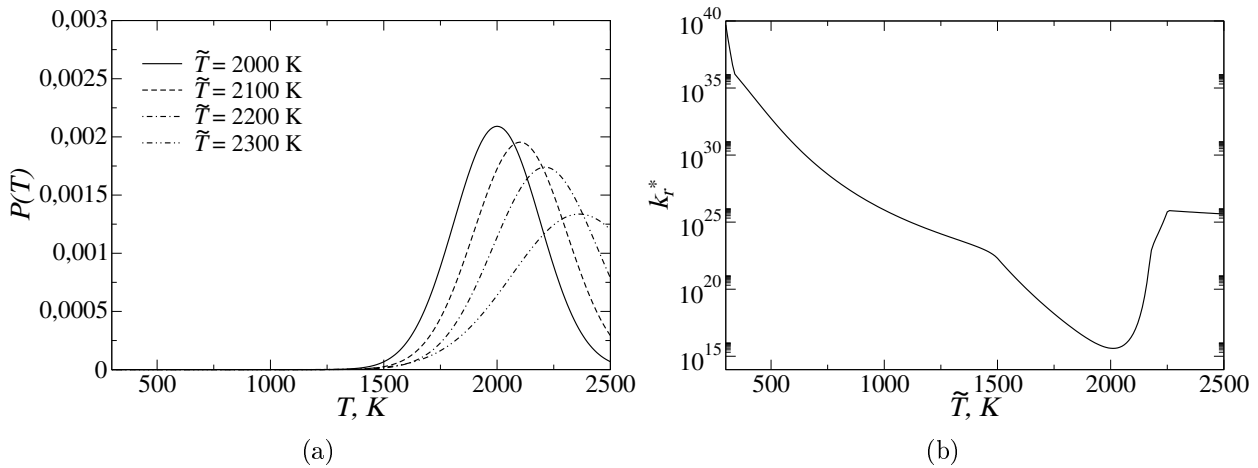


Abbildung 2.7.1.: Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktion von Gl. (2.7.25) bei $T_f = 0,1$ a.) Gaußverteilungen, b.) PDF-integrierter Geschwindigkeitskoeffizient k_r^* .

gewichtsbedingungen lassen sich für die Rückreaktion die Arrheniusparameter $k_0 = 1,416 \cdot 10^{16} \text{ mol}/(\text{cm}^3\text{s})$, $b = -1,0131$ und $T_a = -19994,344 \text{ K}$ bestimmen. Für die Temperatur-PDF sollen abgeschnittene Gaußverteilungen mit dem Gültigkeitsbereich $300 \text{ K} < T < 2500 \text{ K}$ verwendet werden (siehe Abb. 2.7.1a). Berechnet man nun für den Temperaturbereich zwischen 300 K und 2500 K den PDF-integrierten Geschwindigkeitskoeffizient k_r^* der Rückreaktion so ergibt sich bei festem Wert der Temperaturfluktuation $T_f = 0,1$ der in Abb. 2.7.1b gezeigte Verlauf. Es sei angemerkt, dass hierbei nur der Bereich $330 \text{ K} < T < 2250 \text{ K}$ von physikalischer Bedeutung ist, da in den Randgebieten die Temperaturfluktuation kleiner als $0,1$ sein muss. Es ist offensichtlich, dass sich diese Funktion wegen der Knicke bei 1500 K als auch bei 2000 K mit Arrheniusparametern nicht genau genug erfassen lässt.

Nichtsdestotrotz soll an dieser Stelle nicht von der Methode der Kurvenanpassung abgeraten werden, da sie in vielen Fällen tatsächlich gute Ergebnisse erzielt. Entscheidet man sich jedoch für diese Methode, so ist es erforderlich, ihre Anwendbarkeit bezüglich jeder chemischen Reaktion eines neu verwendeten Reaktionsmechanismus zu prüfen.

Für den speziesabhängigen Term in Gl. (2.7.21) erfolgt die Mittelung über die β -PDF aus Gl. (2.7.11) nach [48]. Diese wird jedoch nur für Elementarreaktionen durchgeführt, da eine allgemeine analytische Lösung nur für ganzzahlige Reaktionsordnungen $O = \nu$ angegeben werden kann. Der Einfluss von Speziesfluktuationen auf den chemischen Quellterm wird demnach für PAH- und Rußspezies vernachlässigt, da diese in Global- statt Elementarreaktionen formuliert sind. Insbesondere für Rußspezies ist die Gültigkeit der σ_Y -Gleichung ohnehin nicht erfüllt, weil Ruß vollkommen anderen Diffusionsmechanismen folgt. Außerdem ist zu erwarten, dass die Speziesvarianz von schweren Rußspezies sehr klein und daher vernachlässigbar ist. In Bezug auf die PAH-Speziesvarianzen besteht jedoch auch in Zukunft

Modellierungsbedarf.

Für die Mittelung des speziesabhängigen Terms ergibt sich

$$\overline{\prod_{\beta=1}^{N_{sp}+1} C_{\beta}(\tilde{T}) \nu'_{\beta,r}} = \int_{\hat{\mathbf{Y}}} \left(\prod_{\beta=1}^{N_{sp}+1} C_{\beta}(\tilde{T}) \nu'_{\beta,r} \right) P(\hat{\mathbf{Y}}) d\hat{\mathbf{Y}}. \quad (2.7.26)$$

Auch hier wird für die Mittelung der Einfluss von Dichteschwankungen vernachlässigt, so dass für die Spezies-PDF $P(\hat{\mathbf{Y}})$ die auf Favre-Mittelung basierende Verteilungsfunktion aus Kap. 2.7.2 verwendet werden kann. Bevor wir die Integration durchführen, bietet es sich an, den speziesabhängigen Term weiter umzuformen

$$\overline{\prod_{\beta=1}^{N_{sp}+1} C_{\beta}(\tilde{T}) \nu'_{\beta,r}} = \frac{\bar{\rho}^{m_r}}{\prod_{\beta=1}^{N_{sp}} M_{\beta}^{\nu'_{\beta,r}}} \underbrace{\left(\sum_{\beta=1}^{N_{sp}} \frac{t_{\beta,r} Y_{\beta}}{M_{\beta}} \right)}_{\text{inertter Stoßpartner}} \left(\prod_{\beta=1}^{N_{sp}} Y_{\beta}^{\nu_{\beta,r}} \right) \quad (2.7.27)$$

mit

$$m_r = \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}+1} \nu_{\alpha,r}, \quad (2.7.28)$$

wobei der extra gekennzeichnete Term nur für den Fall inertter Stoßpartner aktiv ist. Andernfalls ist dieser Term gleich 1. Nach Mittelung gemäß Gl. (2.7.26) erhält man schließlich

$$\overline{\prod_{\gamma=1}^{N_{sp}+1} C_{\gamma}(\tilde{T}) \nu'_{\gamma,r}} = \frac{\bar{\rho}^{m_r}}{\prod_{\gamma=1}^{N_{sp}} M_{\gamma}^{\nu'_{\gamma,r}}} \frac{\prod_{\theta=1}^{N_{sp}} \prod_{\gamma=0}^{\nu'_{\theta,r}} (\beta_{\theta} + \gamma)}{m_r \prod_{\gamma=0}^{\nu'_{\theta,r}} (\beta_{\theta} + \gamma)} \underbrace{\sum_{\gamma=1}^{N_{sp}} \frac{t_{\gamma,r}}{M_{\gamma}} (\beta_{\gamma} + \nu'_{\gamma,r})}_{\text{inertter Stoßpartner}}. \quad (2.7.29)$$

2.7.4. Mittelung der Wärmestrahlungsterme

Die Temperatur-PDF kann auch für die Mittelung des Wärmestrahlungsquellterms S_h^{rad} verwendet werden. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Vorgehensweise wurde bereits in der Arbeit von Blacha et al. [15] publiziert. Aus den Gleichungen in Kap. 2.6 folgt für eine Mittelung der temperaturabhängigen Terme

$$\overline{S_h^{rad}} = -4 \sigma_S \left(\rho T^4 \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} \epsilon_{\alpha}(T) Y_{\alpha} \right) = -4 \sigma_S \bar{\rho} \tilde{T} \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} \overline{T^3 \epsilon_{\alpha}(T) Y_{\alpha}} \quad (2.7.30)$$

Vernachlässigt man in diesem Zusammenhang die Spezies-Temperatur Korrelation, so folgt

$$\overline{S_h^{rad}} = -4 \sigma_S \bar{\rho} \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} \epsilon_{\alpha}^* \overline{Y_{\alpha}} \quad (2.7.31)$$

mit

$$\epsilon_{\alpha}^* = \tilde{T} \overline{(T^3 \epsilon_{\alpha}(T))}. \quad (2.7.32)$$

Die Mittelung des Terms $(T^3 \epsilon_{\alpha}(T))$ wird schließlich unter Vernachlässigung von Dichteschwankungen durch Integration über die Temperatur-PDF aus Kap. 2.7.1 realisiert

$$\overline{T^3 \epsilon_{\alpha}(T)} = \int_{\hat{T}=T_{min}}^{\hat{T}=T_{max}} T^3 \epsilon_{\alpha}(T) P(\hat{T}) d\hat{T}. \quad (2.7.33)$$

Die PDF-integrierten Werte ϵ^* werden vorab berechnet und in denselben Tabellen hinterlegt, wie auch schon zuvor die Geschwindigkeitskoeffizienten (siehe Kap. 2.7.3). Auch in diesem Fall ist es möglich auf Tabellen im \tilde{T} - T_f -Raum zu verzichten und stattdessen in T_f -Richtung Polynome höherer Ordnung $P_0(T_f)$, $P_T(T_f)$ und $P_e(T_f)$ zu verwenden, so dass in Analogie zu Kap. 2.6 gilt

$$\epsilon_{\alpha}^* = P_{0,\alpha} + P_{T,\alpha} T \exp(P_{e,\alpha} T). \quad (2.7.34)$$

Der aus der Kurvenanpassung resultierende Fehler ist für die in den Gln. (2.6.4) bis (2.6.7) aufgeführten Strahlungsterme vernachlässigbar.

2.8. Numerische Strategien

Kinetische Reaktionsmechanismen, welche in der Praxis verwendet werden [4, 10, 61, 69, 75, 138, 143] bestehen in der Regel aus hunderten von Elementarreaktionen, deren charakteristische Zeitskalen sich um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Das bedeutet, dass einige Reaktionen sehr schnell ablaufen und deshalb nur mit sehr kleinen Zeitschritten zeitgenau aufgelöst werden können, während andere wichtige Reaktionen nur sehr langsam fortschreiten. Würde man für letztere den sehr kleinen Zeitschritt verwenden, welcher für die besonders schnellen Reaktionen erforderlich ist, so stiege der Rechenaufwand ins Unermessliche. Dennoch ist es möglich, solche „numerisch steifen“ Gleichungssysteme effizient zu lösen. „Numerisch steif“ bezeichnet in diesem Zusammenhang die Eigenschaft, dass derartige Gleichungssysteme aufgrund der stark unterschiedlichen Zeitskalen ein sehr großes Verhältnis $|\lambda_{max}|/|\lambda_{min}|$ aufweisen. Dabei stehen λ_{max} und λ_{min} jeweils für den betragsmäßig größten

und kleinsten negativen reellen Eigenwertanteil. Bei der numerischen Verbrennung gilt typischer Weise $|\lambda_{max}|/|\lambda_{min}| > 10^5$, so dass derartige Systeme als „sehr steif“ einzuordnen sind [48].

2.8.1. Impliziter Speziesquellterm

Um die Anzahl an benötigten Iterationen für die Lösung eines numerischen Gleichungssystems zu reduzieren, bietet es sich an, einen möglichst großen Zeitschritt zu wählen. Auf die zeitgenaue Auflösung der sehr schnellen Reaktionen wird dabei verzichtet. Dies kann jedoch Stabilitätsprobleme zur Folge haben, da beispielsweise explizite Verfahren bei zu großen Zeitschritten zur Divergenz führen. Abhilfe kann hier eine implizite Behandlung des chemischen Quellterms schaffen, da ein implizites Verfahren in der Regel größere Zeitschritte erlaubt, als ein explizites. Das implizite Eulerverfahren ist sogar A-stabil. Da jedoch bei Verbrennungsproblemen besonders zu Beginn der Rechnung auch positive Eigenwerte auftauchen können, darf auch hier der Zeitschritt nicht beliebig groß gewählt werden [48].

Eine implizite Formulierung des chemischen Quellterms lässt sich mit Hilfe der Linearisierung

$$S_\alpha(\Phi^{t+1}) = S_\alpha(\Phi^t) + \left. \frac{\partial S_\alpha}{\partial \Phi} \right|_t (\Phi^{t+1} - \Phi^t) + O(\Phi^{t+1} - \Phi^t)^2 \quad (2.8.1)$$

finden, wobei

$$\Phi = (h, Y_1, Y_2, \dots, Y_{\alpha_s^N}, N_s)^T, \quad (2.8.2)$$

so dass $S_\alpha(\Phi^{t+1})$ approximiert werden kann durch

$$S_\alpha(\Phi^{t+1}) \approx S_\alpha(\Phi^t) + \left. \frac{\partial S_\alpha}{\partial \Phi} \right|_t (\Phi^{t+1} - \Phi^t). \quad (2.8.3)$$

Mit

$$\mathbf{S} = (S_1, S_2, \dots, S_{\alpha_s^N}, S_{N_s})^T \quad (2.8.4)$$

folgt die Quellterm-Jacobi-Matrix [30]

$$\underline{\mathbf{J}} = \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \Phi}. \quad (2.8.5)$$

Diese wird zu jedem Zeitschritt neu berechnet und beansprucht zusammen mit dem chemischen Quellterm einen sehr großen Anteil der gesamten Rechenzeit, jedoch zugunsten der

deutlich verbesserten Stabilitätseigenschaften. Da sowohl Quellterm als auch Jacobi-Matrix nur von Größen derselben Zelle abhängen, lässt sich ihre Berechnung sehr gut parallelisieren. Die Ableitung der Jacobi-Matrix erfolgt analytisch, da dies nicht nur genauer, sondern auch rechenzeiteffizienter ist als die numerische Alternative. Eine Beschreibung von $\underline{\mathbf{J}}$ befindet sich in Anhang A.1.

2.8.2. Lösung des linearen Gleichungssystems

Die partiellen Differentialgleichungen nach Gl. 2.1.10 können durch Linearisierung in ein lineares Gleichungssystem der Form

$$\underline{\mathbf{A}} \mathbf{x} = \mathbf{b} \tag{2.8.6}$$

überführt werden, wobei \mathbf{x} dem gesuchten Lösungsvektor entspricht. Je nach Art der zu invertierenden Matrix $\underline{\mathbf{A}}$ bieten sich hier unterschiedliche Lösungsverfahren an. Im vorliegenden Fall ist die Matrix $\underline{\mathbf{A}}$ sehr groß, schwach besetzt und diagonal-dominant. Direkte Verfahren wie z.B. das Gauß'sche Eliminationsverfahren sollten für das Lösen von Gl. 2.8.6 nicht verwendet werden, weil der resultierende Rechenaufwand (skaliert mit Ordnung N^3) und Speicherplatzbedarf sehr groß wären. Zusätzlich ist es möglich, dass $\underline{\mathbf{A}}$ nicht invertierbar ist, was zum Abbruch des Verfahrens führen würde.

Eine kostengünstige Alternative stellen iterative Verfahren dar, wie z.B. Splitting-, Krylov-Unterraum- oder Mehrgitterverfahren [103]. Die Bestimmung des exakten Lösungsvektors \mathbf{x} ist dabei gar nicht notwendig. Da Gl. 2.8.6 ohnehin Diskretisierungsfehler beinhaltet, braucht jeweils nur so lange iteriert zu werden, bis die gewünschte Genauigkeit der Lösung erreicht ist.

Bei den Splitting-Verfahren (z.B. Jacobi oder Gauß-Seidel) wird die Matrix $\underline{\mathbf{A}}$ in Untermatrizen zerlegt. Ein Teil der linken Seite kann dann auf die rechte Seite überführt werden und es folgt die Iterationsvorschrift

$$\mathbf{x}^{n+1} = \underline{\mathbf{M}}\mathbf{x}^n + \underline{\mathbf{N}}\mathbf{b}. \tag{2.8.7}$$

Mit Hilfe des Banachschen Fixpunktsatzes kann gezeigt werden, dass diese Verfahren konvergieren, falls der Spektralradius ρ der Matrix $\underline{\mathbf{M}}$ kleiner als eins ist. Da diese Verfahren für kleinere Spektralradien um so schneller konvergieren, sollte die Matrix $\underline{\mathbf{A}}$ so zerlegt werden, dass $\rho(\underline{\mathbf{M}})$ möglichst klein ist (z.B. SOR-Verfahren) [103]. Der Rechenaufwand von Splitting-Verfahren skaliert mit Ordnung N^2 .

Effizientere Verfahren sind Krylov-Unterraum-Methoden. Ihr Rechenaufwand skaliert nur

mit Ordnung N ; allerdings mit sehr großem konstanten Vorfaktor. Der berühmteste Vertreter dieser Verfahrensklasse ist sicherlich das CG-Verfahren (Konjugierte Gradienten-Verfahren). Bei diesem Verfahren wird der Lösungsvektor in einer optimalen Raumrichtung gesucht, welche senkrecht auf allen bisherigen Suchrichtungen steht. Theoretisch wird so spätestens nach N -Schritten die exakte Lösung gefunden. In der Praxis lässt sich eine Lösung ausreichender Genauigkeit sogar deutlich früher finden. Ein Nachteil des CG-Verfahrens ist, dass es nur für symmetrische Matrizen anwendbar ist. Mit Hilfe typischer „Black-Box“-Löser wie BICGSTAB oder GMRES lassen sich Teile des CG-Verfahrens jedoch auch auf allgemeine Matrizen übertragen. Auch wenn die Konvergenz von BICGSTAB und GMRES mathematisch nicht immer garantiert werden kann, so stellen diese Methoden in der Praxis oft sehr effiziente Lösungsverfahren dar. Sie finden deshalb auch in THETA für die Lösung der Lineargleichungen Anwendung.

Bei den Mehrgitterverfahren wird die Tatsache ausgenutzt, dass Splitting-Verfahren zwar eine schlechte Fehlerdämpfung niederfrequenter Fehlermoden besitzen, hochfrequente Fehleranteile jedoch sehr schnell reduzieren. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass während einer Iteration in die Korrektur des Lösungsvektors an einem bestimmten Gitterpunkt jeweils nur die Werte der Nachbarpunkte nicht aber die weit entfernter Punkte eingeht. (Eine Ausnahme stellt das Linien-Gauß-Seidel-Verfahren dar, welches eine Raumrichtung gekoppelt löst.) Beim Mehrgitterverfahren werden nun die Fehlergleichungen nicht nur auf dem originalen, sondern zusätzlich auch auf vergrößerten Rechengittern berechnet, was eine Verbesserung des Informationsaustausches weit voneinander liegender Zellen zur Folge hat und demzufolge die Konvergenz der Gesamtlösung beschleunigt. Das Mehrgitterverfahren skaliert mit Ordnung N und gehört zu den schnellsten Lösungsverfahren überhaupt. Eine umfangreiche Beschreibung dieses Verfahrens kann beispielsweise in [103, 150] gefunden werden. Die Mehrgittertechnik wird in THETA bislang nur für die Druckgleichung verwendet, da besonders hier der Einfluss sehr groß ist. Für die Spezies und Geschwindigkeitsfelder kommen nach wie vor die Linearlöser GMRES oder BICGSTAB zum Einsatz.

2.8.3. Präkonditionierung

Von ebenso großer Bedeutung für die Konvergenz und die Stabilität numerischer Verfahren sind Präkonditionierungstechniken [103]. Hierbei wird ein beliebiges Gleichungssystem hoher Steifigkeit nach Gl. 2.8.6 auf beiden Seiten mit einer Präkonditionierungsmatrix multipliziert

$$\underline{\mathbf{C}}_L \underline{\mathbf{A}} \underline{\mathbf{C}}_R \mathbf{x}^P = \underline{\mathbf{C}}_L \mathbf{b} \quad (2.8.8)$$

mit

$$\mathbf{x} = \underline{\mathbf{C}}_R \mathbf{x}^P. \quad (2.8.9)$$

Ist $\underline{\mathbf{C}}_L \neq \mathbf{I}$, so spricht man von linksseitiger Präkonditionierung und für $\underline{\mathbf{C}}_R \neq \mathbf{I}$ von rechtsseitiger Präkonditionierung. Ein links- und rechtsseitig präkonditioniertes System nennt man beidseitig präkonditioniert [103]. Die Präkonditionierungsmatrix ist so zu wählen, dass das resultierende Gleichungssystem eine möglichst niedrige Konditionszahl aufweist. Für eine einfache linksseitige Präkonditionierung wäre z.B die Inverse der Matrix $\underline{\mathbf{A}}$ eine optimale Wahl, da das resultierend Gleichungssystem

$$\mathbf{I} \mathbf{x} = \underline{\mathbf{A}}^{-1} \mathbf{b} \quad (2.8.10)$$

optimal präkonditioniert wäre. Allerdings ist die Berechnung der Inversen sehr teuer und würde ohnehin bereits das Ergebnis liefern. Daher verwendet man in der Praxis üblicherweise Matrizen, die eine gute Abschätzungen der Inversen von $\underline{\mathbf{A}}$ darstellen und sehr einfach berechnet werden können.

In THETA wurden derartige Präkonditionierungsstrategien bei den Linearlösern BICGSTAB und GMRES eingesetzt. Eine ausführliche Beschreibung beider Verfahren kann z.B. [103] entnommen werden.

3. Chemie

Dieses Kapitel ist der Modellierung reaktionskinetischer und thermodynamischer Prozesse gewidmet. Das Chemiemodell lässt sich dabei in Gasphasen-, PAH- und Rußmodell unterteilen. Ersteres berücksichtigt alle atomaren und molekularen Spezies mit Ausnahme polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. Abgesehen von einigen wenigen Modifikationen stammt es größtenteils aus der Literatur. Sowohl das PAH- als auch das Rußmodell beruhen auf der vorangegangenen Arbeit von Di Domenico [30] und wurden im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt. Teile dieser Entwicklungen sind bereits in den Arbeiten von Blacha et al. [13, 14, 16, 17] erschienen. Um einen vielseitigen Einsatz des Chemiemodells zu ermöglichen, wird Ruß auf zwei unterschiedliche Art und Weisen erfasst – zum einen über ein Zweigleichungsmodell, welches Rußteilchendichte und Rußmassenbruch berücksichtigt und zum anderen über einen Sektionalansatz.

3.1. Gasphase

In der Literatur lassen sich Rußmodelle finden, die je nach Anwendung und Brennstoff mit unterschiedlichen Gasphasenmechanismen gekoppelt werden [33]. Einzige Voraussetzung ist hierbei, dass die für das Rußmodell relevanten Schlüsselspezies von den einzelnen Mechanismen korrekt vorher gesagt werden. Zu diesen Schlüsselspezies zählen insbesondere Acetylen und Benzol. Bedauerlicherweise sind jedoch auch für gängige Mechanismen [4, 61, 75, 138] in den Massenanteilen der für die Rußbildung wichtigen Spezies Unterschiede im Bereich von mehreren Größenordnungen zu beobachten (siehe Abb. 3.1.1). Die Ergebnisse des Rußmodells hängen somit wesentlich von der Wahl des Gasphasenmechanismus ab und erlauben im Einzelfall keine allgemeine Aussage über das Rußmodell an sich. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit für alle Testfälle jeweils der gleiche Gasphasengrundmechanismus verwendet, so dass das Rußmodell optimal daran angepasst werden kann. Nichtsdestotrotz macht es wenig Sinn, im Fall von C_1 - oder C_2 -Flammen langkettige Alkane wie n -Dekan zu berücksichtigen, nur weil es einige Testfälle gibt, bei denen n -Dekan-Flammen untersucht werden. Deshalb ist der Gasphasenmechanismus modular aufgebaut. Für die Verbrennung kleiner Kohlenwasserstoffe genügt die Verwendung des Grundmechanismus, während im Fall von Kerosin ein Teilmechanismus für n -Dekan und Isooktan hinzugeschaltet wird. Beide

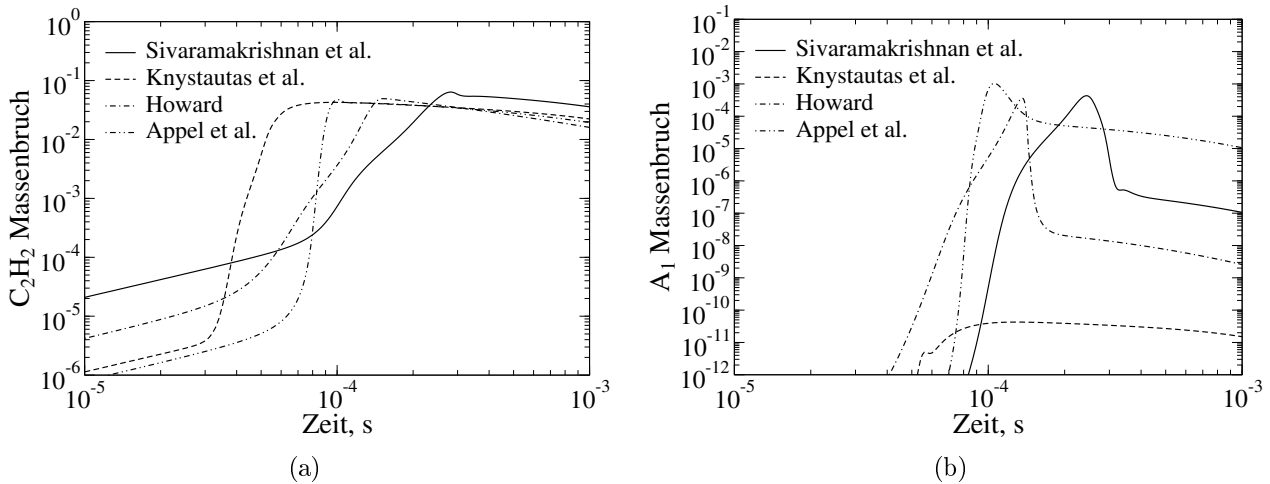


Abbildung 3.1.1.: Acetylen- (C_2H_2) und Benzol- (A_1) Massenbrüche als Funktion der Zeit in einem isobar-adiabaten 0D-Reaktor für ein Ethylen-Luftgemisch mit $\phi = 3$, $p = 1$ bar und einer Zündtemperatur von 1400 K. Die Reaktionsmechanismen entstammen den Literaturstellen Sivaramakrishnan et al. [138], Knystautas et al. [75], Howard [61] und Appel et al. [4].

Spezies sind wichtige Komponenten des Kerosinersatzbrennstoffes, welcher in dieser Arbeit Anwendung findet. Die kinetischen Mechanismen wurden aus den Arbeiten von Slavinskaya et al. [139, 140, 141] abgeleitet und in dieser Form erstmals von Blacha et al. [14, 15, 16, 17] eingesetzt. Sie sind in detaillierter Form in Anhang B.1 und B.2 zu finden. Da Stickoxide einen sehr geringen Einfluss auf die Verbrennungsvorgänge haben, aber dennoch wichtige Schadstoffe sind, kann bei Bedarf auch ein Stickoxidteilmechanismus hinzugeschaltet werden. Dieser entstammt, unter Vernachlässigung von C-Reaktionen, dem in der Literatur vielfach zitierten Mechanismus GRI 3.0 [143]. Eine Übersicht bezüglich des Umfangs der einzelnen Mechanismen ist in Tab. 3.1 zu finden.

Tabelle 3.1.: Bausteine des Reaktionsmechanismus.

	Spezies	Reaktionen
Grundmechanismus	43	304
Kerosin-Submechanismus	16	68
NO_x -Submechanismus	17	103
PAH-Modell	3	53
Ruß-BIN-Modell	25	446
Ruß-2-Gl.-Modell	2	22

3.2. PAH-Chemie

Der Grundmechanismus berücksichtigt Spezies bis hin zu Benzol und Toluol. Alle größeren polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe werden durch PAH-Klassen repräsentiert,

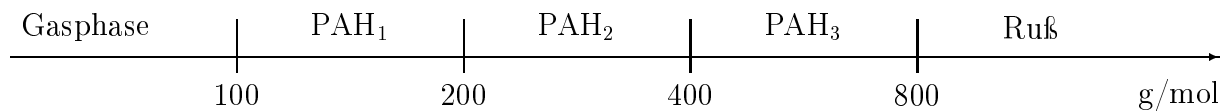


Abbildung 3.2.1.: Unterteilung der PAH-Klassen in Abhängigkeit der Molmasse.

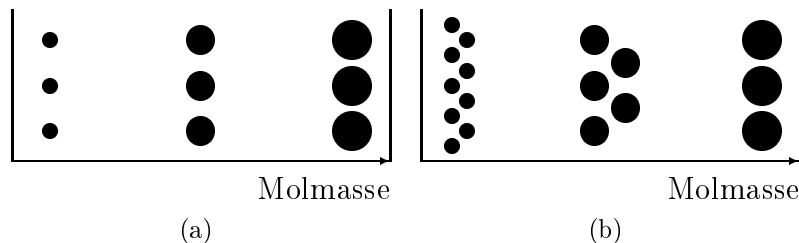


Abbildung 3.2.2.: Verteilungsfunktionen a.) konstante Teilchendichte, b.) konstante Masse.

welche entsprechend Abb. 3.2.1 in logarithmischer Skalierung den Massenbereich [100 g/mol–800 g/mol] abdecken. Direkt nach der letzten PAH-Klasse, PAH₃, folgt schließlich der Ruß.

Da jede einzelne PAH-Klasse ein Ensemble von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen repräsentiert, sind an dieser Stelle noch einige Definitionen zu treffen. Zunächst wird angenommen, dass eine einzelne PAH-Klasse an sich eine fest vorgeschriebene Massenverteilung aufweist, welche im Folgenden als „intrasektionale Massenverteilung“ bezeichnet werden soll. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diesbezüglich Verteilungen konstanter Masse als auch konstanter Teilchendichte realisiert. Zur bildlichen Verdeutlichung beider Verteilungsformen wird auf Abb. 3.2.2 verwiesen.

Aus der intrasektionalen Massenverteilung einer PAH-Klasse folgen, mit den in Anhang A.2 angegebenen Gleichungen, direkt die jeweilige mittlere Molmasse als auch sämtliche Stöchiometriekoeffizienten. Es zeigt sich, dass für obige Verteilungsfunktionen die Unterschiede in den mittleren Molmassen zwar verhältnismäßig gering und somit Stoßfrequenzen und Stoßdurchmesser ähnlich sind, dass jedoch die Auswirkung auf Stöchiometriekoeffizienten von größerer Bedeutung sein kann. Da letztere direkt die Reaktionsraten beeinflussen, können im Rußvolumenbruch Unterschiede im Bereich von 10 bis 20 % auftreten (siehe Kap. 4.7). Pope et al. [125] weisen außerdem darauf hin, dass derartige Verteilungsfunktionen die Erhaltung der Teilchendichte im Allgemeinen nicht erfüllen. Da jedoch keine Verteilungsfunktion bekannt ist, welche dieser Anforderung entspricht, wurde in dieser Arbeit stets die Standardinstellung konstanter Teilchendichte verwendet und in einigen Testfällen mit jener konstanter Masse verglichen.

Mit zunehmender Masse nimmt bei polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen das Verhältnis aus Wasserstoff- zu Kohlenstoffatomen (H/C-Verhältnis) kontinuierlich ab. Da dieses für die Berechnung der Stöchiometriekoeffizienten von PAH-Reaktionen notwendig ist,

wurde es durch Mittelung im jeweiligen PAH-Massenbereich aus Referenzdaten von Yu et al. [163] bestimmt. Molekulardaten wie Stoßquerschnitt und Lennard-Jones-Potential wurden anhand von Referenzdaten [61, 131, 140] inter- und extrapoliert, was eine Berechnung der Diffusionskoeffizienten entsprechend Gl. (2.2.3) ermöglicht.

Die chemischen Reaktionen, an denen die PAH-Klassen teilnehmen, lassen sich in die vier Untermechanismen PAH₁-Gasphaseninteraktion, molekulares PAH-Wachstum, PAH-PAH-Kollisionsreaktionen und PAH-Oxidation unterteilen. Diese wurden aus der Arbeit von Di Domenico [30] abgeleitet und in vielerlei Hinsicht erweitert. Da mit wachsenden PAHs das H/C-Verhältnis sinkt, wird nun in den Wachstumsmechanismen Wasserstoffabscheidung berücksichtigt, um Elementerhaltung zu gewährleisten. Weiterhin wird das PAH Koagulationsmodell insofern erweitert, als dass alle Klassen miteinander koagulieren können. Stöchiometrikoeffizienten werden nicht mehr abgeschätzt, sondern sie sind eine feste Funktion der intrasektionalen Massenverteilung und der Elementerhaltung. Alle Massenquellterme oberhalb der schwersten Klasse (PAH₃) werden direkt der Bildung von Ruß zugeführt, während Quellterme an der unteren Grenze im PAH₁-Gasphaseninteraktionsmechanismus berücksichtigt werden. Die Reaktionsparameter sind der Übersichtlichkeit halber zusammen mit denen der Rußmodelle in Tab. 3.3 auf Seite 63 zusammengefasst.

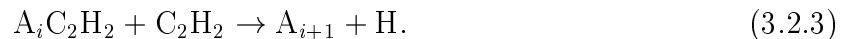
3.2.1. PAH₁-Gasphaseninteraktion

Der Teilmechanismus, nach welchem die erste PAH-Klasse ausgehend von A₁, A₁⁻ und C₇H₇ entstehen, wurde aus den Arbeiten von Slavinskaya et al. [140] und Richter et al. [131] abgeleitet. Für die Überführung in Reaktionen mit PAH-Klassen wurden die aromatischen Spezies Phenyl-Acetylen, Styrol, Naphthalin, Inden und Biphenyl unter Berücksichtigung der Massenerhaltung und entsprechender Anpassung der Stöchiometrikoeffizienten durch die erste PAH-Klasse ersetzt. Der Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktion wurden hierbei die thermodynamischen Daten der ursprünglichen Spezies zu Grunde gelegt. Die in der Arbeit von Slavinskaya et al. [140] angegebenen thermodynamischen Daten der aromatischen Spezies sind hierfür jedoch unbrauchbar, da die Stoffdaten oberhalb von 2000 K unphysikalische Verläufe aufweisen. Aktuelle thermodynamische Daten [20, 61] konnten diese Lücke schließen. Der vollständige Teilmechanismus besteht aus 19 reversiblen Reaktionen und ist im CHEMKIN-Format [70] in Anhang B.3 aufgeführt. Er beinhaltet sowohl Wachstums- als auch Oxidationsreaktionen.

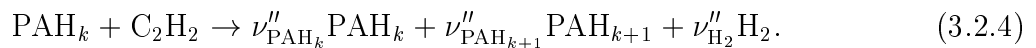
3.2.2. PAH-Wachstum

Unter PAH-Wachstum wird das Wachstum der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffklassen aufgrund von Reaktionen mit molekularen Spezies verstanden. Da in vorange-

gangenen Arbeiten [27, 44, 57, 68] bereits mehrfach gezeigt werden konnte, dass Acetylen als wahrscheinlich dominanteste Wachstumsspezies dabei eine Schlüsselrolle zukommt, wird das PAH-Wachstum ausschließlich über diese Spezies erfasst. Bevorzugt wird dabei in der Literatur der sogenannte HACA-Mechanismus (Hydrogen Abstraction Carbon Addition [44]) verwendet, der sich wie folgt darstellen lässt



Für eine Implementierung in Form von PAH-Klassen wären somit auch PAH-Radikale erforderlich. Da deren Berücksichtigung eine deutliche Zunahme des Rechenaufwandes zur Folge hätte, wird der HACA-Mechanismus als Einschrittglobalreaktion vereinfacht gemäß



Für die letzte PAH-Klasse führt diese Reaktion zur Rußbildung und PAH_{k+1} wird ersetzt durch $SOOT_1$.

Es wurde in der Literatur bereits oft darauf hingewiesen, dass die Reversibilität des HACA-Mechanismus zum Teil einen sehr großen Einfluss auf das PAH-Wachstum haben kann [68, 140]. Aufgrund des sektionalen Ansatzes sind die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen in diesem Fall jedoch mit sehr großen Unsicherheiten behaftet. Insbesondere sollten die thermodynamischen Daten, welche in dieser Arbeit für die PAH-Klassen verwendet werden, nicht für die Bestimmung von Rückreaktionsraten benutzt werden (siehe hierzu Kap. 3.4). Deshalb und weil bereits in der Vergangenheit auch unter Vernachlässigung der Rückwärtsreaktionen sehr gute Ergebnisse erzielt werden konnten [27, 30, 131], ist Gl. (3.2.4) irreversibel formuliert. Die Reversibilität der PAH-Chemie wird jedoch zumindest teilweise durch den PAH_1 -Gasphaseninteraktionsmechanismus erfasst.

3.2.3. PAH-Kollision

Die chemische Gleichung für PAH-Kollision lässt sich wie folgt darstellen



Wie zuvor entsteht für $k = 3$ ein Rußquellterm und PAH_{k+1} ist durch $SOOT_1$ zu ersetzen. Der

Geschwindigkeitskoeffizient wird mit Hilfe der kinetischen Gastheorie berechnet und lautet

$$k = 2,2 N_a \gamma_{k,j} \beta_{k,j}. \quad (3.2.6)$$

Dabei ist 2,2 der Van-der-Waals-Verstärkungsfaktor nach Harris et al. [59] und Miller [107], N_a die Avogadro-Konstante, $\gamma_{k,j}$ die Stoßeffizienz und $\beta_{k,j}$ die Stoßfrequenz. Während für $\gamma_{k,j}$ ein konstanter Wert von 0,3 [30] verwendet wird, lässt sich $\beta_{k,j}$ nicht ohne weiteres in Arrheniusform überführen, da die Stoßfrequenz unter anderem eine komplexe Funktion der Temperatur, der Knudsenzahl und der Stoffdaten des Gemisches ist. In der Literatur wird $\beta_{k,j}$ zugunsten eines geringen Rechenaufwandes im Übergangsbereich meist zwischen den bekannten Funktionen des Kontinuumbereiches und der Freien Molekularströmung harmonisch gemittelt [36, 63, 67]. Weil sich aus der resultierenden Gleichung jedoch ebenso wenig Arrheniusparameter ableiten lassen, kommen in dieser Arbeit für alle Kollisionsreaktionen (inklusive Rußkoagulation) die deutlich genaueren Gleichungen aus der Arbeit von Koch [76] zum Einsatz, welche vorab durch Kurvenanpassung mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate auf Arrheniusform gebracht werden. Die genaue Vorgehensweise hierzu ist Anhang A.3 zu entnehmen. Der Anpassungsfehler bleibt dabei im gesamten Knudsenzahlbereich stets kleiner als 5% und verschwindet für freie Molekularströmung vollständig, da hier die Gleichung

$$\beta_{k,j} = \underbrace{\sqrt{\frac{\pi k_B (m_k + m_j)}{2 m_k m_j}} (d_k + d_j)^2 \sqrt{T}}_{k_0^*}, \quad (3.2.7)$$

gilt [79, 100, 107], welche sich bereits in Arrheniusform befindet ($k_0 = 2,2 N_a \gamma_{k,j} k_0^*$, $\alpha = 0,5$, und $T_a = 0$). Weil bei den in dieser Arbeit behandelten Testfällen die Knudsenzahl für PAH-PAH Kollisionen stets sehr viel größer als eins ist, entsprechen die berechneten Stoßfrequenzen immer Gl. (3.2.7). Für Reaktionen, an denen Rußteilchen beteiligt sind, ist dies jedoch im Allgemeinen nicht der Fall.

3.2.4. PAH-Oxidation

Für PAH-Oxidation werden die Oxidatoren O_2 und OH berücksichtigt. Es gelten die Reaktionsgleichungen



Auch in diesem Fall wird Wasserstoffabscheidung aus Gründen der Elementerhaltung berücksichtigt, denn das abgeschiedene Oxidationsprodukt CO enthält selbst keine Wasserstoffato-

me. Da der Übergang der ersten PAH-Klasse PAH_1 zu molekularen Spezies aufgrund von Oxidation bereits im PAH_1 -Gasphaseninteraktionsmodell berücksichtigt worden ist, folgt für $k = 1$, dass $\nu''_{\text{PAH}_{k-1}} = 0$.

3.3. Ruß-Chemie

Wie bereits erwähnt, werden in dieser Arbeit alle Teilchen, welche schwerer als die letzte PAH-Klasse sind, als Ruß betrachtet. Da Ruß im Allgemeinen in der Realität nicht kugelförmig ist, untersuchten Patterson et al. [122] den Einfluss fraktaler Rußstrukturen auf den Rußvolumenbruch. Dafür wurden das einfache Kugelmodell, sowie mehrere gängige Modelle, welche zusätzlich auch Gleichungen für die Rußoberfläche lösen, untereinander verglichen. Für die betrachteten Testfälle zeigten sich dabei Unterschiede im berechneten Rußvolumenbruch innerhalb eines Faktors von zwei bis drei. Die Berücksichtigung verschiedener Rußstrukturen in einem Modell mit Sektionalansatz kann zum Beispiel durch das Lösen von zwei (anstatt einer) Transportgleichungen pro Klasse realisiert werden [35, 166]. Weil dies jedoch einen nicht-vertretbaren zusätzlichen Rechenaufwand zur Folge hätte und in der Vergangenheit vielversprechende Ergebnisse auch ohne die Berücksichtigung fraktaler Rußstrukturen erzielt werden konnten [27, 116, 131], wird in dieser Arbeit angenommen, dass alle Teilchen kugelförmig sind. Für die Dichte von Ruß wird ein fester Wert von $\rho_s = 1800 \text{ kg/m}^3$ [36, 60, 93, 113] verwendet.

Die Rußreaktionsmechanismen wurden aus der Arbeit von Di Domenico [30] abgeleitet und beinhalten Rußwachstum durch Kondensation von Acetylen (C_2H_2), Rußwachstum durch Kollision mit PAHs, Rußkoagulation und Rußoxidation. Die Bildung der ersten Rußteilchen wurde bereits durch die in Kap. 3.2 erwähnten Untermodelle zu PAH-Wachstum und PAH-Kollision erfasst.

3.3.1. Zweigleichungsrußmodell

In diesem Modell sind die mittlere Rußmasse und die Rußkonzentration Funktionen des Rußmassenbruchs und der Teilchendichte. Um die im Rahmen dieser Arbeit geforderte allgemeine Globalformulierung gemäß Gl. (2.2.12) zu erhalten, war die Einführung einer Pseudo-Rußmolarmasse

$$M_s = 1,2 \text{ kg/mol} \quad (3.3.1)$$

und einer Pseudo-Rußkonzentration

$$C_s = \frac{\rho Y_s}{M_s} \quad (3.3.2)$$

notwendig. Diese werden auch für die in Gln. (3.2.4) und (3.2.5) aufgeführten Rußbildungsmechanismen verwendet. Das H/C-Verhältnis wird dabei mit 0,5 fest vorgegeben, was in etwa jenem von jungen Rußteilchen entspricht. Wasserstoffabscheidung von Ruß ist bei dem Zweigleichungsmodell nur unter Einführung lokal variabler Stoichiometriekoeffizienten realisierbar, weil die Menge des abgeschiedenen Wasserstoffes von der tatsächlichen Größe des Rußes und somit von der Teilchendichte N_s abhängt. Der verhältnismäßig niedrige Genauigkeitsgewinn stünde jedoch einem deutlichen Anstieg an Speicherbedarf und Rechenzeit gegenüber. Außerdem wäre auch die Angabe des Reaktionsmechanismus in CHEMKIN-ähnlichem Format nicht mehr möglich. Deshalb wird in diesem Modell die Wasserstoffabscheidung vernachlässigt, so dass das H/C-Verhältnis nur für die Rußbildung (und somit für sehr junge Rußteilchen) von Bedeutung ist.

Für den mittleren Teilchendurchmesser d_s , die mittlere Teilchenoberfläche pro Volumeneinheit A_s , die mittlere Teilchenmasse m_s und den Rußvolumenbruch f_v gelten die Gleichungen

$$d_s = \sqrt[3]{\frac{6 \rho Y_s}{\pi \rho_s N_a N_s}}, \quad (3.3.3)$$

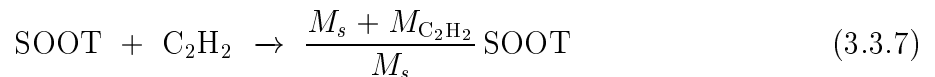
$$A_s = \sqrt[3]{\frac{36\pi N_a N_s \rho^2 Y_s^2}{\rho_s^2}}, \quad (3.3.4)$$

$$m_s = \frac{\rho Y_s}{N_a N_s}, \quad (3.3.5)$$

$$f_v = \frac{\rho Y_s}{\rho_s}. \quad (3.3.6)$$

3.3.1.1. Kondensation von C_2H_2

Rußwachstum durch Kondensation von C_2H_2 lässt sich darstellen durch



mit dem chemische Reaktionsquellterm

$$S_r = k_r A_s C_{C_2H_2}. \quad (3.3.8)$$

Durch Einsetzen der Gln. (3.3.2) und (3.3.4) folgt die Globalformulierung

$$S_r = \underbrace{k_0 (\pi N_a)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{6M_s}{\rho_s} \right)^{\frac{2}{3}}}_{k_0^*} \cdot \exp(-T_a/T) \cdot N_s^{\frac{1}{3}} C_s^{\frac{2}{3}} C_{C_2H_2}. \quad (3.3.9)$$

3.3.1.2. Kollision mit PAH

Stößt ein Rußteilchen mit einem PAH zusammen, so kommt es ebenfalls zu Rußwachstum. Dieses lässt sich durch folgende Reaktionsgleichung beschreiben



Der Reaktionsquellterm lautet

$$S_r = k_r C_{\text{PAH}_k} C_s \quad (3.3.11)$$

mit dem Geschwindigkeitskoeffizient

$$k_r = 2,2 N_a \gamma_{k,s} \beta_{k,s}, \quad (3.3.12)$$

der Stoßeffizienz $\gamma_{k,s} = 0,3$ und der Stoßfrequenz

$$\beta_{k,s} = \sqrt{\frac{\pi k_B}{2}} (d_{\text{PAH}_k} + d_s)^2 \sqrt{\frac{1}{m_{\text{PAH}_k}} + \frac{1}{m_s}} \sqrt{T}. \quad (3.3.13)$$

Streng genommen ist Gl. (3.3.13) nur für $Kn \gg 1$ anwendbar und verliert damit für sehr große Rußteilchen seine Gültigkeit. Weil derartige Teilchen jedoch nur in sehr geringen Mengen auftreten, werden keine signifikanten Fehler erwartet, welche auf diese Vereinfachung zurückzuführen sind. Der in Anhang A.3 beschriebene allgemeingültigere Ansatz lässt sich unterdessen auf das Zweigleichungsmodell nicht anwenden, da Rußteilchendurchmesser und Rußmasse keine konstanten Größen sind.

Auf direktem Weg kann Gl. (3.3.13) nicht in Globalform überführt werden, denn die Stoßfrequenz hängt in komplexer Art und Weise sowohl vom Rußmassenbruch als auch von der Rußteilchendichte ab. Unter der Annahme, dass

$$\sqrt{\frac{1}{m_{\text{PAH}_k}} + \frac{1}{m_s}} \approx \sqrt{\frac{1}{m_{\text{PAH}_k}}} + \sqrt{\frac{1}{m_s}}, \quad (3.3.14)$$

kann Gl. (3.3.11) aber als Summe von sechs Reaktionsgleichungen in Arrheniusform dargestellt werden mit einem maximalen Fehler von 41,4 % für $m_{\text{PAH}_k} = m_s$. Weil in der Regel jedoch $m_{\text{PAH}_k} \ll m_s$ gilt, ist der tatsächlich auftretende Fehler im Allgemeinen vernachlässigbar.

sigbar. Es folgt

$$S_r = S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5 + S_6 \quad (3.3.15)$$

mit

$$S_1 = \gamma_{k,s} 2,2 N_a \left(\frac{\pi k_B}{2 m_{\text{PAH}_k}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{6 M_s}{\pi N_a \rho_s} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot C_{\text{PAH}_k} C_s^{\frac{2}{3}} N_s^{\frac{1}{3}}, \quad (3.3.16)$$

$$S_2 = \gamma_{k,s} 2,2 N_a \left(\frac{\pi k_B}{2 m_{\text{PAH}_k}} \right)^{\frac{1}{2}} 2 d_{\text{PAH}_k} \left(\frac{6 M_s}{\pi N_a \rho_s} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot C_{\text{PAH}_k} C_s^{\frac{1}{3}} N_s^{\frac{2}{3}}, \quad (3.3.17)$$

$$S_3 = \gamma_{k,s} 2,2 N_a \left(\frac{\pi k_B}{2 m_{\text{PAH}_k}} \right)^{\frac{1}{2}} d_{\text{PAH}_k}^2 \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot C_{\text{PAH}_k} N_s^{\frac{2}{3}}, \quad (3.3.18)$$

$$S_4 = \gamma_{k,s} 2,2 N_a \left(\frac{\pi k_B}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_s}{N_a} \right)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{6}{\pi \rho_s} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot C_{\text{PAH}_k} C_s^{\frac{1}{6}} N_s^{\frac{5}{6}}, \quad (3.3.19)$$

$$S_5 = \gamma_{k,s} 2,2 N_a \left(\frac{\pi k_B}{2} \right)^{\frac{1}{2}} 2 d_{\text{PAH}_k} \left(\frac{N_a}{M_s} \right)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{6}{\pi \rho_s} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot C_{\text{PAH}_k} C_s^{-\frac{1}{6}} N_s^{\frac{7}{6}}, \quad (3.3.20)$$

$$S_6 = \gamma_{k,s} 2,2 N_a \left(\frac{\pi k_B N_a}{2 M_s} \right)^{\frac{1}{2}} d_{\text{PAH}_k}^2 \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot C_{\text{PAH}_k} C_s^{-\frac{1}{2}} N_s^{\frac{3}{2}}. \quad (3.3.21)$$

Besonderes Augenmerk sei dabei gelegt auf die negativen Exponenten in den Quelltermen S_5 und S_6 . Weil diese ohne Limitierung im Bereich niedriger Rußkonzentrationen zu Instabilitäten führen können, werden sie bei Unterschreitung einer vorgegebenen minimalen Rußkonzentration deaktiviert. In diesen Fällen ist der Quellterm aus Gl. (3.3.11) ohnehin vernachlässigbar klein, so dass die Limitierung für die Genauigkeit unkritisch ist.

Es ließe sich in diesem Zusammenhang zusätzlich Rechenzeit einsparen, wenn angenommen wird, dass

$$\sqrt{\frac{1}{m_{\text{PAH}_k}} + \frac{1}{m_s}} \approx \sqrt{\frac{1}{m_{\text{PAH}_k}}} \quad (3.3.22)$$

und

$$S_r = S_1 + S_2 + S_3. \quad (3.3.23)$$

Diese Formulierung ist insofern attraktiv, als dass in den Quelltermen S_1 bis S_3 keine negativen Exponenten auftauchen. Mit der weiteren Annahme, dass

$$(d_s + d_{\text{PAH}_k})^2 \approx d_s^2, \quad (3.3.24)$$

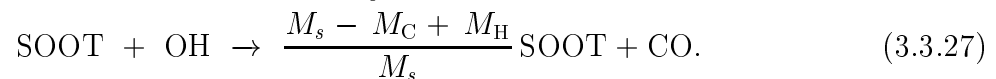
lässt sich Gl. (3.3.11) sogar auf einen einzigen Arrheniusausdruck

$$S_r = S_1 \quad (3.3.25)$$

reduzieren. Da der auf diese Art und Weise eingesparte Rechenaufwand im Vergleich zum Gesamtmodell jedoch klein ist, wird im Folgenden die genauere Methode nach Gl. (3.3.15) verwendet.

3.3.1.3. Rußoxidation

Für die Oxidation von Ruß werden O_2 und OH als Oxidatoren berücksichtigt und die chemischen Reaktionsgleichungen lauten



Für den Reaktionsquellterm gilt

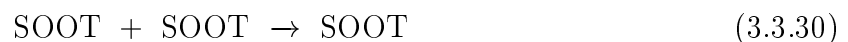
$$S_r = k_r^{OX} \eta_{OX} A_s C_{OX}. \quad (3.3.28)$$

Hierbei steht OX repräsentativ für den Oxidator O_2 oder OH . η_{OX} bezeichnet die Oxidationseffizienz. Es folgt die Globalform

$$S_r = \underbrace{k_0^{OX} \eta_{OX} (\pi N_a)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{6 M_s}{\rho_s} \right)^{\frac{2}{3}}}_{k_0^*} \cdot T^{b_{OX}} \cdot \exp(-T_a^{OX}/T) \cdot C_{OX} C_s^{\frac{2}{3}} N_s^{\frac{1}{3}}. \quad (3.3.29)$$

3.3.1.4. Rußkoagulation

Bei der Rußkoagulation kollidieren zwei Rußteilchen und verschmelzen zu einem neuen größeren gemäß



Der Reaktionsquellterm lautet

$$S_r = C_{agg} N_a \beta_s N_s^2, \quad (3.3.31)$$

wobei C_{agg} einem freien Modellierungsparameter entspricht. Für die Berechnung von β_s wird in Analogie zur PAH-Ruß-Kollision die Gl. (3.2.7) heran gezogen, auch wenn diese streng

Tabelle 3.2.: Stöchiometrikoeffizienten für Rußmassenbruch und Rußteilchendichte.

Mechanismus	$(\nu''_{Y_s} - \nu'_{Y_s})$	$(\nu''_{N_s} - \nu'_{N_s})$
PAH ₃ + C ₂ H ₂	gemäß Anhang A.2	$(\nu''_{Y_s} M_s) / (M_{\text{PAH}_k} + M_{\text{C}_2\text{H}_2})$
PAH ₃ + PAH _k	gemäß Anhang A.2	$(\nu''_{Y_s} M_s) / (M_{\text{PAH}_k} + M_{\text{PAH}_j})$
SOOT + C ₂ H ₂	$M_{\text{C}_2\text{H}_2} / M_s$	0
SOOT + PAH _k	M_{PAH_k} / M_s	0
SOOT + OX	$(M_{\text{OX}} - \nu''_{\text{CO}} M_{\text{CO}}) / M_s$	0
SOOT + SOOT	0	-1

genommen nur für $Kn \gg 1$ gültig ist. Für Rußteilchen des Durchmessers d_s folgt

$$\beta_s = 4 \sqrt{\frac{\pi k_B}{m_s}} d_s^2 \sqrt{T} \quad (3.3.32)$$

und es resultiert der Reaktionsquellterm in Globalformulierung

$$S_r = 2 C_{agg} N_a^{\frac{5}{6}} \left(\frac{6 k_B}{\rho_s} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{6 M_s}{\pi \rho_s} \right)^{\frac{1}{6}} \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot C_s^{\frac{1}{6}} N_s^{\frac{11}{6}}. \quad (3.3.33)$$

Da die Herleitung der Stöchiometrikoeffizienten im Zweigleichungsmodell nicht immer trivial ist, wurde der in Gln. (2.2.12) und (2.5.10) benötigte Term $(\nu''_{\alpha} - \nu'_{\alpha})$ sowohl für den Rußmassenbruch als auch für die Rußteilchendichte bezüglich aller relevanten Mechanismen in Tab. 3.2 zusammengefasst.

3.3.2. Ruß mit sektionalem Ansatz

Bei Verwendung des Sektionalansatzes wird Ruß über logarithmisch verteilte Massenklassen mit einem Skalierungsfaktor von zwei erfasst. Je nach Testfall kann dabei eine unterschiedliche Anzahl an Klassen notwendig sein. Während weniger stark rußende Flammen (bis ca. 1 ppm) sich bereits mit 20 Klassen sehr gut erfassen lassen, können für stärker rußende Flammen (≈ 10 ppm) bis zu 25 Klassen notwendig sein (siehe Kap. 4.7). Aus Gründen der Einheitlichkeit und der besseren Vergleichsmöglichkeiten wurde in dieser Arbeit stets der größere Wert von 25 Klassen verwendet. Entsprechend Abb. 3.3.1 decken diese einen Massenbereich von 800 amu bis $2,7 \cdot 10^{10}$ amu ab. Üblicherweise werden bei einem derartigen Ansatz angeregte und nicht-angeregte Rußteilchen unterschieden [27, 79, 131]. Um den notwendigen Rechenaufwand jedoch deutlich zu reduzieren, wurde eine Globalformulierung gewählt, so dass jede Klasse die Gesamtheit aller Rußteilchen in diesem Massenbereich repräsentiert. In Analogie zum PAH-Modell wird für die intrasektionale Massenverteilung standardmäßig eine Verteilung konstanter Teilchendichte verwendet. Verteilungsfunktionen konstanter Masse sind jedoch auch möglich. Die intrasektionale Massenverteilung der Rußklassen kann dabei unabhängig von jener der PAH-Klassen gewählt werden.

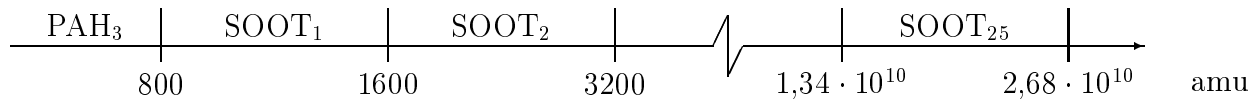


Abbildung 3.3.1.: Unterteilung der Rußklassen in Abhängigkeit der Teilchenmasse.

Für eine korrekte Bestimmung der Stöchiometriekoeffizienten in den einzelnen Rußreaktionen, insbesondere in Bezug auf die Elementerhaltung, wird ferner das H/C-Verhältnis jeder einzelnen Rußklasse benötigt, welches im Allgemeinen mit größer werdender Teilchenmasse abnimmt. Hierfür wurde die Verteilung von Richter et al. [131] durch Kurvenanpassung auf eine Funktion der mittleren Molmasse gebracht

$$H/C = 0.4405M^{-0.10524}. \quad (3.3.34)$$

Da jede einzelne Rußklasse nunmehr als Pseudospezies in direkter Analogie zu molekularen Spezies behandelt werden kann, folgt für den Teilchendurchmesser d_i einer Rußklasse i

$$d_i = \sqrt[3]{\frac{6 M_i}{N_a \pi \rho_s}}, \quad (3.3.35)$$

wobei M_i der mittleren Molmasse der Klasse i

$$M_i = N_a m_i \quad (3.3.36)$$

entspricht. Für die Gesamtoberfläche pro Volumeneinheit einer Klasse gilt somit

$$A_i = \pi N_a d_i^2 C_i. \quad (3.3.37)$$

C_i bezeichnet dabei die Konzentration dieser Klasse

$$C_i = \frac{\rho Y_i}{M_i}. \quad (3.3.38)$$

Mittlere Größen, wie der Rußvolumenbruch f_v , der mittlere Teilchendurchmesser d_s oder die Rußteilchendichte N_s werden über alle Klassen gemittelt

$$f_v = \frac{\rho}{\rho_s} \sum_{i=1}^{N_{soot}} Y_i, \quad (3.3.39)$$

$$d_s = \left[\left(\sum_{i=1}^{N_{soot}} d_i X_i \right) / \left(\sum_{i=1}^{N_{soot}} X_i \right) \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (3.3.40)$$

$$N_s = \rho \sum_{i=1}^{N_{soot}} Y_i / M_i. \quad (3.3.41)$$

In Analogie zur PAH-Chemie werden alle Stöchiometrikoeffizienten in Abhängigkeit des H/C-Verhältnisses und der intrasektionalen Massenverteilung bestimmt.

3.3.2.1. Kondensation von C_2H_2

Rußwachstum durch Kondensation von C_2H_2 folgt der Reaktionsgleichung



Mit dem chemischen Reaktionsquellterm nach Gl. (3.3.8), führt dies zu

$$S_{r,i} = k_0 \pi N_a d_i^2 \cdot T^b \cdot \exp(-T_a/T) \cdot C_{SOOT_i} C_{C_2H_2}. \quad (3.3.43)$$

3.3.2.2. Kollision mit PAH

Die Kollision von Rußteilchen mit PAHs wird durch die Reaktionsgleichung



beschrieben. Der Reaktionsquellterm lautet dabei

$$S_r = k_r C_{PAH_k} C_{SOOT_i} \quad (3.3.45)$$

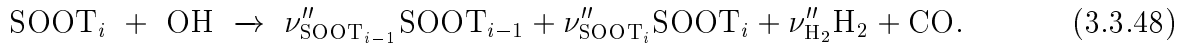
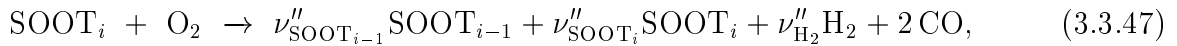
mit

$$k_r = 2,2 N_a \gamma_{i,k} \beta_{i,k}. \quad (3.3.46)$$

Der Vorfaktor 2,2 bezeichnet den Van-der-Waals-Verstärkungsfaktor nach Harris et al. [59] und Miller [107]. Weiterhin wird für die Stoßeffizienz $\gamma_{i,k}$ ein Wert von 0,3 gewählt. Da sich die Knudsenzahlen von Rußteilchen über den gesamten Bereich von freier Molekular- bis hin zur Kontinuumströmung erstrecken können, wird $\beta_{i,k}$ entsprechend der in Anhang A.3 beschriebenen allgemeingültigen Methode bestimmt.

3.3.2.3. Rußoxidation

Für die Oxidation von Ruß werden wie bereits im Zweigleichungsmodell die Oxidatoren O_2 und OH berücksichtigt. Da das H/C-Verhältnis einer jeweiligen Klasse bekannt ist, wird in Analogie zum PAH-Modell Elementerhaltung durch H_2 -Abscheidung gewährleistet.

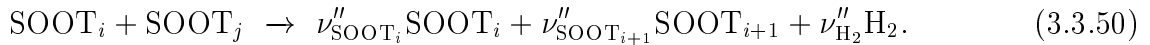


Der Reaktionsquellterm wird entsprechend Gl. (3.3.28) berechnet, so dass

$$S_r = \pi N_a d_i^2 \eta_{OX} k_0^{OX} \cdot T^{b_{OX}} \cdot \exp(-T_a^{OX}/T) \cdot C_{OX} C_{\text{SOOT}_i}. \quad (3.3.49)$$

3.3.2.4. Rußkoagulation

Die Verschmelzung zweier Rußklassen wird durch das Rußkoagulationsmodell erfasst. Für $i \geq j$, gilt



Der Reaktionsquellterm lautet

$$S_r = 2,2 N_a \gamma_{i,j} \beta_{i,j} C_{\text{SOOT}_i} C_{\text{SOOT}_j}. \quad (3.3.51)$$

Wieder bezeichnet 2,2 den Van-der-Waals-Verstärkungsfaktor nach Harris et al. [59] und Miller [107]. Für die Stoßeffizienz zwischen Rußteilchen wird davon ausgegangen, dass jede

Tabelle 3.3.: Arrheniusparameter der PAH- und Rußmodelle. Einheiten in mol, cm, s und K.

	PAH-Modell	Zweiggl.-Rußmodell	Rußmodell sektional
Wachstum durch C ₂ H ₂	$k_0 = 3,98 \cdot 10^7$ $b = 0$ $T_a = 5100$	$k_0 = 350$ $b = 0$ $T_a = 12100$	$k_0 = 350$ $b = 0$ $T_a = 12100$
Kollision mit PAHs	$k_0 = 0,66 N_a k_0^*$ $b = 0,5$ $T_a = 0$	<i>gemäß Gl. (3.3.15)</i> $\gamma = 0,3$	<i>gemäß Anhang A.3</i> $\gamma = 0,3$
Oxidation durch O ₂	$k_0 = 2,0 \cdot 10^6$ $b = 0$ $T_a = 3800$	$k_0 = 742$ $b = 0,5$ $T_a = 19800$ $\eta = 1$	$k_0 = 742$ $b = 0,5$ $T_a = 19800$ $\eta = 1$
Oxidation durch OH	$k_0 = 2,1 \cdot 10^7$ $b = 0$ $T_a = 2300$	$k_0 = 8,82$ $b = 0,5$ $T_a = 0$ $\eta = 0,13$	$k_0 = 8,82$ $b = 0,5$ $T_a = 0$ $\eta = 0,13$
Koagulation		<i>gemäß Gl. (3.3.33)</i> $C_{agg} = 3$	<i>gemäß Anhang A.3</i> $\gamma = 1$

Kollision zur Koagulation führt, so dass $\gamma_{i,j} = 1$. Die Berechnung der Stoßfrequenz $\beta_{i,j}$ erfolgt entsprechend Anhang A.3.

Alle relevanten Reaktionsparameter der PAH- und Rußmodelle sind in Tab. 3.3 zusammengefasst.

3.4. Thermodynamik

Die Verwendung genauer thermodynamischer Stoffdaten ist für die Simulation von Verbrennungsvorgängen sehr wichtig. Leider wird jedoch die Tragweite fehlerhafter Stoffwerte häufig unterschätzt. So können bereits geringe Abweichungen in den Stoffdaten zu deutlichen Fehlern in den berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen und damit in den Temperaturen und Spezieskonzentrationen führen, wie im Folgenden gezeigt wird.

Auf die Bestimmung der Stoffdaten für PAHs und Ruß wird ebenfalls in diesem Kapitel eingegangen.

3.4.1. Abweichungen in den thermodynamischen Stoffdaten

Für die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktion gilt gemäß Gln. (2.2.7) und (2.2.9)

$$k_b = \underbrace{\frac{1}{k_f} \left(\frac{p}{\Re T} \right)^{\Delta\nu}}_{C_{Glgw}} \exp \left(\frac{-\Delta G^0}{\Re T} \right). \quad (3.4.1)$$

Daraus folgt der relative Fehler von k_b aufgrund eines Fehlers in ΔG

$$\epsilon_{k_b} = \frac{|k_b - k_b^{exakt}|}{k_b^{exakt}} = \left| \exp \left(\frac{\epsilon_{\Delta G^0} \Delta G^0}{\Re T} \right) - 1 \right|, \quad (3.4.2)$$

wobei

$$\epsilon_{\Delta G^0} \Delta G^0 = \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} (\nu''_{\alpha} - \nu'_{\alpha}) \epsilon_{G_{\alpha}^0} G_{\alpha}^0(T) \quad (3.4.3)$$

und

$$G_{\alpha}^0(T) = H_{\alpha}^0(T) - T S_{\alpha}^0(T). \quad (3.4.4)$$

Ein Fehler in den thermodynamischen Stoffdaten einer Spezies α geht demzufolge exponentiell in den Fehler der Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen ein und wird durch den Faktor $\Delta G^0/(\Re T)$ zusätzlich verstärkt, falls $|\Delta G^0/(\Re T)| > 1$. Da sich $\Delta G^0/(\Re T)$ üblicherweise in einem Bereich zwischen -300 und 300 bewegt, kann ein Fehler von nur 1% in

G_{α}^0 zu einem Fehler von 2000 % in k_b führen.

Als Beispiel werden die thermodynamischen Stoffdaten von Diacetylen (C_4H_2) näher betrachtet. In der vorliegenden Arbeit wurden sie (wie auch der Großteil des Grundmechanismus) direkt aus der Arbeit von Slavinskaya et al. [141] übernommen und entstammen einer älteren Version von Burcats Datenbasis [20] aus 2001. Burcat's aktuellere thermodynamische Daten von 2011 wurden nicht verwendet, da der Reaktionsmechanismus nach Slavinskaya et al. [141] bereits in sehr reduzierter Form vorliegt und somit auch stark von den darin verwendeten Stoffdaten abhängt.

In Abb. 3.4.1a ist der Verlauf der Freien Enthalpie von C_4H_2 bei Standarddruck als Funktion der Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich sind auch jene Verläufe gezeigt, welche aus den aktuellen Daten Burcats [20] und aus der viel zitierten Arbeit von Appel et al. [4] hervorgehen. Die Abweichungen der Gibbs-Energie zwischen neuen und alten Daten Burcats betragen in weiten Bereichen weniger als 5 %. Dennoch zeigt sich, dass diese Abweichungen weitreichende Einflüsse auf den Gesamtmechanismus haben können. Berechnet man beispielsweise den Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktion der Reaktionsgleichung



anhand der neuen Daten von 2011, so können diese um einen Faktor 5 bis 2000 von den ursprünglichen Geschwindigkeitskoeffizienten abweichen. Die entsprechenden Verläufe als Funktion der Temperatur sind in Abb. 3.4.1b dargestellt. Aufgrund der reziproken Temperaturabhängigkeit des Fehlers in Gl. (3.4.2) treten die maximalen relativen Abweichungen bei niedrigen Temperaturen auf. Im Bereich hoher Temperaturen lassen sich unterdessen die maximalen absoluten Abweichungen finden. Ein ähnlicher Einfluss lässt sich auch bei den anderen vier Reaktionen des Grundmechanismus feststellen, an welchen C_4H_2 beteiligt ist.

Es stellt sich die Frage, welche Auswirkungen derartige Abweichungen auf die Simulation eines reagierenden Systems haben. Zu diesem Zweck wird ein perfekt gemischter adiabater Reaktor bei atmosphärischem Druck betrachtet. In diesem zündet ein brennstoffreiches Ethylen/Luft-Gemisch bei einem Mischungsverhältnis von $\phi = 5$ und einer Temperatur von 1200 K selbst. Für die nulldimensionale Simulation wird jeweils der Grundmechanismus aus Anhang B.1 benutzt. In einer ersten Referenzrechnung werden für C_4H_2 die ursprünglichen thermodynamischen Daten [141] verwendet und für die Vergleichsrechnung die Daten von Burcat [20]. In Abb. 3.4.2a lässt sich eine Temperaturabweichung zwischen beiden Simulationen von ungefähr 0,5 % erkennen. Zum einen rührt diese aus den Unterschieden in den spezifischen Enthalpiedaten, welche zur Berechnung der Temperatur heran gezogen werden und zum anderen folgt sie aus den unterschiedlichen Zusammensetzungen des Gemisches als

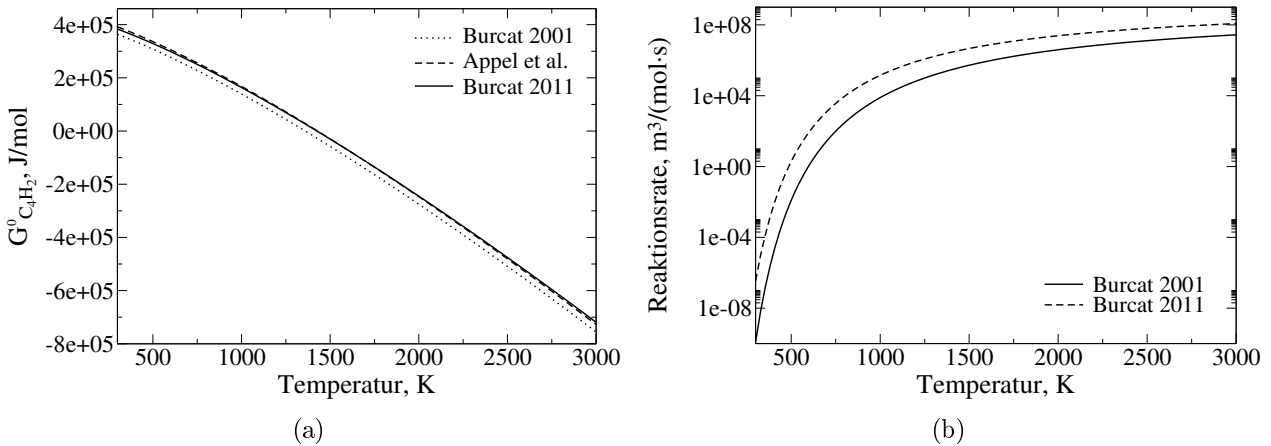


Abbildung 3.4.1.: Einfluss thermodynamischer Stoffdaten von C_4H_2 auf den Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktion von Gl. (3.4.5).

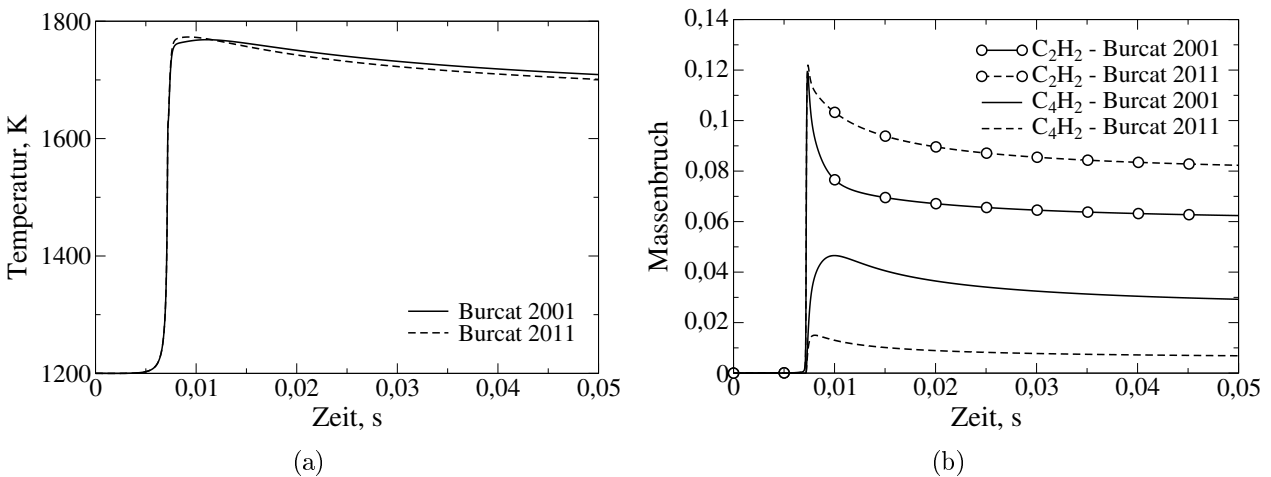


Abbildung 3.4.2.: Einfluss thermodynamischer Stoffdaten von C_4H_2 auf die Temperatur und einzelne Speziesmassenbrüche.

Folge veränderter Rückreaktionsraten. Die Auswirkungen auf die Speziesmassenbrüche sind jedoch deutlich gravierender. Wie aus Abb. 3.4.2b hervorgeht, führen Burcats aktuelle Daten von 2011 auf einen viermal kleineren C_4H_2 -Massenbruch als jene von 2001. Durch die Verschiebung des Gleichgewichts in Gl. (3.4.5) steigt außerdem der C_2H_2 -Massenbruch an. Im Zusammenhang mit einem Rußmodell würde hieraus auch ein Anstieg im Rußvolumenbruch folgen, da C_2H_2 mit Abstand die wichtigste Rußwachstumsspezies darstellt. Der Einfluss unterschiedlicher thermodynamischer Stoffdaten auf den Gesamtreaktionsmechanismus kann demzufolge erheblich sein. Die Tatsache, dass eine derart geringe Abweichung in der freien molaren Enthalpie einer einzigen Spezies so große Auswirkungen auf das Gesamtsystem hat, verdeutlicht die hohe Sensitivität reversibler Reaktionen in Bezug auf diese Werte.

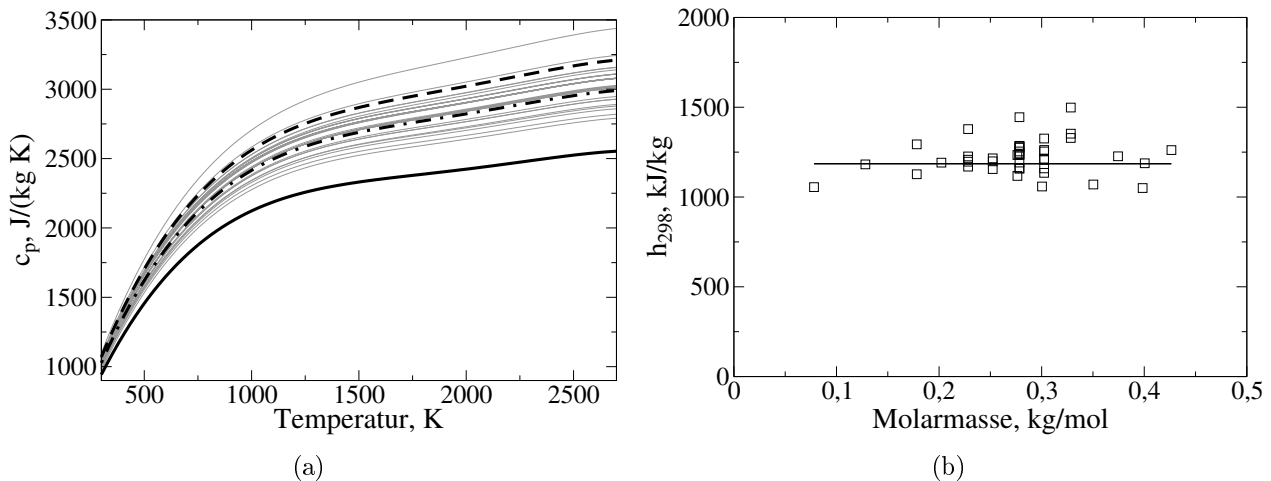


Abbildung 3.4.3.: Inter- und Extrapolation thermodynamischer massenspezifischer Größen
 a.) Wärmekapazität: Referenz PAHs (grau), PAH_1 (schwarz Strich-Strich), PAH_2 (schwarz Strich-Punkt) und PAH_3 (schwarz durchgezogen) b.) Bildungsenthalpie: Referenz-PAHs (Symbole) und Mittelwert für PAH_1 - PAH_3 (Linie).

3.4.2. Thermodynamische Stoffdaten der PAHs

Vor dem Hintergrund der hohen Sensitivität von Rückreaktionsraten bezüglich thermodynamischer Stoffdaten ist davon abzuraten, die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktion eines PAH-Modells mit Sektionalansatz über Gleichgewichtsbedingungen zu bestimmen. Deutlich vielversprechender ist hingegen die Verwendung von Analogien, wonach ähnliche Reaktionen auch ähnliche Geschwindigkeitskoeffizienten aufweisen. Da für PAH-Chemie hier jedoch noch sehr große Unsicherheiten bestehen, wurde Reversibilität nur im PAH_1 -Gasphaseninteraktionsmodell berücksichtigt, weil die entsprechenden Geschwindigkeitskoeffizienten bereits aus Arbeiten anderer Autoren [131, 140] bekannt sind.

Unter diesen Voraussetzungen können die Anforderungen an die thermodynamischen Stoffdaten der PAH-Klassen deutlich verringert werden, da sie nun keinen Einfluss mehr auf die einzelnen Reaktionspfade, sondern nur noch auf die Berechnung der Temperatur haben. Die Bestimmung der massenspezifischen Enthalpien erfolgte entsprechend Blacha et al. [14] durch Inter- und Extrapolation über 43 Referenz-PAHs (siehe Abb. 3.4.3). Die thermodynamischen Daten der Referenzspezies entstammen dabei der Arbeit von Yu et al. [163]. Hierbei handelt es sich um ebene PAHs, die sich von Benzol bis hin zu Tetrabenzoperylen erstrecken. Räumlich gekrümmte PAHs wurden nicht berücksichtigt, da ihre Bedeutung für die Bildung von Ruß als gering eingeschätzt wird. Bei Bedarf lassen sich auch Abschätzungen für Entropiewerte auf diese Art und Weise finden. Diese werden in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht benötigt.

Für die Berücksichtigung von molekularer Diffusion ist auch die Bestimmung von stoffspezifischen Transportdaten erforderlich. Ebenfalls durch Interpolation konnten diese aus den Daten von Richter et al. [131] abgeleitet werden.

3.4.3. Thermodynamische Stoffdaten von Ruß

Da die Temperatur entsprechend Gl. (2.3.1) aus der Enthalpie berechnet wird, sind die Enthalpiewerte für Ruß mit großer Vorsicht zu bestimmen. In der Literatur lassen sich nur sehr wenige Messwerte zu Rußenthalpien finden, besonders in Bezug auf junge Rußteilchen. Ein weit verbreiteter Kompromiss ist daher, Rußenthalpien derart zu definieren, dass ihr Einfluss auf die Flammentemperatur vernachlässigbar ist. Dennoch stellt sich die Frage, welche Rußenthalpien diesen Anforderungen genügen. Eine ungünstige Wahl ist beispielsweise, Rußenthalpien ganz zu vernachlässigen [26], denn daraus würden Rußenthalpien resultieren, welche gleich Null sind. Dies wiederum hätte einen unphysikalischen Temperaturanstieg zur Folge, weil die Masse, welche in Ruß umgewandelt wird, ihre gesamte Enthalpie an die Umgebung abgeben würde. Eine recht verbreitete Methode ist die Verwendung der massenspezifischen Enthalpiewerte einer fundamentalen PAH Spezies (üblicherweise die letzte), da Ruß aus PAHs gebildet wird [27, 131]. Dies würde jedoch erfordern, dass das entsprechende PAH auch die Hauptwachstumsspezies ist, was im Allgemeinen nicht zutrifft. Um die Flammentemperatur so wenig wie möglich zu beeinflussen, schlagen Blacha et al. [13, 14] vor, die massenspezifische Enthalpie der Hauptwachstumsspezies zu verwenden. Diese entspricht im vorliegenden Modell der Spezies Acetylen. Damit hat der Großteil der Masse, welche zu Ruß umgewandelt wird, vor und nach der Umwandlung beinahe die gleiche massenspezifische Enthalpie, so dass die Auswirkungen auf die Temperatur nur sehr klein sind. Dies heißt jedoch nicht, dass Ruß im Allgemeinen die gleiche massenspezifische Enthalpie wie Acetylen hat, sondern dass dieser Ansatz für die Definition von Rußenthalpien bei minimaler Beeinflussung der Flammentemperatur angemessen erscheint.

In Abb. 3.4.4 ist der Einfluss der Rußenthalpien auf die Flammentemperatur für ein selbstzündendes brennstoffreiches Ethylen/Luft-Gemisch exemplarisch dargestellt. Es handelt sich dabei um einen adiabaten perfekt gemischten Reaktor bei atmosphärischem Druck. Das Mischungsverhältnis beträgt $\phi = 4$ und die Anfangstemperatur ist $T = 1200$ K. Dargestellt sind die Verläufe der Temperatur und des Rußvolumenbruchs über der Zeit unter Verwendung des Ruß-BIN-Modells mit verschiedenen Rußenthalpien. Als Referenz wurde auch eine Simulation ohne Rußmodell durchgeführt.

Unter Vernachlässigung der Rußenthalpien stellt sich ein Temperaturanstieg von ungefähr 300 K ein. Die höheren Temperaturen wirken sich dabei auch auf den Rußvolumenbruch aus. Des Weiteren kann festgestellt werden, dass der Temperaturanstieg bereits bei Rußkonzentra-

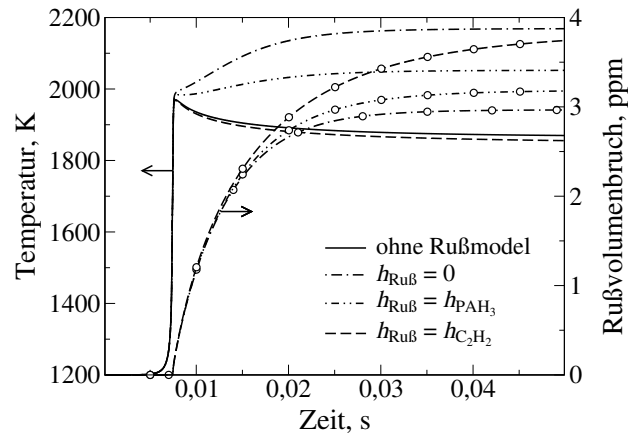


Abbildung 3.4.4.: Einfluss der Rußenthalpie auf die Flammentemperatur. Temperatur (ohne Symbole) und Rußvolumenbruch (mit Symbolen).

tionen unterhalb von 1 ppm auftritt, was für konventionelle Flammen nicht unüblich ist. Die Verwendung der massenspezifischen Enthalpie des letzten PAHs verringert den Temperaturanstieg zwar, doch mit mehr als 150 K bleibt er immer noch beträchtlich. Der Gebrauch der massenspezifischen Enthalpie von Acetylen hingegen zeigt außerordentlich gute Ergebnisse. Statt eines Temperaturanstieges ist sogar ein sehr leichter Temperaturabfall zu erkennen. Ein leichter Abfall der Temperatur erscheint in diesem Zusammenhang sehr viel physikalischer als ein Anstieg, da in der Realität Energie in Ruß gebunden ist (welche erst bei vollständiger Oxidation des Rußes frei wird). Auch andere rußbildende Brennstoffe wurden diesbezüglich untersucht und zeigten ohne Ausnahme die gleichen Tendenzen in Bezug auf die gewählten Rußenthalpien. Selbiges gilt für die Verwendung des Zweigleichungsrußmodells.

4. Modellvalidierung

In diesem Kapitel werden Ergebnisse präsentiert und diskutiert, welche mit den in Kap. 2 und 3 beschriebenen Rußmodellen erzielt worden sind. Sofern nicht anders gekennzeichnet, beziehen sich die Rechnungen dabei immer auf das Rußmodell mit Sektionalansatz. Auf die Vorhersagen des Zweigleichungsrußmodell wird nur vereinzelt eingegangen (in Kap. 4.6 und 4.9), da es in direkter Analogie zum Modell mit Sektionalansatz entwickelt worden ist. Teile der in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse wurden bereits erstmals in den Arbeiten von Blacha et al. [13, 14, 15, 16, 17] gezeigt.

4.1. Beurteilungskriterien

Die Beurteilung der Güte eines Rußmodells kann anhand verschiedener Kriterien erfolgen. Zu den Mindestanforderungen gehört die Fähigkeit, zumindest den maximal auftretenden Rußvolumenbruch innerhalb einer gewissen Fehlertoleranz vorherzusagen. In Bezug auf instationäre Testfälle gilt dies ebenso für den sich nach langer Zeit einstellenden Rußvolumenbruch. Genauere Modelle sind zusätzlich in der Lage, auch den zeitlichen Verlauf der Rußbildung wiederzugeben und Ruß in Flammen an den qualitativ richtigen Stellen zu lokalisieren. Die tolerierten Abweichungen im Vergleich zum Experiment hängen dabei vom jeweiligen Testfall ab. So können Maximalwerte des Rußvolumenbruchs selbst bei einfachen laminaren Flammen unter Verwendung sehr detaillierter Modelle [27, 35, 166] um einen Faktor zwei von den Messdaten abweichen und lokale Werte sogar um mehrere Größenordnungen. Insofern jedoch die qualitativen Trends der Rußbildung in Experiment und Simulation übereinstimmen, werden derartige Ungenauigkeiten akzeptiert. Diese große Bandbreite des tolerierbaren Fehlers ist nicht nur auf die hohen Unsicherheiten zurückzuführen, welche derzeit im Gebiet der Rußmodellierung noch bestehen, sondern auch auf die Unsicherheiten der Messungen. Crosland et al. [25] untersuchten in einer sehr detaillierten Studie den Messfehler bezüglich des Rußvolumenbruchs bei LII-Messungen (Laser Induzierte Inkandeszenz) anhand eines statistischen Verfahrens. Wichtige Parameter, die für die Verarbeitung des reinen Messsignals notwendig sind, wurden dabei innerhalb der Werte variiert, welche in der Literatur üblicher Weise verwendet werden. Unter Berücksichtigung des vollständigen Parameterraumes, lässt sich daraus die Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Rußvolumenbruch berechnen, welche

aus dem Gesamtfehler einer einzelnen Messung resultiert. Hierbei kommt es innerhalb des 95 %-Konfidenzintervalls sowohl in Gebieten hoher als auch niedriger Rußkonzentration zu Abweichungen vom Mittelwert bis zu einem Faktor von zwei. Als Hauptursache nennt Crossland Unsicherheiten in festen Zustandsgrößen wie optische Eigenschaften, Dicke des Laser-Sheet oder Messaufbau. Dominierend sind jedoch Unsicherheiten im Brechungsindex von Ruß, da dieser in der Literatur eine sehr große Streuung aufweist. Des Weiteren wurden Schwankungen untersucht, welche während ein und derselben Messung von einem Messpunkt zum nächsten auftreten. Während in Gebieten niedriger Rußkonzentration die resultierenden Abweichungen vom Mittelwert innerhalb des 95 %-Konfidenzintervalls einen Faktor von 1,5 erreichen, liegt er in Gebieten höherer Rußkonzentrationen mit 1,25 deutlich niedriger. Folglich kann durch experimentelle Messungen das qualitative Verhalten mit sehr viel höherer Genauigkeit erfasst werden, als Absolutwerte.

Globale Trends rußender Flammen spielen für die Beurteilung eines Rußmodells ebenfalls eine sehr wichtige Rolle. So konnte beispielsweise beobachtet werden, dass der Rußertrag (soot yield) eines vorgegebenen Brennstoff/Luft-Gemisches innerhalb eines beschränkten Temperaturbereiches maximal wird [74, 147]. Während sehr niedrige Temperaturen den Rußbildungsreaktionen nicht genügend Energie bieten, um diese zu aktivieren, führen zu hohe Temperaturen zur vollständigen Dissoziation großer Moleküle, insbesondere Rußvorläuferpartikeln. Der Rußertrag ist dabei definiert als das Verhältnis zwischen der Masse des in Ruß gebundenen Kohlenstoffs und der Gesamtmasse an Kohlenstoff im System.

Ebenso kann die Beurteilung des Modells auch anhand der Vorhersagen des mittleren Teilchendurchmessers, der Teilchendichte oder sogar der Partikelgrößenverteilung (PSD: Particle Size Distribution) erfolgen. Zu diesen Größen liegen in der Literatur jedoch deutlich seltener Messdaten vor.

4.2. Rußertrag

Woiki et al. [159] untersuchten in einem Stoßrohr die Bildung von Ruß während der Pyrolyse von Acetylen (C_2H_2), welches aus messtechnischen Gründen in Argon (Ar) verdünnt vorlag ($X_{Ar} = 95\%$). Die unterschiedlichen Anfangsbedingungen führten zu mittleren Temperaturen hinter der Stoßwelle von 1840 K, 1900 K und 2020 K bei einer Streuung von ca. 40 bis 50 K und einem Druck von 2,9 bar. LII-Messungen wurden durchgeführt zur Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers und des Rußertrags. Eine detaillierte Sensitivitätsstudie des Messfehlers in Bezug auf den Teilchendurchmesser zeigte, dass Unsicherheiten in Temperatur, Rußwärmekapazität und Rußdichte den größten Einfluss haben und zu einer Gesamtfehlertoleranz im mittleren Teilchendurchmesser von -36% und $+58\%$ führen. Für den Rußertrag wird kein Messfehler angegeben, aber weil der Rußertrag proportional zum Rußvolumenbruch

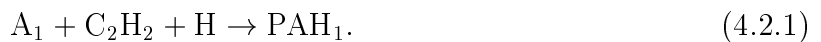
ist, können die in Kap. 4.1 angegebenen Werte erwartet werden.

Da unmittelbar nach dem Passieren der Stoßwelle Transportvorgänge auf die chemischen Prozesse im Stoßrohr einen vernachlässigbaren Einfluss haben, werden die Testfälle für die Simulation durch einen isochor-adiabatischen 0D-Reaktor repräsentiert. Es wird ein Zeitintegrationsverfahren zweiter Ordnung mit einem Zeitschritt von $1 \mu\text{s}$ verwendet.

In Abb. 4.2.1 sind die zeitlichen Verläufe von Rußertrag und mittlerem Rußteilchendurchmesser dargestellt, welche aus den experimentellen Daten und aus der Simulation folgen. Unter Berücksichtigung der Messungenauigkeiten ist eine gute Übereinstimmung zwischen dem Experiment und dem Standardmodell zu beobachten – sowohl für den Rußertrag als auch für den Rußteilchendurchmesser. Während die zeitlichen Verläufe sehr gut wiedergegeben werden, kann jedoch der Trend wachsenden Rußertrags mit steigender Temperatur nicht reproduziert werden. Gründe hierfür können die starken Vereinfachungen bezüglich des 0D-Reaktors sein, da Stoßrohrexperimente streng genommen weder isochor noch adiabat sind. Aber auch Fehler in der gaskinetischen Modellierung wichtiger Rußvorläuferspezies oder im PAH-Modell können nicht ausgeschlossen werden.

In Kap. 3.4.3 ist bereits darauf eingegangen worden, dass die Vernachlässigung der Rußenthalpie ($h_{Ru\beta} = 0$) zu einem unphysikalischen Temperaturanstieg führen kann. Wie in Abb. 4.2.1 gezeigt, hat dieser im vorliegenden Testfall auch größere Rußerträge und größere mittlere Teilchendurchmesser zur Folge. Grund hierfür sind die höheren Temperaturen, welche die Reaktionsraten erhöhen und in Abwesenheit von Oxidatoren das Rußwachstum beschleunigen. Dies veranschaulicht einmal mehr, dass Rußenthalpien einen bedeutenden Einfluss haben können und daher mit Vorsicht zu bestimmen sind.

Di Domenico [30] verwendete in seiner Arbeit ein vereinfachtes PAH₁-Bildungsmodell ohne jegliche Rückkopplung der PAHs zur Gasphase gemäß



Diese Gleichung ähnelt zwar einer globalen Formulierung des HACA-Mechanismus (siehe Gl. (3.2.1)), jedoch ist sie irreversibel und die Elementerhaltung wird nicht erfüllt. Dennoch konnten mit diesem Modell für viele Konfigurationen sehr zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden [30, 31, 32, 33]. Wie aus Abb. 4.2.1 hervorgeht, ist es für den vorliegenden Testfall jedoch ungeeignet, da der Rußertrag um mehr als eine Größenordnung unterschätzt wird. Dies liegt jedoch nicht an der fehlenden Reversibilität, denn dann wäre ein überschätzter Rußertrag zu erwarten. Eine Quelltermanalyse zeigt vielmehr, dass hier die Reaktion



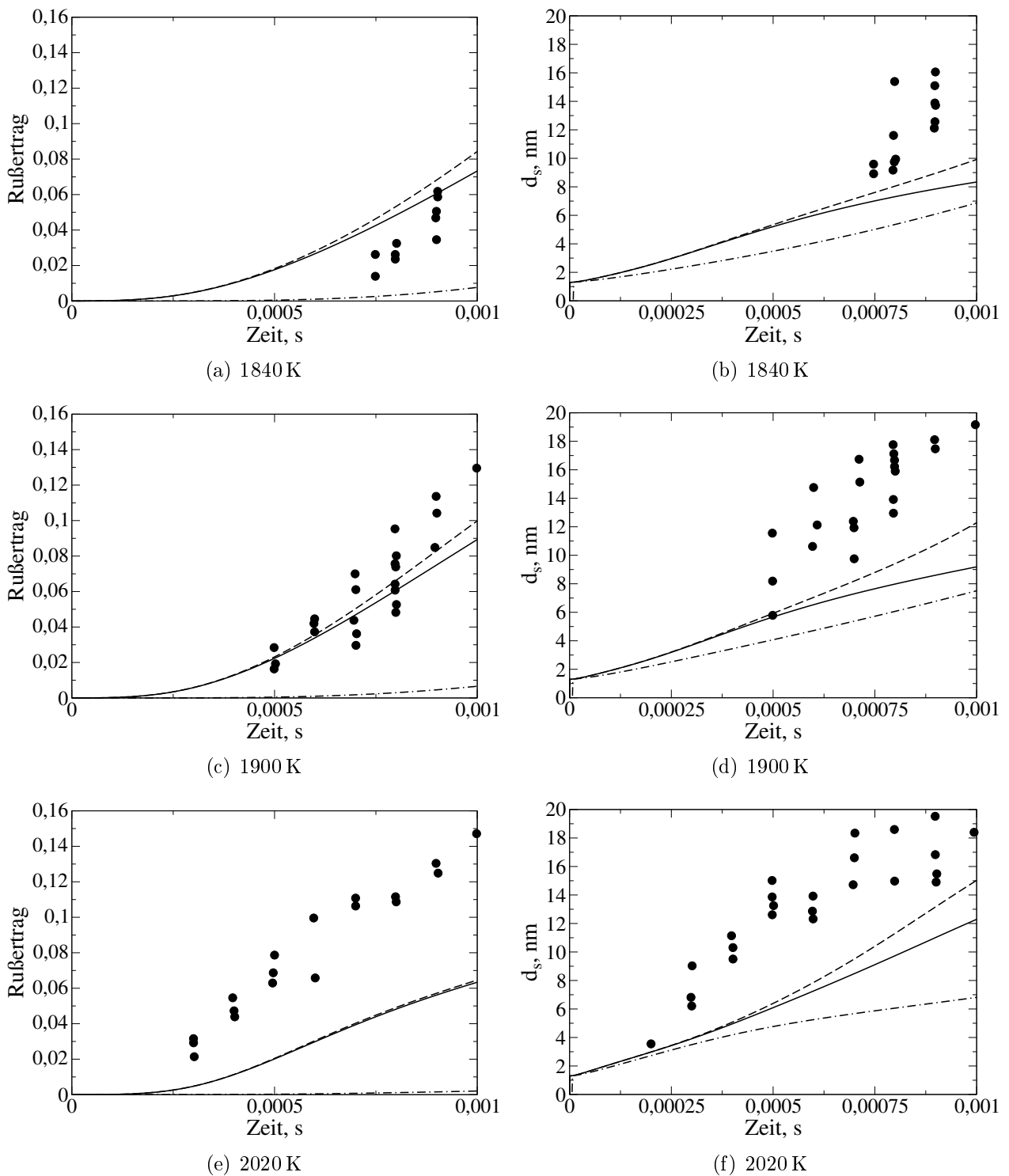


Abbildung 4.2.1.: Rußertrag und mittlerer Teilchendurchmesser d_s . Experiment nach Woiki et al. [159] (Symbole), Standardmodell (durchgezogen), $h_{Ru\beta} = 0$ (Strich-Strich) und PAH₁-Bildungsmodell nach Di Domenico [30] (Strich-Punkt).

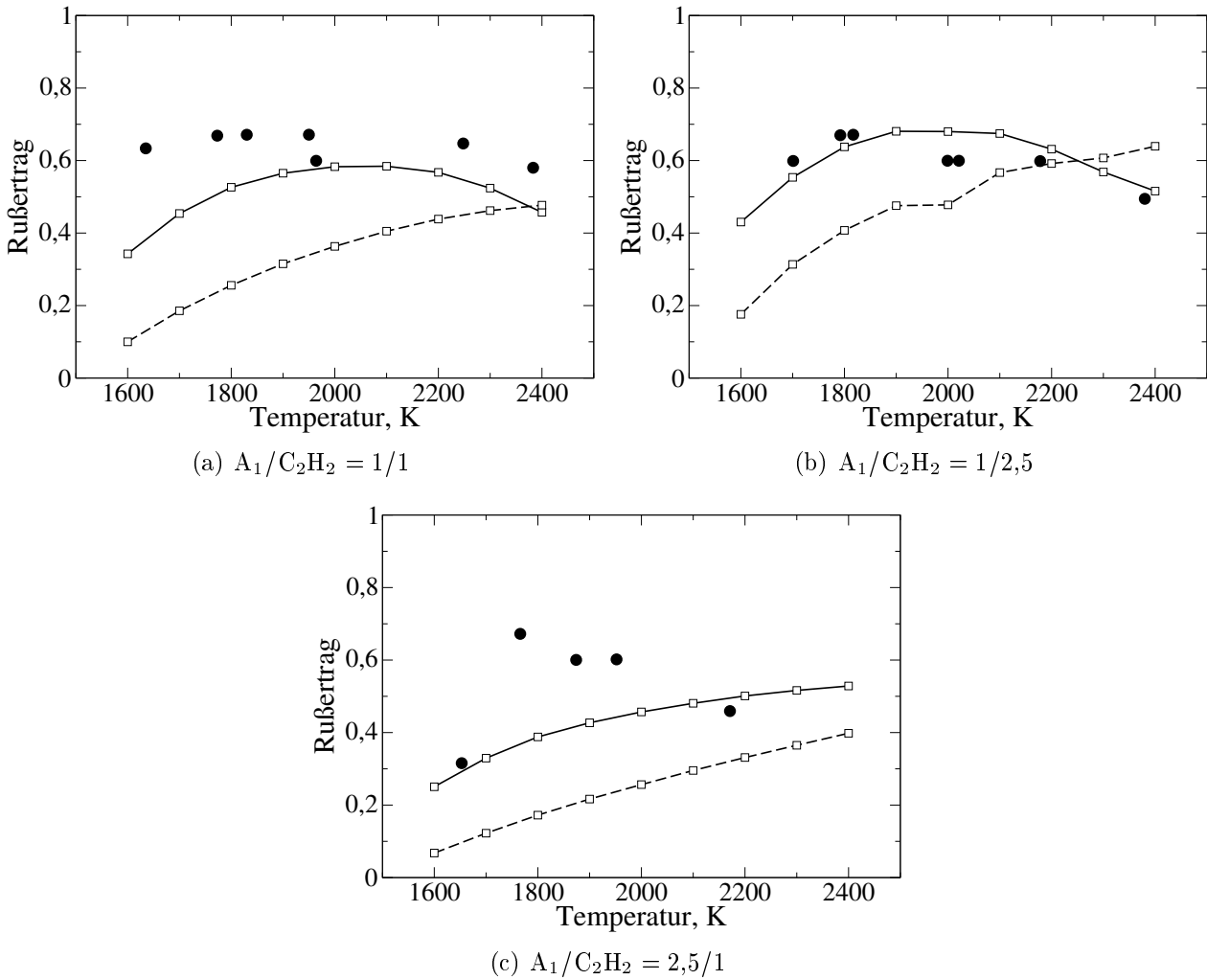


Abbildung 4.2.2.: Rußertrag als Funktion der Temperatur für unterschiedliche Benzol/Acetylen-Gemische bei 6 bar. Experiment nach Knorre et al. [74] (Symbole), Standardmodell (durchgezogen) und PAH₁-Bildungsmodell nach Di Domenico [30] (Strich-Strich).

die PAH₁-Bildung deutlich dominiert, was durch das Modell von Di Domenico [30] nicht erfasst werden kann.

Wie bereits in Kap. 4.1 erwähnt, ist der Rußertrag nicht nur eine Funktion des Brennstoffes und des Brennstoff/Luft-Verhältnisses, sondern er ist auch eine Funktion der Temperatur während der Pyrolyse. Knorre et al. [74] untersuchten diesen Zusammenhang an Benzol/Acetylen-Gemischen unterschiedlicher Mischungsverhältnisse. Dazu verwendeten sie Stoßrohrexperimente, bei denen sich hinter der Stoßwelle ein Druck von 6 bar einstellte. Die Auswertung des Rußertrags erfolgte nach Ablauf der maximalen Messdauer von 1,7 ms. Das jeweilige Gemisch wurde aus messtechnischen Gründen mit Argon verdünnt und enthielt für alle Temperaturen die gleiche Kohlenstoffkonzentration. Für die verwendeten Benzol/Acetylen-

Mischungsverhältnisse 1/1, 1/2,5 und 2,5/1 beträgt sie $[C] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$, $6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ und $9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$.

Auch diese Testfälle werden in der Simulation durch isochor-adiabatische 0D-Reaktoren repräsentiert. Die berechneten Rußerträge, welche sich nach Ablauf der 1,7 ms einstellen, sind in Abb. 4.2.2 den Experimenten gegenüber gestellt. Die Übereinstimmungen zwischen den experimentellen Daten und den Ergebnissen aus der Simulation sind für die Mischungsverhältnisse 1/1 und 1/2,5 außerordentlich gut. Nicht nur der Anstieg des Rußertrags unterhalb von 2000 K wird richtig vorhergesagt, sondern auch die Abnahme bei höheren Temperaturen. Weil der Rückgang des Rußertrags oberhalb von 2000 K auf reversible Prozesse zurückzuführen ist, spielt hier die Reversibilität der PAH₁-Gasphaseninteraktion eine sehr wichtige Rolle. So kann das irreversible PAH₁-Bildungsmodell nach Di Domenico [30] diesen Trend nicht wiedergeben, sondern es prognostiziert einen monoton steigenden Verlauf. Für das Mischungsverhältnis 2,5/1 ist jedoch auch das Standardmodell nicht in der Lage, die Abnahme des Rußertrags korrekt zu bestimmen. Gründe hierfür könnten in den Eigenschaften des PAH-Wachstumsmodells liegen. Wie in Kap. 3.2.2 erläutert, ist der HACA-Mechanismus stark reversibel, wurde jedoch in dieser Arbeit für PAH-Wachstumsreaktionen irreversibel modelliert. Dadurch gibt es keine Rückkopplung schwerer PAHs hin zu kleinen, was das Rußwachstum verstärkt. Dennoch stellt auch in diesem Fall die Verwendung des neuen PAH₁-Gasphaseninteraktionsmodells aus Kap. 3.2.1 gegenüber dem irreversiblen PAH₁-Bildungsmodell eine deutliche Verbesserung dar.

4.3. Vorhersage der Partikelgrößenverteilungen

Manzello et al. [95] untersuchten PAH Wachstum und Rußbildung in einem „Blockprofilreaktor“ (PFR: Plug Flow Reactor), welcher von den brennstoffreichen Abgasen eines „gut gemischten Reaktors“ (WSR: Well Stirred Reactor) gespeist wird. Für Ethylen-Luft-Gemische der Mischungsverhältnisse $\phi = 1,8, 1,9, 2,0$ und $2,1$ konnten bei atmosphärischem Druck mit Hilfe einer Sonde am untersten Messanschluss des PFRs Rußgrößenverteilungen gemessen werden. Die Unsicherheiten in den Messwerten betragen dabei für das Brennstoff/Luft-Verhältnis 3 % und für die Temperatur 10 %.

Für die Simulationen wird vollständige Mischung sowohl im WSR als auch im PFR angenommen und sämtliche räumlichen Gradienten werden vernachlässigt, so dass die Versuchsanordnung durch zwei aufeinander folgende isotherme perfekt gemischte Reaktoren repräsentiert werden kann. Die Aufenthaltszeit der Brenngase beträgt dabei 11 ms im WSR und 18 ms im PFR. Zu den größten Unsicherheiten für die Reproduzierbarkeit dieses Testfalls gehört die Wahl der Reaktortemperaturen. Während für die Temperatur des PFR ein Wert von ungefähr 1400 K angegeben wird, so liegen für den WSR nur Messdaten für $\phi = 2,0$ vor ($T = 1723 \text{ K}$).

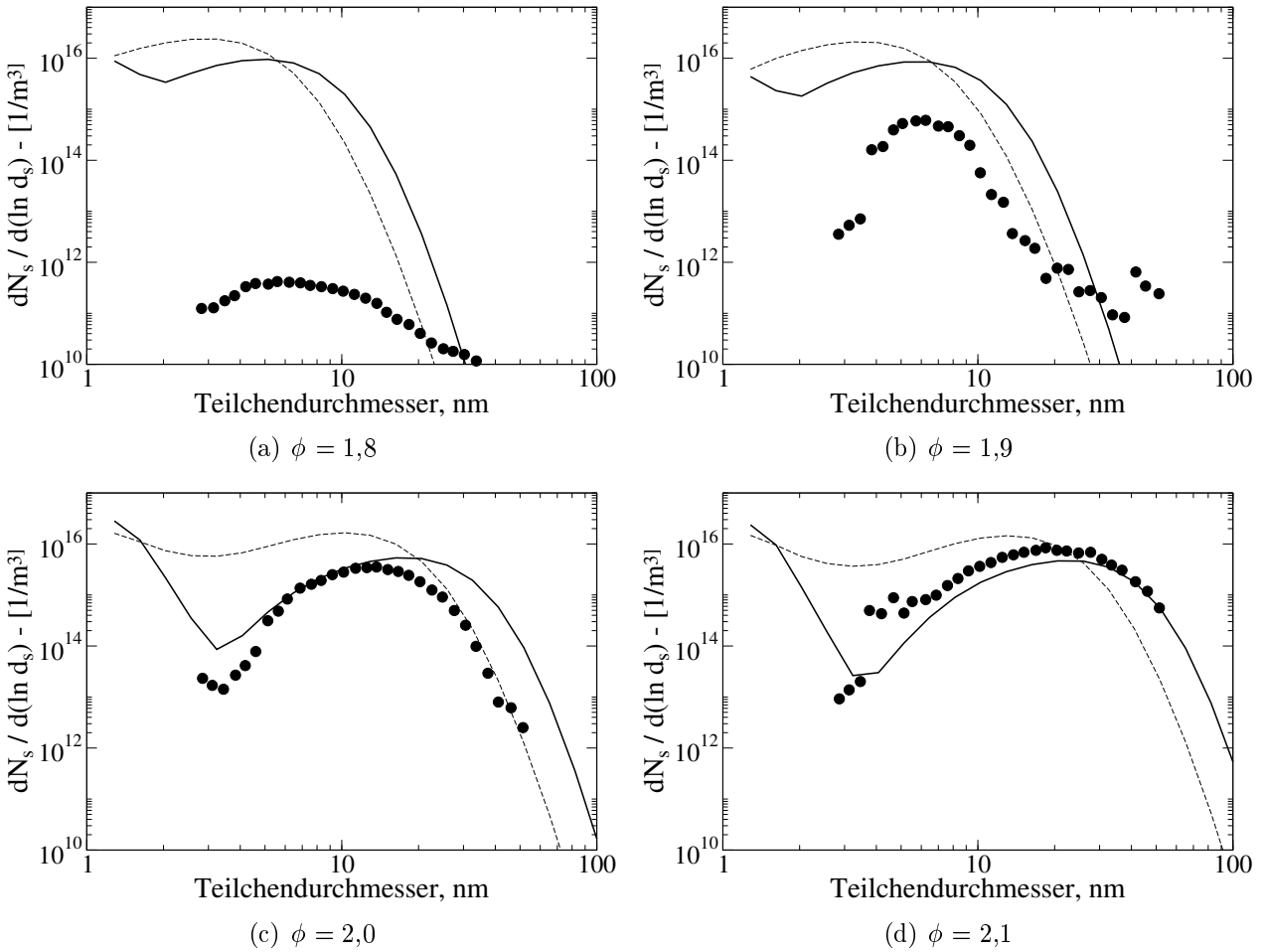


Abbildung 4.3.1.: Rußgrößenverteilungen für vier verschiedenem Mischungsverhältnisse: im PFR gemessen (Symbole), im PFR simuliert (durchgezogen) und im WSR simuliert (gestrichen).

Bhatt et al. [12] schätzten fehlende Messwerte für den WSR durch Simulation von Laminarflammen ab. Dies führte sie auf Temperaturen von 1803, 1763, 1723 und 1823 K entsprechend der Mischungsverhältnisse $\phi = 1,8, 1,9, 2,0$ und $2,1$. Aufgrund dieser Unsicherheiten wurden ausgehend von Bhatts Werten Temperaturbereiche innerhalb einer Abweichung von $\pm 10\%$ analysiert. Beste Übereinstimmungen zwischen den Simulationen und den Experimenten ergeben sich dabei für die Temperaturen 1803, 1834, 1810 und 1823 K. Infolgedessen werden diese Werte auch für alle weiteren Rechnungen verwendet.

Abbildung 4.3.1 ist zu entnehmen, dass für $\phi = 1,9, 2,0$ and $2,1$ die Rußgrößenverteilungen von dem Modell gut wiedergegeben werden. Für $\phi = 1,8$ ist dies jedoch nicht der Fall, was zum großen Teil daran liegt, dass hier das Mischungsverhältnis sehr nah an der Rußgrenze liegt [52], welche im Allgemeinen sehr schwer vorherzusagen ist. Auch sind allgemeine Probleme in der Berechnung von Partikelverteilungen bei niedrigen Rußkonzentrationen nicht

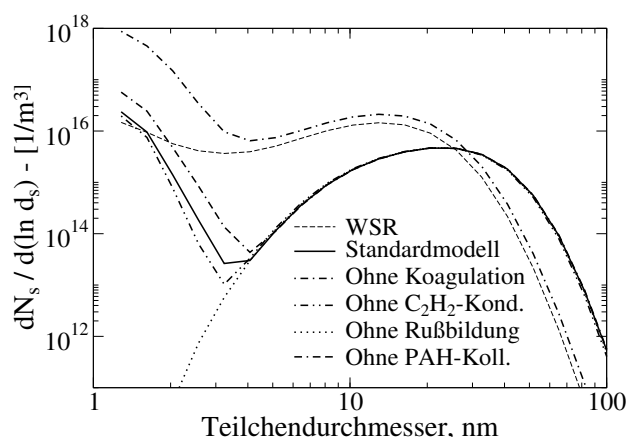


Abbildung 4.3.2.: Ursprung des lokalen Minimums der Rußgrößenverteilung bei $\phi = 2,1$.

auszuschließen.

Das lokale Minimum der Rußgrößenverteilung, welches in der Simulation im Bereich kleinerer Teilchen zu beobachten ist, konnte im Experiment leider nicht aufgelöst werden, weil die Messungen auf einen minimalen Partikeldurchmesser von circa 3 nm beschränkt sind. In Abb. 4.3.1c ist ein derartiges Minimum in den experimentellen Daten zwar zu erahnen, aufgrund der wenigen Messpunkte im Bereich kleinster Teilchen kann eine verlässliche Aussage diesbezüglich jedoch nicht getroffen werden. Zhao et al. [167, 168] konnten in laminaren vorgemischten Ethylenflammen ganz ähnliche lokale Minima in den Rußgrößenverteilungen feststellen. Singh et al. [137] argumentierten, dass derartige Minima bimodaler Rußgrößenverteilungen auf die Interaktion von Bildungs- und Koagulationsreaktionen zurückzuführen sind. Dass dieser Mechanismus auch im vorliegenden Testfall ausschlaggebend ist, wird aus Abb. 4.3.2 ersichtlich. Die Rußgrößenverteilung, welche aus dem ursprünglichem Rußmodell folgt, wird hier mit jenen verglichen, welche sich bei Deaktivierung einzelner Submodelle im PFR ergeben. Der Einfluss von Rußoxidation wird in der Grafik nicht gezeigt, da aufgrund der sauerstoffarmen Bedingungen die Auswirkungen vernachlässigbar sind. Rußwachstum durch Anlagerung von C_2H_2 oder durch Kollision mit PAHs hat ebenfalls nur einen geringen Einfluss, welcher sich hauptsächlich auf den Bereich kleiner Teilchen beschränkt und sich in geringem Maße auf die Tiefe des lokalen Minimums auswirkt. Rußkoagulation hingegen führt zu einer deutlichen Verschiebung der Verteilungsfunktion hin zu größeren Teilchen, da aufgrund von Koagulationsreaktionen kleine Teilchen zu größeren verschmelzen. Die daraus folgende Abnahme der Gesamtteilchenanzahl erklärt weiterhin die gleichmäßige Abnahme der Verteilungsfunktion für alle Größenklassen. Auch der Einfluss von Rußbildungsmechanismen ist im PFR aufgrund der brennstoffreichen Mischung sehr wichtig, denn die stetige Erzeugung neuer Rußteilchen hat ein lokales (meist auch globales) Maximum für kleinste Teilchen zur Folge. In Übereinstimmung mit Singh et al. [137] führt demnach das Zusammenwirken aus

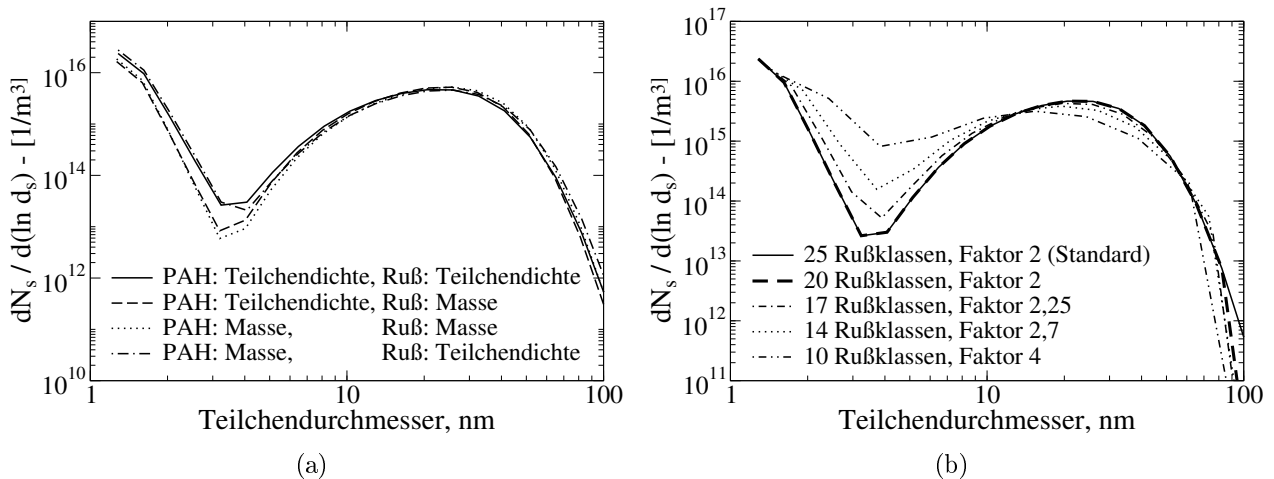


Abbildung 4.3.3.: Einfluss der Klassendefinitionen auf die Rußgrößenverteilung bei $\phi = 2,1$.

Koagulationsreaktionen, welche die Bildung großer Partikel begünstigen, und Rußbildungsmechanismen, die wiederum kleine Partikel begünstigen, zu dem lokalen Minimum in der Größenverteilung.

Unter Verwendung unterschiedlicher intrasektionaler Massenverteilungen für PAH- und Rußklassen ändern sich, wie in Anhang A.2 beschrieben, die mittleren Molmassen der einzelnen Klassen und die Stöchiometriekoeffizienten der beteiligten Reaktionen. Wie in Abb. 4.3.3a zu sehen, ist der Einfluss auf die Rußgrößenverteilung im vorliegenden Fall jedoch äußerst gering. Die Frage, welche intrasektionale Massenverteilungen die realistischere ist – jene konstanter Teilchendichte oder jene konstanter Masse – kann jedoch nicht beantwortet werden, da in der Realität die Massenverteilungsfunktion von Ruß innerhalb eines beliebigen Massenbereiches weder im Ort noch in der Zeit konstant ist. Beide Verteilungen können demnach zu bestimmten Zeitpunkten und für bestimmte Massenbereiche optimal sein. Eine genauere Berücksichtigung der Teilchenverteilung innerhalb von Klassen lässt sich nur durch das Lösen zusätzlicher Gleichungen realisieren. So werden z.B. in der Arbeit von Dworkin et al. [35] oder von Zang et al. [166] zusätzliche Transportgleichungen für die Teilchendichten einzelner Klassen gelöst, was jedoch bei geringem Genauigkeitsgewinn den Rechenaufwand für das Rußmodell mehr als verdoppelt.

Da das in dieser Arbeit entwickelte Rußmodell auch für die Simulation komplexer CFD-Anwendungen gedacht ist, wurden Strategien untersucht, welche eine Reduzierung der Rechenzeit ermöglichen. Unter anderem stellt sich hierbei die Frage, ob sich durch das Einsparen von Klassen oder durch die Verwendung größerer Skalierungsfaktoren, die Recheneffizienz verbessern lässt. In Abb. 4.3.3b wird daher das ursprüngliche Modell mit Alternativen verglichen, die einen geringeren Rechenaufwand zur Folge haben. Wie bereits in Kap. 3.3.2 erwähnt, ist die Verwendung von 20 statt 25 Rußklassen für die meisten schwach rußenden Flammen (bis

ca. 1 ppm) vollkommen ausreichend, was auch der vorliegende Testfall bestätigt. Lediglich die letzte Massenklasse weicht vom Standardmodell deutlich ab. Die Verwendung eines größeren Skalierungsfaktors hingegen reduziert die Auflösung der Rußgrößenverteilung, weil nun weniger Klassen für einen festen Massenbereich zur Verfügung stehen. Dementsprechend „verschmiert“ die Größenverteilung und große Variationen in der Verteilung werden nicht mehr korrekt aufgelöst. Die Anzahl der Klassen wurde dabei so gewählt, dass der gleiche Massenbereich abgedeckt wird wie bei Verwendung von 20 Klassen und Standardskalierung, so dass gilt

$$\text{Anzahl der Klassen} = 20 \log(2) / \log(\text{Skalierungsfaktor}). \quad (4.3.1)$$

Während die Abweichungen der Rußgrößenverteilung bei einem Skalierungsfaktor von 2,25 noch vertretbar erscheinen, so ist von Werten größer als 2,7 oder sogar 4 abzuraten. Der gewonnene Rechenzeitgewinn bei einem Skalierungsfaktor von 2,25 ist in Anbetracht der zunehmenden Ungenauigkeit jedoch klein, denn es werden lediglich 3 Klassen eingespart. Zur Erhöhung der Recheneffizienz kann deshalb nur eine Reduzierung der Klassen bei Standardskalierung empfohlen werden, wobei die optimale Anzahl von den Rußeigenschaften des jeweiligen Testfalls abhängt. In den folgenden Kapiteln zu laminaren und turbulenten Flammen werden zu dieser Strategie weitere Beispiele gebracht.

In Abb. 4.3.4a wird der Einfluss von Messunsicherheiten bezüglich des Mischungsverhältnisses ϕ untersucht. Wie erwartet, haben höhere ϕ -Werte größere Rußpartikel zur Folge, was bereits in den Abbn. 4.3.1a bis d beobachtet werden konnte. Die Unsicherheiten von $\pm 3\%$ führen dabei zu einer Verschiebung der Rußgrößenverteilung um circa eine Massenklasse und folglich zu einer Verschiebung um einen Faktor von 2 in Bezug auf Teilchenmasse, bzw. 25% in Bezug auf Teilchendurchmesser. Diese Verschiebung tritt bereits im WSR auf und wird im PFR kaum weiter beeinflusst, da die chemischen Vorgänge sehr viel sensitiver auf die Bedingungen im heißen WSR reagieren. Der Gesamteinfluss der Unsicherheiten im Brennstoff/Luft-Verhältnis kann jedoch als relativ klein betrachtet werden.

Die hohen Unsicherheiten der Temperaturmessungen im WSR von $\pm 10\%$ sind hingegen kritisch, denn die Rußgrößenverteilung hängt sehr stark von der WSR-Temperatur ab. Wie Abb. 4.3.4b zu entnehmen ist, sind die Unterschiede in der Größenverteilung selbst bei einer Temperaturunsicherheit von nur $\pm 5\%$ bedeutend. Bei niedrigeren Temperaturen sind wichtige Rußvorläufer wie Aromaten stabiler. Insofern die Temperaturen dennoch hoch genug für die Aktivierung von Rußbildungsreaktionen sind, entsteht deshalb mehr Ruß. Als Folge führen Koagulationreaktionen, welche nur sehr schwach von der Temperatur abhängen, zu größeren Rußpartikeln. Höhere Temperaturen hingegen beschleunigen den Abbau großer molekularer Spezies. Weniger Rußpartikel entstehen, welche demzufolge auch kleinere

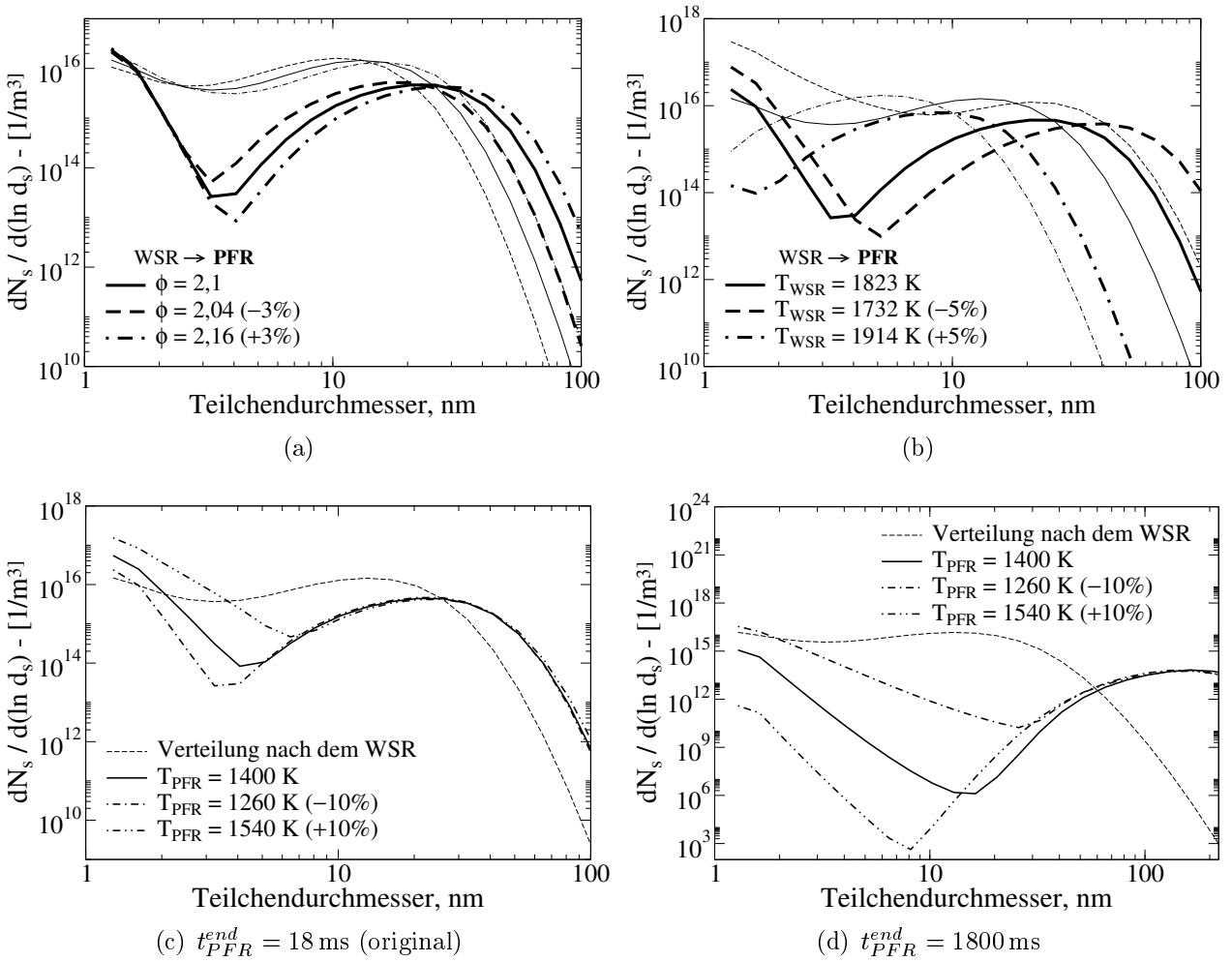


Abbildung 4.3.4.: Einfluss von Unsicherheiten im Mischungsverhältnis (a), in der Temperatur des WSR (b) und in der Temperatur des PFR bei unterschiedlichen Aufenthaltszeiten in selbigem (c,d) für $\phi = 2,1$.

Durchmesser erreichen.

Für den PFR sind Unsicherheiten in der Temperaturmessung weniger gravierend aufgrund der bereits erfolgten Vorverbrennung im WSR und des allgemein niedrigeren Temperaturniveaus. Wie in Abb. 4.3.4c gezeigt, haben selbst Unsicherheiten von $\pm 10\%$ einen verschwindend geringen Einfluss auf das lokale Maximum der Verteilungsfunktion. Aus Abb. 4.3.2 geht hervor, dass letzteres größtenteils auf Koagulation älterer Teilchen zurückzuführen ist, welche aus dem WSR stammen. Da Koagulationsreaktionen jedoch nur eine Temperaturabhängigkeit von \sqrt{T} aufweisen, betragen die Abweichungen in den Geschwindigkeitskoeffizienten weniger als 5%. Dies ist für Geschwindigkeitskoeffizienten vernachlässigbar. Lediglich neu gebildete Partikel (links des lokalen Minimums der Rußgrößenverteilung) zeigen eine merkliche Beeinflussung in Bezug auf die Temperaturunsicherheiten, weil Rußvorläufer und Rußbildungsmechanismen deutlich stärker temperaturabhängig sind. Wegen der brennstoffreichen

Tabelle 4.1.: Laminare vorgemischte Flammen nach Tsurikov et al. [153].

Testfall	Brennstoff	Druck	ϕ	Geschwindigkeit
Flamme 1	C ₂ H ₄	1,0 bar	2,30	0,073 m/s
Flamme 2	C ₂ H ₄	1,0 bar	2,50	0,073 m/s
Flamme 3	C ₂ H ₄	3,0 bar	2,30	0,248 m/s
Flamme 4	C ₂ H ₄	3,0 bar	2,50	0,250 m/s
Flamme 5	C ₂ H ₄	5,0 bar	2,05	0,221 m/s
Flamme 6	C ₂ H ₄	5,0 bar	2,40	0,213 m/s
Flamme 7	C ₃ H ₆	1,0 bar	2,23	0,049 m/s
Flamme 8	C ₃ H ₆	1,0 bar	2,46	0,049 m/s
Flamme 9	C ₃ H ₆	3,0 bar	2,10	0,038 m/s
Flamme 10	C ₃ H ₆	3,0 bar	2,30	0,038 m/s
Flamme 11	C ₃ H ₆	5,0 bar	2,30	0,023 m/s
Flamme 12	C ₇ H ₈	1,0 bar	1,91	0,022 m/s
Flamme 13	C ₇ H ₈	1,5 bar	1,88	0,021 m/s
Flamme 14	C ₇ H ₈	3,0 bar	1,75	0,012 m/s

Bedingungen im PFR und da weiterhin die Rußchemie mit steigender Temperatur schneller abläuft, werden aufgrund der kurzen Aufenthaltszeit bei höheren PFR-Temperaturen größere Rußkonzentrationen erreicht als bei niedrigeren. Wie Abb. 4.3.4d verdeutlicht, wäre dies bei größeren Aufenthaltszeiten nicht der Fall, denn dann würden in Analogie zum WSR auch im PFR erhöhte Temperaturen zu niedrigeren Rußkonzentrationen führen.

4.4. Laminare vorgemischte Flammen

Tsurikov et al. [153] untersuchten das Rußverhalten laminarer vorgemischter Flammen zwischen 1 und 5 bar für die Brennstoffe Ethylen, Propylen und Toluol in Luft mit Hilfe eines wassergekühlten Flachflammenbrenners. Um Rußoxidation und Wärmeverluste am Rand der Flamme zu minimieren, war die Primärflamme durch eine äußere nicht-rußende Flamme von der Umgebung abgeschirmt. Messungen für Temperatur (SV-CARS) und Ruß (LII) wurden durchgeführt mit einem Messfehler von $\pm 3\%$ für die Temperatur und $\pm 30\%$ für den Rußvolumenbruch.

Unter Vernachlässigung der radialen Gradienten wird angenommen, dass alle Messdaten nur von der Höhe über dem Brenner abhängen. Infolgedessen werden in der Simulation sämtliche Flammen eindimensional behandelt. Das Rechengitter besteht aus 601 Gitterpunkten mit besonders feinen Zellen in der Nähe des Brenners, da hier axiale Gradienten sehr groß werden können. Weil der Wärmestrom von der Flamme zur Brennerwand unbekannt ist, erfolgt keine Berechnung der Temperaturen, sondern die experimentellen Werte werden auf das Rechengitter interpoliert. Alle weiteren Randbedingungen sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

In den Abbn. 4.4.1a und b werden für die Ethylenflammen die berechneten Rußvolumen-

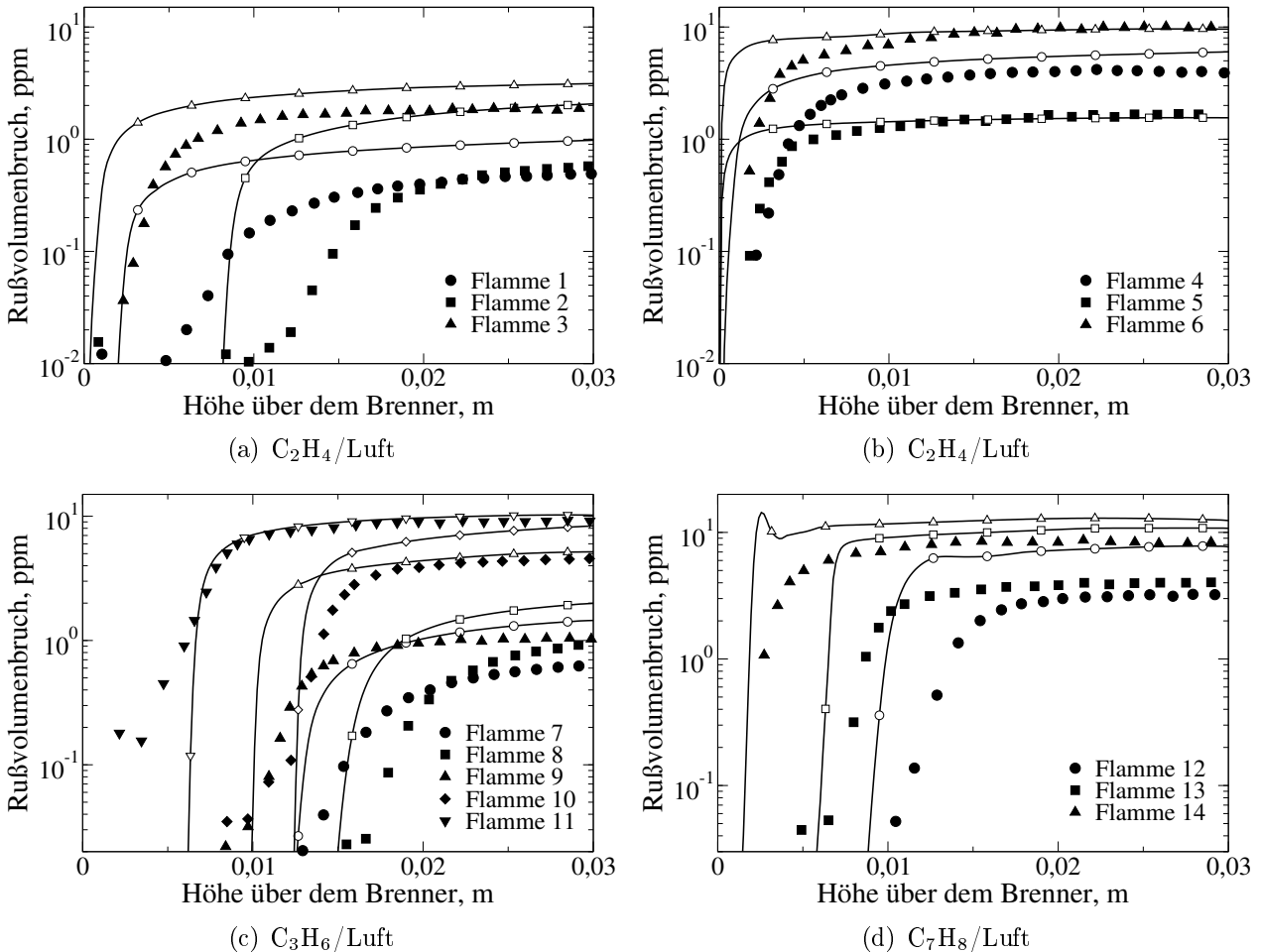


Abbildung 4.4.1.: Rußvolumenbruch entlang der Achse für die laminaren vorgemischten Flammen nach Tsurikov et al. [153]. Experiment (Symbole), Simulation (Kurven mit Symbolen).

brüche mit den Messdaten verglichen. Mit Ausnahme von Flamme 2 ist eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment zu beobachten, denn die Abweichungen im maximalen Rußvolumenbruch liegen stets unterhalb eines Faktors von zwei. In Flamme 2 wird die Rußkonzentration jedoch um einen Faktor 4 überschätzt. Ein möglicher Grund für diese große Abweichung könnte darin liegen, dass in Flamme 2 radiale Gradienten nicht wirklich vernachlässigbar sind, wie aus dem LII-Bild dieser Flamme [153] hervor geht. Demzufolge kann die Annahme, dass es sich um ein eindimensionales Problem handelt, zu ungenauen Ergebnissen führen.

Für die Propylenflammen ist in Abb. 4.4.1c ebenfalls eine gute Übereinstimmung festzustellen mit Ausnahme von Flamme 9. Dass in Flamme 9 radiale Gradienten von Bedeutung sind, lässt sich an dem entsprechenden LII-Bild [153] jedoch nicht ablesen. Auffällig ist unterdessen, dass entsprechend der Messungen ein Wechsel des Äquivalenzverhältnisses von $\phi = 2,3$

auf $\phi = 2,1$ bei einem Druck von 3 bar eine fünffache Reduktion des Rußvolumenbruchs zur Folge hat. Diesem Trend folgt die Simulation nicht.

Entsprechend Abb. 4.4.1d weichen die Rußvorhersagen in den Toluolflammen etwas stärker von den experimentellen Daten ab und liegen jeweils um einen Faktor 1,5 bis 2,7 über den Messwerten. Der allgemeine Trend steigender Rußvolumenbrüche bei steigendem Druck wird jedoch sehr gut wiedergegeben.

Insgesamt lässt sich zusammenfassen, dass die Rußbildung in 12 der 14 vorgemischten Flammen aus der Arbeit von Tsurikov et al. [153] qualitativ sehr gut erfasst wird. In den meisten Fällen werden dabei die Rußkonzentrationen überschätzt und der Beginn der Rußbildung erscheint etwas früher als im Experiment. Es ist unklar, ob dies an fehlerhafter Berücksichtigung von Rußvorläuferspezies im kinetischen Reaktionsmechanismus der Gasphase liegt, da weder für Acetylen, Benzol noch Toluol Messdaten vorliegen. Weiterhin könnte die Reversibilität von PAH-Wachstumsreaktionen entsprechend dem HACA-Mechanismus [44, 68, 140] für die Verzögerung verantwortlich sein. Aus den in Kap. 3.2 genannten Gründen konnte diese Reversibilität jedoch nur teilweise berücksichtigt werden. Dennoch sind die Vorhersagen des maximal auftretenden Rußvolumenbruchs in Abhängigkeit von Brennstoff, Druck und Äquivalenzverhältnis für die 12 genannten Flammen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

4.5. Laminare nicht-vorgemischte Ethylen Flammen

Santoro et al. [135] beschäftigten sich mit der Rußbildung in laminaren nicht-vorgemischten Jetflammen. Der Brenner bestand aus einem einfachen Brennstoffrohr des Innendurchmessers 11,1 mm, welches von einem mit Luft durchströmten äußeren Zylinder des Durchmessers 101,6 mm umgeben war. Das Ende des Brennstoff leitenden Rohres befand sich dabei 4 mm stromab des Einlasses der Luftströmung. Um Einflüsse der Umgebung auf die Flamme zu minimieren, wurde die Apparatur zusätzlich durch einem 405 mm breiten Metallzylinder nach außen abgeschirmt. Santoros „Flamme 2“ dieser Testreihe wurde in der Vergangenheit häufig zitiert und reproduziert [64, 78, 98, 101] und soll deshalb im Rahmen dieser Arbeit näher betrachtet werden. Zusätzlich wird auch Santoros „Flamme 4“ analysiert, weil es sich hierbei um eine rauchende Flamme handelt. Da rauchende Flammen auch weit stromab in Bereichen niedriger Temperaturen hohe Rußkonzentrationen aufweisen, eignen sie sich besonders für die Untersuchung von Rußoxidationsmechanismen. Beide Testfälle wurden auf einem 5°-axialsymmetrischen Rechengitter mit 50.000 Gitterpunkten simuliert. Derartige axialsymmetrische Rechengitter wurden im Rahmen dieser Arbeit stets ausschließlich durch Hexaedern diskretisiert, wobei entlang der Symmetrieachse Prismen zum Einsatz kamen. Die jeweiligen Randbedingungen sind in Tab. 4.2 aufgelistet.

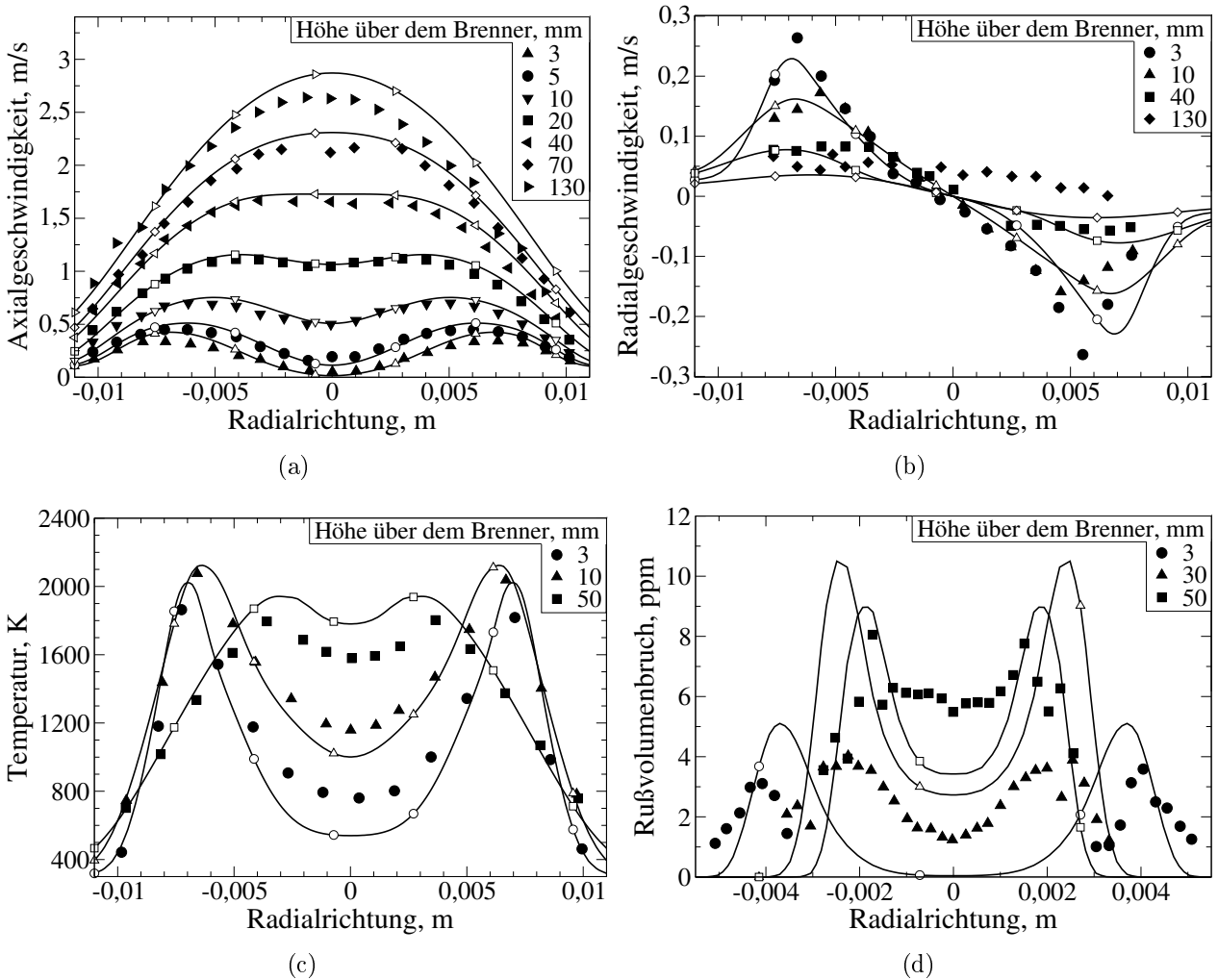


Abbildung 4.5.1.: Radialprofile der Flamme 2 für Simulation (Kurven mit Symbolen) und Experiment (Symbole) mit Daten aus Santoro et al. [135] (a bis c) und McEnally et al. [98] (d).

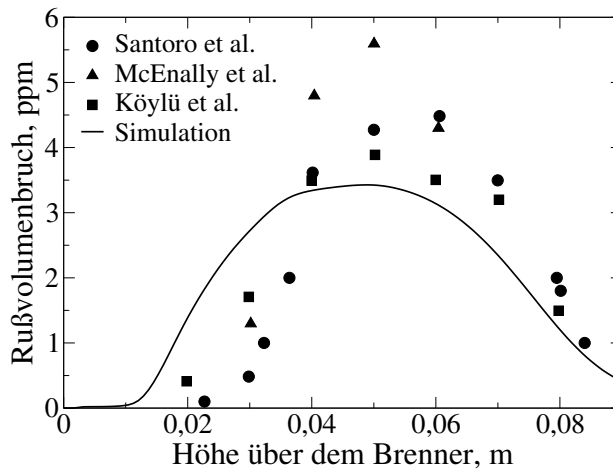


Abbildung 4.5.2.: Rußvolumenbruch entlang der Achse (Flamme 2). Daten aus [78, 98, 135]

Tabelle 4.2.: Randbedingungen für Santoros Flamme 2 und 4 aus [135].

Testfall	Brennstoff	Druck	$u_{C_2H_4}$	u_{Luft}
Flamme 2	C_2H_4	1.0 bar	3.98 m/s	8.9 m/s
Flamme 4	C_2H_4	1.0 bar	5.05 m/s	13.3 m/s

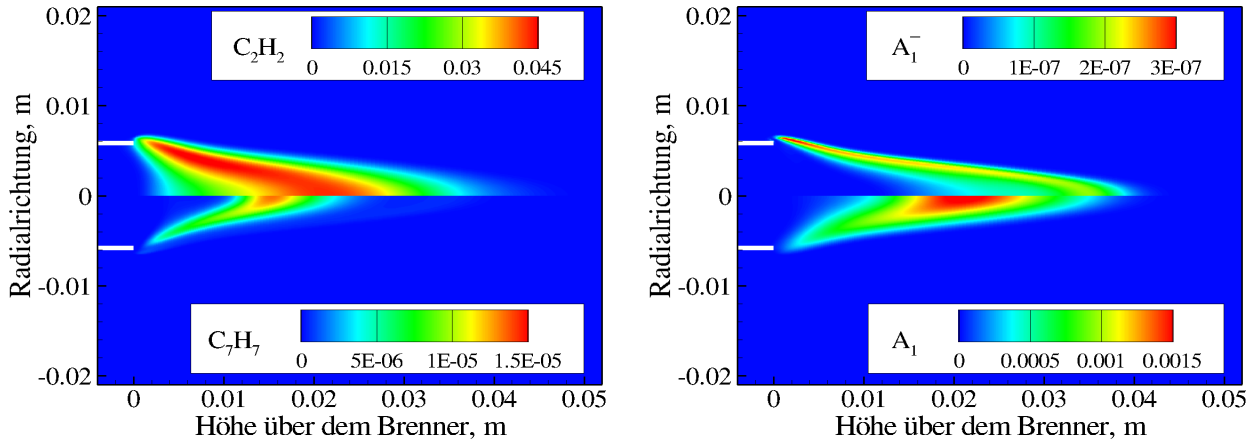


Abbildung 4.5.3.: Molenbrüche wichtiger Schlüsselspezies für die PAH-Bildung in Flamme 2.

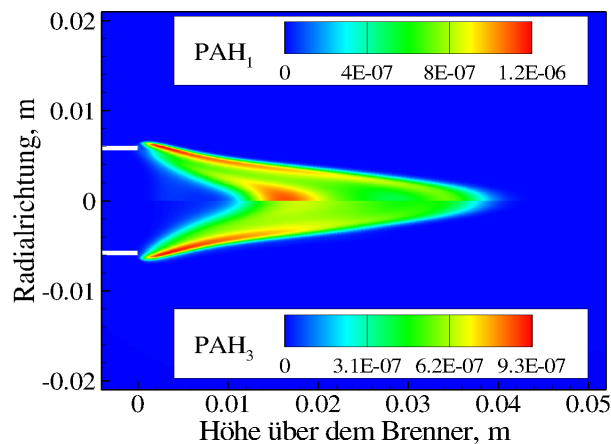


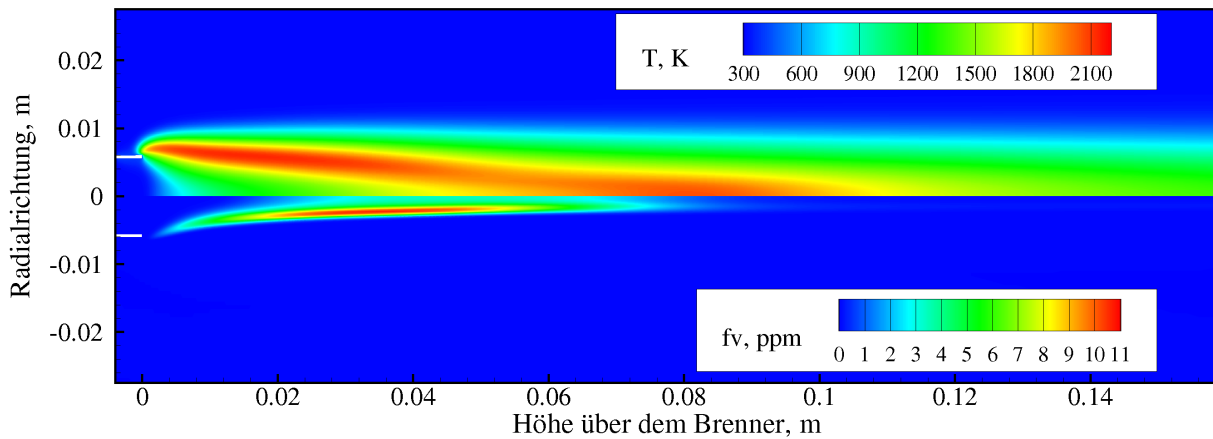
Abbildung 4.5.4.: PAH-Molenbrüche in Flamme 2.

In Abb. 4.5.1 sind für die Flamme 2 simulierte und gemessene Radialprofile der Axialgeschwindigkeit, der Radialgeschwindigkeit, der Temperatur und des Rußvolumenbruchs an festen Höhen über dem Brenner aufgetragen. Bezüglich der Geschwindigkeitsprofile ist eine sehr gute Übereinstimmung festzustellen. In der Nähe der Achse weichen Radialgeschwindigkeiten zwar stärker ab, diese Diskrepanz ist jedoch auch auf Messunsicherheiten zurückzuführen, denn die experimentellen Daten weisen eine starke Asymmetrie zum Nullpunkt auf. Auch die Temperaturprofile zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Obwohl entlang der Achse Abweichungen von bis zu 200 K auftreten, werden die Flammenfronten sehr gut erfasst und der qualitative Trend ist richtig. Die guten Übereinstimmungen

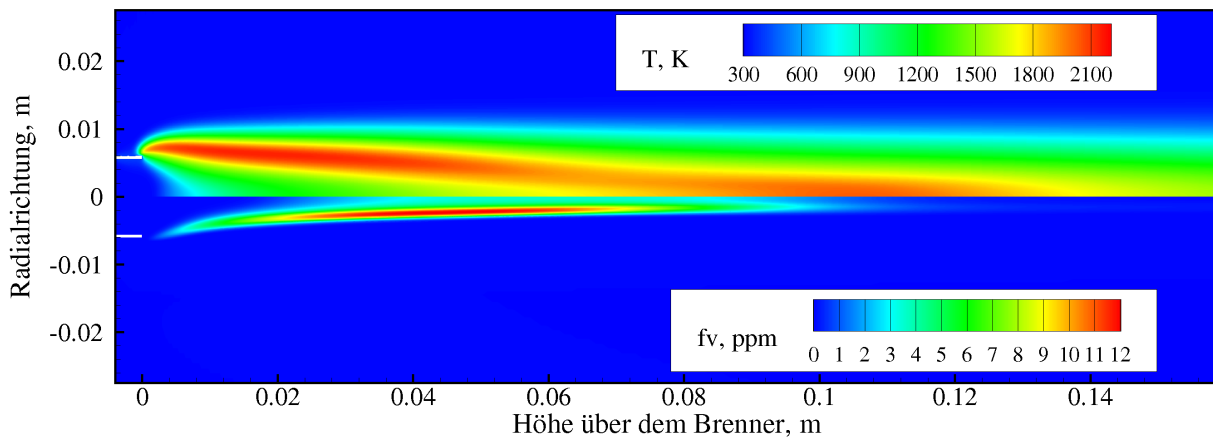
im Strömungsfeld als auch in der Temperatur sind für die Bestimmung der Rußkonzentration eine wichtige Voraussetzung. So konnten auch mit dem Rußmodell sehr gute Ergebnisse erzielt werden, denn der berechnete Rußvolumenbruch weicht nur vereinzelt um mehr als einen Faktor zwei von den experimentellen Daten ab. In Abb. 4.5.2 ist zusätzlich das berechnete Profil des Rußvolumenbruchs entlang der Achse zusammen mit Messdaten unterschiedlicher Literaturquellen aufgetragen [78, 98, 135]. Vor dem Hintergrund, dass selbst die Messdaten bis zu 40 % von einander abweichen, sind die Vorhersagen der Simulation exzellent.

Schlüsselspezies wie C_2H_2 (Acetylen), C_7H_7 (Toluolradikal), A_1 (Benzol) oder A_1^- (Benzolradikal) könnten zusätzlich wichtige Informationen liefern, doch leider wurden einzelne Spezies während des Experimentes nicht vermessen. Diese stehen jedoch durch die Simulation zur Verfügung und wurden für diese Flamme in Abb. 4.5.3 aufgetragen. Auffällig sind die hohen Konzentrationen von A_1^- in der Umgebung der Flammenfront, während A_1 und C_7H_7 hauptsächlich in der Mitte der Flamme anzutreffen sind. Weil alle drei Spezies wichtige PAH-Vorläufer sind, wird der PAH₁-Molenbruch, wie in Abb. 4.5.4 zu sehen, in zwei unterschiedlichen Regionen maximal, sowohl entlang der Flammenfront als auch im Inneren der Flamme. Das PAH₁-Bildungsmodell von Di Domenico [30] nach Gl. (4.2.1) hätte diese Tatsache nicht wiedergeben können, da es A_1^- -Reaktionen nicht berücksichtigt. Die Grenzen der PAH-Molenbruchverteilung „verschmieren“ jedoch für größer werdende PAHs, so dass die letzte PAH-Klasse PAH₃ eine gleichmäßigere Verteilung aufweist.

Die berechneten Verteilungen des Rußvolumenbruchs und der Temperatur sind in Abb. 4.5.5a dargestellt. Die größten Rußkonzentrationen treten in den Flammenflügeln auf, was typisch ist für aliphatische nicht-vorgemischte Flammen bei einem Druck von 1 bar [135, 145, 99]. Jenseits einer Höhe über dem Brenner von 0,1 m ist der Ruß vollständig aboxidiert. Dies weist in Übereinstimmung mit dem Experiment darauf hin, dass Flamme 2 eine nicht-rauchende Flamme ist. Wie aus Abb. 4.5.5b ersichtlich, ist jedoch auch in Flamme 4 der Ruß am Ende der Flamme vollständig abgebaut, obwohl es sich entsprechend den experimentellen Daten hierbei um eine rauchende Flamme handelt. Offenbar werden die Rußoxidationsraten vom Modell überschätzt. Die Gründe dafür können vielseitig sein. Grundlegende Fehler im Oxidationsmodell nach Gln. (3.3.47) und (3.3.48) sind eher unwahrscheinlich, da diese Mechanismen in der Vergangenheit bereits in einer Vielzahl von Arbeiten erfolgreich angewendet worden sind [68, 72, 89, 102, 156]. Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Reaktion hingegen kommen in der Literatur sehr unterschiedliche Gleichungen zum Einsatz [89, 113, 156]. Liu et al. [91] berechneten Santoro's Flamme 2 und 4 unter Verwendung der Koeffizienten für die Rußoxidation nach Nagle et al. [114] und Fenimore et al. [41]. Die in Flamme 4 auftretenden Rußvolumenbrüche von ca. 4 ppm, welche selbst 15 cm stromab des Brenners gemessen wurden [135], konnten damit jedoch nicht reproduziert



(a) Santoros Flamme 2



(b) Santoros Flamme 4

Abbildung 4.5.5.: Feld der Temperatur und des Rußvolumenbruchs.

werden. Erst die Einführung einer Korrekturfunktion, welche die Oxidationsraten sowohl von O_2 - als auch OH -Reaktionen in Regionen niedrigerer Temperatur verringert, erlaubte eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Die erfolgreiche Anwendung einer solchen Korrekturfunktion deutet unterdessen auf die hohe Sensitivität der Oxidationsraten in Bezug auf das Temperaturfeld hin, wie dies bereits von Santoro et al. [135] richtig erkannt wurde. Daher untersuchten Liu et al. [91] zusätzlich die Anwendung zweier verschiedener Wärmestrahlungsmodelle. Zum einen verwendeten sie, wie auch in der vorliegenden Arbeit, ein Modell, welches von einem optisch dünnen Medium (OTA: Optical Thin Approach) ausgeht. Zum anderen kam die deutlich genauere Diskrete Ordinate Methode (DOM) [152] mit T_3 -Quadratur [151] zum Einsatz. Während der Einfluss des Strahlungsmodells auf die Rußkonzentrationen für die schwächer rußende Flamme relativ gering war, so wurden in Flamme 4 doppelt so hohe Rußkonzentrationen mit dem OTA-Modell vorhergesagt wie mit dem DOM-Modell, weil das OTA-Modell Wärmeabsorption vernachlässigt und die dadurch niedrigeren Temperaturen

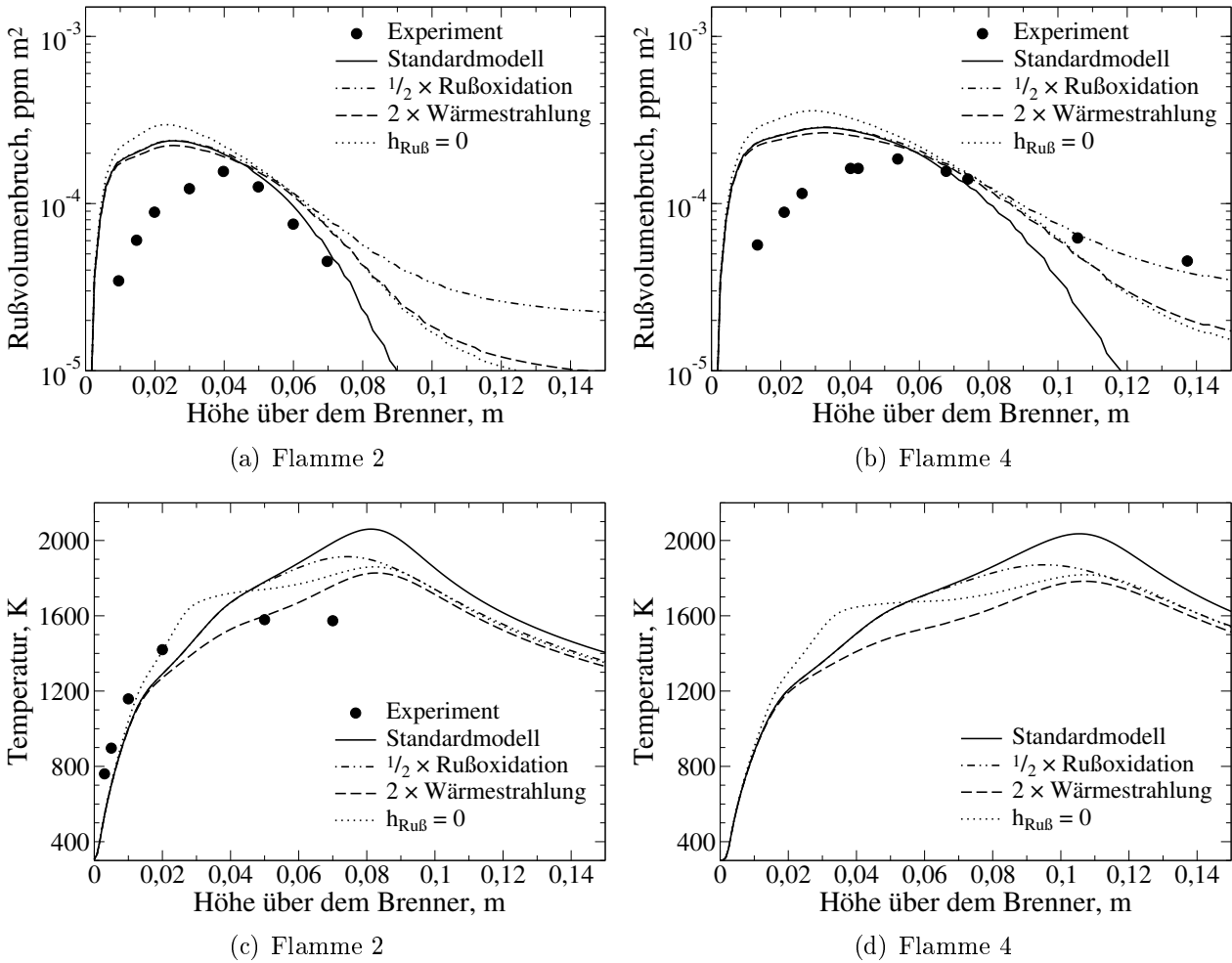


Abbildung 4.5.6.: Radial integrierte Rußvolumenbrüche und Temperaturprofile entlang der Achse für verschiedene Modellansätze. Experimentelle Daten aus Santoro et al. [135].

Rußoxidationsraten verlangsamen.

Vor diesem Hintergrund wurde auch in der vorliegenden Arbeit der Einfluss verschiedener Parameter auf die Oxidation untersucht. In Abb. 4.5.6 sind für das Experiment und verschiedene Simulationen die Verläufe des radial integrierten Rußvolumenbruchs und der Temperatur entlang der Achse aufgetragen. Während in Flamme 2 die berechneten Rußvolumenbrüche eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigen, so werden diese in Flamme 4 zum Ende der Flamme deutlich unterschätzt. Eine Halbierung der Rußoxidationsraten bewirkt höhere Rußkonzentrationen, und weil diese auch höhere Wärmeabstrahlung zur Folge haben, fällt die Temperatur im Vergleich zum Standardmodell ab. In Flamme 4 führt das zwar zu einer besseren Übereinstimmung im Rußvolumenbruch, dafür leidet jedoch die Genauigkeit in Flamme 2. Ein parallelisierbares Wärmestrahlungsmodell mit höherer Genauigkeit als das OTA-Modell (z.B. DOM) ist derzeit in THETA noch nicht verfügbar. Für

eine Quantifizierung des Einflusses von Wärmestrahlung wurde der abgestrahlte Wärmefluss S_h^{rad} daher lediglich verdoppelt. Die daraus folgenden niedrigeren Temperaturen senken die Oxidationsraten und somit steigen die Rußkonzentrationen in beiden Flammen an. Wieder führt dies nur in Flamme 4 zu einer Verbesserung der berechneten Rußvolumenbrüche. Aber auch die Wahl der massenspezifischen Enthalpie von Ruß hat in diesem Zusammenhang einen nicht-vernachlässigbaren Einfluss. So bewirken fehlerhafte Enthalpiewerte $h_{Ru\ddot{u}\beta} = 0$ zwar zunächst einen unphysikalischen Temperaturanstieg (siehe auch Kap. 3.4.3), dieser hat jedoch aufgrund beschleunigter Wachstumsraten deutlich höhere Rußkonzentrationen zur Folge. Der daraufhin erhöhte abgestrahlte Wärmestrom senkt die Temperatur wieder und die Rußkonzentrationen zum Ende der Flamme sind höher als bei Verwendung des Standardmodells.

Es zeigt sich, dass in den vorliegenden Testfällen das Wärmestrahlungsmodell und die massenspezifischen Rußenthalpien einen Einfluss auf die vorhergesagten Rußvolumenbrüche haben, der ebenso wichtig ist wie die Wahl der Reaktionsparameter des Oxidationsmodells. Während für die massenspezifischen Rußenthalpien bereits ein aktueller vielversprechender Ansatz Verwendung findet, so existieren für das OTA-Wärmestrahlungsmodell in der Literatur bereits Alternativen von höherer Genauigkeit [56]. Eine Feinabstimmung der Oxidationsparameter des Rußmodells sollte deshalb erst nach Implementierung eines detaillierteren Wärmestrahlungsmodells erfolgen, was jedoch über den Rahmen dieser Arbeit hinaus geht.

4.6. Laminare nicht-vorgemischte Jet-A₁ Flamme

Akademische Testfälle rußender laminarer C₁- und C₂-Brennstoffflammen wurden in der Literatur bereits häufig vermessen [99, 135, 144, 145, 158]. Für Kerosinbrennstoff jedoch, welcher üblicher Weise in Flugtriebwerksbrennkammern verbrannt wird, sind experimentelle Messdaten laminarer Flammen nur sehr schwer zu finden. Einer der Gründe hierfür ist die komplexe Zusammensetzung von Kerosin. Da dieser Brennstoff je nach Herkunft große Unterschiede aufweisen kann, ist eine genaue Charakterisierung sehr schwierig. Moss et al. [112] untersuchten das Rußverhalten in einer laminaren Jetflamme eines Kerosinersatzbrennstoffes, welcher volumetrisch aus 77 % *n*-Dekan (C₁₀H₂₂) and 23 % Mesitylen (C₉H₁₂) besteht. Blacha et al. [14] konnten mit dem vorliegenden Rußmodell bereits eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Messdaten erzielen. Weil jedoch zu dieser Zeit kein geeigneter Reaktionsmechanismus für Mesitylen zur Verfügung stand, wurde der experimentell verwendete Kerosinersatzbrennstoff für die Simulation durch einen Ersatzbrennstoff ersetzt, welcher von Slavinskaya et al. [139] für die Modellierung von Jet-A1-Kerosin vorgeschlagen wird. Letzterer besteht volumetrisch aus 12 % Toluol (C₇H₈), 23 % Isooktan (C₈H₁₈) und 65 % *n*-Dekan (C₁₀H₂₂). Eine zuverlässige Beurteilung des Rußmodells erfordert daher, dass beide Ersatzbrennstoffe gleichermaßen in der Lage sind, die Komplexität von Kerosin ausreichend genau

Tabelle 4.3.: Randbedingungen für die Jet-A1-Flamme nach Saffaripour et al. [133].

Oxidationsluft				Brennstoff						Rohr
Y_{O_2}	Y_{N_2}	$\bar{u}, m/s$	T, K	$Y_{C_7H_8}$	$Y_{C_8H_{18}}$	$Y_{C_{10}H_{22}}$	Y_{N_2}	$\bar{u}, m/s$	T, K	T, K
0,274	0,726	0,22	373	0,016	0,037	0,132	0,815	0,20	453	473

abzubilden. Während in beiden Ersatzbrennstoffen *n*-Dekan den Hauptbestandteil ausmacht, so sind doch deutliche Unterschiede in Bezug auf Isoalkane und Aromaten auffällig. Dies kann zu Abweichungen im Rußverhalten führen und erschwert die Interpretation der Ergebnisse.

Saffaripour et al. [133] untersuchten in diesem Zusammenhang eine axialsymmetrische laminare Jet-A1 Jetflamme sowohl experimentell als auch numerisch. Mit Hilfe von Vorverdampfung und Stickstoffverdünnung wird bei relativ niedriger Einströmungstemperatur ein gasförmiger Kerosinbrennstoff realisiert. Dieser gelangt durch ein beheiztes 10,9 mm breites Rohr zur Brennerebene. Die ebenfalls vorgeheizte Oxidationsluft wird durch zusätzlichen Sauerstoff angereichert und strömt außerhalb des Brennstoffrohres in gleicher Richtung zur Brennerebene. Ab der Brennerebene, welche durch das Ende des Brennstoffrohres definiert ist, treten Oxidationsluft und Brennstoffstrahl aufeinander und die Verbrennung wird eingeleitet.

Während des Experimentes wurden ausschließlich entlang der Achse die Konzentrationen einzelner Spezies mit Hilfe einer Sonde gemessen. Die angegebene Messunsicherheit beträgt 15 %. Radialprofile des Rußvolumenbruchs konnten hingegen anhand von Laserabsorptionsmessungen an verschiedenen axialen Positionen durchgeführt werden mit einer Messunsicherheit von 20 bis 30 %. Temperaturmessdaten sind nicht verfügbar.

Für die Simulation dieser Flamme benutzten Saffaripour et al. [133] einen Ersatzbrennstoff, welcher volumetrisch aus 11 % *n*-Propylcyclohexan, 20 % *n*-Propylbenzol und 69 % *n*-Dekan besteht. Die Verbrennungsprozesse wurden mit Hilfe detaillierter Chemie erfasst unter Verwendung eines umfangreichen kinetischen Reaktionsmechanismus (304 Spezies und 2265 Reaktion) und eines Rußmodells mit Sektionalansatz.

Entsprechend Tab. 3.1 werden durch das in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagene Modell für die Simulation einer Jet-A1-Flamme nur 59 Spezies und 372 Reaktionen benötigt. Dies hat einen bedeutenden Vorteil in Bezug auf die erforderliche Rechenzeit zur Folge. Unter Verwendung des Rußmodells mit Sektionalansatz ergibt sich somit eine Gesamtanzahl von 87 Spezies und 871 Reaktionen. Als Kerosinersatzbrennstoff kommt dabei das von Slavinskaya et al. [139] vorgeschlagene Gemisch zum Einsatz (12 % Toluol, 23 % Isooktan und 65 % *n*-Dekan). Der Testfall wird auf einem 5°-axialsymmetrischen Gitter gerechnet, welches aus 42.000 Gitterpunkten besteht. Das Rechengebiet erstreckt sich dabei 50 mm stromauf des Brenners, 80 mm stromab und 50 mm in radialer Richtung. Während in der Nähe des Bren-

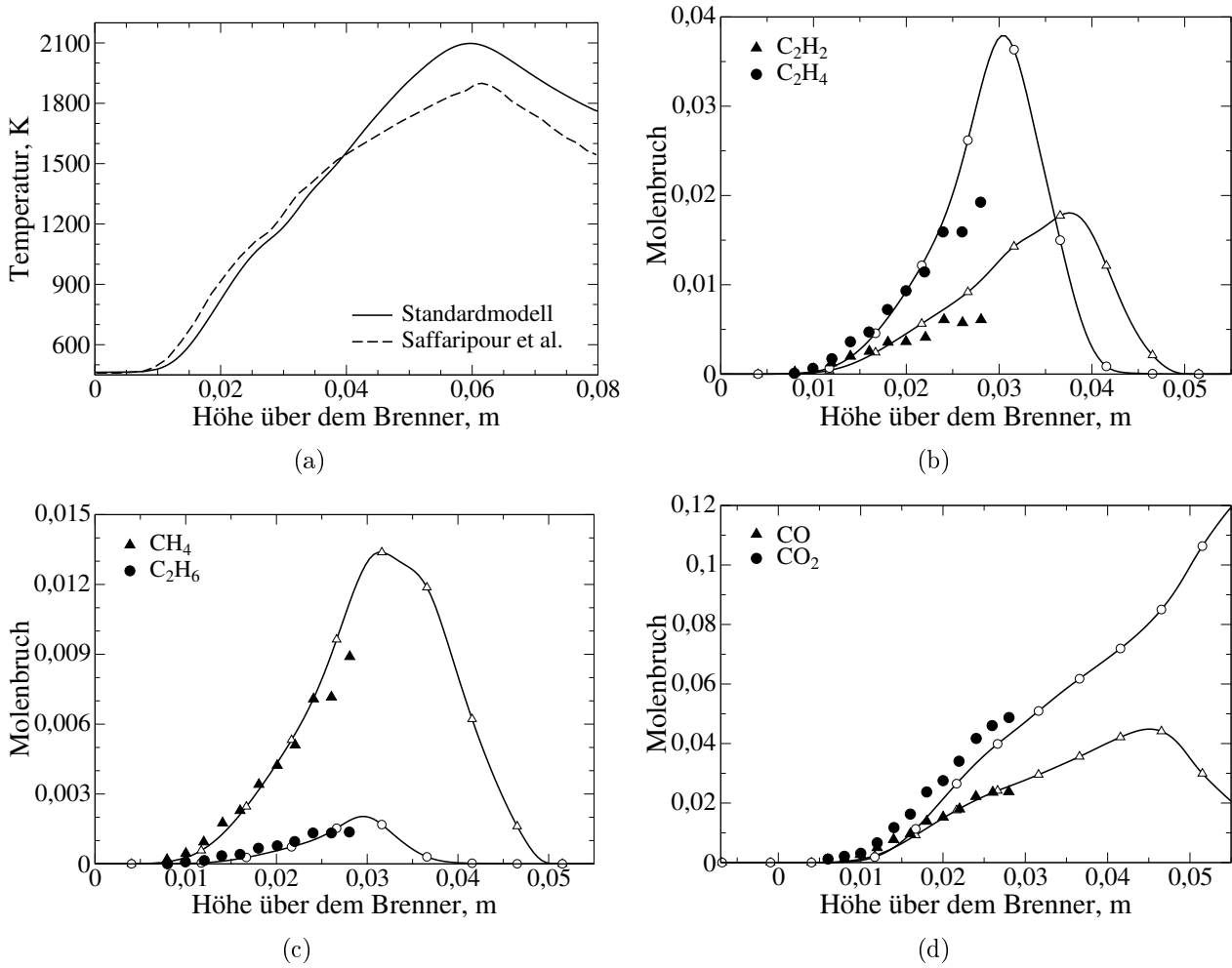


Abbildung 4.6.1.: Axialprofile der Temperatur und ausgewählter Speziesmolenbrüche. Speziesmessdaten und berechnetes Temperaturprofil aus Saffaripour et al. [133]. Kurven für Simulationen und Symbole für experimentelle Daten.

ners und entlang der Achse ein sehr feines Rechengitter ($0,1\text{ mm} \times 0,1\text{ mm}$) verwendet wird, kommen in Gebieten, wo kleine Gradienten zu erwarten sind, gröbere Zellen ($5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$) zum Einsatz bei einer maximalen Streckungsrate von 1,1. Auf 32 Intel Xeon Prozessoren beträgt die erforderliche Rechenzeit eine Woche. Alle relevanten Randbedingungen können Tab. 4.3 entnommen werden.

In Abb. 4.6.1a sind die berechneten Temperaturprofile entlang der Achse gegenüber gestellt, welche aus dem vorliegenden Modell und jenem von Saffaripour et al. [133] folgen. Während im vorderen Teil der Flamme die Vorhersagen beider Modelle sehr gut übereinstimmen, sagt das vorliegende Modell ab 40 mm über dem Brenner eine höhere Temperatur vorher. Aufgrund fehlender Messdaten ist eine Interpretation dieser Unterschiede jedoch schwierig.

Molenbrüche einzelner Spezies sind in den Abbn. 4.6.1b bis d gegenübergestellt. Nicht nur für die Rußschlüsselspezies Acetylen ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulati-

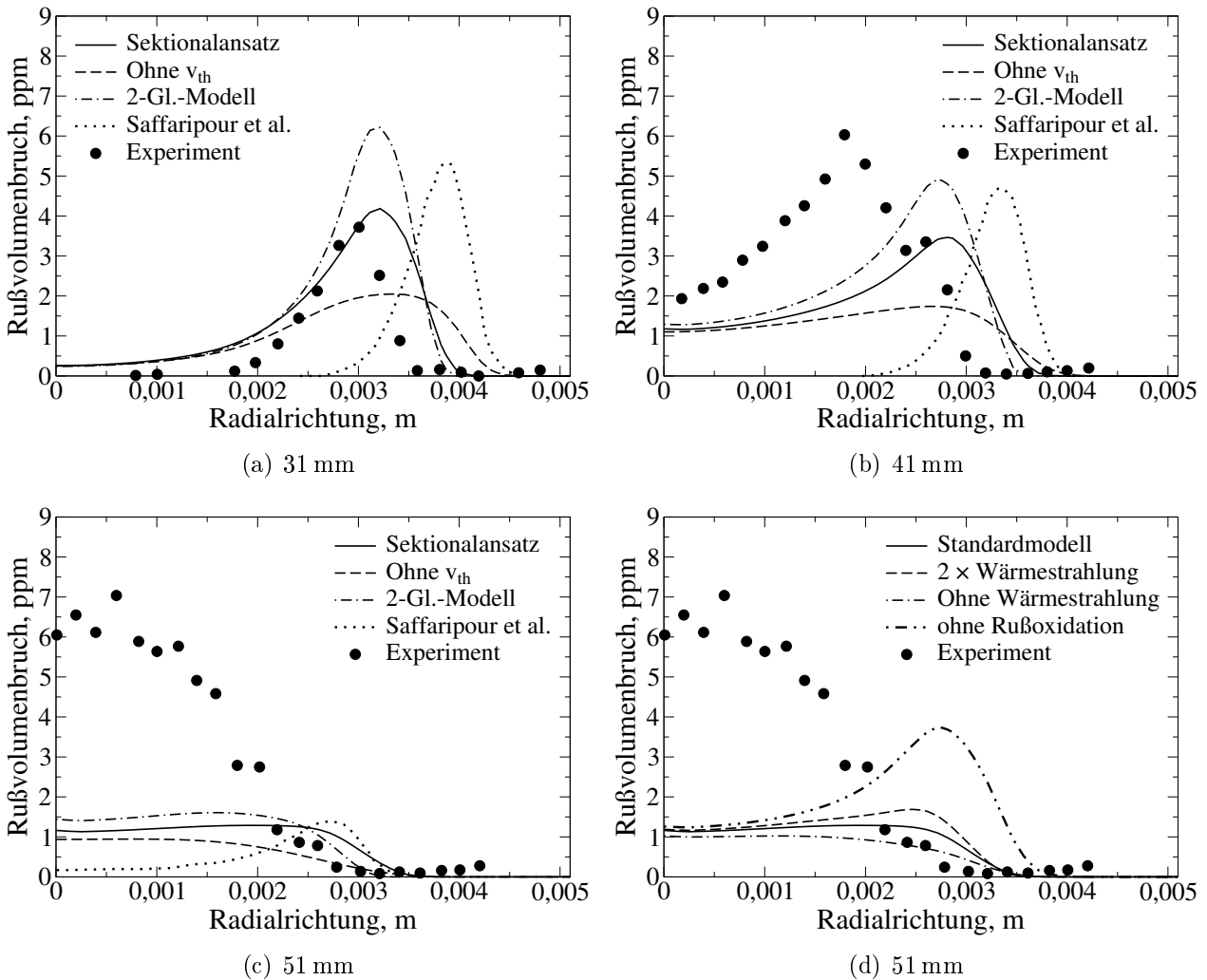


Abbildung 4.6.2.: Radialprofile des Rußvolumenbruchs an drei unterschiedlichen Höhen über dem Brenner. Daten aus Saffaripour et al. [133].

on und Experiment zu beobachten, sondern auch für alle anderen dargestellten Kohlenstoffverbindungen. Messdaten bezüglich wichtiger PAH-Vorläufer wie Benzol oder Toluol sind hingegen nicht verfügbar.

Experimentell gemessene und numerisch berechnete Rußvolumenbrüche werden in Abb. 4.6.2 miteinander verglichen. Bei einer Höhe von 31 mm über dem Brenner ist die Übereinstimmung zwischen dem Experiment und dem Standardmodell sehr gut. 41 mm über dem Brenner lässt die Übereinstimmung jedoch nach, denn das gemessene Rußmaximum befindet sich 35 % näher an der Achse als das berechnete. Dennoch ist die Übereinstimmung gut, denn auf der Symmetrieachse wird der Rußvolumenbruch richtig wiedergegeben und die Abweichung im maximalen Rußvolumenbruch ist kleiner als ein Faktor zwei. Die Rußverteilung 51 mm über dem Brenner kann das Standardmodell nicht reproduzieren. Hier liegt der maximale Rußvolumenbruch um einen Faktor fünf unter den Messwerten. Die Grün-

de für diese starke Abweichung sind jedoch unklar. Dass sie allein auf Ungenauigkeiten im Strahlungsmodell zurückzuführen sind, ist unwahrscheinlich, denn die Profile mit zweifacher Wärmestrahlung und ohne Wärmestrahlung weichen entlang der Achse nur unwesentlich vom Standardmodell ab. Eine Deaktivierung der Rußoxidation verdeutlicht, dass die Diskrepanzen auch nicht allein durch das Oxidationsmodell zu erklären sind. Deshalb kommen nur Ungenauigkeiten in den Rußbildungs-, Wachstums- oder Transportmechanismen in Frage. Es ist bekannt, dass aliphatische nicht-vorgemischte atmosphärische Flammen maximale Rußvolumenbrüche entlang der Flammenflügel und nicht entlang der Achse aufweisen [135, 145, 99], wie dies für die vorliegende Flamme bei 51 mm über dem Brenner der Fall ist. Da es sich hierbei jedoch nicht um einen aliphatischen Brennstoff handelt, ist es möglich, dass in Kerosinflammen andere Mechanismen eine wichtige Rolle spielen, welche im aktuellen Modell noch nicht ausreichend berücksichtigt sind, denn dieses wurde bislang nur auf aliphatische Flammen angewendet. In der Literatur lassen sich unterdessen keine Hinweise finden, welcher Art ein solcher Mechanismus sein könnte, da Kerosinbrennstoff in akademischen Testfällen bisher kaum untersucht worden ist. Nichtsdestotrotz sind die Ergebnisse an allen Position deutlich besser, als jene welche Saffaripour et al. [133] mit ihrem sehr viel umfangreicheren numerischen Modell erzielten.

In Kap. 3.3.1 wird ein Zweigleichungsrußmodell erwähnt, welches vornehmlich für die Simulation sehr umfangreicher Testfälle gedacht ist. Für dessen Validierung wird es ebenfalls auf die laminare Jet-A₁-Flamme angewendet. Wie aus Abbn. 4.6.2a bis c ersichtlich, unterscheiden sich die Ergebnisse des Sektionalansatzes und des Zweigleichungsmodells nur unwesentlich. Während Rußvolumenbrüche des Zweigleichungsmodells zwar teilweise um bis zu 45 % über denen des Sektionalansatzes liegen, sind die qualitativen Vorhersagen identisch. Bei einer Einsparung von 23 Spezies, entspricht dies jedoch einer Reduktion der zu lösenden Transportgleichungen um 25 %. Für den betrachteten Testfall bedeutet dies, dass etwa die Hälfte der Rechenzeit eingespart werden kann.

Eine besondere Bedeutung hat für diese Flamme die Thermophorese, welche Rußpartikel entgegen den Temperaturgradienten transportiert. In Abbn. 4.6.2a bis c wurden daher auch die Ergebnisse einer Simulation ohne die Berücksichtigung der thermophoretischen Geschwindigkeit v_{th} dargestellt. Auffällig ist dabei, dass das lokale Maximum im Rußvolumenbruch ohne v_{th} deutlich abgeflachter ausfällt. Die steilen Gradienten des Rußvolumenbruchs sind somit auf thermophoretischen Transport zurückzuführen. Die Axialkomponente der thermophoretischen Geschwindigkeit spielt dabei eine untergeordnete Rolle, denn sie liegt im gesamten Rechenggebiet mehrere Größenordnungen unter der Axialgeschwindigkeit mit Ausnahme der Flammenspitzen direkt über dem Rand des Brennstoffrohres, wo die Rußkonzentrationen noch vernachlässigbar klein sind. Die Radialkomponente der thermophoretischen

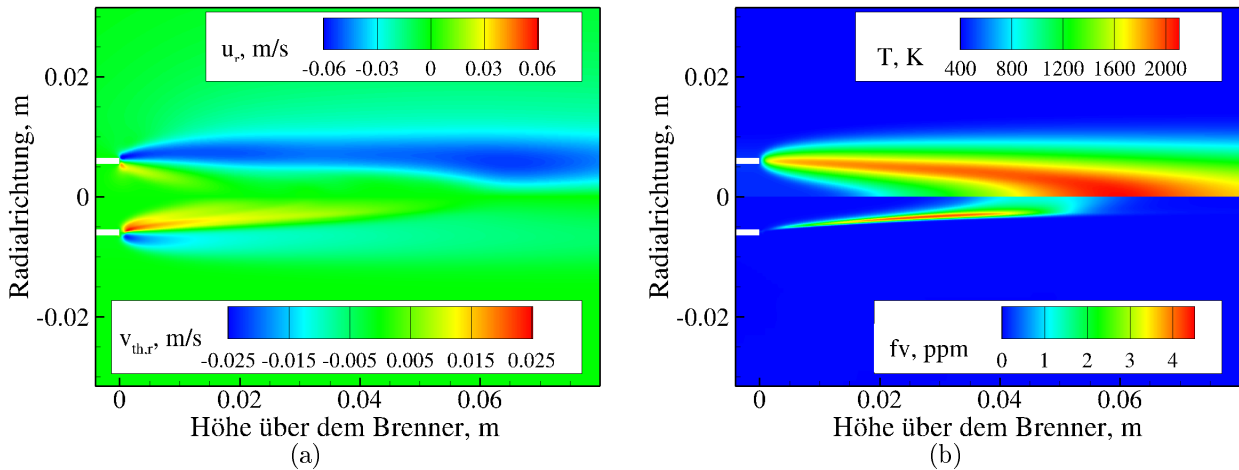


Abbildung 4.6.3.: Der Einfluss von Thermophorese. a) Radialkomponenten der konvektiven und der thermophoretischen Geschwindigkeit b) Temperatur und Rußvolumenbruch.

Geschwindigkeit erreicht hingegen entsprechend Abb. 4.6.3a die gleiche Größenordnung wie die Radialgeschwindigkeit und hat deshalb einen sehr starken Einfluss auf den Rußtransport in radialer Richtung. In Abb. 4.6.3b sind auch die Ruß- und Temperaturverteilungen in der Flamme dargestellt. Die hohe Konzentration des Rußes entlang der Flammenflügel ist für derartige nicht-vorgemischte Flammen typisch. Für eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment (siehe Abb. 4.6.2c) sollte jedoch 51 mm über dem Brenner mehr Ruß entlang der Achse zu finden sein. Wie aus Abb. 4.6.1b hervorgeht, wird durch das reaktionskinetische Modell der Gasphase sämtliches Acetylen bereits vor diesem Punkt abgebaut. Insofern dieser Abbau richtig ist, können die gemessenen Rußkonzentrationen nicht durch Anlagerung von Acetylen erklärt werden, sondern müssen einen anderen Ursprung haben. Eine Erweiterung des Messbereiches bis hin zu dieser Position würde darüber Aufschluss geben.

Die erfolgreiche Vorhersage von Ruß in einer Jet-A1-Flamme mit Hilfe eines Ersatzbrennstoffes ist eine große Herausforderung. Sie ist nicht nur abhängig von der Güte des Rußmodells, sondern auch vom zugrunde liegenden chemischen Reaktionsmechanismus und der Eignung des Ersatzbrennstoffes. Die in weiten Teilen der Flamme gute Übereinstimmung zwischen experimentellen Messdaten und der Simulation ist sehr vielversprechend. Insbesondere vor dem Hintergrund, dass diese Ergebnisse auch mit einem Modell erzielt werden können, welches lediglich 64 Spezies (Zweigleichungsmodell) beinhaltet, stellt eine der Haupterrungenschaften dieser Arbeit dar. Ein derart auf Rechenzeit optimiertes Rußmodell ist für den Einsatz in komplexen Brennkammern notwendig.

Tabelle 4.4.: Randbedingungen für McEnallys [99] teilweise vorgemischte Jetflammen.

Testfall	Testgas (vollst. ausgebildete Rohrströmung)					Sekundärluft (Blockprofil)			
	\bar{u}	$Y_{C_2H_4}$	Y_{O_2}	Y_{N_2}	T	u	Y_{O_2}	Y_{N_2}	T
$\phi = 3$	0.3579 m/s	0.1216	0.1403	0.7381	400 K	0.3317 m/s	0.23	0.77	300 K
$\phi = 4$	0.3112 m/s	0.1436	0.1236	0.7328	410 K	0.3317 m/s	0.23	0.77	300 K
$\phi = 6$	0.2639 m/s	0.1740	0.1004	0.7256	420 K	0.3317 m/s	0.23	0.77	300 K
$\phi = 12$	0.2217 m/s	0.2230	0.0631	0.7139	450 K	0.3317 m/s	0.23	0.77	300 K
$\phi = 24$	0.1795 m/s	0.2579	0.0365	0.7056	420 K	0.3317 m/s	0.23	0.77	300 K
$\phi = \infty$	0.1629 m/s	0.3059	0.0	0.6941	450 K	0.3317 m/s	0.23	0.77	300 K

4.7. Laminare teilweise vorgemischte Flammen

McEnally et al. [99] untersuchten das Rußverhalten laminarer teilweise vorgemischter Ethylen/Luft-Jetflammen der Äquivalenzverhältnisse $\phi = 3, 4, 6, 12, 24$ und ∞ . Der Brenner bestand aus einem 12 mm breiten Brennstoffrohr umgeben von einem 108 mm breiten äußeren Zylinder für die Zuleitung von Sekundärluft. Zur Verbesserung der Flammenstabilität wurde die Sekundärluft im Zylinder am Einlass durch eine Ringscheibe (Innendurchmesser 55 mm, Außendurchmesser 108 mm, Höhe 2 mm) begrenzt. Das durch das Brennstoffrohr eingedüστε Brennstoff/Luft-Gemisch wurde aus messtechnischen Gründen mit Stickstoff verdünnt. Zusätzlich wurde Argon derart beigemischt, dass für Sekundärluft und Testgas ein konstanter Molenbruch von $X_{AR} = 0,01$ erzielt werden konnte. Die Messung ausgewählter Spezies erfolgte mit Hilfe von Sonden und LIF (Laser induzierte Fluoreszenz), Temperaturmessungen wurden unter Verwendung von Thermoelementen realisiert und Rußkonzentrationen konnten durch LII (Laser Induzierte Inkandeszenz) bestimmt werden. Sämtliche Messungen wurden ausschließlich entlang der Achse der Flamme durchgeführt.

Für die Simulation dieser Testfälle wird ein axialsymmetrisches Rechengitter verwendet mit 20.000 Gitterpunkten. Argon wird für alle Äquivalenzverhältnisse vernachlässigt, da es als Edelgas bei derart niedriger Konzentration einen kaum merkbaren Einfluss hat. Es kommen die in Tab. 4.4 angegebenen Randbedingungen zum Einsatz.

In Abb. 4.7.1 sind die berechneten Werte der Temperatur und der Molenbrüche von Acetylen und Benzol entlang der Achse zusammen mit den experimentellen Daten aufgetragen. Für alle 6 Brennstoff/Luft-Verhältnisse ist eine sehr gute Übereinstimmung zu beobachten. Bezüglich der Spezies Benzol und Acetylen ist dies eine wichtige Voraussetzung, da es sich hierbei um Schlüsselspezies für die PAH- und Rußchemie handelt. Aber auch die richtige Vorhersage des Temperaturfeldes ist von fundamentaler Bedeutung. Während die lokale Temperatur unter anderem einen großen Einfluss auf die Rußreaktionsraten hat, so führen Temperaturgradienten zu thermophoretischem Transport der Rußpartikel (siehe Kap. 2.5.1). Zusätzlich gibt es Rückkopplungseffekte, denn Ruß hat als wichtiger Wärmestrahler auch

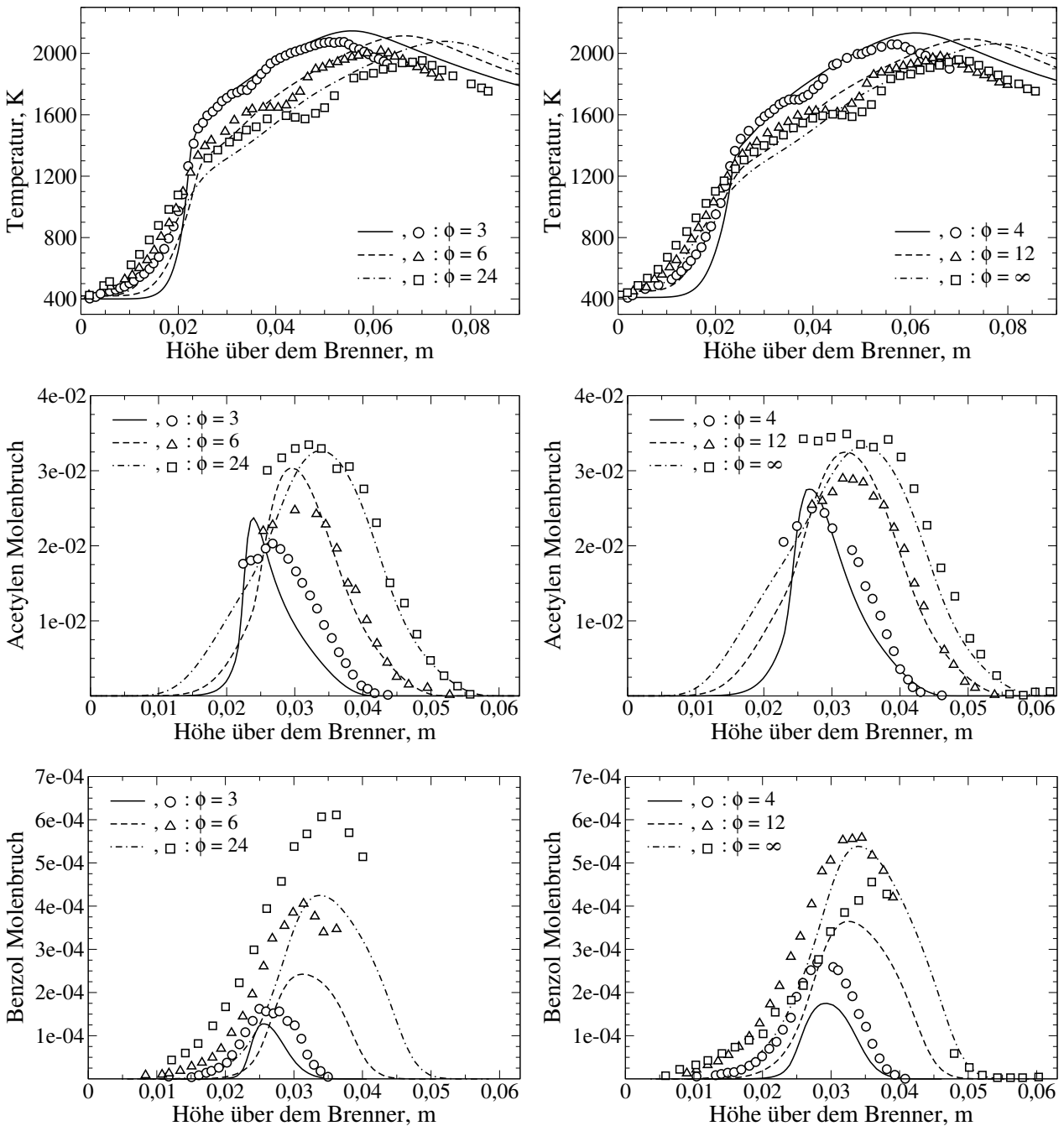


Abbildung 4.7.1.: Temperatur und Molenbrüche von Acetylen und Benzol entlang der Achse in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses ϕ . Experimentelle Daten aus McEnally et al. [99] (Symbole) und Simulation (Kurven).

einen großen Einfluss auf die Temperatur.

In Abb. 4.7.2 wird der experimentell gemessene Rußvolumenbruch mit den Ergebnissen verschiedener Simulationen verglichen. Während für $\phi = 3$ das Standardmodell den maximal auftretenden Rußvolumenbruch überschätzt, wird er für alle anderen Äquivalenzverhältnisse zu niedrig vorhergesagt. Die Abweichungen erreichen dabei die Größenordnung eines Faktors von zwei. Für Flammen fetterer Brennstoffe zeigt sich unterdessen eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den Messdaten unter der Annahme, dass die Rußdichte $\rho_s = 1200 \text{ kg/m}^3$ [53] beträgt (anstatt 1800 kg/m^3 wie im Standardmodell). Der Grund hierfür ist die Tatsache, dass Rußteilchen niedrigerer Dichte eine größere Oberfläche besitzen, was die Rate von Wachstumsreaktionen erhöht. Zusätzlich geht die Rußdichte als Kehrwert in die Berechnung des Rußvolumenbruchs ein (Gl. (3.3.39)) und trägt so ein weiteres Mal zu größeren Rußvolumenbrüchen bei. In der Literatur können für die Rußdichte Werte von 1000 kg/m^3 [52] bis hin zu 2000 kg/m^3 [21] gefunden werden. Dies lässt sich zum Teil darauf zurückführen, dass die Rußdichte unter anderem eine Funktion des Alters und der Größe des jeweiligen Rußteilchens ist. Ob in diesem Zusammenhang eine variable Rußdichte für den betrachteten Testfall zu besseren Übereinstimmungen mit dem Experiment führen würde, ist jedoch unklar, da eine allgemeine Quantifizierung der Rußdichte in Abhängigkeit derartiger Parameter nicht bekannt ist.

Der Einfluss einer intrasektionalen Massenverteilung konstanter Masse für PAH- und Rußklassen ist in Abb. 4.7.2 ebenfalls dargestellt. Für alle Äquivalenzverhältnisse hat eine konstante Massenverteilung durchweg größere Rußvolumenbrüche zur Folge mit Abweichungen zum Standardmodell von bis zu 10 %. In Anlehnung an Kap. 4.3 gibt dies eine Vorstellung von der Größenordnung des Fehlers, welcher aufgrund der Annahme einer fest vorgegebenen intrasektionalen Massenverteilung auftreten kann.

Für eine mögliche Reduzierung der Rechenzeit wurde auch die Verwendung von 20 anstatt 25 Rußklassen (siehe Kap. 3.3.2) untersucht. Bezüglich des Rußvolumenbruchs bleiben die Abweichungen zum Standardmodell dabei so gering, dass sie selbst für große ϕ kaum erkennbar sind. Dennoch stellt sich die Frage, welche Auswirkung dies auf die berechneten Rußgrößenverteilungen hat, denn eine Verteilung mit hohen Konzentrationen schwerer Teilchen kann unmöglich von einem Modell wiedergegeben werden, welches diese Teilchen nicht berücksichtigt. In Abb. 4.7.3 sind daher die entsprechenden Rußgrößenverteilungen für alle sechs Testfälle aufgetragen. Für $\phi = 3, 4$ und 6 kann die Größenverteilung des Standardmodells auch mit 20 Klassen noch sehr gut erfasst werden. Ab $\phi = 12$ sind jedoch deutliche Unterschiede zu erkennen und die Abweichungen erreichen sogar die Größenordnung der anderen beiden dargestellten Modellansätze.

Die Tatsache, dass die geringere Dichte von $\rho_s = 1200 \text{ kg/m}^3$ in allen sechs Testfällen zu

4. MODELLVALIDIERUNG

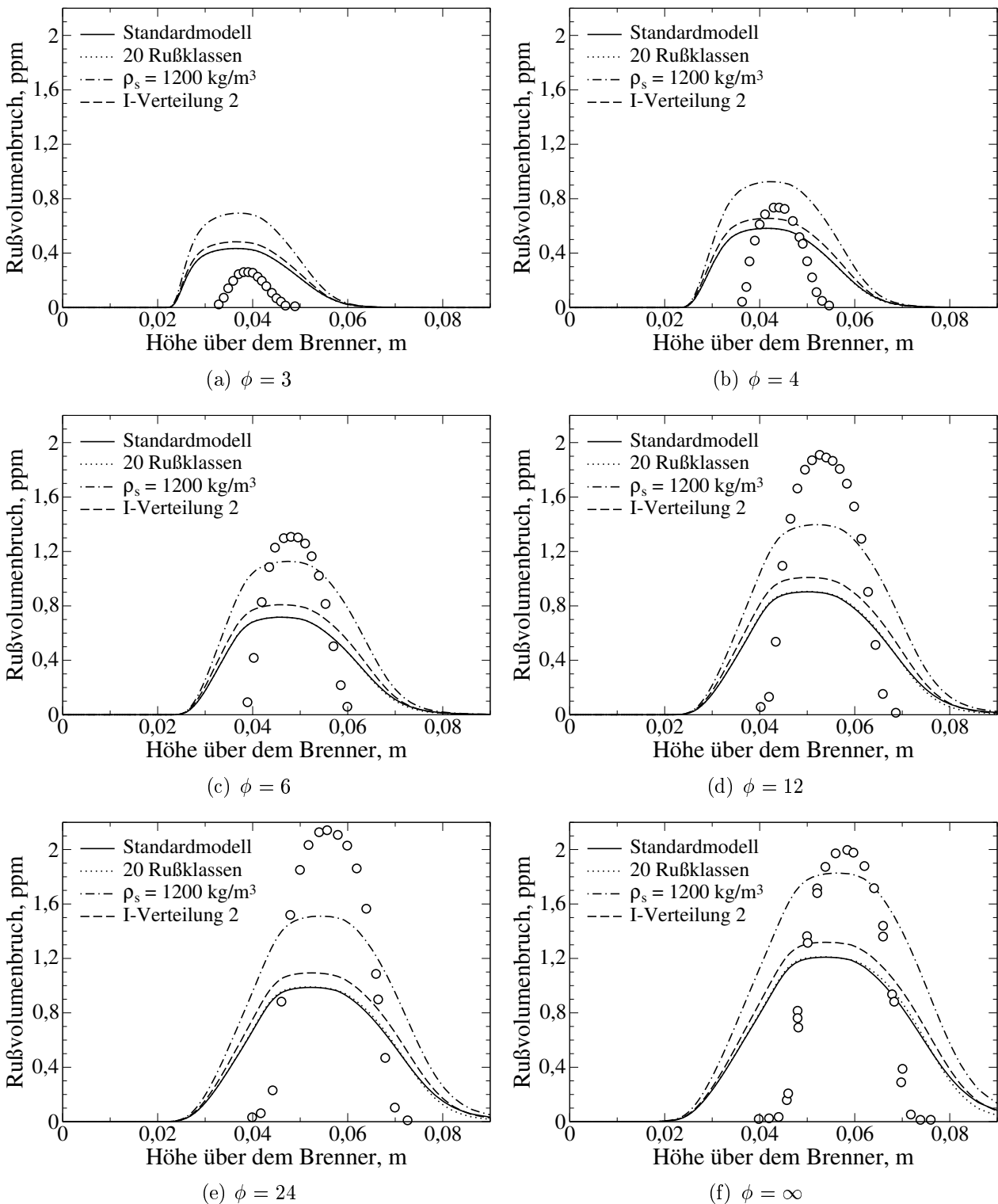


Abbildung 4.7.2.: Rußvolumenbruch entlang der Achse in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses ϕ . Experimentelle Daten aus McEnally et al. [99] (Symbole) und Simulationen (Kurven). „I-Verteilung 2“ entspricht einer intrasektionalen Massenverteilung konstanter Masse für Ruß- und PAH-Klassen.

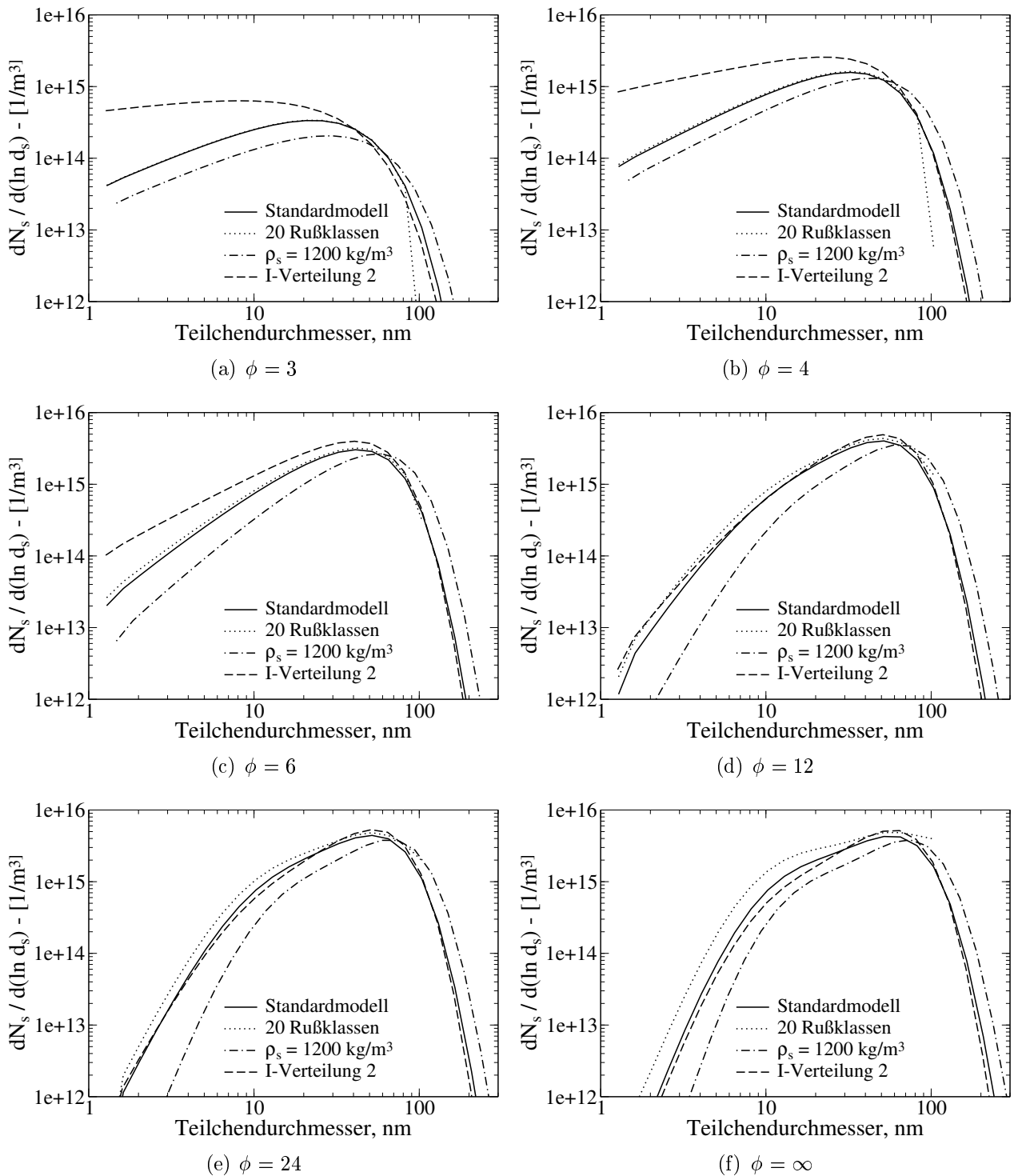


Abbildung 4.7.3.: Berechnete Rußgrößenverteilungen auf der Achse 6 cm über dem Brenner in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses ϕ . „I-Verteilung 2“ entspricht einer intrasektionalen Massenverteilung konstanter Masse für Ruß- und PAH-Klassen.

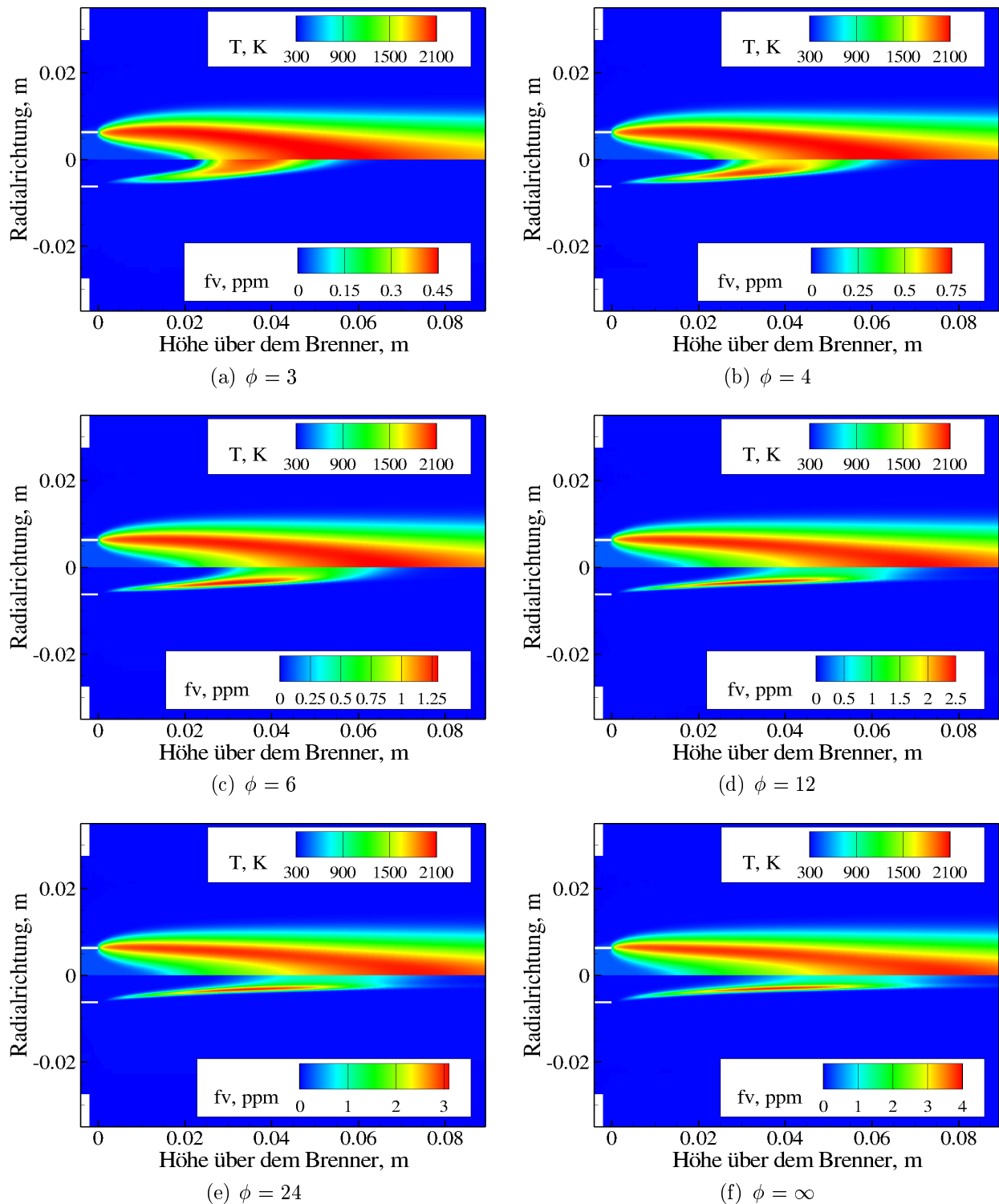


Abbildung 4.7.4.: Temperatur- und Rußvolumenbruchfelder in Abhängigkeit von ϕ .

größeren Teilchen führt als das Standardmodell, ist in Übereinstimmung mit den Betrachtungen zum Rußvolumenbruch. Die Beeinflussung der Rußgrößenverteilungen aufgrund einer intrasektionalen Massenverteilung konstanter Masse ist jedoch weniger offensichtlich. So hat diese zwar bei kleinen Äquivalenzverhältnissen eine deutlich höhere Anzahl kleinerer Teilchen zur Folge, hin zu brennstoffreicheren Gemischen ist dieser Trend aber nicht zu beobachten. Das lokale Maximum der Rußgrößenverteilung ist unterdessen stets größer als bei Verwendung des Standardmodells.

In Abb. 4.7.4 sind die berechneten Felder des Rußvolumenbruchs und der Temperatur für alle sechs Flammen dargestellt. Während die Bereiche maximaler Rußkonzentrationen bei größerer Vormischung (kleine ϕ) im Zentrum der Flamme zu finden sind, so wandern sie für brennstoffreichere Gemische (große ϕ) zu den Flammenflügeln. Der maximal auftretende Rußvolumenbruch steigt dabei stetig mit ϕ an. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen, welche in der Vergangenheit bezüglich aliphatischer Kohlenwasserstoffflammen bei atmosphärischem Druck gemacht wurden [55, 90, 135, 144, 145].

Es lässt sich zusammenfassen, dass sich das Standardmodell für alle sechs Mischungsverhältnisse in guter Übereinstimmung mit dem Experiment befindet. Die Verwendung unterschiedlicher Stoffeigenschaften für Rußpartikel unterschiedlicher Massenbereiche zeigt unterdessen mögliches Verbesserungspotential in den Vorhersagen.

4.8. Turbulente Jetflammen

Während laminare rußende Flammen in der Vergangenheit bereits sehr ausführlich vermessen worden sind, existieren für turbulente Jetflammen nur sehr wenige experimentelle Datensätze. Der Einfachheit halber werden letztere oft dadurch realisiert, dass ein schneller Brennstoffstrahl in ruhende Umgebungsluft eingedüst wird. Der Sog der Flamme und der Auftrieb der erwärmten Gase beschleunigt die umgebene Luft, so dass auf Brennerhöhe Luftgeschwindigkeiten auftreten, die nicht vernachlässigt werden dürfen. Darüber hinaus können Richtung und Größe dieser Geschwindigkeiten in entscheidendem Maße von der geometrischen Anordnung des experimentellen Aufbaus abhängig sein. Für die Stabilisierung der Flamme wird oftmals eine Pilotflamme verwendet. Zwar wird ihr Einfluss auf die Verbrennungsvorgänge in der Hauptflamme oft vernachlässigt, für die Abhebehöhe spielt sie jedoch eine bedeutende Rolle. Da in der Literatur üblicher Weise weder die Geschwindigkeiten der Umgebungsluft in Höhe des Brenners noch die Pilotierung genau beschrieben werden [1, 19, 24, 84, 162], fehlen meist wichtige Randbedingungen, was eine numerische Simulation derartiger Flammen erschwert.

Köhler et al. [77] untersuchten vor diesem Hintergrund die Bildung von Ruß in einer turbulenten Jetflamme. Ethylen wurde dabei durch die 2 mm breite Öffnung eines dünnen

Tabelle 4.5.: Integration der Temperatur-PDF

\tilde{T}_{min}	\tilde{T}_{max}	$\Delta\tilde{T}$	$T_{f,min}$	$T_{f,max}$	ΔT_f
297 K	2562 K	10 K	0	0.8	0.005

Stahlrohres mit einer Geschwindigkeit von 43,56 m/s eingedüst. Mit dem Ziel wohl definierte Randbedingungen für die numerische Simulation zu erhalten, wurde die umgebene Luft in der Brennebene auf eine gleichmäßige Geschwindigkeit von 0,29 m/s gebracht. Des Weiteren wurde auf Pilotierung verzichtet, was zum Abheben der Flamme führte. Es stellte sich jedoch ein stabiler Zustand bei einer Abhebehöhe von 26 mm ein. Die Temperatur von Brennstoff und Umgebungsluft lag bei 297 K während eine Aufheizung der Brennstoffzuleitung (mit Düse) um circa 10 K beobachtet werden konnte. Alle Messungen an der Flamme wurden bei atmosphärischem Druck durchgeführt und basieren auf kontaktfreien Lasermessverfahren, nämlich PIV (Particle Imaging Velocimetry) für Geschwindigkeiten, CARS (Coherent Anti-Stokes Raman-Spectroscopy) für Temperaturen und LII (Laser Induzierte Inkandescenz) für Ruß. Die Unsicherheiten im Geschwindigkeitsfeld sind maximal in der Nähe der Brennstoffdüse und werden weiter stromab kleiner, denn die Genauigkeit von PIV-Messungen ist hauptsächlich eine Funktion der verwendeten Auflösung und der vorherrschenden turbulenten Strukturen. Deshalb kann für das Geschwindigkeitsfeld kein allgemeiner Messfehler angegeben werden. Die Messfehler in der Temperatur und im Rußvolumenbruch lauten 3 % und 20 %. Alle Messungen waren zeitaufgelöst und wurden nachträglich zeitlich gemittelt.

Die numerische Simulation erfolgt auf einem axialsymmetrischen Rechengitter mit 52.000 Gitterpunkten und einer Verfeinerung in der Nähe des Brenners, denn hier werden besonders große Gradienten erwartet. Stromauf der Brennstoffeindüsung besitzt das Rechengitter eine maximale Gitterstreckung von 1,1 (von Zelle zu Zelle), während sie anderenorts 1,05 nicht übersteigt. Das Rechengebiet reicht 70 mm in radialer Richtung, 42 mm stromauf und 410 mm stromab des Brenners. Da es sich um einen stationären Testfall handelt, stimmen die Ergebnisse aus RANS- und URANS-Rechnungen überein. Die Parameterstudien können daher auf RANS-Rechnungen beschränkt werden. Für die laminaren Prandtl- und Schmidtzahlen, welche für Temperatur- und Speziesdiffusion benötigt werden, kommt der gängige Wert von 0,7 zum Einsatz. Die turbulenten Prandtl- und Schmidtzahlen lauten 0,8 und 0,7 entsprechend den Beobachtungen für ähnliche runde Jetströmungen [92]. Turbulenz wird mit Hilfe des k - ϵ -Modells für hohe Reynoldszahlen von Jones et al. [66] mit automatischen Wandfunktionen erfasst, während Chemie-Turbulenz-Interaktionen gemäß Kap. 2.7 berücksichtigt werden. Für die Integration der Temperatur-PDF (aus Kap. 2.7.1) werden die in Tab. 4.5 aufgeführten Parameter verwendet.

Die minimale mittlere Temperatur \tilde{T}_{min} folgt direkt aus den Randbedingungen des Expe-

rimentes. Die Wahl der maximalen mittleren Temperatur \tilde{T}_{max} erfordert jedoch besondere Vorsicht. Da \tilde{T}_{max} das obere Ende der abgeschnittenen Gaußverteilung markiert, darf sie nicht willkürlich gewählt werden. Während zu kleine Werte realistische mittlere Temperaturen unterdrücken, können zu große Werte zu unphysikalischen Mittelwerten führen. Deshalb wird für \tilde{T}_{max} die adiabate Flammentemperatur verwendet. Die untere Grenze der Temperaturfluktuation $T_{f,min} = 0$ entspricht laminarer Chemie. Die obere Grenze $T_{f,max}$ hingegen sollte so hoch gewählt werden, wie Temperaturfluktuationen zu erwarten sind. Während hier zu niedrige Werte die Temperaturfluktuation T_f limitieren, ist eine Überschätzung unkritisch, da sie lediglich einen höheren Speicherplatzbedarf zur Folge hat.

In Abb. 4.8.1a werden die berechneten axialen Temperaturprofile mit den experimentellen Daten verglichen. Weil bei 0,4 m über dem Brenner die gemessenen Temperaturwerte höchster Wahrscheinlichkeit nicht mehr identisch mit den Mittelwerten sind, ist die in Kap. 2.7.1 getroffene Annahme einer Gaußschen Temperaturverteilung hier nicht gültig. Parameswaran et al. [120] zeigten, dass derartige Nicht-Gaußsche Verteilungen auf transiente Vorgänge am oberen Ende der Flamme zurückgeführt werden können. Dies wurde auch während des Experimentes von Köhler et al. [77] beobachtet. Dennoch ist mit Ausnahme des erwähnten Messpunktes eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation zu verzeichnen. Die Tatsache, dass weit stromab des Brenners die mittleren Temperaturen teilweise um 100 bis 200 K überschätzt werden, liegt unter anderem darin begründet, dass Ruß – ein wichtiger Wärmestrahler – in diesen Gebieten vom Modell zu niedrig vorhergesagt wird. Um die wichtige Rolle abgestrahlter Wärme für diesen Testfall zu verdeutlichen, sind in Abb. 4.8.1a auch die Ergebnisse einer Simulation ohne Wärmestrahlungsmodell dargestellt. Die resultierenden extrem hohen Temperaturen besonders zum Ende der Flamme erreichen dabei Werte, die bis zu 500 K über denen des Standardmodells liegen. Chemie-Turbulenz-Interaktionen haben für diese Flamme ebenfalls eine große Bedeutung. Dies zeigt sich anhand der Ergebnisse, welche sich bei Verwendung laminarer Chemie ergeben. Dafür werden jegliche Einflüsse der Turbulenz auf Reaktionsraten vernachlässigt. Während laminare Chemie zum Ende der Flamme zwar zu ähnlichen Temperaturen führt wie das Standardmodell, so zeigen sich insbesondere auf den ersten 15 cm deutliche Abweichungen.

In Abb. 4.8.1b sind die radialen Temperaturprofile von Simulation und Experiment gegenüber gestellt. Für alle drei Höhen über dem Brenner gibt die Simulation den experimentell beobachteten Trend sehr gut wieder. Die Rechnung scheint die Flamme etwas breiter vorherzusagen, für eine verlässliche Interpretation fehlen hier jedoch Messpunkte über die Flammenfront hinaus.

Da die Interaktion von Turbulenz, Konvektion, chemischen Vorgängen und Wärmestrahlung sich nicht nur auf eine Raumrichtung beschränken wird in Abb. 4.8.2 das berechnete

4. MODELLVALIDIERUNG

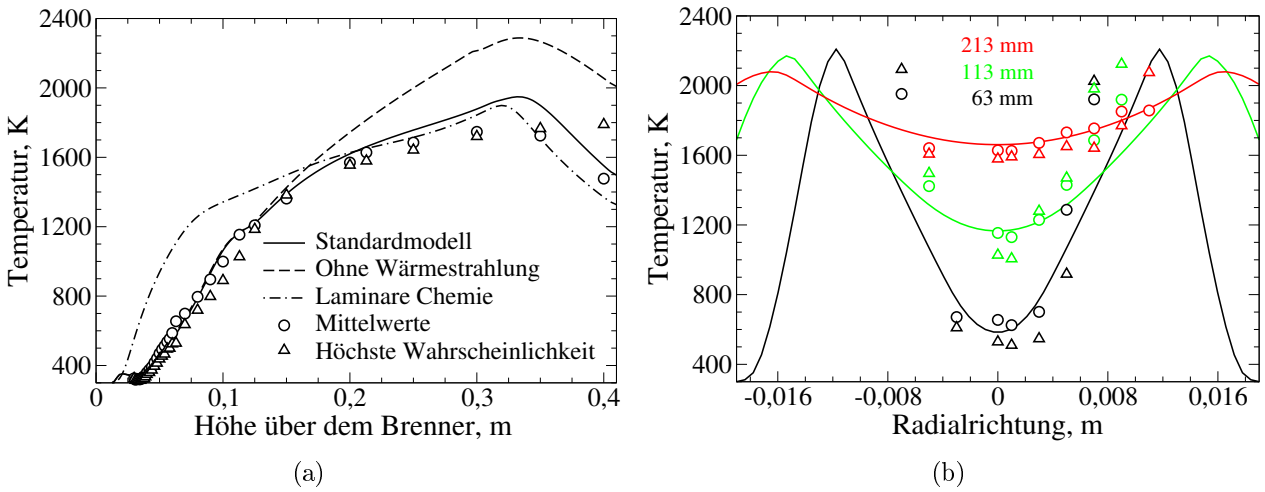


Abbildung 4.8.1.: Temperaturprofile: Kurven für Simulation, Kreise für gemessene Mittelwerte und Dreiecke für gemessene Werte höchster Wahrscheinlichkeit a) entlang der Brennerachse b) an unterschiedlichen Höhen über dem Brenner (farblich gekennzeichnet).

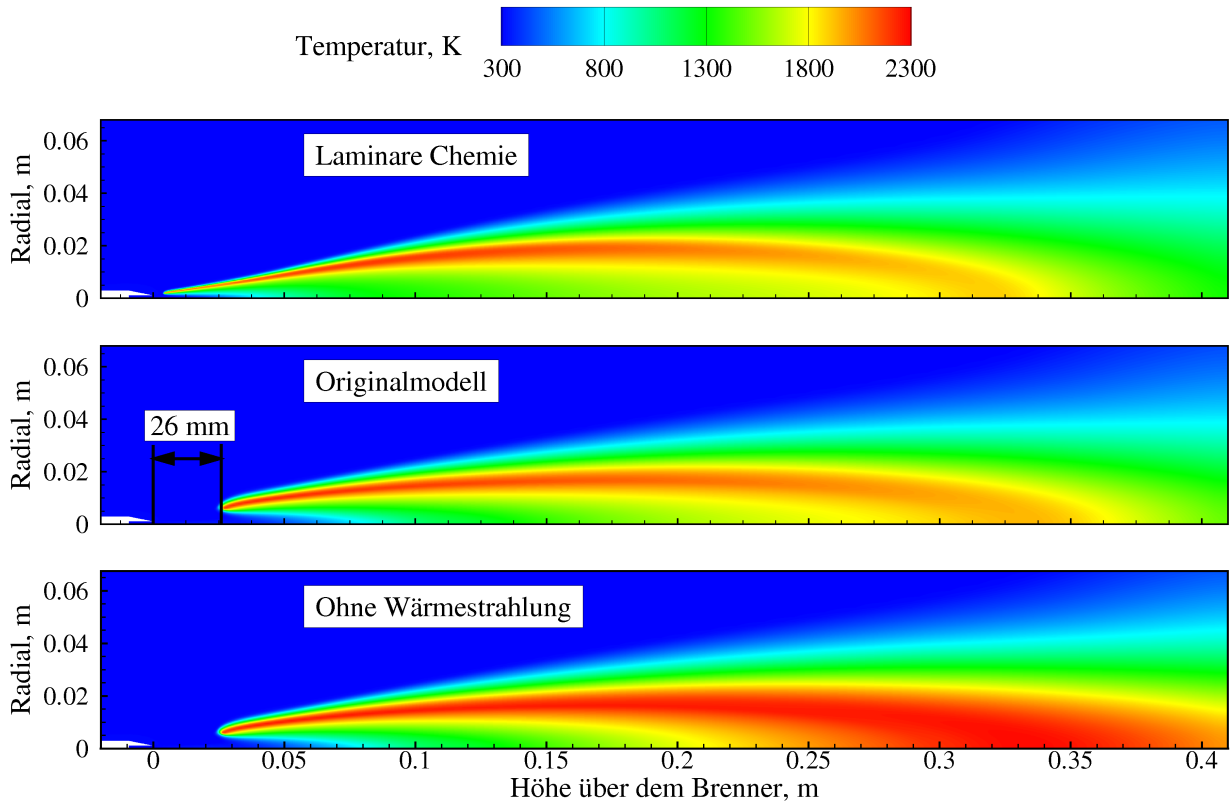


Abbildung 4.8.2.: Vergleich der Temperaturfelder verschiedener Modellansätze.

Temperaturfeld des Standardmodells mit dem Ansatz ohne Wärmestrahlung und mit jenem laminarer Chemie nochmals verglichen. Während unter Vernachlässigung von Wärmestrahlung die Flamme qualitativ dieselbe Form aufweist, so sind im Vergleich zum Standardmodell mit wachsendem Abstand zum Brenner deutlich höhere Temperaturen zu beobachten. Da Wärmestrahlung auf den ersten 10 cm eine vernachlässigbare Rolle spielt, wird die Abhebehöhe der Flamme jedoch nicht beeinflusst. Die berechnete Abhebehöhe von 26 mm entspricht dabei exakt jener Höhe, welche während des Experimentes beobachtet wurde. Diese gute Übereinstimmung ist bemerkenswert, weil die Abhebehöhe unter anderem auch sehr stark von Chemie-Turbulenz-Interaktionen abhängt, dessen Modellierung in dieser Arbeit teilweise doch recht starke Vereinfachungen beinhaltet (siehe Kap. 2.7). Mit Hilfe laminarer Chemie lässt sich die experimentell gemessene Abhebehöhe nicht reproduzieren; auch nicht durch Variation der laminaren und turbulenten Prandtl- und Schmidtzahlen (innerhalb physikalisch sinnvoller Grenzen).

Ein weiterer wichtiger Faktor für die Genauigkeit des Gesamtmodells ist der Einfluss des Strömungsfeldes. Wie in Abb. 4.8.3a gezeigt, weichen die vorhergesagten Axialgeschwindigkeiten in der Mitte der Flamme von den experimentellen Daten um bis zu 20 % ab. Diese Abweichungen beeinflussen unter anderem auch den Transport wichtiger Schlüsselspezies und sind auf Ungenauigkeiten in der Turbulenzmodellierung zurückzuführen. So ist bekannt, dass das Standard- k - ϵ -Modell nach Jones et al. [66] Geschwindigkeitsfelder ebener Jets zwar verhältnismäßig gut voraussagt, bei axialsymmetrischen Jets jedoch sehr große Fehler auftreten können. Dieses Phänomen wird in der Literatur als „Round-Jet“ Anomalie bezeichnet, welche auf die zahlreichen Vereinfachungen bei der Herleitung der RANS-Gleichungen zurückzuführen ist [142]. Pope [126] veröffentlichte zwar eine Korrekturfunktion für runde Jetströmungen, aber diese beschränkt sich auf nicht-reagierende Testfälle. Des Weiteren konnten Smith et al. [142] zeigen, dass die Informationen, welche in den Mittel- und den RMS-Werten des Geschwindigkeitsfeldes enthalten sind, für eine adäquate Rekonstruktion des Round-Jet-Phänomens nicht ausreichen. Deshalb stößt auch ein RANS-Modell mit Korrekturfunktion hier an seine Grenzen. Die Verwendung von Turbulenzmodellen höherer Genauigkeit, wie LES oder Reynoldsstressmodelle, erscheint daher für diesen Testfall sinnvoll. Dies erfordert jedoch auch einen deutlich höheren Rechenaufwand und geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.

Vor dem Hintergrund der großen Unsicherheiten, welche mit RANS-Turbulenzmodellierung einhergehen, ist die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment in Abb. 4.8.3a als „gut“ einzustufen. Dies wird durch den Vergleich des zweidimensionalen Geschwindigkeitsfeldes in Abb. 4.8.4 nochmals unterstrichen. Obwohl in der Nähe der Eindüsung Geschwindigkeiten bis zu 48 m/s auftreten, wurde hier für einen einfacheren Vergleich zwischen

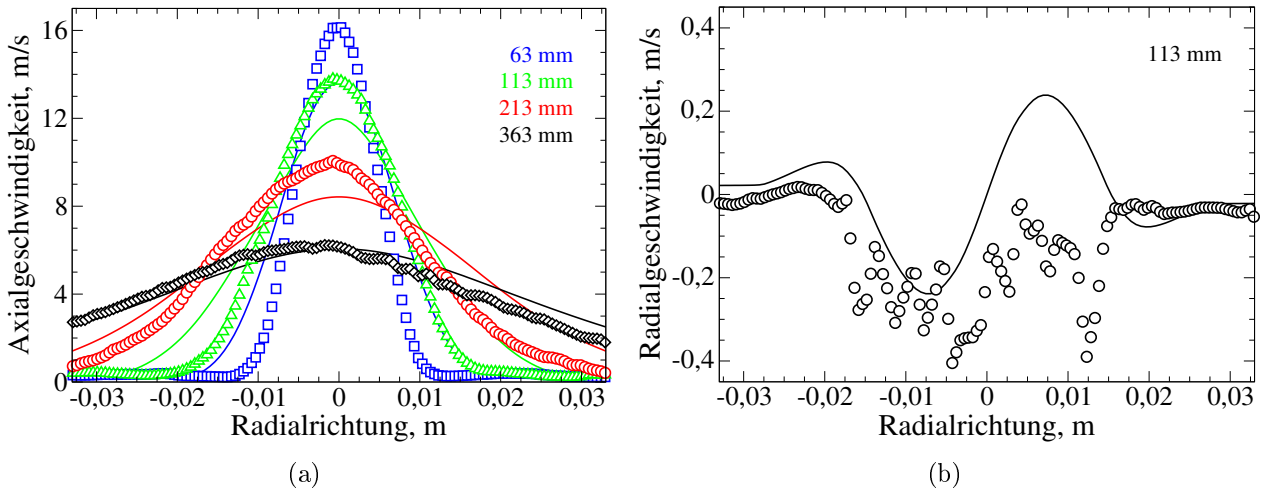


Abbildung 4.8.3.: Radialprofile der Axial- und Radialgeschwindigkeiten an vorgegebenen Höhen über dem Brenner aus Experiment (Symbole) und Simulation (Kurven).

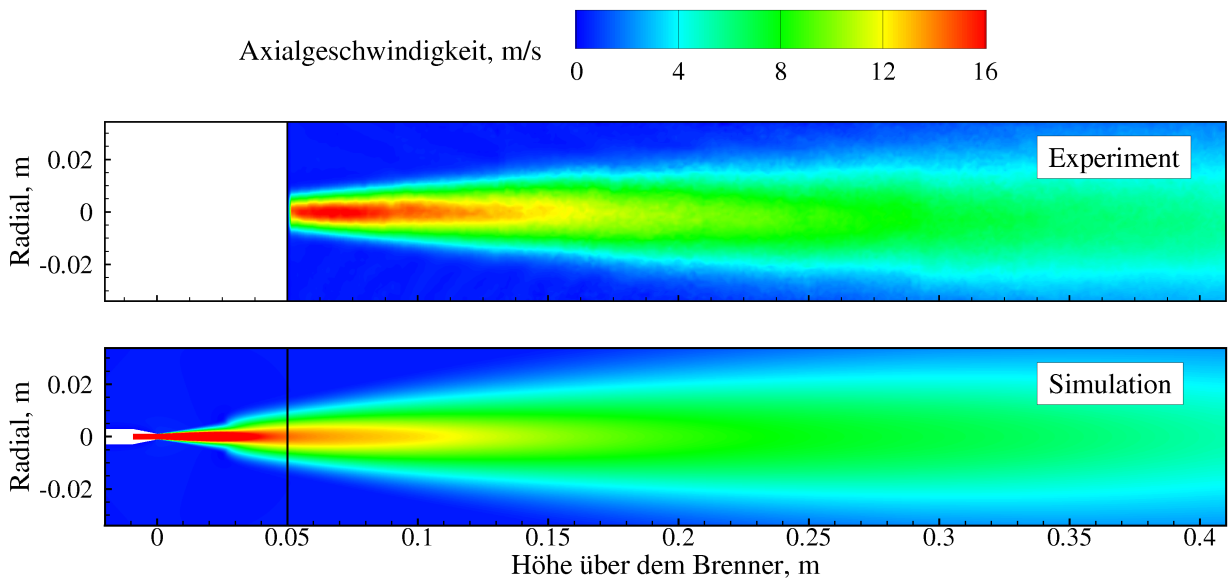


Abbildung 4.8.4.: Axialgeschwindigkeitsfeld.

Simulation und Experiment die Farblegende auf 16 m/s beschränkt.

Köhler et al. [77] versuchten aus ihren PIV-Messungen auch Radialgeschwindigkeiten abzuleiten, welche in den Abbn. 4.8.3b und 4.8.5 der Simulation gegenüber gestellt sind. Eine aussagekräftige Schlussfolgerung in Bezug auf die Simulation lässt sich aufgrund des starken Hintergrundrauschens in den Messdaten jedoch nicht ziehen. Der Vorzeichenwechsel der berechneten Radialgeschwindigkeit bei 26 mm über dem Brenner markiert einmal mehr die Abhebehöhe der Flamme. Während vor dieser Position Frischluft durch den Sog des Brennstoffstrahls zur Achse hin abgelenkt wird, führt stromab davon thermische Expansion auf-

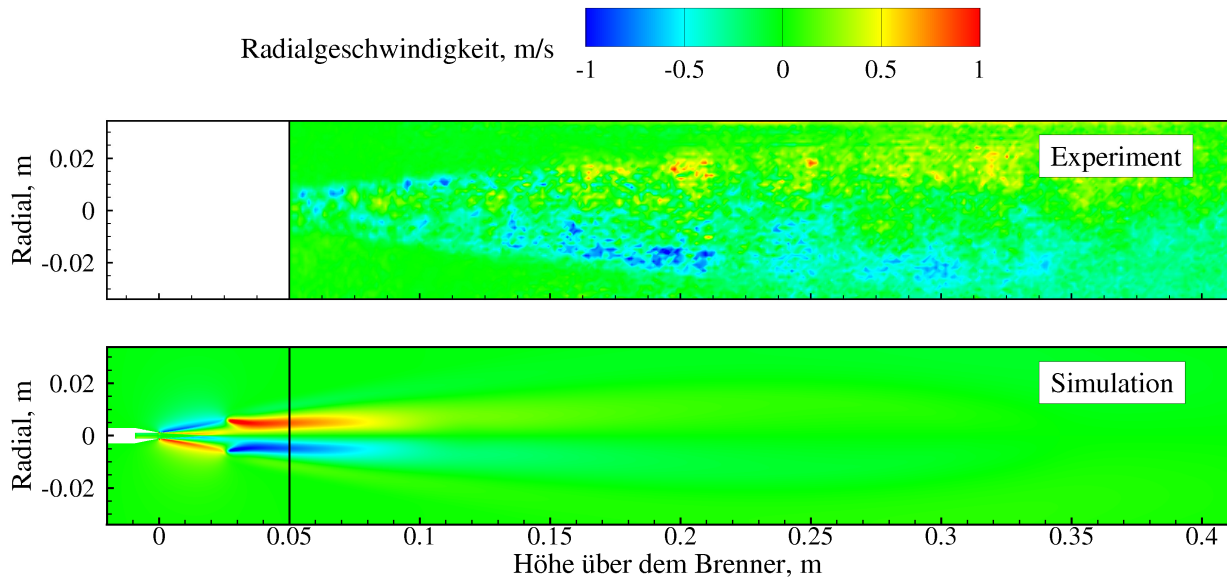


Abbildung 4.8.5.: Radialgeschwindigkeitsfeld.

grund der Verbrennung zu einer Bewegung von der Achse weg.

Die gemessenen und berechneten Rußvolumenbrüche werden in Abb. 4.8.6a entlang der Achse verglichen. Das Modell kann die Größenordnung des maximal auftretenden Rußvolumenbruchs sehr gut wiedergeben. Jedoch beginnt und endet die Rußbildung in der Simulation etwas zu früh. Der Verlauf des mittleren Teilchendurchmessers deutet darauf hin, dass das lokale Maximum im Rußvolumenbruchprofil hauptsächlich eine Folge von Teilchen ist, welche kleiner sind als 5 nm. Dies sind jedoch auch die kleinsten Teilchen, welche durch LII-Messungen erfasst werden können. Dass entlang der Achse derart kleine Teilchen tatsächlich in diesen Mengen auftreten, kann daher nicht ausgeschlossen werden. Die frühe Abnahme des Rußvolumenbruchs ist auf Fehler in der Modellierung der Rußoxidation zurückzuführen. Wie in Kap. 4.5 gezeigt, können die Ursachen hierfür jedoch sehr vielseitig sein und lassen sich ohne ein genaueres Wärmestrahlungsmodell nicht eindeutig isolieren.

Die Radialprofile in Abb. 4.8.6b verdeutlichen, dass in niedrigen Höhen über dem Brenner der maximale Rußvolumenbruch in einem Abstand zur Achse zu finden ist, während er in größeren Höhen in der Mitte auftritt. Dieser Trend kann vom Modell nicht erfasst werden. Stattdessen ist in der Simulation der Rußvolumenbruch stets entlang der Achse maximal. Bis zu einer Höhe von 263 mm wird die Größenordnung des Rußvolumenbruchs jedoch gut getroffen.

Zweidimensionale Verteilungen des Rußvolumenbruchs sind in Abb. 4.8.7 dargestellt. Neben den Messwerten sind hier die Ergebnisse des Standardmodells gezeigt und jene, welche aus einer vollständigen Vernachlässigung von Wärmestrahlung resultieren. Die Tatsache, dass die höheren Temperaturen, welche aus der Vernachlässigung von Wärmestrahlung resultieren,

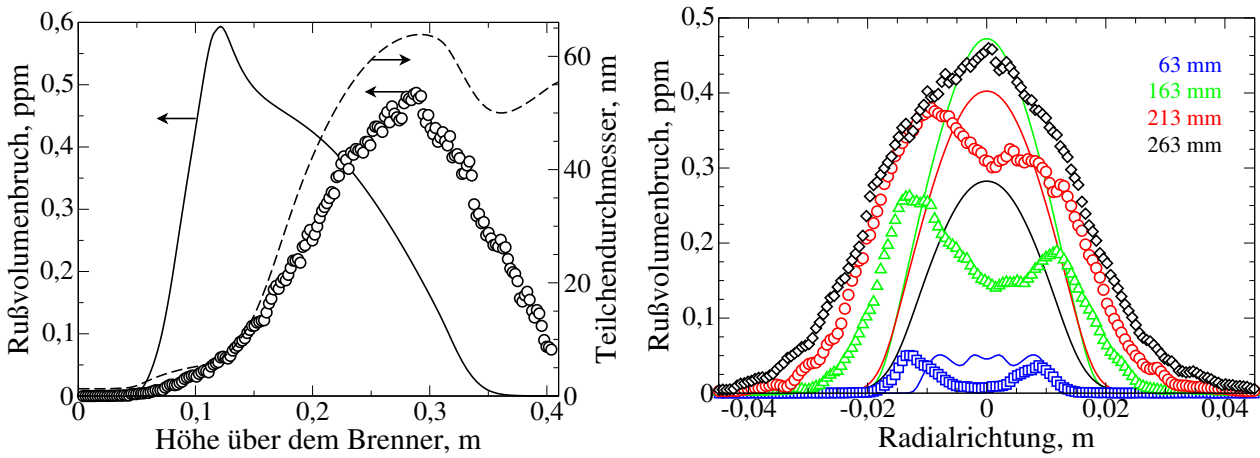


Abbildung 4.8.6.: Profile des Rußvolumenbruchs aus Experiment (Symbole) und Simulation (Kurven). a) Axialprofil mit berechnetem mittleren Teilchendurchmesser, b.) Radialprofile an festen Höhen über dem Brenner.

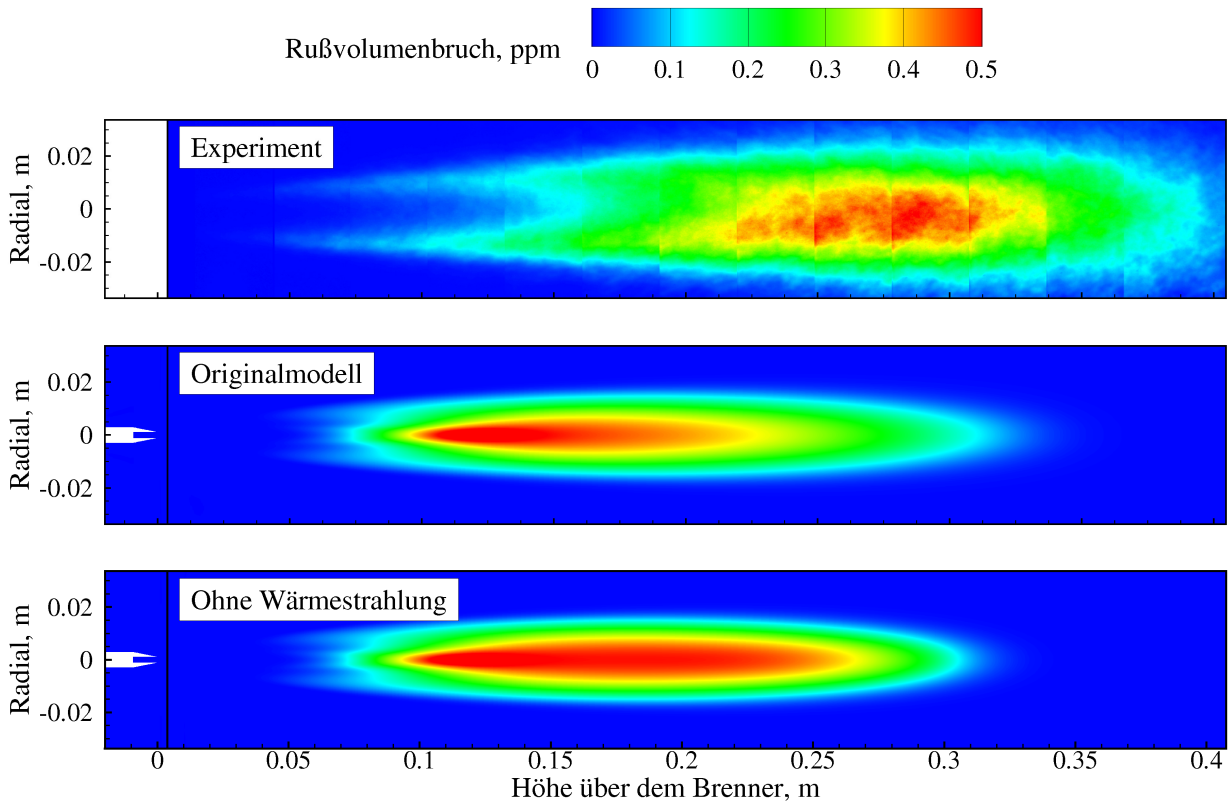


Abbildung 4.8.7.: Feld des Rußvolumenbruchs.

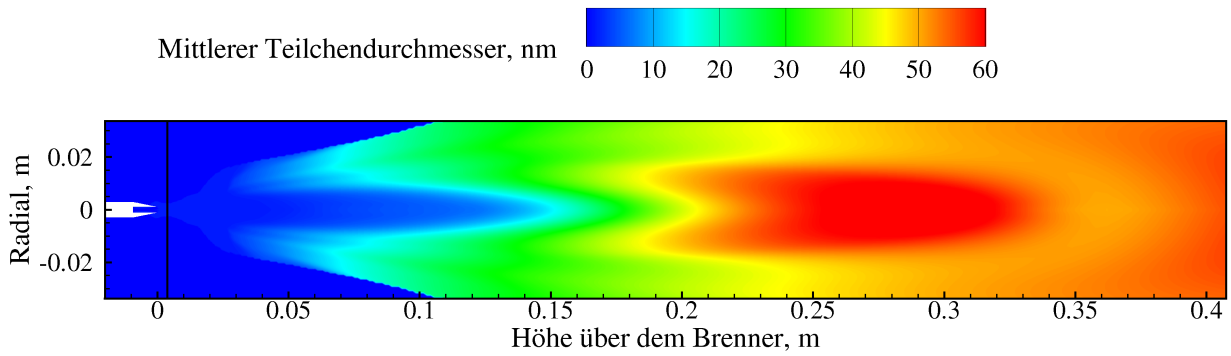


Abbildung 4.8.8.: Mittlerer Teilchendurchmesser.

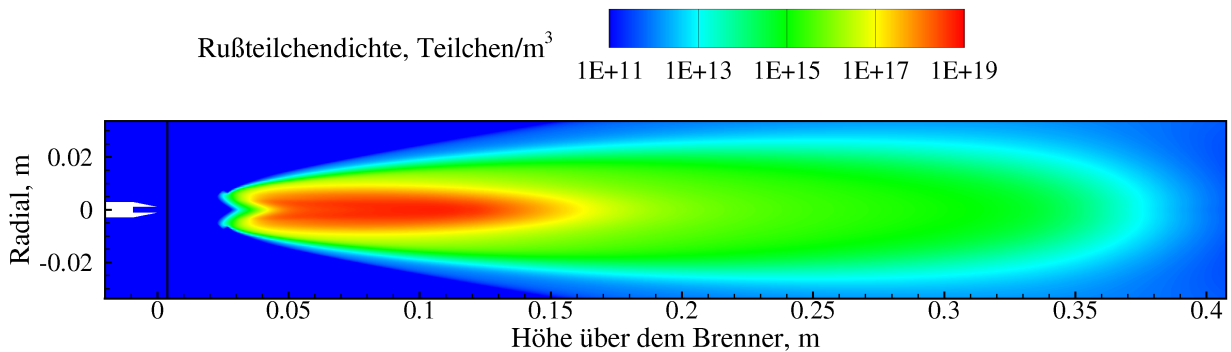


Abbildung 4.8.9.: Rußteilchendichte.

zu größeren Rußvolumenbrüchen stromab führen, mag zunächst überraschen. In Kap. 4.5 konnte am Beispiel einer laminaren Flamme der gegensätzliche Trend beobachtet werden. Es sind jedoch nicht nur Rußoxidationsreaktionen, welche durch höhere Temperaturen beschleunigt werden, sondern auch Rußbildungsreaktionen. Demzufolge kann eine Vernachlässigung von Wärmestrahlung auch zu größeren Rußkonzentrationen führen. Ein genauere Blick auf Abb. 4.8.7 zeigt unterdessen, dass im Vergleich zum Standardmodell auch in diesem Fall Oxidationsreaktionen beschleunigt werden, denn bei einer Höhe von 310 mm über dem Brenner sind ohne Wärmestrahlung bereits niedrigere Rußvolumenbrüche erreicht als im Standardmodell.

Während die Größenordnung des berechneten Rußvolumenbruchs mit den experimentellen Daten in Abb. 4.8.7 sehr gut übereinstimmt, so erscheint der berechnete Verlauf zu Beginn der Flamme, mit maximalen Rußkonzentrationen entlang der Achse anstatt entlang der Flammenflügel, doch eher untypisch. Anhand von Abbn. 4.8.8 und 4.8.9 lässt sich herleiten, dass in der Simulation zumindest größere Teilchen auch entlang der Flammenflügel vermehrt auftreten und dass die großen Rußvolumenbrüche entlang der Flammenachse hauptsächlich auf sehr kleine Teilchen zurückzuführen sind. Es kann allerdings auch nicht ausgeschlossen werden, dass der „untypische“ Verlauf auf Ungenauigkeiten in der Modellierung zurückzuführen

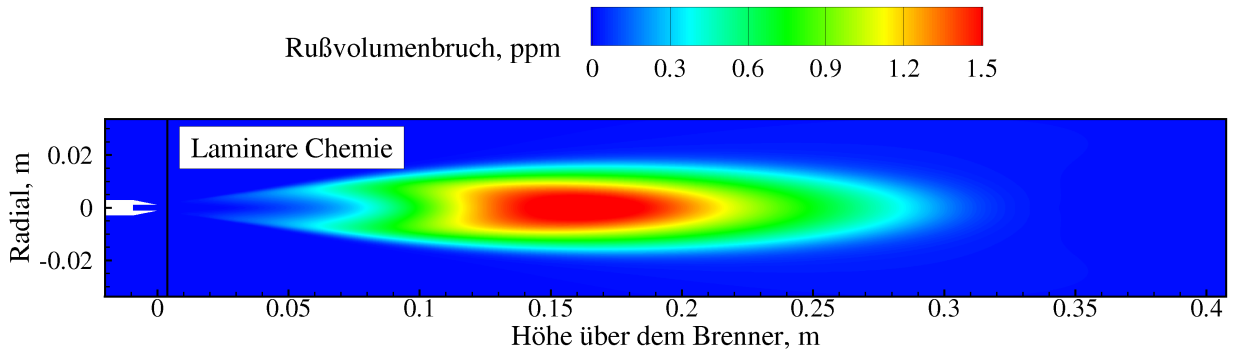


Abbildung 4.8.10.: Feld des Rußvolumenbruchs ohne Chemie-Turbulenz-Interaktion.

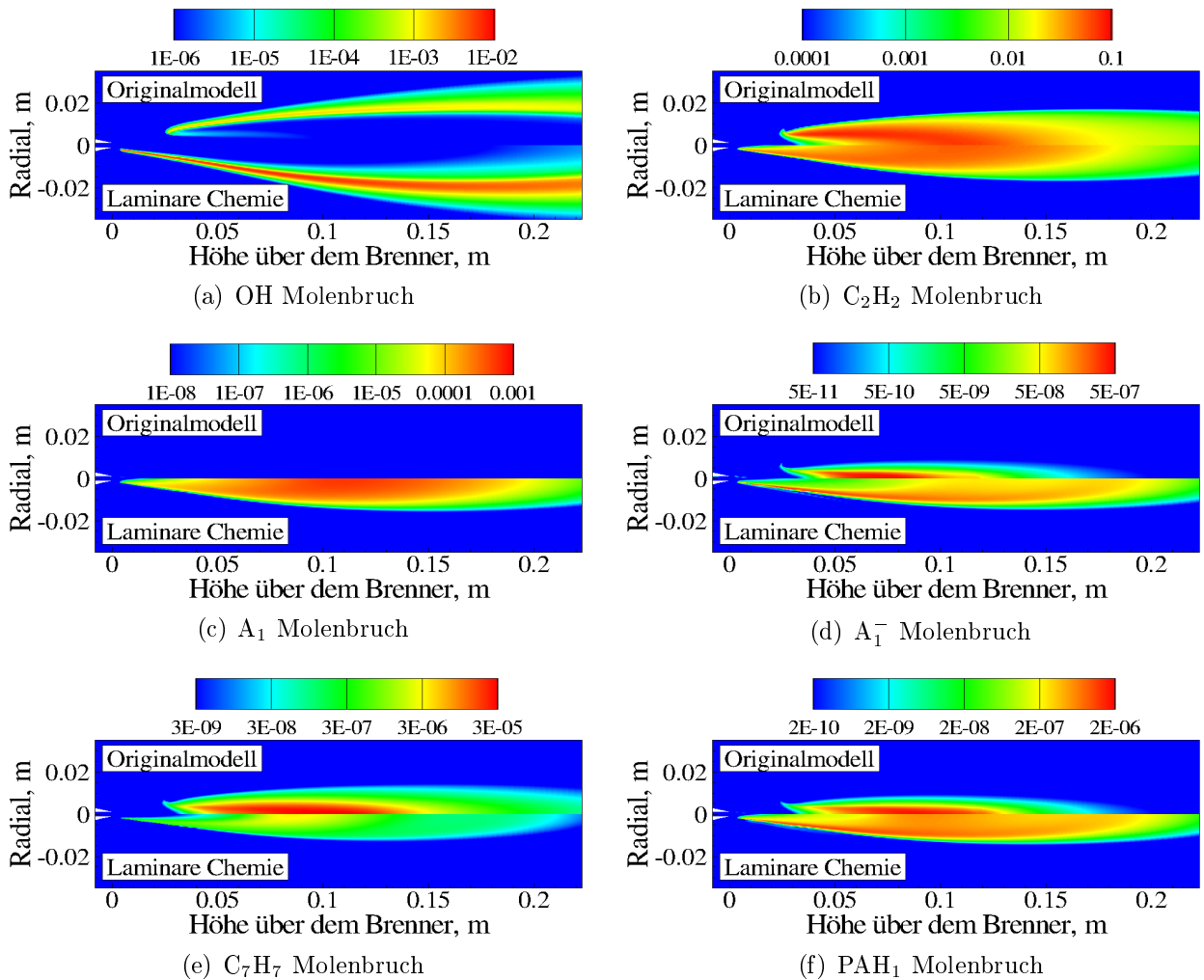


Abbildung 4.8.11.: Der Einfluss von Chemie-Turbulenz-Interaktion auf die Molenbrüche wichtiger Spezies.

ren ist. Unter Verwendung laminarer Chemie beispielsweise, erhält man – wie in Abb. 4.8.10 gezeigt – ein Rußvolumenbruchfeld, welches den experimentellen Daten zumindest qualitativ sehr viel ähnlicher ist. Zwar wird der maximale Rußvolumenbruch nun um einen Faktor drei überschätzt und zu früh vorhergesagt, aber zu Beginn der Flamme treten die maximalen Rußkonzentrationen nicht mehr entlang der Achse sondern abseits davon auf. Die großen Unterschiede sind dabei nicht nur eine Folge unterschiedlicher Modellierung von Chemie-Turbulenz-Interaktionen in Bezug auf Rußpartikel und PAHs, sondern auch in Bezug auf die Gasphase, da einzelne molekulare Spezies die Bildung von Ruß in hohem Maße beeinflussen können. In Abb. 4.8.11 sind die berechneten Molenbrüche von OH, C₂H₂, A₁, A₁⁻, C₇H₇ und PAH₁ des Standardmodells mit dem Ansatz laminarer Chemie gegenübergestellt. Der qualitative Verlauf der OH-Molenbrüche spiegelt die unterschiedliche Position der Flamme wider. Weiterhin fallen die deutlich niedrigeren Molenbrüche auf, welche beim Standardmodell zu verzeichnen sind. Das C₂H₂-Feld passt sich der neuen Flammenform an, zeigt jedoch keine markanten Unterschiede, welche den „untypischen“ Verlauf im Rußvolumenbruch erklären könnten. Anders sieht dies für die PAH-Vorläufer aus. Während A₁ unter Verwendung des APDF-Modells nur noch in vernachlässigbaren Konzentrationen auftritt, sind die maximalen Molenbrüche der beiden Radikale A₁⁻ und C₇H₇ nun im Flammenzentrum zu finden und nicht mehr entlang der Flammenflügel. Inwiefern die gemittelten Molenbruchfelder von A₁⁻ und C₇H₇ des Standardmodells physikalisch sinnvoll sind, ist ohne experimentelle Daten oder ein genaueres Modell zur Chemie-Turbulenz-Interaktion (z.B. Transport-PDF-Verfahren) sehr schwer zu beurteilen, da die zeitliche Mittelung des RANS-Ansatzes sehr viele wichtige Informationen „verwischt“ wie z.B. die tatsächliche Flammenfront. Weiterhin wird daran erinnert, dass das Rußmodell Chemie-Turbulenz-Interaktionen nur in Bezug auf Temperaturschwankungen berücksichtigt. Der speziesabhängige Anteil des Reaktionsquellterms in Gl. (2.7.21) wird hingegen entsprechend laminarer Chemie berechnet, weil der Einfluss von Turbulenz auf den Massenbruch schwerer Rußpartikel noch unklar ist. Dass eine detailliertere Modellierung von Chemie-Turbulenz-Interaktionen, zu qualitativ besseren Ergebnissen führt, kann deshalb nicht ausgeschlossen werden.

4.9. Komplexe Brennkammersysteme

4.9.1. Numerische Betrachtungen

Die Vorhersage von Ruß in Gasturbinenbrennkammern, welche tatsächlich in der Praxis angewendet werden, gehört heutzutage zu den größten Herausforderungen in der Rußmodellierung. Während in der Vergangenheit bereits erste Erfolge an klein skalierten sogenannten „halbtechnischen“ Brennkammern erzielt werden konnten [30], stellen Brennkammersysteme

me im Originalmaßstab immer noch eine große Hürde dar. Blacha et al. [16] untersuchten die Schadstoffemissionen einer E3E-Magermisch-Ringbrennkammer [80] von Rolls-Royce Deutschland bei Reiseflugbedingungen. Weil anfangs davon ausgegangen wurde, dass die Strömung in der Brennkammer keinen zeitlichen Schwankungen unterliegt, kam dabei ein stationäres Lösungsverfahren zum Einsatz, welches die zeitlich gemittelten RANS-Gleichungen löst. Spätere Studien zeigten, dass wichtige transiente Prozesse innerhalb der Brennkammer auftreten, welche nur durch ein instationäres Verfahren erfasst werden können. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit diese Brennkammer ein weiteres Mal untersucht, jedoch unter Verwendung der URANS-Gleichungen (Unsteady RANS). Turbulenz wird dabei über das Zweigleichungs- k - ω -SST-Modell nach Menter [104] mit adaptiven Wandfunktionen erfasst.

Die Brennkammer besteht aus vierzehn Brennersegmenten, welche ringförmig angeordnet sind, so dass für die Simulation nur die Berechnung eines einzelnen Segmentes erforderlich ist (unter Verwendung von periodischen Randbedingungen). Innerhalb eines Segmentes wird der Hauptluftstrom über einen mehrfach unterteilten Drallerzeuger in die Brennkammer geleitet. Zusätzlich gelangt Sekundärluft zur Kühlung der Wände über Luftspalte und Effusionskühlungslöcher in den Brennraum. Letztere werden dabei nicht aufgelöst, sondern aus Gründen der Rechenzeiterparnis durch mehrere dünne Luftspalte vereinfacht, welche quer zur Hauptströmungsrichtung angeordnet sind. Bei dem Brennstoff handelt es sich um ein Jet A-1 Kerosinspray, welches entweder in der Hauptverbrennungszone oder über den Pilotbrenner eingespritzt wird. Aus Gründen der Flammenstabilisierung und Zuverlässigkeit, wird während der Zündung der gesamte Brennstoff über den Pilot geleitet. Bei Reisebedingungen jedoch ist ein möglichst niedriger Pilotbrennstoffstrom erwünscht, da in der Hauptverbrennungszone die Mischung sehr viel effizienter ist und zu geringeren Schadstoffemissionen führt. Während des betrachteten Testfalls bei Reiseflughöhe wird daher der Großteil des Brennstoffes in der Hauptverbrennungszone eingespritzt.

Für die Berücksichtigung des Brennstoffsprays wurde THETA mit dem wissenschaftlichen Programm SPRAYSIM [129] gekoppelt. Diese Vorgehensweise konnte bereits in der Vergangenheit bezüglich ähnlicher Problemstellungen erfolgreich angewendet werden [81]. Basierend auf einem gegebenen Strömungsfeld verfolgt SPRAYSIM ein Ensemble von Tröpfchen in einem Lagrange-Bezugssystem bis zu deren Verdunstung. Am Ende einer Iteration übergibt das Programm schließlich Quellterme des Impulses, der Turbulenz, der Energie, der Masse und der Speziesmassenbrüche an THETA. Darauf basierend wird für die nächsten 10 Iterationen der Fortschritt des Strömungsfeldes berechnet, welches anschließend die Grundlage einer neuen SPRAYSIM-Iteration ist.

Der Einfluss von Turbulenz auf den flüssigen Brennstoff wird in SPRAYSIM anhand des Tröpfchen-Dispersionsmodells des KIVA-II Codes [3] berücksichtigt. Für den betrachteten

Testfall entspricht die Anfangsverteilung des Sprays einer Rosin-Rammler-Verteilung [132] mit einem mittleren Sauterdurchmesser von $10\ \mu\text{m}$, welche in einem ringförmigen Gebiet oberhalb der tatsächlichen Düse initiiert wird. Während der verdunstete gasförmige Brennstoff (mit Ausnahme der Gasgrenzschicht um den Tropfen) durch den in Kap. 4.6 erwähnten Kerosin-Ersatzbrennstoff repräsentiert wird, kommt für die flüssige Phase des Sprays als auch die Gasgrenzschicht ein CTM-Modell (Continuous Thermodynamics Mixture) für Jet-A1 zum Einsatz. Dieses basiert auf der Idee, die thermodynamischen Eigenschaften eines chemisches Gemisches, welches aus einer Vielzahl verschiedener Spezies besteht, anhand von Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen zu erfassen. Eine allgemeine Beschreibung des theoretischen Hintergrundes kann z.B. in den Arbeiten von Gal-Or et al. [47] und Hallett et al. [58] gefunden werden. Das in SPRAYSIM verwendete CTM-Modell basiert jedoch auf der Arbeit von Doué [34] und wurde in den letzten Jahren unter anderem von Le Clerq et al. [82] weiterentwickelt. Bei der Kopplung von Spray- und Gasphasen-Code erfolgt der Wechsel vom CTM-Modell zum Kerosinersatzbrennstoff im Übergangsbereich zwischen Gasgrenzschicht und Umgebung. Dabei wird jeder Komponente des Ersatzbrennstoffes eine andere Speziesfamilie von Jet-A1 zugeordnet. So repräsentiert n -Dekan die n -Alkane, Isooktan die Isoalkane und Toluol die Aromaten.

Neben der Simulation von Ruß, werden anhand des in Kap. 3.1 angegebenen Submechanismus auch Stickoxide (NO_x) in der Brennkammer erfasst. Die Vorhersage von Schadstoffen wie Ruß und NO_x mit Hilfe von detaillierter Chemie in einer derart komplexen Brennkammer hat zwangsläufig einen sehr hohen Rechenaufwand zur Folge. Weil das Rußmodell mit Sektionalansatz aufgrund der zusätzlichen 20 bis 25 Spezies einen nicht unerheblichen Anteil zu den Rechenkosten beiträgt, wird für diesen Testfall das deutlich schlankere (und rechenkostengünstigere) Zweigleichungsrußmodell aus Kap. 3.3.1 verwendet. Am Beispiel einer laminaren Jet-A1-Flamme zeigten sich in Kap. 4.6 keine gravierenden Unterschiede in den Vorhersagen beider Modelle. Des Weiteren sind experimentelle Messwerte bezüglich der Rußgrößenverteilung ohnehin nicht verfügbar. Die Simulation wird auf einem unstrukturierten Rechengitter mit 1,2 Millionen Gitterpunkten durchgeführt. In der Brennkammer selbst kommen dabei größtenteils Hexaederzellen zum Einsatz, während die komplexe Geometrie der Drallerzeuger durch Tetraeder aufgelöst wird. Ausgehend von einer stationären Lösung, erfordert die instationäre URANS-Rechnung rund 60.000 Iterationen. Auf 64 Intel Xeon Prozessoren entspricht dies einer Rechenzeit von rund 4 Monaten. Während der verwendete Zeitschritt von $1\ \mu\text{s}$ zwar vereinzelt zu einer maximalen CFL-Zahl von vier führt, treten im Großteil des Rechengebietes stets Werte kleiner als eins auf. Da eine einzelne Zwischenlösung einen Speicherplatzbedarf von 3,5 GB aufweist, wird auf zeitaufgelöste Analysen verzichtet.

4.9.2. Experimentelle Messwerte

Temperaturmessungen wurden während des Experimentes nicht durchgeführt. Weil der Verbrennungsprozess zum Ende der Brennkammer jedoch fast abgeschlossen ist, sollte die mittlere Temperatur am Brennkammerauslass ungefähr der Gleichgewichtstemperatur entsprechen. Die Schadstoffe CO, NO_x und Ruß wurden am Brennkammerauslass mit Hilfe von Sonden gemessen. Da die experimentell bestimmten Mittelwerte sich lediglich auf einzelne Messpunkte stützen, muss in diesem Zusammenhang mit großen Messunsicherheiten gerechnet werden. Für die auf diese Weise bestimmten Emissionsindizes von CO und NO_x gilt

$$EI_{CO} = \frac{\dot{m}_{CO} \cdot 1000 \text{ g/kg}}{\dot{m}_{Brennstoff}}, \quad (4.9.1)$$

$$EI_{NO_x} = \frac{(\dot{m}_{NO} \cdot 1.533 + \dot{m}_{NO_2}) \cdot 1000 \text{ g/kg}}{\dot{m}_{Brennstoff}}. \quad (4.9.2)$$

Daraus lassen sich mit

$$Y_{NO_x} = Y_{NO} \cdot 1.533 + Y_{NO_2} \quad (4.9.3)$$

die CO und NO_x Massenbrüche ableiten

$$Y_{CO} = \frac{EI_{CO} \cdot \dot{m}_{Brennstoff}}{\dot{m} \cdot 1000 \text{ g/kg}}, \quad (4.9.4)$$

$$Y_{NO_x} = \frac{EI_{NO_x} \cdot \dot{m}_{Brennstoff}}{\dot{m} \cdot 1000 \text{ g/kg}}. \quad (4.9.5)$$

Im Rahmen der Rußmessung wurde lediglich die Rußzahl bestimmt, eine Kennzahl für die Schwärzung eines genormten Filterpapiers nach DIN 51 402 Teil 1 (Ausgabe Oktober 1986) [136]. Aus ihr können anhand empirischer Umrechnungstabellen zwar Rußkonzentrationen abgeleitet werden, jedoch mit sehr großen Unsicherheiten, da bei gleichem Gesamtrußvolumenbruch die Schwärzungseigenschaften auch von der Partikelgröße abhängen.

Weil es sich bei den experimentellen Daten zur Magermisch-Ringbrennkammer von Rolls-Royce Deutschland um vertrauliche Informationen handelt, können in dieser Arbeit keine Absolutwerte genannt werden. Stattdessen sind alle dargestellten Ergebnisse mit den in Tab. 4.6 aufgeführten Werten normiert.

Tabelle 4.6.: Normalisierung der Ergebnisdaten. Messwerte wurden ausschließlich am Ende der Brennkammer erfasst und sind als Mittelwerte über den Austrittsquerschnitt zu verstehen.

Variable	normalisiert mit
Temperatur, T	Gleichgewichtstemperatur
Rußvolumenbruch, f_v	Messwert f_v (abgeleitet aus Rußzahl)
CO Massenbruch, Y_{CO}	Messwert Y_{CO}
NO _x Massenbruch, Y_{NO_x}	Messwert Y_{NO_x}
NO Massenbruch, Y_{NO}	Messwert Y_{NO_x}
NO ₂ Massenbruch, Y_{NO_2}	Messwert Y_{NO_x}

4.9.3. Ergebnisse

In Tab. 4.7 sind die berechneten normierten Mittelwerte für die Temperatur, CO, NO_x und den Rußvolumenbruch am Brennkammerauslass dargestellt.

Die berechnete mittlere Temperatur in Tab. 4.7 entspricht genau der Gleichgewichtstemperatur. Diese würde sich bei abgeschlossener Verbrennung in einer Brennkammer mit adiabaten Wänden einstellen. Die Wände der betrachteten Brennkammer sind jedoch nicht adiabatisch, sondern es ist ein Wärmestrom nach außen zu erwarten. Ebenso wenig kann bei der Emission von Ruß die Verbrennung als abgeschlossen betrachtet werden. Deshalb sind am Brennkammerauslass Werte unterhalb der Gleichgewichtstemperatur zu erwarten. Dass dieser Trend von der Simulation nicht reproduziert wird, könnte unter anderem an den Eigenschaften des Ersatzbrennstoffes liegen, denn durch ein 3 Komponentengemisch kann die Komplexität von Jet-A1 verständlicherweise nur näherungsweise beschrieben werden. Ebenso ist es möglich, dass die Wandtemperaturen in einigen Gebieten zu hoch gewählt wurden. Da von experimenteller Seite keinerlei Temperatur- oder Wärmestrommessungen zur Verfügung stehen, mussten diese für die Simulation abgeschätzt werden.

Die Temperaturverteilung in der Brennkammer ist Abb. 4.9.1a zu sehen. Es zeigt sich eine komplexe Flammenstruktur mit maximalen Temperaturen, welche um einen Faktor 1,5 über der globalen Gleichgewichtstemperatur liegen. Derart hohe Temperaturen sind in der Flammenzone, wo auch stöchiometrische Brennstoff/Luft-Verhältnisse erreicht werden, zu erwarten, denn die Gleichgewichtstemperatur wurde in Bezug auf die gesamte Magermischverbrennung berechnet (inklusive Oxidationsluft). Die Wirksamkeit der aktiven Wandkühlung

Tabelle 4.7.: Berechnete normierte Mittelwerte am Brennkammerauslass.

T	f_v	Y_{CO}	Y_{NO_x}
1,00	5,6	1,2	2,1

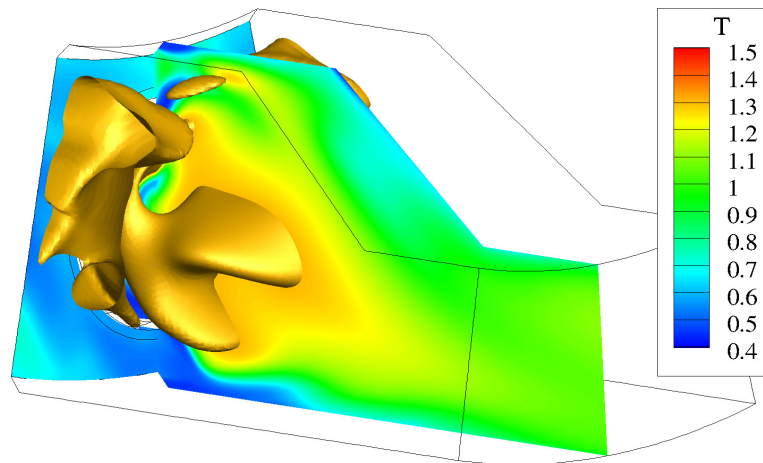
ist ebenfalls zu erkennen. Hier legt sich ein Kaltluftstrom an die Brennkammerwände und schützt diese vor heißen Gasen aus der Flammenzone. Abb. 4.9.3a zeigt die Temperaturverteilung am Brennkammerauslass. Die typische „S-Form“ der heißen Zonen, konnte bereits in früheren Arbeiten von Lazik et al. [80] beobachtet werden. Sie veranschaulicht die Inhomogenität des Temperaturfeldes selbst am Ende der Brennkammer und markiert daher Mängel in der Mischung. Eine optimale Mischung in einer komplexen Brennkammer wie dieser zu erzielen, stellt jedoch auch heute eine große Herausforderung dar und ist eines der Hauptziele im Gebiet der Brennkammerentwicklung.

Für den Rußvolumenbruch aus Tab. 4.7 scheinen die Abweichungen mit einem Faktor von 5,6 besonders hoch zu sein. Die Schwierigkeiten für eine derartige Brennkammer den Ruß am Brennkammerauslass korrekt zu bestimmen, sind jedoch sehr groß. Wie aus Abb. 4.9.1b hervorgeht, treten in der Brennkammer (hauptsächlich in der Nähe des Sprays am Hauptbrenner) Rußvolumenbrüche auf, welche vier bis fünf Größenordnungen über dem Mittelwert am Brennkammerauslass liegen. Es besteht demnach eine enorme Anforderung an das Rußoxidationsmodell, die Oxidation bis zum Ende der Brennkammer richtig widerzugeben. In Kap. 4.5 und 4.8 konnte bereits gezeigt werden, dass Rußoxidationsraten auch in hohem Maße vom verwendeten Wärmestrahlungsmodell abhängen können. Es wurde jedoch auch für diesen Testfall das sehr einfache Wärmestrahlungsmodell aus Kap. 2.6 verwendet, welches bekanntermaßen Schwächen hat [91]. Zusätzlich kann eine experimentell bestimmte Rußzahl nicht eindeutig in einen Rußvolumenbruch umgerechnet werden, so dass eine empirische Korrelation mit großen Fehlern behaftet ist. Vor diesem Hintergrund ist die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment geradezu bemerkenswert.

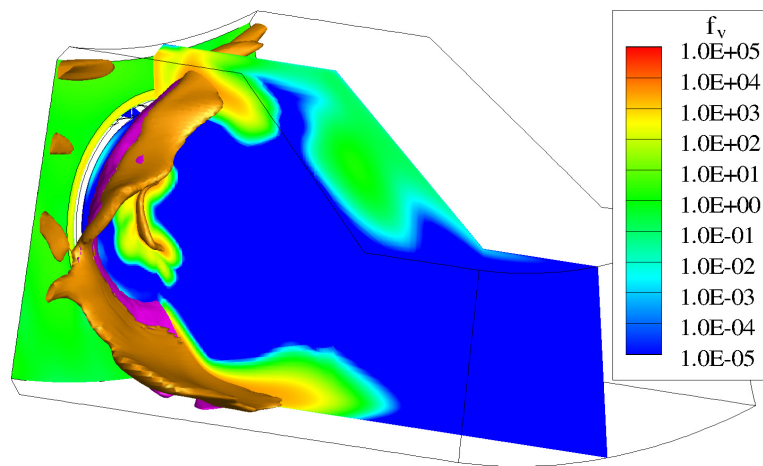
Obwohl Abb. 4.9.1b den Eindruck erweckt, dass der Ruß innerhalb der Brennkammer vollständig aboxidiert, treten am Auslass nicht-vernachlässigbare Rußkonzentrationen auf. Grund hierfür ist die unvollständige Mischung der kalten und heißen Gase. Dies führt zu Korridoren kalter Strömungen, in denen temperatursensible Schadstoffe wie Ruß aus der Brennkammer hinaus transportiert werden, wie in Abb. 4.9.1c verdeutlicht. In Abb. 4.9.3b sind daher die Rußvolumenbrüche besonders in den kälteren Gebieten sehr hoch.

Die berechneten CO-Emissionen weichen nur um 20% von den Messdaten ab. Diese Übereinstimmung ist bemerkenswert, denn erhöhte CO-Konzentrationen lassen sich zum großen Teil auf ineffiziente Mischung in der Brennkammer zurückführen. Sie sind somit eine Funktion der komplexen Interaktion von Strömungsfeld und Chemie.

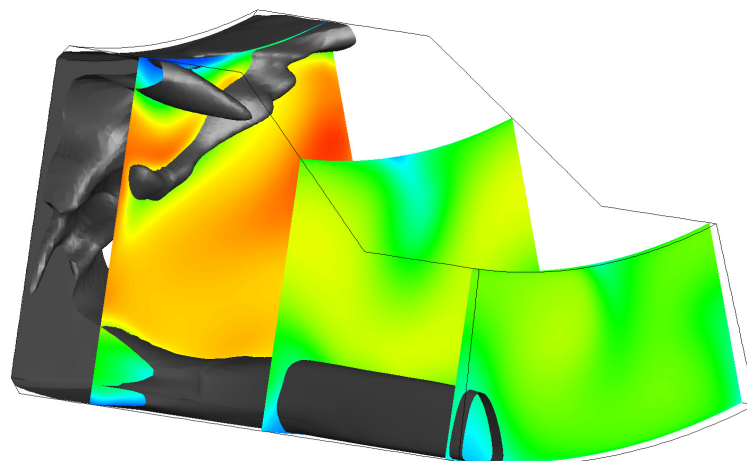
Die CO-Verteilung innerhalb der Brennkammer ist in Abb. 4.9.2a dargestellt. Das Verhältnis der hohen CO-Werte innerhalb der Brennkammer im Vergleich zu den niedrigen Werten am Auslass veranschaulicht die effiziente Reduktion dieses Schadstoffes. Dennoch gelangt auch CO in nicht unerheblicher Menge bis zum Ende der Brennkammer. Durch die kalten



(a)

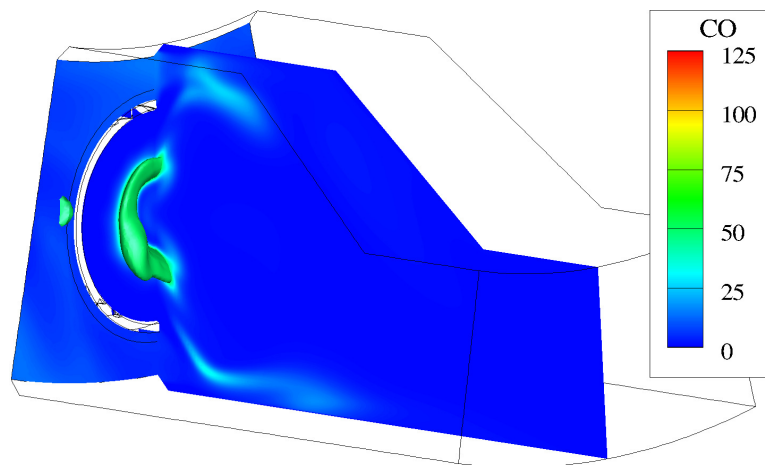


(b)

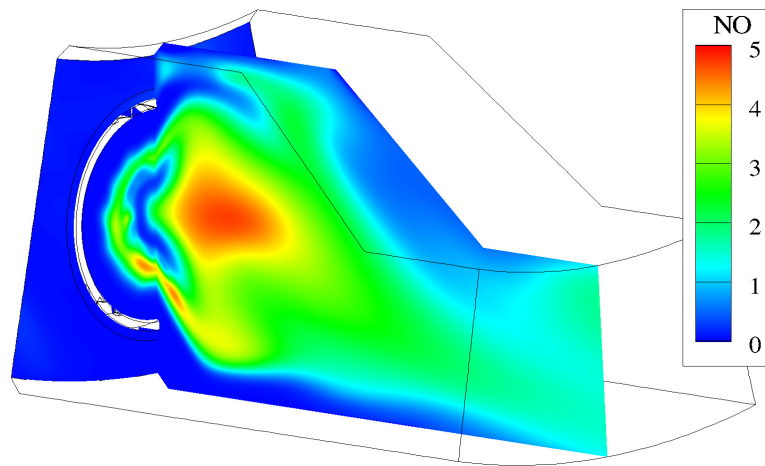


(c)

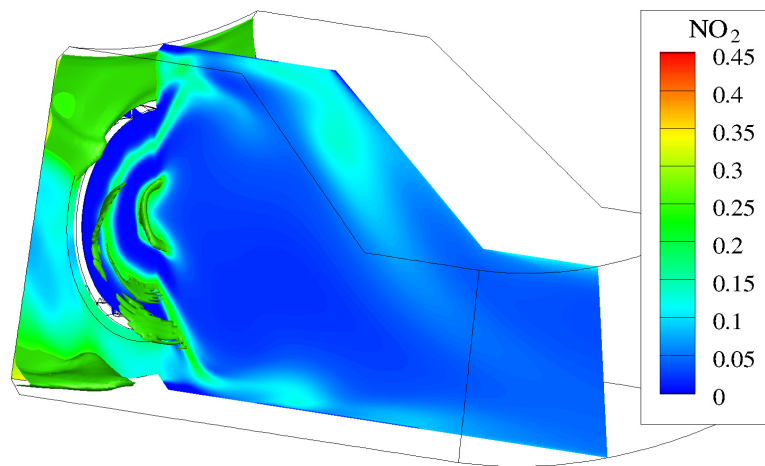
Abbildung 4.9.1.: Zeitlich gemittelte Verteilungen in der Brennkammer. a) Temperatur mit Iso-Fläche bei $T = 1,3$, b) Rußvolumenbruch mit Iso-Fläche bei $f_v = 3000$ und einer n -Dekan-Isofläche in lila, c) Temperatur mit Isofläche des Rußvolumenbruchs bei $f_v = 50$.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4.9.2.: Zeitlich gemittelte Verteilungen in der Brennkammer. a) CO mit Iso-Fläche bei CO = 50, b) NO, c) NO₂ mit Isofläche bei NO₂ = 0,2.

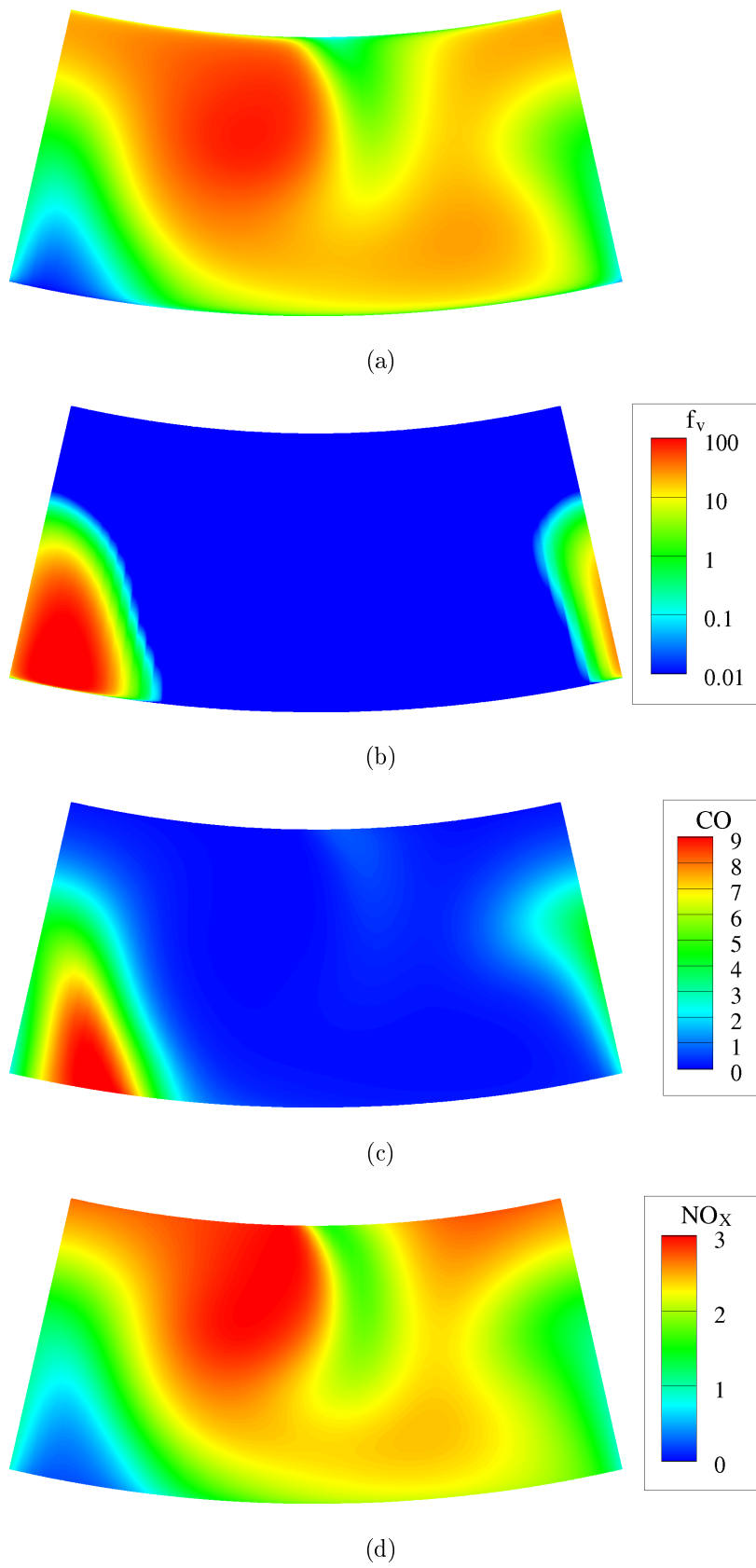


Abbildung 4.9.3.: Zeitlich gemittelte Verteilungen am Auslass der Brennkammer.

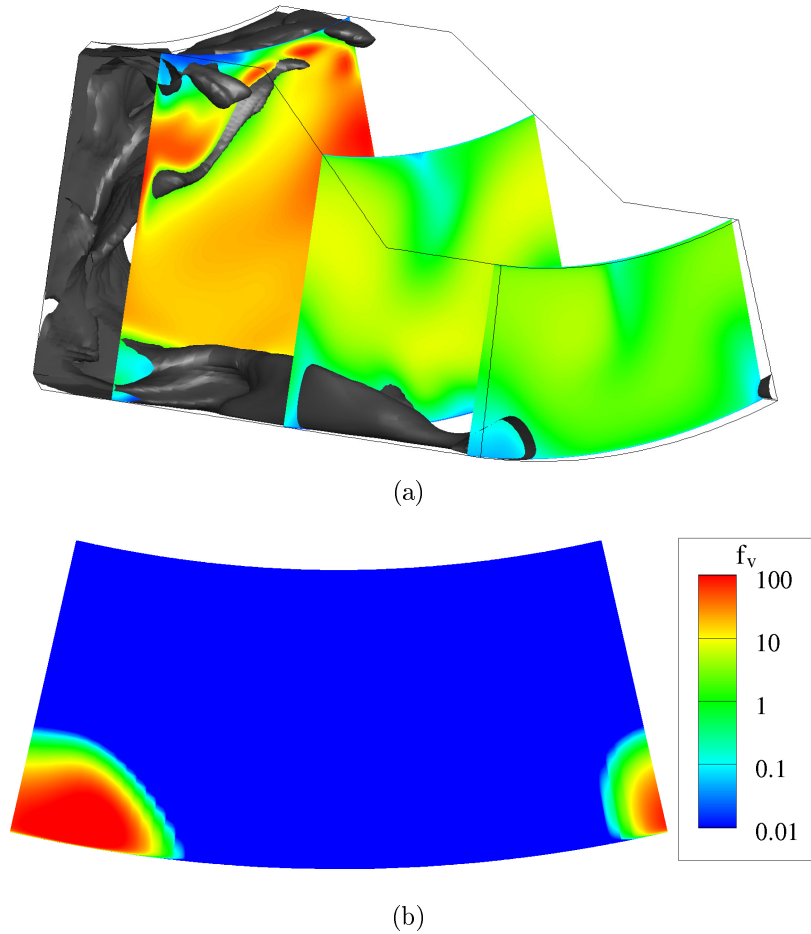


Abbildung 4.9.4.: Instantane Verteilungen. a) Temperatur mit Isofläche des Rußvolumenbruchs bei $f_v = 50$ b) Rußvolumenbruch am Auslass.

Korridore ineffizienter Mischung wird das in fetten heißen Zonen erzeugte CO, ähnlich wie Ruß, aus dem Brennraum hinaus transportiert. Die Korrelation zwischen Ruß und CO, welche in den Abbn. 4.9.3b und c erkennbar ist, gründet demnach darauf, dass sowohl CO als auch Ruß in brennstoffreichen Gebieten ihren Ursprung haben und durch dieselben Korridore kühler Gase aus der Brennkammer geleitet werden. Zusätzlich stellt Ruß aufgrund der Reaktionsgleichungen (3.3.26) und (3.3.27) auch eine Quelle für CO dar. Am Ende der Brennkammer ist dies jedoch zweitrangig, denn entsprechend Abb. 4.9.1c kann hier die Rußoxidation wegen der niedrigen Temperaturen als „eingefroren“ betrachtet werden.

Die NO_x -Vorhersagen weichen um eine Faktor 2,1 von den gemessenen Werten ab. Es ist jedoch aus der Literatur bekannt, dass der verwendete GRI3.0- NO_x -Mechanismus NO -Konzentrationen in teilweise vorgemischten Flammen oftmals um eine Faktor 2 überschätzt [7]. Vor diesem Hintergrund und in Anbetracht der hohen Messunsicherheiten besteht eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment.

Die NO - und NO_2 -Verteilungen in den Abbn. 4.9.2b und c verdeutlichen, dass NO in den

heißen Regionen der Brennkammer besonders große Konzentrationen aufweist und bis zum Auslass nur sehr langsam abgebaut wird. In den kälteren Gebieten entsteht hingegen NO_2 . Zum Ende der Brennkammer tritt es daher hauptsächlich in Wandnähe auf. Die starke Korrelation zwischen NO_x und der Temperatur in den Abbn. 4.9.3a und d lässt sich somit durch die Dominanz von NO erklären. Eine effizientere Mischung, welche niedrigere Temperaturspitzen zur Folge hätte, würde somit auch zu einer Reduktion der Stickoxide führen.

An diesen Ergebnissen wird deutlich, dass die Emission der Schadstoffe Ruß, CO und NO_x in sehr starkem Maße von der Mischungseffizienz innerhalb der Brennkammer abhängen. Während kalte Korridore die Oxidation von Ruß und CO hemmen, so sorgen heiße Korridore für erhöhte NO -Konzentrationen. Eine genauere Untersuchung der zeitaufgelösten Daten zeigte zusätzlich, dass diese Korridore ortsfest sind und nicht durch die Brennkammer „wandern“. Transiente Prozesse treten dennoch auf, auch wenn dies in kleinerem Maßstab geschieht. Ein Beispiel einer Momentaufnahme des Rußvolumenbruchs ist in Abbn. 4.9.4a und b in Anlehnung an Abbn. 4.9.1c und 4.9.3b dargestellt.

Für die Quantifizierung dominierender Schwingungen wurden sämtliche Zeitschritte einzelner Referenzpunkte gespeichert und Fourier-analysiert. Im Drucksignal sind bei 2000, 4000 und 6000 Hz zwar globale Druckschwingungen zu erkennen, diese bleiben mit einer Amplitude von weniger als 0,1% jedoch sehr klein. Bei ähnlich niedriger Amplitude sind auch hochfrequente Schwingungen von 100 kHz und Höherharmonische in der gesamten Brennkammer zu beobachten. Aller Wahrscheinlichkeit nach sind diese jedoch auf die Kopplung von SPRAYSIM und THETA zurückzuführen, denn Spray-Iterationen werden nur alle zehn Zeitschritte ausgeführt, was bei einem Zeitschritt von 1 μs einer Frequenz von 100 kHz entspricht.

Lokal treten jedoch auch deutlich dominantere Schwingungen auf; so zum Beispiel an einem Punkt, welcher sich ungefähr am oberen Ende der brennstoffreichen Region des Pilotbrenners befindet, wo die letzten Tröpfchen des Sprays gerade verdunsten. Hier sind bei einer Frequenz von ca. 4500 Hz Schwankungen in der Temperatur von 3% zu beobachten. Da die Temperatur einen direkten Einfluss auf die Reaktionsraten hat und in der Regel stark nicht-linear in die einzelnen Speziesquellterme eingeht, führt diese Temperaturfluktuation zu Schwankungen im Rußmassenbruch von 14%. Andere Spezies wie OH oder H_2O zeigen ähnlich starke Amplituden.

Dennoch bleiben im Großteil der Brennkammer die Schwingungsamplituden klein und transiente Vorgänge haben nur in wenigen Bereichen einen relevanten Einfluss. Die Tatsache, dass unter Verwendung der stationären RANS-Gleichungen doch recht ähnliche Ergebnisse erzielt werden, könnte auf diese untergeordnete Rolle zeitabhängiger Phänomene zurückzuführen sein.

5. Schlussfolgerungen

Es wurde in dieser Arbeit ein PAH- und Rußmodell vorgestellt, welches für Rußpartikel wahlweise den Einsatz eines Sektionalansatz oder eines Zweigleichungsmodells erlaubt. Beide Ansätze wurden in Analogie zueinander entwickelt und verwenden die gleichen stark reduzierten kinetischen Reaktionsmechanismen der Gasphase und der PAH-Chemie.

Das Gesamtmodell konnte an einer Vielzahl von Flammen unterschiedlicher Brennstoffe erfolgreich validiert werden. Hierzu gehören Brennstoffe wie Acetylen, Ethylen, Propylen, Benzol, Toluol und ein Kerosinersatzbrennstoff bestehend aus volumetrisch 12 % Toluol, 23 % Isooktan und 65 % *n*-Dekan. Das Modell wurde sowohl an nulldimensionalen Testfällen als auch an laminaren und turbulenten Flammen validiert und zeigte mit wenigen Ausnahmen gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten. Dabei wurden sowohl teilweise vorgemischte als auch nicht-vorgemischte Flammen betrachtet. Selbst eine komplexe Brennkammer, bei welcher ein flüssiger Jet-A1-Kerosinbrennstoff zum Einsatz kommt, wurde behandelt. Der große Anwendungsbereich dieses Modells wird nicht nur durch die Tatsache wiedergespiegelt, dass Rußvolumenbrüche kleiner als 10^{-3} ppm und größer als 10 ppm erfolgreich reproduziert werden konnten, sondern auch die Druckabhängigkeit der Rußbildung. Die erstmalige Einführung eines reversiblen PAH₁-Gasphaseninteraktionsmechanismus erlaubte außerdem die Vorhersage der Temperaturabhängigkeit des Rußertrags während der Brennstoffpyrolyse. Für die unterschiedlichen Testfälle waren dabei keinerlei Anpassungen einzelner Modellparameter notwendig.

Eine Besonderheit des Modells ist der verhältnismäßig geringe Rechenaufwand trotz detaillierter Chemie. Dieser konnte zum einen durch die Verwendung stark reduzierter kinetischer Reaktionsmechanismen realisiert werden, zum anderen ist aber auch die globale Betrachtungsweise der PAH- und Ruß-Klassen ein wichtiges Element, da sie die separate Behandlung angeregter Zustände erspart. Nicht zuletzt wirkt sich auch der modulare Aufbau des Gesamtmodells sehr vorteilhaft auf die Recheneffizienz aus, denn er erlaubt es, wahlweise einzelne Submechanismen hinzuzuschalten oder zwischen den beiden Ansätzen der Rußmodellierung zu wechseln. Trotz dieser Vereinfachungen konnten mit dem Rußmodell teilweise sogar bessere Ergebnisse erzielt werden, als mit deutlich detaillierteren Modellen, welche derzeit in der Literatur verfügbar sind.

Eine der wichtigsten Errungenschaften dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Strategie zur Definition von Rußenthalpiewerten. Da letztere einen Einfluss auf die Temperatur haben können, welcher in der Größenordnung des Wärmestrahlungsmodells liegt, dürfen Rußenthalpien nicht vernachlässigt werden. Zwar existiert heutzutage immer noch ein aktueller Bedarf an entsprechenden Messdaten, unter Verwendung der massenspezifischen Enthalpiewerte der dominanten Rußwachstumsspezies konnten die Unsicherheiten in diesem Zusammenhang jedoch reduziert werden.

Der Einfluss von Wärmestrahlung und ihre Bedeutung in Bezug auf das Rußmodell wurde ebenfalls untersucht. So können in stark rußenden Flammen ($f_v \geq 1$ ppm) verschiedene Wärmestrahlungsansätze zu Temperaturunterschieden von mehreren 100 K führen. Da sich diese Unterschiede signifikant auch auf Rußreaktionen auswirken (insbesondere Rußoxidation), spielt die Genauigkeit des Wärmestrahlungsmodells für die Zuverlässigkeit des Rußmodells eine sehr große Rolle.

Insgesamt lässt sich zusammenfassen, dass das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Gesamtmodell einen großen Fortschritt in der Rußmodellierung darstellt. Es weist nicht nur eine Genauigkeit auf, die sich mit jener aktueller detaillierter Modelle ohne weiteres messen kann, sondern es überzeugt auch durch eine hohe Brennstoffflexibilität, vielseitige Anwendbarkeit und verhältnismäßig niedrige Rechenkosten.

6. Ausblick

Die Entwicklung eines komplexen numerischen Modells befindet sich üblicher Weise in ständigem Fortschritt. Dies gilt insbesondere in Bezug auf Modelle, deren Zusammenhänge in der Realität noch nicht vollständig verstanden sind. So stellt auch das in dieser Arbeit vorgestellte Modell eine Weiterentwicklung des Rußmodells von Di Domenico [30] dar und wird aller Wahrscheinlichkeit nach auch in Zukunft weitere Verbesserungen erfahren. Während jedoch für eine außenstehende Person das Optimierungspotential eines Modells nur sehr schwer abzuschätzen ist, so kann ein Modellentwickler nach jahrelanger Erfahrung seinen Nachfolgern oftmals sehr viel treffsichere Diagnosen liefern. Aus diesem Grund werden im Folgenden einige Bereiche mit Verbesserungspotential aufgelistet und deren Machbarkeit diskutiert.

6.1. Reduktion

Es wurde in dieser Arbeit ein Rußmodell vorgestellt, welches detaillierte Chemie mit Global- und Sektionalansätzen verbindet. Daraus folgt ein effizientes Verfahren, welches aufgrund seines modularen Aufbaus vielseitig einsetzbar ist. Die Anwendung dieses Modells im Rahmen immer komplexerer Brennkammern eröffnet jedoch die Frage, inwiefern sich der erforderliche Rechenaufwand weiterhin reduzieren lässt.

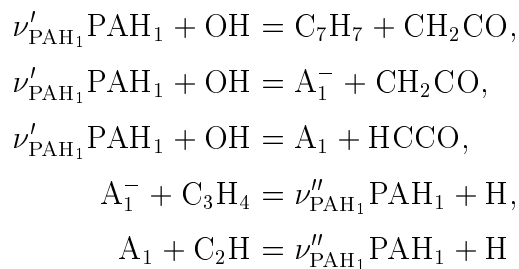
6.1.1. Gasphase

Der Reaktionsmechanismus der Gasphase (größtenteils ein Produkt der Arbeiten von Slavinskaya et al. [139, 140, 141]) ist für den Großteil des erforderlichen Rechenaufwandes verantwortlich. Er zeichnet sich jedoch durch eine bemerkenswert hohe Brennstoffflexibilität bei relativ geringer Anzahl von Spezies und hoher Genauigkeit aus. Dem Autor ist kein aktuell verfügbarer Reaktionsmechanismus bekannt, welcher bei geringerem Rechenaufwand all diese Eigenschaften ebenso effizient verbindet. Da der verwendete Mechanismus sich bereits auf sehr wichtige Spezies beschränkt, ist eine weitere Reduktion sehr schwierig. 21 der 43 im Grundmechanismus enthaltenden Spezies werden für das Rußmodell benötigt. Ungefähr 7 weitere Spezies sind für die Brennstoffflexibilität notwendig (CH_4 , C_7H_8 , C_3H_6 etc.) und bei circa weiteren 10 handelt es sich um wichtige Schlüsselspezies während der Verbrennung (CH_2 , CH , HCO , HO_2 etc.). Deshalb wird das Reduktionspotential (Anzahl der einzusparen-

den Spezies) auf weniger als 20 % geschätzt.

6.1.2. PAH- und Rußsubmodelle

Für alle in Kap. 4 genannten stationären Testfälle wurden in Bezug auf Ruß- und PAH-Spezies partielle Quelltermanalysen durchgeführt. Diese Analysen verdeutlichen, wie groß der Anteil einer gewissen Reaktion am gesamten Speziesquellterm der betrachteten Spezies ist. Dabei zeigte sich, dass sämtliche Rußkoagulationsreaktionen, welche innerhalb des Modells mit Sektionalansatz den Großteil der Globalreaktionen ausmachen, sehr wichtig sind und nicht vernachlässigt werden dürfen. Am Beispiel ausgewählter Testfälle konnte bestätigt werden, dass eine Vernachlässigung einzelner Koagulationsreaktionen in Abhängigkeit vom jeweiligen Testfall einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Rußgrößenverteilung hat. Reduktionspotential gibt es unterdessen im PAH₁-Gasphaseninteraktionsmechanismus. Hier zeigte sich, dass die partiellen Speziesquellterme der Reaktionen



in Bezug auf den chemischen Quellterm der ersten PAH-Klasse S_{PAH_1} stets weniger als 1 % ausmachen. Eine nennenswerte Reduktion der Rechenzeit ist jedoch nur zu erwarten, insofern auch im kinetischen Reaktionsmechanismus der Gasphase auf die Spezies CH₂CO oder C₃H₄ verzichtet werden kann. HCCO und C₂H stellen unterdessen wichtige Bestandteile des Gesamtmodells dar, die nicht vernachlässigt werden dürfen.

6.2. Wärmestrahlung

Es wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass Wärmestrahlung einen bedeutenden Einfluss auf die Temperaturen in der Flamme haben kann und sich somit auch in entscheidendem Maße auf die Rußoxidationsraten auswirkt. Eine Verbesserung des Wärmestrahlungsmodells hätte deshalb auch eine höhere Zuverlässigkeit in den Rußvorhersagen zu Folge. In der Literatur ist bereits eine Vielzahl an Strahlungsmodellen erschienen und erfolgreich validiert worden. Diese weisen eine deutlich höhere Genauigkeit auf als der in Kap. 2.6 beschriebene Ansatz. Einige dieser Modelle lassen sich zudem auf Finite-Volumen-Verfahren anwenden und erlauben daher eine effiziente Parallelisierung über Gebietszerlegung [90, 108, 161].

6.3. Oxidationsmodell

Es ist bekannt, dass das Oxidationsmodell Defizite aufweist. Während in einigen Flammen Oxidation zu früh einsetzt, erscheint sie in anderen wiederum zu langsam. Mögliche Gründe hierfür sind zum Beispiel allgemeine Unsicherheiten in den Reaktionsparametern, denn in der Literatur lassen sich zu diesem Thema die verschiedensten Werte finden [89, 113, 156]. Für die Oxidation spielt jedoch auch die unterschiedlich starke Reaktivität „junger“ und „alter“ Rußteilchen eine wichtige Rolle. Inwieweit sich diese in einem Modell mit Sektionalansatz quantifizieren lässt, ist derzeit noch unklar. Aufgrund dieser hohen Unsicherheiten, sollte eine Optimierung der Oxidationsparameter jedoch nicht vor der Verbesserung des Wärmestrahlungsmodells erfolgen.

6.4. PAH-Chemie

In einigen Testfällen dieser Arbeit wird Ruß im Vergleich zu den experimentellen Daten zu früh in der Flamme gebildet. Es ist denkbar, dass diese Diskrepanz auf Fehler in der PAH-Chemie zurückzuführen ist. Insbesondere die Vernachlässigung reversibler Wachstumsreaktionen könnte zu einer Beschleunigung der chemischen Vorgänge führen, aber auch zu hohe Vorwärtsreaktionsraten könnten der Grund sein. Die Einführung reversibler Wachstumsreaktionen eröffnet jedoch die Frage, welche Reaktionsparameter für die Rückwärtsreaktionen zu wählen sind. Entsprechend Kap. 3.4 ist die Genauigkeit der gemittelten thermodynamischen Daten einzelner PAH-Klassen für eine Bestimmung dieser Parameter anhand der Gleichgewichtsbedingungen nicht ausreichend. Es gibt jedoch eine weitere vielversprechende Möglichkeit, das PAH-Submodell zu verbessern. So enthalten die ursprünglichen Reaktionsmechanismen von Slavinskaya et al. [140, 141], auf denen große Teile dieser Arbeit basieren, auch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe bis hin zu 1,2-Benzpyren. Mit einer Molmasse von 252 g/mol liegt dieses im Massenbereich der zweiten PAH-Klasse (200 bis 400 g/mol). Die Gasphase könnte somit auf molekulare Spezies mit einer Masse bis 200 g/mol ausgedehnt werden. Die Herleitung des nun notwendigen PAH₂-Gasphaseninteraktionsmechanismus ist anhand jener Reaktionen möglich, welche zu Aromaten mit Molmassen größer als 200 g/mol führen. Ein anschließender Vergleich dieses Modells mit dem ursprünglichen kann Aufschluss über wichtige Mechanismen des PAH-Submodells liefern. Insbesondere der Einsatz numerischer Optimierer erscheint für eine Anpassung der Reaktionsparameter des PAH-Modells vorteilhaft.

6.5. Rußpartikel

Es ist bekannt, dass Rußpartikel unterschiedlichen Alters und unterschiedlicher Masse große Unterschiede aufweisen können. Dies betrifft nicht nur die Reaktivität, sondern auch die Stoffeigenschaften, wie beispielsweise die Dichte. Leider existiert heutzutage jedoch noch keine Charakterisierung dieser Unterschiede. Inwiefern man derartige Unterschiede durch Optimierungsmethoden erfassen kann und ob es möglich ist, diese auch in einem sektionalen Ansatz unterzubringen, welcher Rußpartikel lediglich nach ihrer Größe unterscheidet, kann deshalb nur spekuliert werden.

A. Numerik

A.1. Quellterm-Jacobi-Matrix

A.1.1. Laminare Verbrennung

Mit Gln. (2.2.13), (2.5.10), (2.8.2), (2.8.4) und (2.8.5) lassen sich die Einträge der Jacobi-Matrix bestimmen

$$\frac{\partial S_\alpha}{\partial \Phi} = M_\alpha \sum_{r=1}^{2N_r} (\nu''_{\alpha_r} - \nu'_{\alpha_r}) \frac{\partial S_r}{\partial \Phi} \quad (\text{A.1.1})$$

für alle Spezies außer der „Pseudospezies“ N_s . Für N_s -Quellterme hingegen gilt

$$\frac{\partial S_{N_s}}{\partial \Phi} = \sum_{r=1}^{2N_r} (\nu''_{\alpha_r} - \nu'_{\alpha_r}) \frac{\partial (\rho S_r)}{\partial \Phi} \quad (\text{A.1.2})$$

mit

$$S_r = k_r r_r \quad (\text{A.1.3})$$

und

$$r_r = \rho \left(\sum_{\beta=1}^{N_{sp}} O'_{\beta,r} \right) N_s O'_{N_s} C_{3rd} \prod_{\beta=1}^{N_{sp}} \frac{Y_\beta}{M_\beta} O'_{\beta,r}. \quad (\text{A.1.4})$$

k_r entspricht lediglich dem Arrheniusterm nach Gl. (2.2.6). Damit folgen die partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial (\{\rho\} S_r)}{\partial h} = \{\rho\} \frac{k_r}{c_p T} \left(\{-1\} + \frac{T}{k_r} \frac{\partial k_r}{\partial T} - \sum_{\beta=1}^{N_{sp}+1} O'_{\beta,r} \right) r_r, \quad (\text{A.1.5})$$

$$\frac{\partial (\{\rho\} S_r)}{\partial Y_\alpha} = \{\rho\} k_r r_r \left[\frac{h_{N_{sp}} - h_\alpha}{c_p T} \left(\{-1\} + \frac{T}{k_r} \frac{\partial k_r}{\partial T} - \sum_{\beta=1}^{N_{sp}+1} O'_{\beta,r} \right) - \frac{\{1\} + \sum_{\beta=1}^{N_{sp}+1} O'_{\beta,r}}{\sum_{\beta=1}^{N_{sp}} \frac{Y_\beta}{M_\beta}} \left(\frac{1}{M_\alpha} - \frac{1}{M_{N_{sp}}} \right) \right] \quad (\text{A.1.6})$$

$$+ \{\rho\} k_r r_r \rho \left[\left(\frac{O'_{\alpha,r}}{C_\alpha M_\alpha} - \frac{O'_{N_{sp},r}}{C_{N_{sp}} M_{N_{sp}}} \right) + \underbrace{\left(\frac{1}{C_{3rd}} \left[\frac{t_{\alpha,r}}{M_\alpha} - \frac{t_{N_{sp},r}}{M_{N_{sp}}} \right] \right)}_{\text{inertter Stoßpartner}} \right],$$

$$\frac{\partial (\{\rho\} S_r)}{\partial N_s} = \{\rho\} k_r r_r \left(\frac{O'_{N_s,r}}{N_s} \right), \quad (\text{A.1.7})$$

mit

$$\frac{T}{k_r} \frac{\partial k_r}{\partial T} = b + \frac{T_a}{T} \quad (\text{A.1.8})$$

Die Terme in geschweiften Klammern treten dabei nur für die Ableitungen $\frac{\partial S_{N_s}}{\partial \Phi}$ auf.

A.1.2. Turbulente Verbrennung mit APDF-Ansatz

Im Fall turbulenter Strömung gilt mit den Gln. (2.7.21) und (2.7.23)

$$\overline{S_r} = k_r^* \cdot r_r^*, \quad (\text{A.1.9})$$

wobei

$$r_r^* = \overline{\prod_{\beta=1}^{N_{sp}+1} C_\beta(\tilde{T}) O'_{\beta,r}}. \quad (\text{A.1.10})$$

Weiterhin gelten Gln. (A.1.1) und (A.1.2) nun in gemittelter Form. Dabei wird für alle Gleichungen des Rußmodells der speziesabhängige Term entsprechend laminarer Chemie berechnet. Daraus resultiert, dass für Rußreaktionen auch Gln. (A.1.5), (A.1.6) und (A.1.7) in gemittelter Form gelten, wobei k_r mit k_r^* zu ersetzen ist. Für die Ableitung der gemittelten Geschwindigkeitskoeffizienten nach der Temperatur kann bei Verwendung der Kurvenanpas-

sungsmethode Gl. (A.1.8) benutzt werden. Dabei sind die Parameter b und T_a nun Funktionen der Temperaturvarianz σ_T . Kommen jedoch tabellierte Arrheniusfunktionen zum Einsatz, so wird die Ableitung numerisch bestimmt. Für alle $\frac{\partial \overline{S}_r}{\partial \tilde{h}}$ gilt Gl. (A.1.5) unter Verwendung gemittelter Größen (insbesondere k_r^* und r_r^*). Die Berechnung der Speziesableitungen für Elementarreaktionen gestaltet sich ungleich schwerer. Hier taucht eine direkte Ableitung der PDF-gemittelten Rate r_r^* nach den Spezies auf und führt schließlich zu folgender Gleichung

$$\frac{\partial \overline{S}_r}{\partial \tilde{Y}_\alpha} = k_r^* r_r^* \left[\frac{h_{N_{sp}} - h_\alpha}{c_p \tilde{T}} \left(\frac{\tilde{T}}{k_r^*} \frac{\partial k_r^*}{\partial \tilde{T}} - \sum_{\beta=1}^{N_{sp}+1} \nu'_{\beta,r} \right) - \frac{\sum_{\beta=1}^{N_{sp}+1} \nu'_{\beta,r}}{\sum_{\beta=1}^{N_{sp}} \frac{\tilde{Y}_\beta}{M_\beta}} \left(\frac{1}{M_\alpha} - \frac{1}{M_{N_{sp}}} \right) \right] + k_r^* \frac{\partial r_r^*}{\partial \tilde{Y}_\alpha}, \quad (\text{A.1.11})$$

mit

$$\begin{aligned} \frac{\partial r_r^*}{\partial \tilde{Y}_\alpha} = r_r^* & \left[B \left(\sum_{\gamma=0}^{\nu'_{\alpha,r}-1} \frac{1}{\beta_\alpha + \gamma} - \sum_{\gamma=0}^{\nu'_{N_{sp},r}-1} \frac{1}{\beta_{N_{sp}} + \gamma} \right) \right. \\ & \left. + \frac{2(\tilde{Y}_{N_{sp}} - \tilde{Y}_\alpha)}{\sigma_Y} \left(\left[\sum_{\theta=1}^{N_{sp}} \tilde{Y}_\theta \sum_{\gamma=0}^{\nu'_{\theta,r}-1} \frac{1}{\beta_\theta + \gamma} \right] - \sum_{\gamma=0}^{m_r-1} \frac{1}{B + \gamma} \right) \right] \\ & + r_r^* \underbrace{\left[\frac{\left(\frac{t_\alpha}{M_\alpha} - \frac{t_{N_{sp}}}{M_{N_{sp}}} \right) B + \frac{2(\tilde{Y}_{N_{sp}} - \tilde{Y}_\alpha)}{\sigma_Y} \sum_{\gamma=1}^{N_{sp}} \frac{t_\gamma \tilde{Y}_\gamma}{M_\gamma}}{\sum_{\gamma=1}^{N_{sp}} \frac{t_\gamma}{M_\gamma} (\beta_\gamma + \nu'_{\gamma,r})} \right]}_{\text{inertter Stoßpartner}}. \end{aligned} \quad (\text{A.1.12})$$

A.2. Stöchiometriekoeffizienten von PAH- und Rußklassen

Die Berechnung der Stöchiometriekoeffizienten von PAH- und Rußklassen wurde im Rahmen dieser Arbeit in allgemeiner Form hergeleitet. Für eine Skalierungsfaktor von zwei lassen sich entsprechende Gleichungen auch in der Arbeit von Pope et al. [125] finden. Dort wird für die Integration zwar eine andere (weniger allgemein anwendbare) Vorgehensweise verfolgt, die Ergebnisse der resultierenden Gleichungen sind für einfache Problemstellungen jedoch

identisch.

Es seien $n(x)$ und $m(x)$ die Teilchendichte- und Massenverteilungen einer allgemeinen Klasse mit dem Namen BIN. Weiterhin gilt stets

$$m(x) = x \cdot n(x), \quad (\text{A.2.1})$$

so dass im Fall konstanter Teilchendichte

$$n(x) = \textit{konst.}, \quad (\text{A.2.2})$$

$$m(x) = x \cdot \textit{konst.} \quad (\text{A.2.3})$$

folgt und für konstante Massenverteilung

$$n(x) = \frac{\textit{konst.}}{x}, \quad (\text{A.2.4})$$

$$m(x) = \textit{konst.} \quad (\text{A.2.5})$$

Für die mittlere molare Masse einer Klasse gilt allgemein

$$M_{\text{BIN}_j} = \frac{\int_{M_{\text{BIN}_j}^{\min}}^{M_{\text{BIN}_j}^{\max}} m(x) dx}{\int_{M_{\text{BIN}_j}^{\min}}^{M_{\text{BIN}_j}^{\max}} n(x) dx}, \quad (\text{A.2.6})$$

so dass

$$M_{\text{BIN}_j} = \begin{cases} 1/2 & \cdot (M_{\text{BIN}_j}^{\max} + M_{\text{BIN}_j}^{\min}) & , \text{ konstante Teilchendichte} \\ 1/\ln(2) & \cdot (M_{\text{BIN}_j}^{\max} - M_{\text{BIN}_j}^{\min}) & , \text{ konstante Masse.} \end{cases} \quad (\text{A.2.7})$$

Alle Stöchiometrikoeffizienten werden analytisch vorab berechnet. Es werden dabei drei allgemeine Fälle unterschieden.

A.2.1. Spezieskondensation

Die Kondensation molekularer Spezies, wie beispielsweise C_2H_2 , auf Ruß lässt sich durch die Gleichung

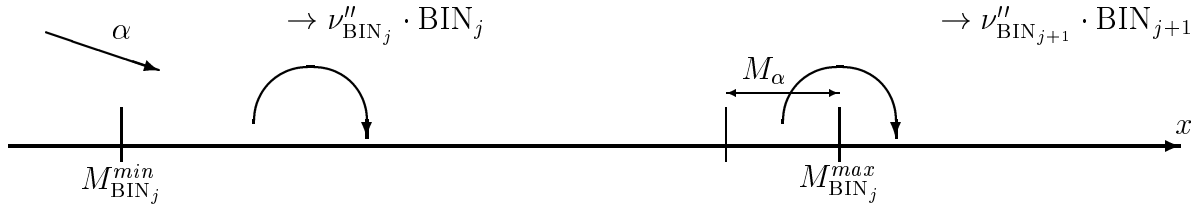
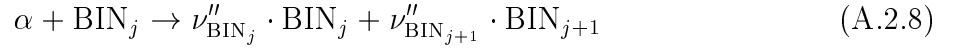


Abbildung A.2.1.: Spezieskondensation



beschreiben und ist in Abb. A.2.1 bildlich dargestellt. Spezies α reagiert demnach mit der Klasse j . Ist die resultierende Molmasse kleiner als $M_{\text{BIN}_j}^{\text{max}}$, so führt dies zu einem Massenzuwachs der Klasse j . Andernfalls resultiert ein Quellterm für die Klasse $j + 1$.

Der Anteil an Reaktionen, welche zu Wachstum der Spezies j führen, lautet

$$a = \frac{\int_{M_{\text{BIN}_j}^{\text{min}}}^{M_{\text{BIN}_j}^{\text{max}} - M_\alpha} n(x) dx}{\int_{M_{\text{BIN}_j}^{\text{min}}}^{M_{\text{BIN}_j}^{\text{max}}} n(x) dx} \quad (\text{A.2.9})$$

ΔM^{gwth} , die Masse, welche pro Mol von Klasse j zu $j + 1$ übergeht, lässt sich berechnen durch

$$\Delta M^{\text{gwth}} = \frac{\int_{M_{\text{BIN}_j}^{\text{min}}}^{M_{\text{BIN}_j}^{\text{max}} - M_\alpha} m(x) dx}{\int_{M_{\text{BIN}_j}^{\text{min}}}^{M_{\text{BIN}_j}^{\text{max}}} n(x) dx} \quad (\text{A.2.10})$$

Es folgen die Quellterme

$$S_{\text{BIN}_j} = (a \cdot M_\alpha - [1 - a] \cdot \Delta M^{\text{gwth}}) \cdot S_r, \quad (\text{A.2.11})$$

$$S_{\text{BIN}_{j+1}} = [1 - a] \cdot (M_\alpha + \Delta M^{\text{gwth}}) \cdot S_r \quad (\text{A.2.12})$$

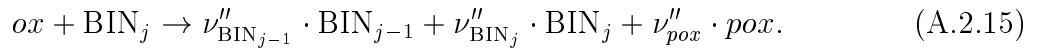
und für eine allgemeine Formulierung nach Gl. (2.2.12) folgen die Stöchiometrikoeffizienten

$$\nu''_{\text{BIN}_j} = \frac{a \cdot M_\alpha - [1 - a] \cdot \Delta M^{gwth}}{M_{\text{BIN}_j}} + 1, \quad (\text{A.2.13})$$

$$\nu''_{\text{BIN}_{j+1}} = [1 - a] \cdot \frac{M_\alpha + \Delta M^{gwth}}{M_{\text{BIN}_{j+1}}}. \quad (\text{A.2.14})$$

A.2.2. Oxidation

Bei der Oxidation wird einer Klasse Masse entzogen. Dieser Vorgang kann allgemein dargestellt werden durch



Dabei stellen ox und pox allgemeine Oxidator und Oxidationsprodukte dar. Eine bildliche Darstellung ist Abb. A.2.2 zu entnehmen.

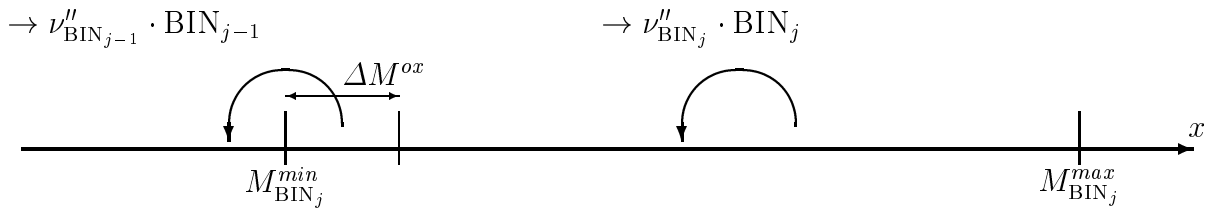


Abbildung A.2.2.: BIN-Oxidation

Die Massendifferenz pro Mol aus Oxidation ΔM^{ox} lautet

$$\Delta M^{ox} = \nu''_{\text{pox}} \cdot M_{\text{pox}} - M_{ox} \quad (\text{A.2.16})$$

Der Anteil an Reaktionen, welche nicht zu Wachstum der Spezies $j - 1$ führen, ist

$$a = \frac{\int_{M_{\text{BIN}_j}^{\min} + \Delta M^{ox}}^{M_{\text{BIN}_j}^{\max}} n(x) dx}{\int_{M_{\text{BIN}_j}^{\min}}^{M_{\text{BIN}_j}^{\max}} n(x) dx}. \quad (\text{A.2.17})$$

ΔM^{loss} , die Masse, welche pro Mol von Klasse j zu $j - 1$ übergeht, lautet

$$\Delta M^{loss} = \frac{\int_{M_{BIN_j}^{min}}^{M_{BIN_j}^{min} + \Delta M^{ox}} m(x) dx}{\int_{M_{BIN_j}^{min}}^{M_{BIN_j}^{min} + \Delta M^{ox}} n(x) dx} \quad (\text{A.2.18})$$

Es folgen die Quellterme

$$S_{BIN_{j-1}} = [1 - a] \cdot (\Delta M^{loss} - \Delta M^{ox}) \cdot S_r, \quad (\text{A.2.19})$$

$$S_{BIN_j} = -(a \cdot \Delta M^{ox} + [1 - a] \cdot \Delta M^{loss}) \cdot S_r \quad (\text{A.2.20})$$

und für eine allgemeine Formulierung nach Gl. (2.2.12) folgen die Stöchiometriekoeffizienten

$$\nu''_{BIN_{j-1}} = [1 - a] \cdot \frac{\Delta M^{loss} - \Delta M^{ox}}{M_{BIN_{j-1}}}, \quad (\text{A.2.21})$$

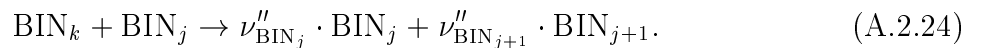
$$\nu''_{BIN_j} = 1 - \frac{a \cdot \Delta M^{ox} + [1 - a] \cdot \Delta M^{loss}}{M_{BIN_j}}. \quad (\text{A.2.22})$$

A.2.3. Koagulation

Für den Fall, dass zwei Klassen miteinander kollidieren ist zu beachten, dass diese durchaus unterschiedliche Verteilungsfunktionen aufweisen können. Dies ist beispielsweise möglich, falls PAH-Klassen mit Ruß-Klassen kollidieren. Für eine Unterscheidung wird im Folgenden der Index k und die Fortschrittsvariable y für die kleinere Klasse verwendet und j und x für die größere. Damit die folgenden Gleichungen allgemeingültig sind, wird eine logarithmische Klassenverteilung vorausgesetzt mit einem Größenfaktor

$$M_{BIN_{j+1}}/M_{BIN_j} \geq 2. \quad (\text{A.2.23})$$

Koagulationsreaktionen können nun in allgemeiner Form angegeben werden



Eine bildliche Darstellung dieser Reaktionen ist Abb. A.2.3 zu entnehmen.

Der Anteil, welcher zu einem Wachstum der Klasse j führt, also keinen Übergang nach $j + 1$ beinhaltet, lautet

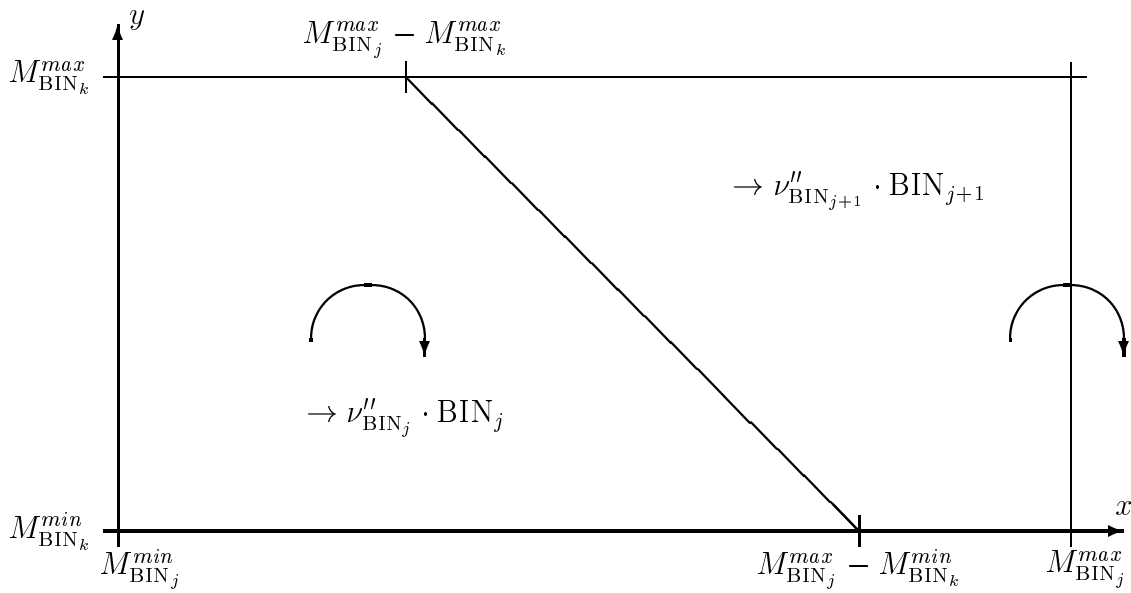


Abbildung A.2.3.: BIN-BIN Koagulation.

$$a = \frac{\int_{M_{BIN_k}^{min}}^{M_{BIN_k}^{max}} \int_{M_{BIN_j}^{min}}^{M_{BIN_j}^{max}-y} n(x) n(y) dx dy}{\int_{M_{BIN_k}^{min}}^{M_{BIN_k}^{max}} \int_{M_{BIN_j}^{min}}^{M_{BIN_j}^{max}} n(x) n(y) dx dy} \quad . \quad (A.2.25)$$

ΔM^{gwth} , die Masse, welche pro Mol von der Klasse j auf $j + 1$ übergeht, ist gegeben durch

$$\Delta M^{gwth} = \frac{\int_{M_{BIN_k}^{min}}^{M_{BIN_k}^{max}} \int_{M_{BIN_j}^{min}}^{M_{BIN_j}^{max}-y} n(y) m(x) dx dy}{\int_{M_{BIN_k}^{min}}^{M_{BIN_k}^{max}} \int_{M_{BIN_j}^{min}}^{M_{BIN_j}^{max}-y} n(y) n(x) dx dy} \quad . \quad (A.2.26)$$

$M_{BIN_k}^{j \rightarrow j+1}$ steht für die mittlere Molmasse des Anteils der leichteren Rußklasse k , der zum Wachstum der Klasse $j + 1$ führt. Sie ist gegeben durch

$$M_{BIN_k}^{j \rightarrow j+1} = \frac{\int_{M_{BIN_k}^{min}}^{M_{BIN_k}^{max}} \int_{M_{BIN_j}^{min}}^{M_{BIN_j}^{max}-y} n(x) m(y) dx dy}{\int_{M_{BIN_k}^{min}}^{M_{BIN_k}^{max}} \int_{M_{BIN_j}^{min}}^{M_{BIN_j}^{max}-y} n(x) n(y) dx dy} \quad . \quad (A.2.27)$$

Analog dazu ist $M_{\text{BIN}_k}^{j \rightarrow j}$ die mittlere Molmasse des Anteils, welcher zu Wachstum der aktuellen Klasse j führt, also keinen Übergang zur nächstgrößeren Klasse beinhaltet.

$$M_{\text{BIN}_k}^{j \rightarrow j} = \frac{\int_{M_{\text{BIN}_k}^{\min}}^{M_{\text{BIN}_k}^{\max}} \int_{M_{\text{BIN}_j}^{\min}}^{M_{\text{BIN}_j}^{\max} - y} n(x) m(y) dx dy}{\int_{M_{\text{BIN}_k}^{\min}}^{M_{\text{BIN}_k}^{\max}} \int_{M_{\text{BIN}_j}^{\min}}^{M_{\text{BIN}_j}^{\max} - y} n(x) n(y) dx dy} \quad . \quad (\text{A.2.28})$$

Es folgen schließlich die Quellterme

$$S_{\text{BIN}_j} = (a \cdot M_{\text{BIN}_k}^{j \rightarrow j} - [1 - a] \cdot \Delta M^{\text{gwth}}) \cdot S_r, \quad (\text{A.2.29})$$

$$S_{\text{BIN}_{j+1}} = [1 - a] \cdot (M_{\text{BIN}_k}^{j \rightarrow j+1} + \Delta M^{\text{gwth}}) \cdot S_r \quad (\text{A.2.30})$$

und für eine allgemeine Formulierung nach Gl. (2.2.12) folgen die Stöchiometriekoeffizienten

$$\nu''_{\text{BIN}_j} = \frac{a \cdot M_{\text{BIN}_k}^{j \rightarrow j} - [1 - a] \cdot \Delta M^{\text{gwth}}}{M_{\text{BIN}_j}} + 1, \quad (\text{A.2.31})$$

$$\nu''_{\text{BIN}_{j+1}} = [1 - a] \cdot \frac{M_{\text{BIN}_k}^{j \rightarrow j+1} + \Delta M^{\text{gwth}}}{M_{\text{BIN}_{j+1}}}. \quad (\text{A.2.32})$$

A.2.4. Abscheidung von Spezies

Beinhalten die Reaktionsgleichungen auch Abscheidung molekularer Spezies, so werden diese in negativer Form auf die linke Seite der Reaktionsgleichung überführt. Bezüglich Spezieskondensation gemäß Gl. (A.2.8) wird somit

$$\beta + \text{BIN}_j \rightarrow \nu''_{\text{BIN}_j} \cdot \text{BIN}_j + \nu''_{\text{BIN}_{j+1}} \cdot \text{BIN}_{j+1} + \nu''_{\gamma} \cdot \gamma \quad (\text{A.2.33})$$

überführt in

$$(\beta - \nu''_{\gamma} \cdot \gamma) + \text{BIN}_j \rightarrow \nu''_{\text{BIN}_j} \cdot \text{BIN}_j + \nu''_{\text{BIN}_{j+1}} \cdot \text{BIN}_{j+1}, \quad (\text{A.2.34})$$

so dass

$$M_{\alpha} = M_{\beta} - \nu''_{\gamma} \cdot M_{\gamma} \quad (\text{A.2.35})$$

Der Stöchiometriekoeffizient ν''_{γ} ist dabei eine implizite Funktion der Elementerhaltung und

somit des H/C-Verhältnisses der involvierten Klassen. Er kann für alle Reaktionen mit sehr geringem Rechenaufwand iterativ bestimmt werden. Bezüglich Oxidations- und Koagulationsreaktionen ist die Vorgehensweise analog.

A.3. Berechnung der Stoßfrequenz für die Kollision von Klassen

Für die Stoßfrequenz zweier Teilchen i und j beliebigen Durchmessers d gilt nach Koch [76]

$$\beta_{i,j} = \frac{2k_B T}{3\eta} \left[\frac{C_{cun}(d_i)}{d_i} + \frac{C_{cun}(d_j)}{d_j} \right] (d_i + d_j) \beta_{corr}. \quad (\text{A.3.1})$$

Dabei ist β_{corr} eine Korrekturfunktion nach Fuchs [46], η die Viskosität des Gases und C_{cun} die Cunninghamsche Slip-Korrektur

$$C_{cun}(d_i) = 1 + Kn(d_i) [1,257 + 0,4 \exp(-1,1 Kn(d_i))]. \quad (\text{A.3.2})$$

Für die Knudsenzahl gilt

$$Kn(d_i) = \frac{2 k_B T}{\sqrt{2} \sigma p d_i}, \quad (\text{A.3.3})$$

wobei σ dem mittleren Kollisionsdurchmesser des Gases entspricht. Somit ist

$$\beta_{i,j} = f(d_i, d_j, T, \eta, p, \sigma). \quad (\text{A.3.4})$$

Abhängig vom jeweiligen Testfall wird nun ein fester Referenzdruck und eine Referenzgaszusammensetzung gewählt, so dass $\beta_{i,j}$ nur noch eine Funktion der jeweiligen Teilchendurchmesser und der Temperatur ist

$$\beta_{i,j} \approx f(d_i, d_j, T, \eta_{ref}(T), p_{ref}, \sigma_{ref}) = f(d_i, d_j, T). \quad (\text{A.3.5})$$

Kurvenanpassung unter Verwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate führt im gesamten Knudsenzahlbereich für $300 \text{ K} < T < 3000 \text{ K}$ zu einem maximalen Fehler von 5%. Dieser beschränkt sich jedoch hauptsächlich auf den Übergangsbereich und ist exemplarisch für die Kollision gleich großer Teilchen in Abb. A.3.1a dargestellt. In Abb. A.3.1b ist für die Kollision gleich großer Teilchen bei $T = 1650 \text{ K}$ der Verlauf der Stoßfrequenz entsprechend mehrerer Theorien aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass jenseits eines Teilchendurchmessers von 50 nm die in Kap. 3.2.3 in Gl. (3.2.7) vorgestellte Berechnungsmethode für $\beta_{i,j}$ entsprechend freier Molekularströmung nicht mehr anwendbar ist. Die Verwendung des harmonischen Mittelwertes zwischen freier Molekular- und Kontinuumsströmung [36, 63, 67]

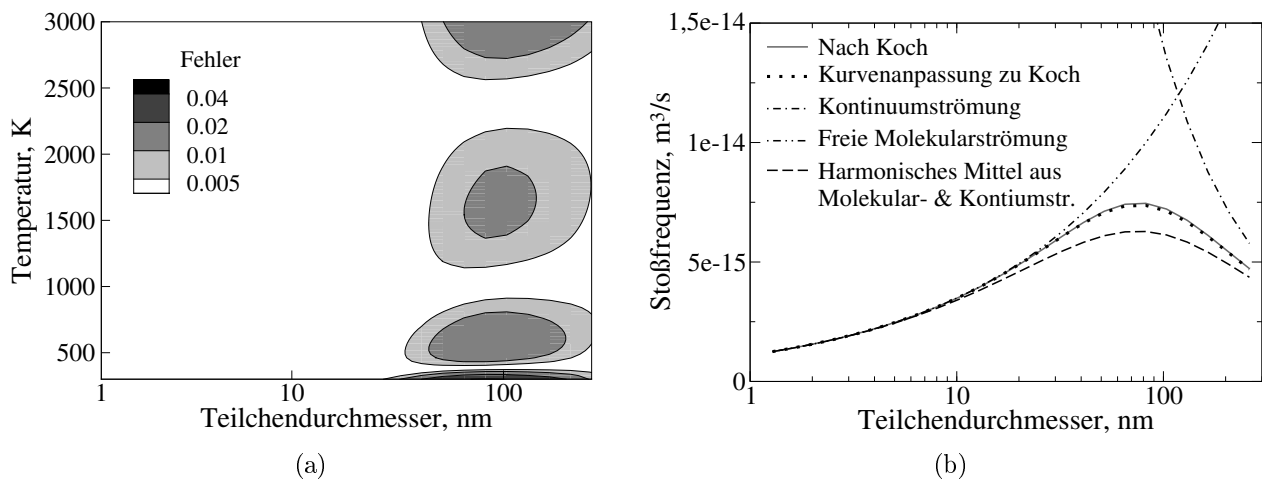


Abbildung A.3.1.: Beispiel zur Kurvenanpassung der Stoßfrequenz nach Koch [76] bei einem Referenzdruck von 1 bar und einem Referenzgas aus Luft. a) Relativer Fehler b) Stoßfrequenz der verschiedenen Ansätze bei $T = 1650$ K.

stellt unterdessen eine vertretbare Alternative dar, findet jedoch aufgrund geringerer Genauigkeit in dieser Arbeit keine Anwendung.

B. Reaktionsmechanismen

Alle Reaktionsmechanismen sind im CHEMKIN-Format [70] angegeben. Die verwendeten Stoffdaten für Thermodynamik und Stofftransport können den Arbeiten von Slavinskaya et al. [140, 141] entnommen werden.

B.1. Grundmechanismus

```

ELEMENTS      H O C N AR      END
SPECIES
  H2   CH4      C2H2      C2H4   C2H6   C3H4
  C3H6  C4H2      C4H4      C4H6   O2     H2O
  H2O2  CO       CO2       CH2O   CH2CO  H
  CH    CH2      CH2s     CH3    C2H    C2H3
  C2H5  H2CCCH  H2CCCH  O      OH     HO2
  HCO   CH3O     CH2OH    HCCO   CH3OH  A1
  A1m   C5H5     C7H8     C7H7   CH3O2  N2
AR
END
REACTIONS      KELVINS
H2+CH2s      =   CH3+H          7.230e+13   0.0000   0.000
CH4+O2       =   CH3+HO2       3.970e+13   0.0000  28631.220
CH4+H        =   CH3+H2       6.600e+08   1.6000   5420.000
CH4+CH       =   C2H4+H       3.010e+13   0.0000  -199.660
CH4+CH2      =   2CH3          4.300e+12   0.0000   5051.720
CH4+CH2s     =   2CH3          7.000e+13   0.0000   0.000
CH4+C2H      =   CH3+C2H2     1.810e+12   0.0000   0.000
CH4+O        =   CH3+OH       7.230e+08   1.5600  4269.910
CH4+OH       =   CH3+H2O     1.570e+07   1.8300  1400.050
C2H2+O2      =   C2H+HO2       1.200e+13   0.0000  37527.060
H2+C2H       =   C2H2+H       1.080e+13   0.0000  1089.730
C2H2+H(+M)   =   C2H3(+M)     8.430e+12   0.0000  1300.220
  CH4/3.00/ C2H6/3.00/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ AR/0.35/

```

B. REAKTIONSMECHEANISMEN

LOW / 3.430e+18 0.0000 739.720 /					
TROE / 1.0000e+00 1.0000e+00 1.0000e+00 1.2310e+03 /					
C2H2+CH	=	C2H+CH2	2.110e+14	0.0000	-61.340
C2H2+CH2	=	C3H4	1.200e+13	0.0000	3330.530
C2H2+CH2s	=	H2CCCH+H	1.750e+14	0.0000	0.000
C2H2+C2H	=	C4H2+H	9.030e+13	0.0000	0.000
C2H2+OH	=	C2H+H2O	6.000e+13	0.0000	6499.880
C2H2+M	=	C2H+H+M	1.140e+17	0.0000	53764.730
CH4/3.00/ C2H6/3.00/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ AR/0.35/					
C2H4+H(+M)	=	C2H5(+M)	3.970e+09	1.2800	649.510
CH4/3.00/ C2H6/3.00/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ AR/0.35/					
LOW / 1.350e+19 0.0000 380.080 /					
TROE / 7.6000e-01 4.0000e+01 1.0250e+03 /					
C2H4+CH	=	C3H4+H	1.320e+14	0.0000	-173.200
C2H4+CH2s	=	C3H6	9.640e+13	0.0000	0.000
C2H4+CH3	=	CH4+C2H3	4.160e+12	0.0000	5600.190
C2H4+O	=	CH3+HCO	8.130e+06	1.8800	90.210
C2H4+O	=	CH2CO+H2	6.800e+05	1.8800	90.210
C2H4+OH	=	C2H3+H2O	5.000e+05	2.5300	2235.900
C2H4+M	=	C2H2+H2+M	9.970e+16	0.0000	36001.920
CH4/3.00/ C2H6/3.00/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ AR/0.35/					
C2H4+M	=	C2H3+H+M	7.400e+17	0.0000	48603.560
CH4/3.00/ C2H6/3.00/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ AR/0.20/					
C2H6+H	=	C2H5+H2	1.450e+09	1.5000	3729.850
C2H6+CH	=	C2H4+CH3	1.080e+14	0.0000	-132.310
C2H6+CH2s	=	CH3+C2H5	2.400e+14	0.0000	0.000
C2H6+CH3	=	C2H5+CH4	1.510e-07	6.0000	3043.060
C2H6+O	=	C2H5+OH	1.000e+09	1.5000	2920.380
C2H6+OH	=	C2H5+H2O	7.230e+06	2.0000	435.410
C2H6+HO2	=	H2O2+C2H5	1.320e+13	0.0000	10299.490
O2+CO	=	CO2+O	1.260e+13	0.0000	23682.940
O2+CH	=	CO+OH	1.660e+13	0.0000	0.000
O2+CH	=	CO2+H	1.660e+13	0.0000	0.000
O2+CH2	=	CO2+H2	5.430e+12	0.0000	750.540
O2+CH2	=	CO2+2H	5.430e+12	0.0000	750.540
O2+CH2	=	CO+OH+H	8.150e+12	0.0000	750.540
O2+CH2	=	CO+H2O	1.480e+12	0.0000	750.540
O2+CH2	=	CH2O+O	4.200e+12	0.0000	750.540

B. REAKTIONSMECHANISMEN

O2+CH2s	=	CO+OH+H	3.130e+13	0.0000	0.000
O2+CH3	=	CH2O+OH	3.310e+11	0.0000	4500.840
O2+C2H	=	HCCO+O	9.050e+12	0.0000	0.000
O2+C2H	=	CO2+CH	9.050e+12	0.0000	0.000
O2+C2H5	=	C2H4+HO2	1.020e+10	0.0000	-1100.550
O2+H2CCCH	=	CH2CO+HCO	3.010e+10	0.0000	1443.350
O2+CH3O	=	CH2O+HO2	2.170e+10	0.0000	880.440
O2+CH2OH	=	CH2O+HO2	1.570e+15	-1.0000	0.000
O2+HCCO	=	2CO+OH	1.630e+12	0.0000	430.600
H2O2+H	=	HO2+H2	1.690e+12	0.0000	1889.580
H2O2+H	=	OH+H2O	1.020e+13	0.0000	1800.580
2OH(+M)	=	H2O2(+M)	7.230e+13	-0.3700	0.000
CH4/3.00/ C2H6/3.00/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ AR/0.20/					
LOW / 5.530e+19 -0.7600 0.000 /					
TROE / 1.0000e+00 1.0000e+00 1.0000e+00 1.0400e+03 /					
CO+O+M	=	CO2+M	1.540e+15	0.0000	1510.700
CH4/3.00/ C2H6/3.00/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ AR/0.20/					
CO+HO2	=	CO2+OH	1.510e+14	0.0000	11910.030
CO+CH	=	HCCO	2.770e+11	0.0000	-860.000
CO2+CH	=	HCO+CO	3.430e+12	0.0000	345.200
CO2+CH2	=	CH2O+CO	2.350e+10	0.0000	0.000
CH2O+H	=	HCO+H2	1.260e+08	1.6200	1089.730
CH2O+CH	=	CH2+HCO	9.640e+13	0.0000	-259.800
CH2O+CH3	=	CH4+HCO	7.830e-08	6.1000	989.900
CH2O+O	=	HCO+OH	4.160e+11	0.5700	1390.430
CH2O+OH	=	HCO+H2O	3.430e+09	1.1800	-224.920
CH2O+HO2	=	H2O2+HCO	3.010e+12	0.0000	6580.470
CH2O+M	=	HCO+H+M	1.400e+36	-5.5400	48662.500
CH4/3.00/ C2H6/3.00/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ AR/0.20/					
CH2CO+H	=	CH3+CO	1.810e+13	0.0000	1699.540
CH2CO+O	=	CH2+CO2	1.330e+12	0.0000	679.580
CH2CO+OH	=	CH3+CO2	2.520e+12	0.0000	0.000
CH2CO+OH	=	CH2OH+CO	4.680e+12	0.0000	0.000
CH2CO+M	=	CH2+CO+M	6.570e+15	0.0000	28990.860
CH4/3.00/ C2H6/3.00/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ AR/0.20/					
H+CH2	=	CH+H2	6.020e+12	0.0000	-899.690
H+CH2s	=	CH2+H	2.000e+14	0.0000	0.000
H+C2H3	=	C2H2+H2	1.200e+13	0.0000	0.000

B. REAKTIONSMECHEANISMEN

2CH3	=	C2H5+H	6.840e+12	0.1000	5334.100
H+HCO	=	CO+H2	9.030e+13	0.0000	0.000
H+CH3O	=	CH2O+H2	1.810e+13	0.0000	0.000
H+CH2OH	=	CH3+OH	1.020e+13	0.0000	0.000
H+CH2OH	=	CH2O+H2	3.080e+13	0.0000	0.000
H+HCCO	=	CH2+CO	1.510e+14	0.0000	0.000
CH+CH3	=	C2H3+H	3.000e+13	0.0000	0.000
CH+O	=	CO+H	3.970e+13	0.0000	0.000
CH+OH	=	HCO+H	3.000e+13	0.0000	0.000
CH2+CH3	=	C2H4+H	4.220e+13	0.0000	0.000
CH2+O	=	CO+2H	7.200e+13	0.0000	0.000
CH2+O	=	CO+H2	4.800e+13	0.0000	0.000
CH2+OH	=	CH2O+H	1.810e+13	0.0000	0.000
CH2+HCCO	=	C2H3+CO	3.000e+13	0.0000	0.000
CH2s+M	=	CH2+M	1.510e+13	0.0000	0.000
CH4/0.48/ C2H2/3.20/ C2H4/1.60/ C2H6/1.44/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ AR/0.20/					
CH3+O	=	CH2O+H	8.430e+13	0.0000	0.000
CH3+OH	=	CH2s+H2O	7.230e+13	0.0000	1400.050
CH3+HO2	=	CH3O+OH	1.800e+13	0.0000	0.000
CH3+HCO	=	CH4+CO	1.200e+14	0.0000	0.000
CH3+M	=	CH2+H+M	2.910e+16	0.0000	45602.600
CH4/3.00/ C2H6/3.00/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ AR/0.40/					
C2H+O	=	CH+CO	1.000e+13	0.0000	0.000
C2H+OH	=	HCCO+H	2.000e+13	0.0000	0.000
C2H+OH	=	CH2+CO	1.810e+13	0.0000	0.000
C2H3+O	=	CO+CH3	3.000e+13	0.0000	0.000
C2H3+OH	=	C2H2+H2O	5.000e+12	0.0000	0.000
C2H5+O	=	CH2O+CH3	6.620e+13	0.0000	0.000
H2CCCH+O	=	C2H2+CO+H	1.390e+14	0.0000	0.000
H2CCCCH+M	=	C4H2+H+M	1.120e+16	0.0000	23408.710
CH4/3.00/ C2H6/3.00/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ AR/0.20/					
O+HCO	=	CO2+H	3.010e+13	0.0000	0.000
O+CH3O	=	CH2O+OH	1.810e+12	0.0000	0.000
O+CH2OH	=	CH2O+OH	9.030e+13	0.0000	0.000
O+HCCO	=	H+2CO	9.640e+13	0.0000	0.000
OH+HCO	=	H2O+CO	1.020e+14	0.0000	0.000
OH+CH3O	=	CH2O+H2O	1.810e+13	0.0000	0.000

B. REAKTIONSMECHEANISMEN

OH+CH2OH	=	CH2O+H2O	2.410e+13	0.0000	0.000
OH+HCCO	=	2HCO	1.000e+13	0.0000	0.000
OH+HCCO	=	CH2O+CO	1.000e+13	0.0000	0.000
2HO2	=	H2O2+O2	4.220e+14	0.0000	6030.790
DUPLICATE					
2HO2	=	H2O2+O2	1.320e+11	0.0000	-820.300
DUPLICATE					
2HCO	=	CH2O+CO	3.010e+13	0.0000	0.000
HCO+M	=	H+CO+M	1.870e+17	-1.0000	8500.000
CH4/3.00/ C2H6/3.00/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ AR/0.20/					
OH+H2	=	H2O+H	2.160e+08	1.5200	1740.000
CO+OH	=	CO2+H	1.010e+13	0.0000	8050.000
DUPLICATE					
CO+OH	=	CO2+H	9.030e+11	0.0000	2300.000
DUPLICATE					
CO+OH	=	CO2+H	1.010e+11	0.0000	30.000
DUPLICATE					
O2+HCO	=	HO2+CO	2.700e+10	0.6800	-236.000
H2+O	=	OH+H	3.820e+12	0.0000	4000.000
DUPLICATE					
H2+O	=	OH+H	8.790e+14	0.0000	9650.000
DUPLICATE					
H+O2	=	OH+O	2.060e+14	-0.0970	7560.000
H+O2+H2O	=	HO2+H2O	1.530e+19	-0.7600	0.000
H2O2+O	=	OH+HO2	8.430e+11	0.0000	2000.000
H2O2+OH	=	H2O+HO2	1.640e+18	0.0000	14800.000
DUPLICATE					
H2O2+OH	=	H2O+HO2	1.930e+12	0.0000	215.000
DUPLICATE					
H+HO2	=	H2+O2	1.050e+14	0.0000	1030.000
H+HO2	=	2OH	4.450e+14	0.0000	700.000
H+HO2	=	H2O+O	1.440e+12	0.0000	0.000
O+HO2	=	O2+OH	1.630e+13	0.0000	-224.000
2OH	=	O+H2O	3.350e+04	2.4200	-970.000
OH+HO2	=	H2O+O2	9.270e+15	0.0000	8810.000
DUPLICATE					
OH+HO2	=	H2O+O2	2.890e+13	0.0000	-250.000
DUPLICATE					

B. REAKTIONSMECHEANISMEN

CO+OH	=	CO2+H	1.500e+07	1.3000	-380.000
DUPLICATE					
HCCO+O2	=	HCO+CO+O	1.630e+12	0.0000	430.000
HCCO+O2	=	CO2+HCO	1.630e+12	0.0000	430.000
O2+CH2O	=	HCO+HO2	2.400e+05	2.5000	18350.000
CH3+O2	=	CH3O+O	2.130e+12	0.0000	12242.000
CH4+HO2	=	CH3+H2O2	4.480e+12	0.0000	12615.000
2CH3(+M)	=	C2H6(+M)	4.500e+13	0.0000	0.000
H2/2.00/ CH4/2.00/ C2H6/3.00/ H2O/6.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ AR/0.70/					
LOW / 1.200e+41 -7.0000 1380.000 /					
TROE / 6.2000e-01 7.3000e+01 1.1800e+03 /					
H+CH3(+M)	=	CH4(+M)	1.400e+16	-0.5000	263.000
CH4/3.00/ C2H6/3.00/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ AR/0.20/					
LOW / 2.470e+33 -4.7600 1220.000 /					
TROE / 7.8300e-01 7.4000e+01 2.9410e+03 6.9640e+03 /					
CH3+O2	=	CH3O2	2.550e+01	0.0000	-22710.600
CH3O2	=	CH2O+OH	3.310e+11	0.0000	4500.840
CH3O2+H	=	CH3O+OH	9.600e+13	0.0000	0.000
CH3O2+O	=	CH3O+O2	3.600e+13	0.0000	0.000
CH3O2+OH	=	CH3OH+O2	6.000e+13	0.0000	0.000
CH3O2+H	=	CH4+O2	2.110e+10	1.0200	8353.400
CH3+C2H	=	H2CCCH+H	2.410e+13	0.0000	0.000
C2H2+O	=	CH2+CO	1.600e+14	0.0000	4990.000
C2H2+O	=	HCCO+H	9.030e+12	0.0000	2270.000
C2H2+OH	=	CH2CO+H	2.192e-04	4.5000	-500.000
C2H2+HO2	=>	CH2+CO+OH	6.090e+09	0.0000	3974.000
C2H3+O2	=	C2H2+HO2	1.120e+14	-0.8330	1278.600
C2H3+O2	=	CH2O+HCO	8.000e+12	0.0000	-125.000
C2H4+H	=	C2H3+H2	2.350e+02	3.6300	5670.000
HCO+HO2	=	CO2+OH+H	3.000e+13	0.0000	0.000
CH3+OH	=	CH3O+H	5.700e+12	-0.2300	6900.000
CH3+H	=	CH2+H2	7.000e+13	0.0000	7500.000
CH2CO+O2	=	CH2O+CO2	1.000e+08	0.0000	0.000
C2H4+O2	=	C2H3+HO2	4.200e+13	0.0000	28800.000
C2H+C2H4	=	C4H4+H	1.200e+13	0.0000	0.000
C2H3+C2H4	=	C4H6+H	5.000e+11	0.0000	3680.000
2C2H3	=	H2CCCH+CH3	1.800e+13	0.0000	0.000
C2H3+HO2	=>	CH3+CO+OH	3.000e+13	0.0000	0.000

B. REAKTIONSMECHEANISMEN

C2H3+C2H6	=	C2H4+C2H5	1.500e+13	0.0000	5000.000
C2H3+CH2O	=	C2H4+HCO	5.420e+03	2.8100	2931.000
2C2H3	=	C4H6	4.940e+13	0.0000	0.000
C2H3+H2O2	=	C2H4+HO2	1.210e+10	0.0000	-297.000
C2H3+CH3	=	C2H2+CH4	3.920e+13	0.0000	0.000
C2H6+O2	=	C2H5+HO2	6.000e+13	0.0000	25500.000
C2H6+CH2	=	CH3+C2H5	6.500e+12	0.0000	3855.000
CH3O+CH3OH	=	CH2OH+CH3OH	3.010e+11	0.0000	2049.650
C2H+O2	=	2CO+H	9.040e+12	0.0000	-229.740
C2H+H2O	=	CH2CO+H	1.140e+13	0.0000	199.670
HCCO+H	=	CH2s+CO	1.000e+14	0.0000	0.000
HCCO+O2	=	CO2+CO+H	1.000e+13	0.0000	0.000
CH3+OH(+M)	=	CH3OH(+M)	6.000e+13	0.0000	0.000
H2/2.00/ CH4/2.00/ C2H6/3.00/ H2O/6.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/					
LOW / 1.595e+44 -8.2000 0.000 /					
TROE / 8.2000e-01 2.0000e+02 1.4380e+03 /					
CH2O+H(+M)	=	CH2OH(+M)	5.400e+11	0.5000	1800.000
H2/2.00/ CH4/2.00/ C2H6/3.00/ H2O/6.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/					
LOW / 1.270e+32 -4.8200 3265.000 /					
TROE / 7.1870e-01 1.0300e+02 1.2910e+03 4.1600e+03 /					
CH2O+H(+M)	=	CH3O(+M)	1.080e+11	0.5000	1300.000
H2/2.00/ CH4/2.00/ C2H6/3.00/ H2O/6.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/					
LOW / 2.200e+30 -4.8000 2780.000 /					
TROE / 7.5800e-01 9.4000e+01 1.5550e+03 4.2000e+03 /					
CH3O+H	=	H+CH2OH	4.150e+07	1.6000	812.000
CH2OH+H	=	CH2s+H2O	3.280e+13	-0.1000	305.000
CH3O+H	=	CH2s+H2O	2.620e+14	-0.2000	535.000
CH3OH+H	=	CH2OH+H2	1.440e+13	0.0000	3067.000
CH3OH+H	=	CH3O+H2	4.000e+12	0.0000	3067.000
CH3OH+OH	=	CH2OH+H2O	3.000e+04	2.6500	-445.000
CH3OH+OH	=	CH3O+H2O	5.000e+03	2.6500	-445.000
CH3OH+CH2s	=	CH2OH+CH3	1.200e+12	0.0000	0.000
CH3OH+CH2	=	CH2OH+CH3	3.190e+01	3.2000	3600.000
CH3OH+CH2	=	CH3O+CH3	1.440e+01	3.1000	3450.000
CH3OH+CH3	=	CH2OH+CH4	2.000e+01	3.4500	4020.000
CH3OH+CH3	=	CH3O+CH4	1.000e+01	3.4500	4020.000
CH3OH+C2H	=	CH2OH+C2H2	6.000e+12	0.0000	0.000
CH3OH+C2H	=	CH3O+C2H2	1.200e+12	0.0000	0.000

B. REAKTIONSMECHEANISMEN

CH3OH+C2H3	=	CH2OH+C2H4	3.190e+01	3.2000	3600.000
CH3OH+C2H3	=	CH3O+C2H4	1.440e+01	3.1000	3450.000
2CH3O	=	CH3OH+CH2O	6.000e+13	0.0000	0.000
CH3O+CH2O	=	CH3OH+HCO	1.100e+11	0.0000	1500.000
CH2OH+CH3	=	CH2O+CH4	1.400e+13	0.0000	0.000
CH2OH+HCO	=	2CH2O	1.800e+14	0.0000	0.000
CH3O+HO2	=	CH2O+H2O2	3.010e+11	0.0000	0.000
CH2OH+HCO	=	CH3OH+CO	1.200e+14	0.0000	0.000
CH2OH+CH2O	=	CH3OH+HCO	5.500e+03	2.8000	2950.000
CH3O+CO	=	CH3+CO2	1.570e+13	0.0000	5940.000
CH3O+CH3	=	CH2O+CH4	2.410e+13	0.0000	0.000
CH3OH+M	=	CH2s+H2O+M	7.000e+15	0.0000	33437.950
CH3OH+O	=	CH2OH+OH	3.880e+05	2.5000	1551.670
CH3OH+O	=	CH3O+OH	1.000e+13	0.0000	2356.380
CH3OH+O2	=	CH2OH+HO2	2.050e+13	0.0000	22450.000
CH3OH+HO2	=	CH2OH+H2O2	9.600e+11	0.0000	6330.000
H2CCCH+CH	=	H2CCCCH+H	7.000e+13	0.0000	0.000
H2CCCH+O	=	CH2O+C2H	1.400e+14	0.0000	0.000
H2CCCH+OH	=	HCO+C2H3	4.000e+13	0.0000	0.000
H2CCCH+CH3+M	=	C4H6+M	2.600e+58	-11.9400	4535.000
DUPLICATE					
H2CCCH+O2	=	CO2+C2H3	3.010e+10	0.0000	1443.000
C3H4+O	=	HCCO+CH3	1.500e+13	0.0000	1000.000
C3H4+O	=	OH+H2CCCH	6.000e+10	0.7000	3800.000
C3H4+O	=	C2H3+HCO	1.100e-02	4.6000	-2122.000
C3H4+HO2	=	H2CCCH+H2O2	9.600e+03	2.6000	6800.000
C3H4+H	=	H2CCCH+H2	1.500e+13	0.0000	0.000
C3H4+OH	=	CH2CO+CH3	4.300e+11	0.0000	-400.000
C3H4+OH	=	H2CCCH+H2O	3.100e+06	2.0000	50.000
C3H4+CH3	=	H2CCCH+CH4	1.800e+12	0.0000	3850.000
C3H4+C2H	=	H2CCCH+C2H2	1.000e+13	0.0000	0.000
C3H4+M	=	H2CCCH+H+M	2.000e+18	0.0000	40300.000
CH4/3.00/ C2H6/3.00/ O2/0.40/ H2O/6.50/ CO/0.75/ CO2/1.50/ AR/0.20/					
C3H4+O2	=	H2CCCH+HO2	6.000e+13	0.0000	25500.000
C3H4+O	=	CO+C2H4	7.800e+12	0.0000	800.000
CH2+C2H2	=	H2CCCH+H	1.200e+13	0.0000	3310.000
CH2+C2H4	=	C3H6	6.600e+12	0.0000	0.000
C3H4+H	=	CH3+C2H2	2.000e+13	0.0000	1200.000

B. REAKTIONSMECHEANISMEN

C3H6+H	=	C2H4+CH3	8.000e+21	-2.3900	5540.000
C3H6+OH	=	C2H5+CH2O	1.000e+12	0.0000	0.000
C3H6+O	=	C2H5+HCO	6.760e+04	2.5600	-570.000
C3H6+O	=	C2H4+CH2O	6.760e+04	2.5600	-570.000
C3H6	=	C3H4+H2	4.000e+13	0.0000	40000.000
C3H6	=	C2H2+CH4	3.500e+12	0.0000	35000.000
C3H6+O	=	CH2CO+CH3+H	1.200e+08	1.6500	164.570
CH3+C2H3(+M)	=	C3H6(+M)	2.500e+13	0.0000	0.000
H2/2.00/ CH4/2.00/ C2H6/3.00/ H2O/6.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ AR/0.70/					
LOW / 4.270e+58 -11.9400 4916.860 /					
TROE / 1.7500e-01 1.3406e+03 6.0000e+04 1.0140e+04 /					
C2H2+C2H	=	H2CCCCH	4.170e+36	-7.3000	4390.000
H2CCCCH+H	=	C4H2+H2	5.000e+13	0.0000	0.000
H2CCCCH+OH	=	C4H2+H2O	3.000e+13	0.0000	0.000
H2CCCCH+O2	=	CH2CO+HCCO	1.900e+12	0.0000	0.000
H2CCCCH+H2	=	C2H2+C2H3	5.010e+10	0.0000	10000.000
C4H4+OH	=	H2CCCCH+H2O	7.500e+06	2.0000	2525.900
C4H4+H	=	H2CCCCH+H2	5.010e+06	2.0000	3000.000
H2CCCH+CH2	=	H+C4H4	4.000e+13	0.0000	0.000
C2H3+C2H2	=	H+C4H4	2.000e+11	0.0000	2500.000
O+C4H4	=	C3H4+CO	3.000e+13	0.0000	920.000
C4H2+H2	=	C4H4	4.000e+14	0.0000	26800.000
C4H4+M	=	H2CCCCH+H+M	1.100e+20	0.0000	49638.800
C4H4+O	=	HCO+H2CCCH	3.200e+08	1.4400	276.500
C4H4	=	2C2H2	3.400e+13	0.0000	38570.000
C2H2+O2	=	CH2O+CO	4.000e+15	-0.5400	22514.000
C2H4+OH	=	CH2O+CH3	7.000e+12	0.0000	2990.780
C4H6	=	C4H4+H2	2.500e+15	0.0000	47000.000
C4H6	=	C2H2+C2H4	1.000e+14	0.0000	37000.000
C4H6	=	H2CCCH+CH3	2.000e+15	0.0000	37500.000
DUPLICATE					
C4H6+H	=	C3H4+CH3	6.000e+12	0.0000	1042.000
C4H6+OH	=	C2H5+CH2CO	1.000e+12	0.0000	0.000
H2CCCH+C2H3	=	C5H5+H	9.600e+40	-7.8000	14410.000
C5H5	=	H2CCCH+C2H2	5.000e+13	0.0000	16800.000
C5H5+O2	=	CH2CO+C2H2+HCO	2.500e+19	-2.4800	5480.000
C5H5+OH	=	CH2O+2C2H2	2.000e+12	0.0000	0.000
2H2CCCH	=	A1	3.000e+36	-7.1800	4234.000

B. REAKTIONSMECHEANISMEN

2H2CCCH	=	A1m+H	3.000e+35	-7.1800	4234.000
H2CCCH+C3H4	=	A1+H	1.400e+12	0.0000	5000.000
H2CCCCH+C2H2	=	A1m	5.000e+13	0.0000	7450.000
C5H5+CH3	=	A1+2H	2.000e+12	0.0000	0.000
A1	=	A1m+H	9.000e+15	0.0000	54060.000
A1	=	C4H4+C2H2	9.000e+15	0.0000	54060.000
A1+O	=	A1m+OH	2.000e+13	0.0000	7400.000
A1+H	=	A1m+H2	2.510e+14	0.0000	8060.000
A1+OH	=	A1m+H2O	1.450e+13	0.0000	2260.000
A1+CH3	=	A1m+CH4	2.000e+12	0.0000	7530.000
A1+C2H	=	A1m+C2H2	2.000e+13	0.0000	0.000
A1m+O	=	C5H5+CO	1.000e+14	0.0000	0.000
A1+CH2	=	C7H8	1.700e+13	0.0000	4370.000
A1+CH2s	=	C7H8	4.000e+13	0.0000	4370.000
C7H8	=	A1m+CH3	3.000e+17	0.0000	47500.000
C7H8+O2	=	C7H7+HO2	9.000e+12	0.0000	19535.000
C7H8+H	=	A1+CH3	1.200e+13	0.0000	2550.000
C7H8+H	=	C7H7+H2	3.980e+02	3.4400	1569.600
C7H8+OH	=	C7H7+H2O	5.180e+09	1.3000	440.000
C7H8+CH3	=	C7H7+CH4	3.160e+12	0.0000	5590.000
A1m+CH3	=	C7H7+H	5.000e+13	0.0000	0.000
C7H7	=	C4H4+H2CCCH	2.000e+15	0.0000	42000.000
C7H7	=	C5H5+C2H2	5.100e+13	0.0000	36400.000
C7H7+O	=	A1+HCO	3.500e+13	0.0000	0.000
C7H7+O	=	A1m+CH2O	3.500e+13	0.0000	0.000
C7H7+H	=	C7H8	2.600e+14	0.0000	0.000
C7H7+HO2	=	A1+HCO+OH	3.500e+13	0.0000	0.000
C7H7+HO2	=	A1m+CH2O+OH	1.170e+14	0.0000	0.000
C7H8+A1m	=	C7H7+A1	7.940e+13	0.0000	5596.000
H2O2+O	=	H2O+O2	3.538e+17	-0.2105	2333.890
H2+O2	=	2OH	1.700e+15	0.0000	24200.000
CH3+OH	=	CH2O+H2	7.940e+12	0.0000	0.000
C2H5+HO2	=>	CH3+CH2O+OH	2.410e+13	0.0000	0.000
C2H5+OH	=	C2H4+H2O	2.410e+13	0.0000	0.000
C2H5+OH	=>	CH3+H+CH2O	2.410e+13	0.0000	0.000
C2H3+C2H5	=	2C2H4	6.002e+11	0.0974	-2255.160
C2H2+O2	=	2HCO	4.000e+12	0.0000	14600.000
C2H2+OH	=>	CH3+CO	1.200e+12	0.0000	-260.000

```

CH4+M          =   CH3+H+M          2.000e+17   0.0000   44283.268
2CH3           =   C2H4+H2         1.000e+16   0.0000   16103.007
END

```

B.2. Submechanismus für *n*-Dekan und Isooktan

```

ELEMENTS      H O C N AR      END
SPECIES
  C10H21m3    C10H20m1  RO2Hm32  O2RO2Hm32  ORO2Hm32  C7H15
  aC7H14      iC8H18      nC4H9    C5H11      C5H10     aC6H12
  C4H8        C3H5       nC3H7    NmC10H22
END
REACTIONS     KELVINS
NmC10H22     =   C10H21m3+H          1.600e+18   0.0000   50099.000
  REV / 9.711e+13 0.5887 -210.040 /
2C5H10       =   C10H20m1          1.292e-01   4.3342   22408.220
C4H8+aC6H12 =   C10H20m1          5.682e+04   2.6267   32446.070
C10H20m1     =   2C4H8+C2H4        1.500e+16   0.0000   1781.000
C10H21m3     =   C7H15+C3H6        2.500e+13   0.0000   14229.680
C10H21m3     =   aC6H12+nC4H9        2.500e+13   0.0000   14229.680
NmC10H22     =   2C5H11          3.200e+16   0.0000   40776.520
NmC10H22     =>  nC4H9+aC6H12+H        3.400e+16   0.0000   41822.990
NmC10H22     =   nC3H7+C7H15        3.100e+16   0.0000   42443.660
NmC10H22+O2  =   C10H21m3+HO2        2.000e+14   0.0000   23936.660
NmC10H22+OH  =   C10H21m3+H2O        3.000e+07   1.8500    58.880
NmC10H22+HO2 =   C10H21m3+H2O2        8.400e+12   0.0000   8564.270
NmC10H22+CH3 =   C10H21m3+CH4        2.000e+12   0.0000   4827.030
NmC10H22+H   =   C10H21m3+H2        9.000e+07   2.0000   2513.950
NmC10H22+O   =   C10H21m3+OH        6.500e+13   0.0000   2622.210
C10H21m3+O2  =   RO2Hm32          2.400e+19   -2.5000    0.000
RO2Hm32      =   C10H20m1+HO2        8.500e+12   0.0000   12894.520
C7H15+C3H5   =   C10H20m1          3.653e-03   4.5788  -3273.420
RO2Hm32+O2   =   O2RO2Hm32          2.500e+12   0.0000    0.000
O2RO2Hm32    =   ORO2Hm32+OH        1.500e+12   0.0000   12569.750
ORO2Hm32     =>  CH2O+CO+3C2H4+C2H5+OH  7.000e+15   0.0000   21109.970
iC8H18       =   2nC4H9          6.000e+16   0.0000   39000.000
iC8H18       =   C5H11+nC3H7        5.000e+16   0.0000   39000.000
iC8H18       =   C7H15+CH3        1.200e+15   0.0000   43000.000
C3H5+2C2H2   =   C7H7+H2          1.800e-12   6.1285  -5284.400

```

B. REAKTIONSMEECHANISMEN

C7H15	=	C5H11+C2H4	1.680e+10	0.6140	13358.000
C7H15	=	C5H10+C2H5	7.870e+10	0.6800	13397.000
C7H15+O2	=	aC7H14+HO2	1.000e+12	0.0000	2100.000
C7H15	=	C4H8+nC3H7	2.060e+11	0.4340	13397.000
C7H15	=	aC7H14+H	2.000e+13	0.0000	20000.000
C7H15	=	nC4H9+C3H6	2.640e+11	0.4310	13397.000
C7H15	=	aC6H12+CH3	4.350e+11	0.4400	14750.000
aC7H14	=	C3H5+nC4H9	3.500e+16	0.0000	35500.000
aC7H14+OH	=>	C4H8+C3H5+H2O	2.000e+09	1.2500	350.000
aC7H14+OH	=>	C5H10+C2H3+H2O	2.000e+09	1.2500	350.000
aC6H12	=	2C3H6	5.000e+13	0.0000	28400.000
aC6H12	=	nC3H7+C3H5	7.000e+15	0.0000	35500.000
aC6H12+H	=>	C3H5+C3H6+H2	1.000e+07	2.0000	2500.000
aC6H12+H	=>	C4H8+C2H3+H2	1.000e+07	2.0000	2500.000
aC6H12+OH	=>	C3H5+C3H6+H2O	6.500e+09	1.2500	350.000
aC6H12+OH	=>	C4H8+C2H3+H2O	6.500e+09	1.2500	350.000
aC6H12+OH	=	C5H11+CH2O	1.000e+11	0.0000	0.000
C5H11	=	nC3H7+C2H4	3.200e+13	0.0000	14300.000
C5H11	=	C4H8+CH3	8.000e+12	0.0000	16000.000
C5H11	=	C5H10+H	3.900e+13	0.0000	20400.000
C5H11	=	C3H6+C2H5	1.010e+12	0.0000	14800.000
C5H11+O2	=	C5H10+HO2	1.000e+12	0.0000	2100.000
C5H10	=	C3H5+C2H5	8.000e+15	0.0000	35900.000
C5H10+O	=	C4H8+CH2O	2.000e+13	0.0000	0.000
C5H10+OH	=>	C3H5+C2H4+H2O	2.000e+09	1.2000	62.100
C5H10+OH	=>	C3H6+C2H3+H2O	1.000e+09	1.2000	52.100
C5H10+OH	=	nC4H9+CH2O	1.000e+12	0.0000	0.000
nC4H9	=	C2H4+C2H5	9.000e+13	0.0000	15000.000
nC4H9+O2	=	C4H8+HO2	1.880e+12	0.0000	2200.000
nC4H9	=	C4H8+H	1.000e+13	0.0000	19600.000
C4H8+M	=>	C3H5+CH3+M	8.000e+18	0.0000	37000.000
C4H8+O	=	nC3H7+HCO	1.000e+06	2.3400	-500.000
C4H8+O	=	C3H6+CH2O	2.000e+12	0.0000	0.000
C4H8+O	=	C2H5+CH3+CO	2.600e+13	0.0000	40.000
C3H5+O2	=>	C2H2+CH2O+OH	1.700e+12	0.0000	0.000
nC3H7	=	C3H6+H	1.250e+14	0.0000	18450.000
C4H8+OH	=	CH2O+nC3H7	3.000e+12	0.0000	0.000
nC4H9	=	CH3+C3H6	2.300e+14	0.0000	16500.000

CH3+C2H4(+M) = nC3H7(+M)	5.000e+06	1.6000	2872.600
H2/2.00/ H2O/6.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ N2/0.70/			
LOW / 3.000e+63 -14.6000 9157.100 /			
TROE / 1.8940e-01 2.7700e+02 8.7480e+03 7.8910e+03 /			
nC3H7+O2 = C3H6+HO2	1.000e+12	0.0000	2440.000
C3H6+OH = C3H5+H2O	3.120e+06	2.0000	-151.000
C3H6+H = C3H5+H2	6.460e+12	0.0000	2223.000
C2H3+M = C2H2+H+M	3.000e+15	0.0000	16103.007
END			

B.3. PAH₁-Gasphaseninteraktionsmechanismus

REACTIONS	KELVINS			
A1+C2H3 = 0.694343466667PAH1+H	7.900e+11	0.0000	3200.000	
FORD /PAH1 1.000000/				
REV / 7.935e+18 -1.8077 5503.504 /				
A1+C2H = 0.680904266667PAH1+H	1.000e+12	0.0000	0.000	
FORD /PAH1 1.000000/				
REV / 7.682e+15 -1.0417 10331.851 /				
0.680904266667PAH1+OH = A1+HCCO	2.440e+03	3.0200	5574.000	
FORD /PAH1 1.000000/				
REV / 4.964e+02 3.6108 17864.929 /				
0.680904266667PAH1+H = A1m+C2H2	2.000e+14	0.0000	4882.000	
FORD /PAH1 1.000000/				
REV / 4.541e+08 1.4288 2796.884 /				
A1m+C2H4 = 0.694343466667PAH1+H	2.510e+12	0.0000	3095.000	
FORD /PAH1 1.000000/				
REV / 2.270e+20 -2.1022 5106.052 /				
A1m+C3H4 = 0.774416800000PAH1+H	1.000e+16	0.0000	16600.000	
FORD /PAH1 1.000000/				
REV / 2.268e+25 -1.7923 33189.411 /				
0.680904266667PAH1+O = A1m+HCCO	2.100e+07	2.0000	950.000	
FORD /PAH1 1.000000/				
REV / 1.759e+01 3.5339 8342.726 /				
0.680904266667PAH1+OH = A1m+CH2CO	2.180e-04	4.5000	-500.000	
FORD /PAH1 1.000000/				
REV / 5.668e-06 5.1303 9393.390 /				
0.694343466667PAH1+O = A1m+CH3+CO	1.920e+07	1.8300	110.000	
FORD /PAH1 1.000000/				

B. REAKTIONSMECHEANISMEN

```

REV / 5.780e-09 5.5915 2540.523 /
A1m+H2CCCH          = 0.774416800000PAH1      6.460e+12  0.0000  0.000
  FORD /PAH1 1.000000/
REV / 7.207e+28 -2.9720 62684.051 /
C7H7+CH2            = 0.694343466667PAH1+H      2.400e+14  0.0000  0.000
  FORD /PAH1 1.000000/
REV / 1.865e+20 -1.1492 28201.736 /
0.694343466667PAH1+OH = C7H7+CH2O      1.400e+12  0.0000  0.000
  FORD /PAH1 1.000000/
REV / 2.983e+11 0.2899 10537.399 /
0.774416800000PAH1+O = C7H7+HCCO      2.000e+13  0.0000  2000.000
  FORD /PAH1 1.000000/
REV / 5.280e+04 1.4302 3745.705 /
0.774416800000PAH1+OH = C7H7+CH2CO      1.000e+13  0.0000  5000.000
  FORD /PAH1 1.000000/
REV / 4.129e+08 0.6052 9073.753 /
C7H7+H2CCCH        = 0.8544901333333PAH1+2.0H  3.000e+12  0.0000  0.000
  FORD /PAH1 1.000000/
REV / 1.364e+18 0.0079 -4116.428 /
2.0A1m              = 1.028076000000PAH1      2.000e+26  -3.9000  3180.344
  FORD /PAH1 1.000000/
REV / 2.286e+37 -6.0400 60195.187 /
A1+A1m              = 1.028076000000PAH1+H      1.100e+23  -2.9200  7450.000
  FORD /PAH1 1.000000/
REV / 4.118e+29 -4.4203 8488.756 /
A1m+C4H2            = 0.680904266667PAH1+C2H  2.000e+11  0.0000  0.000
  FORD /PAH1 1.000000/
REV / 1.196e+16 -1.7019 -10969.868 /
C7H7+C2H2           = 0.774416800000PAH1+H      3.200e+11  0.0000  3522.533
  FORD /PAH1 1.000000/
REV / 8.462e+18 -1.1329 10856.349 /
END

```

Literaturverzeichnis

- [1] AKSIT, I.M.; MOSS, J.B.: Model Fuels to Reproduce the Sooting Behaviour of Aviation Kerosene. In: *Fuel* 84 (2005), S. 239–245
- [2] ALEXIOU, A.; WILLIAMS, A.: Soot Formation in Shock-Tube Pyrolysis of Toluene, Toluene-Methanol, Toluene-Ethanol and Toluene-Oxygen Mixtures. In: *Combustion and Flame* 104 (1996), S. 51–65
- [3] AMSDEN, A.A.; O'ROURKE, P.J.; BUTLER, T.D.: KIVA-II: A computer program for chemically reactive flows with sprays. In: *Los Alamos National Lab., LA-11560-MS* (1989)
- [4] APPEL, J.; BOCKHORN, H.; FRENKLACH, M.: Kinetic Modeling of Soot Formation with Detailed Chemistry and Physics: Laminar Premixed Flames of C2 Hydrocarbons. In: *Combustion and Flame* 121 (2000), S. 122–136
- [5] BALTHASAR, M.; MAUSS, F.; KNOBEL, A.; KRAFT, M.: Detailed Modeling of Soot Formation in a Partially Stirred Plug Flow Reactor. In: *Combustion and Flame* 128 (2002), S. 395–409
- [6] BARFKNECHT, T.R.: Toxicology of Soot. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 9 (1983), S. 199–237
- [7] BARLOW, R.S.; KARPETIS, A.N.; FRANK, J.H.; CHEN, J.Y.: Scalar Profiles and NO Formation in Laminar Opposed-Flow Partially Premixed Methane/Air Flames. In: *Combustion and Flame* 127 (2001), S. 2102–2118
- [8] BARTHS, H.; PETERS, N.; BREHM, N.; MACK, A.; PFITZNER, M.; SMILJANOVSKI, V.: Simulation of Pollutant Formation in a Gas-Turbine Combustor Using Unsteady Flamlets. In: *International Symposium on Combustion* 27 (1998), S. 1841–1847
- [9] BAURLE, R.A.: *Modeling of Turbulent Reacting Flows with Probability Density Functions for Scramjet Applications*, North Carolina State University, Dissertation, 1995

- [10] BAURLE, R.A.; GIRIMAJI, S.S.: An Assumed PDF Turbulence-Chemistry Closure with Temperature-Composition Correlations. In: *AIAA paper 99-0928* (1999)
- [11] BENTO, D.S.; THOMSON, K.A.; GÜLDER, Ö.L.: Soot Formation and Temperature Field Structure in Laminar Propane-Air Diffusion Flames at Elevated Pressures. In: *Combustion and Flame* 145 (2006), S. 765–778
- [12] BHATT, J.S.; LINDSTEDT, R.P.: Analysis of the Impact of Agglomeration and Surface Chemistry Models on Soot Formation and Oxidation. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009), S. 713–720
- [13] BLACHA, T.; DI DOMENICO, M.; GERLINGER, P.; AIGNER, M.: Soot Modeling in Partially Premixed C₂H₄/Air Flames. In: *AIAA paper 2010-1516* (2010)
- [14] BLACHA, T.; DI DOMENICO, M.; GERLINGER, P.; AIGNER, M.: Soot Predictions in Premixed and Non-Premixed Flames using a Sectional Approach for PAHs and Soot. In: *Combustion and Flame* (2011). – DOI:10.1016/j.combustflame.2011.07.006
- [15] BLACHA, T.; DI DOMENICO, M.; KÖHLER, M.; GERLINGER, P.; AIGNER, M.: Soot Modeling in a Turbulent Unconfined C₂H₄/Air Jet Flame. In: *AIAA paper 2011-0114* (2011)
- [16] BLACHA, T.; DI DOMENICO, M.; RACHNER, M.; GERLINGER, P.; AIGNER, M.: Modeling of Soot and NOX in a Full Scale Turbine Engine Combustor with Detailed Chemistry. In: *ASME paper GT2011-45084* (2011)
- [17] BLACHA, T.; DI DOMENICO, M.; SLAVINSKAYA, N.A.; GERLINGER, P.; AIGNER, M.: Modeling of Soot Size Distributions in Partially Premixed C₂H₄/Air Flames. In: *AIAA paper 2011-0414* (2011)
- [18] BORGHIA, R.: Turbulent combustion modelling. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 14 (1988), S. 245–292
- [19] BROOKES, S.J.; MOSS, J.B.: Measurements of Soot Production and Thermal Radiation from Confined Turbulent Jet Diffusion Flames of Methane. In: *Combustion and Flame* 116 (1999), S. 49–61
- [20] BURCAT, A.: *Prof. Burcat's Thermodynamic Data at the Web site of the Laboratory for Chemical Kinetics*. <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>, 2011

-
- [21] CARBONELL, D.; OLIVA, A.; PEREZ-SEGARRA, C.D.: Implementation of Two-Equation Soot Flamelet Models for Laminar Diffusion Flames. In: *Combustion and Flame* 156 (2009), S. 621–632
- [22] CHRISP, C.E.; FISHER, G.L.: Mutagenicity of Airborne Particles. In: *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology* 76 (1980), S. 143–164
- [23] COPPALLE, A.; JOYEUX, D.: Temperature and Soot Volume Fraction in Turbulent Diffusion Flames: Measurements of Mean and Fluctuating Values. In: *Combustion and Flame* 96 (1994), S. 275–285
- [24] COPPALLE, A.; JOYEUX, D.: Temperature and Soot Volume Fraction in Turbulent Diffusion Flames: Measurements of Mean and Fluctuating Values. In: *Combustion and Flame* 96 (1994), S. 275–285
- [25] CROSLAND, B.M.; JOHNSON, M.R.; THOMSON, K.A.: Analysis of Uncertainties in Instantaneous Soot Volume Fraction Measurements using Two-Dimensional, Auto-Compensating, Laser-Induced Incandescence (2D-AC-LII). In: *Applied Physics B* 102 (2010), S. 173–183
- [26] D’ANNA, A.; KENT, J.H.: Modeling of Particulate Carbon and Species Formation in Coflowing Diffusion Flames of Ethylene. In: *Combustion and Flame* 144 (2006), S. 249–260
- [27] D’ANNA, A.; KENT, J.H.: A Model of Particulate and Species Formation Applied to Laminar, Nonpremixed Flames for Three Aliphatic-Hydrocarbon Fuels. In: *Combustion and Flame* 152 (2008), S. 573–587
- [28] DASENBROCK, C.; PETERS, L.; CREUTZENBERG, O.; HEINRICH, U.: The Carcinogenic Potency of Carbon Particles with and without PAH After Repeated Intratracheal Administration in the Rat. In: *Toxicology Letters* 88 (1996), S. 15–21
- [29] DE IULIIS, S.; CHAUMEIX, N.; IDIR, M.; PAILLARD, C.E.: Scattering/Extinction Measurements of Soot Formation in a Shock Tube. In: *Experimental Thermal and Fluid Science* 32 (2008), S. 1354–1362
- [30] DI DOMENICO, M.: *Numerical Simulations of Soot Formation in Turbulent Flows*, Universität Stuttgart, Dissertation, 2008
- [31] DI DOMENICO, M.; GERLINGER, P.; AIGNER, M.: Detailed Soot Formation Model in Flames. In: *Proceedings of the European Combustion Meeting* (2005)

- [32] DI DOMENICO, M.; GERLINGER, P.; AIGNER, M.: Modeling Soot Formation in Methane Diffusion Flames. In: *AIAA paper 2006-1163* (2006)
- [33] DI DOMENICO, M.; GERLINGER, P.; AIGNER, M.: Development and Validation of a New Soot Formation Model for Gas Turbine Combustor Simulations. In: *Combustion and Flame* 157 (2010), S. 246–258
- [34] DOUÉ, N.: *Modélisation de l'évaporation de gouttes multi-composants*, L'École Nationale Supérieure de L'Aéronautique et de L'Espace (SUPAERO), Dissertation, 2005
- [35] DWORKIN, S.B.; ZHANG, Q.; THOMSON, M.J.; SLAVINSKAYA, N.A.; RIEDEL, U.: Application of an Enhanced PAH Growth Model to Soot Formation in a Laminar Coflow Ethylene/Air Diffusion Flame. In: *Combustion and Flame* 158 (2011), S. 1682–1695
- [36] EL-ASRAG, H.; LU, T.; LAW, C.K.; MENON, S.: Simulation of Soot Formation in Turbulent Premixed Flames. In: *Combustion and Flame* 150 (2007), S. 108–126
- [37] ERGUT, A.; GRANATA, S.; JORDAN, J.; CARLSON, J.; HOWARD, J.B.; RICHTER, H.; LEVENDIS, Y.A.: PAH Formation in One-Dimensional Premixed Fuel-Rich Atmospheric Pressure Ethylbenzene and Ethylalcohol Flames. In: *Combustion and Flame* 144 (2006), S. 757–772
- [38] ERGUT, A.; LEVENDIS, Y.A.; RICHTER, H.; HOWARD, J.B.; CARLSON, J.: The Effect of Equivalence Ratio on the Soot Onset Chemistry in One-Dimensional, Atmospheric-Pressure, Premixed Ethylbenzene Flames. In: *Combustion and Flame* 151 (2007), S. 173–195
- [39] ERGUT, A.; THERRIEN, R.J.; LEVENDIS, Y.A.; RICHTER, H.; HOWARD, J.B.; CARLSON, J.: The Effect of Temperature on the Soot Onset Chemistry in One-Dimensional, Atmospheric-Pressure, Premixed Ethylbenzene Flames. In: *Combustion and Flame* 155 (2008), S. 232–246
- [40] FELDERMANN, C.: *Untersuchung des Massenwachstums und der Koagulation von Rußteilchen in vorgemischten Flammen bei Drücken bis zu 10 bar*, Georg-August-Universität Göttingen, Dissertation, 1992
- [41] FENIMORE, C.P.; JONES, G.W.: Oxidation of Soot by Hydroxyl Radicals. In: *Journal of Physical Chemistry* 71 (1967), S. 593–597
- [42] FERZIGER, J.H.; PERIC, M.: *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Springer, 1997

-
- [43] FINO, D.: Diesel Emission Control: Catalytic Filters for Particulate Removal. In: *Science and Technology of Advanced Materials* 8 (2007), S. 93–100
- [44] FRENKLACH, M.: Reaction Mechanism of Soot Formation in Flames. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002), S. 2028–2037
- [45] FRENKLACH, M.; HARRIS, S.: Aerosol Dynamics Modeling Using the Method of Moments. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 118 (1987), S. 252–261
- [46] FUCHS, N.A.: *The Mechanics of Aerosols*. Pergamon Press, 1964
- [47] GAL-OR, B.; CULLINAN, H.T.Jr.; GALLI, R.: New Thermodynamictransport Theory for Systems with Continuous Component Density Distributions. In: *Chemical Engineering Science* 30 (1975), S. 1085–1092
- [48] GERLINGER, P.: *Numerische Verbrennungssimulation, Effiziente numerische Simulation turbulenter Verbrennung*. Springer, 2006
- [49] GERLINGER, P.; NOLL, B.; AIGNER, M.: Assumed PDF Modelling and PDF Structure Investigation using Finite-Rate Chemistry. In: *Progress in Computational Fluid Dynamics* 5 (2005), S. 334–344
- [50] GIRIMAJI, S.S.: Assumed Beta-PDF Model for Turbulent Mixing: Validation and Extension to Multiple Scalar Mixing. In: *Combustion Science and Technology* 78 (1991), S. 177–196
- [51] GIRIMAJI, S.S.: A Simple Recipe for Modeling Reaction-Rates in Flows with Turbulent-Combustion. In: *AIAA paper 91-1792* (1991)
- [52] GROTHEER, H.H.; HOFFMANN, K.; WOLF, K.; KANJARKAR, S.; WAHL, C.; AIGNER, M.: Study of Carbonaceous Nanoparticles in Premixed C₂H₄-Air Flames and behind a Spark Ignition Engine. In: *Combustion and Flame* 156 (2009), S. 791–800
- [53] GROTHEER, H.H.; POKORNY, H.; BARTH, K.L.; THIERLEY, M.; AIGNER, M.: Mass Spectrometry up to 1 Million Mass Units for the Simultaneous Detection of Primary Soot and of Soot Precursors (Nanoparticles) in Flames. In: *Chemosphere* 57 (2004), S. 1335–1342
- [54] GUO, H.; SMALLWOOD, G.J.: The Interaction Between Soot and NO Formation in a Laminar Axisymmetric Coflow Ethylene/Air Diffusion Flame. In: *Combustion and Flame* 149 (2007), S. 225–233

- [55] GUO, H.; THOMSON, K.A.; SMALLWOOD, G.J.: On the Effect of Carbon Monoxide Addition on Soot Formation in a Laminar Ethylene/Air Coflow Diffusion Flame. In: *Combustion and Flame* 156 (2009), S. 1135–1142
- [56] HABIBI, A.; MERCI, B.; HEYNDERICKX, G.J.: Impact of Radiation Models in CFD Simulations of Steam Cracking Furnaces. In: *Computers and Chemical Engineering* 31 (2007), S. 1389–1406
- [57] HALL, R.J.; SMOOKE, M.D.; M.B., Colket: Physical and Chemical Aspects of Combustion. In: DRYER, F.L. (Hrsg.); SAWYER, R.F. (Hrsg.): *A Tribute to Irvine Glassman, Combustion Science and Technology Book Series* Bd. 4. Gordon & Breach, 1997, S. 189–229
- [58] HALLETT, W.L.H.: A Simple Model for the Vaporization of Droplets with Large Numbers of Components. In: *Combustion and Flame* 121 (2000), S. 334–344
- [59] HARRIS, S.J.; KENNEDY, I.M.: The Coagulation of Soot Particles with van der Waals Forces. In: *Combustion Science and Technology* 59 (1988), S. 443–454
- [60] HONG, S.; WOOLDRIDGE, M.S.; IM, H.G.; ASSANIS, D.N.; PITSCHE, H.: Development and Application of a Comprehensive Soot Model for 3D-CFD Reacting Flow Studies in a Diesel Engine. In: *Combustion and Flame* 143 (2005), S. 11–26
- [61] HOWARD, J.B.: *Kinetic Models and Data used in Calculations*. <http://web.mit.edu/anish/www/mitsootmodellatmsymp2004.mec>, Februar 2011
- [62] HU, B.; YANG, B.; KOYLU, U.O.: Soot Measurements at the Axis of an Ethylene/Air Non-Premixed Turbulent Jet Flame. In: *Combustion and Flame* 134 (2003), S. 93–106
- [63] HU, D.: *Modellierung und Modellentwicklung der Rußbildung bei hohem Druck in vorgemischten Verbrennungssystemen*, Universität Stuttgart, Dissertation, 2002
- [64] IYER, S.S.; LITZINGER, T.A.; LEE, S.Y.; SANTORO, R.J.: Determination of Soot Scattering Coefficient from Extinction and Three-Angle Scattering in a Laminar Diffusion Flame. In: *Combustion and Flame* 149 (2007), S. 206–216
- [65] JENSEN, E.J.; TOON, O.B.: The Potential Impact of Soot Particles from Aircraft Exhaust on Cirrus Clouds. In: *Geophysical Research Letters* 24 (1997), S. 249–252
- [66] JONES, W.P.; LAUNDER, B.E.: The Prediction of Laminarization with a Two-Equation Model of Turbulence. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 15 (1972), S. 301–314

-
- [67] KAZAKOV, A.; FRENKLACH, M.: Dynamic Modeling of Soot Particle Coagulation and Aggregation: Implementation with the Method of Moments and Application to High-Pressure Laminar Premixed Flames. In: *Combustion and Flame* 114 (1998), S. 484–501
- [68] KAZAKOV, A.; WANG, H.; FRENKLACH, M.: Detailed Modeling of Soot Formation in Laminar Premixed Ethylene Flames at a Pressure of 10 Bar. In: *Combustion and Flame* 100 (1995), S. 111–120
- [69] KEE, R.J.; GRGAR, J.F.; SMOOKE, M.D.; MILLER, J.A.: *A Fortran Programm for Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames*. SAND85-8240, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, 1985
- [70] KEE, R.J.; RUPLEY, F.M.; MEEKS, E.; MILLER, J.A.: *CHEMKIN-III: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gasphase Chemical and Plasma Kinetics*. SAND96-8216, Sandia National Laboratories, Livermore, CA, 1996
- [71] KELLERER, H.; MÜLLER, A.; BAUER, H.J.; WITTIG, S.: Soot Formation in a Shock Tube under Elevated Pressure Conditions. In: *Combustion Science and Technology* 113 (1996), S. 67–80
- [72] KENNEDY, I.M.: Models of Soot Formation and Oxidation. In: *Energy Combustion Science* 23 (1997), S. 95–132
- [73] KENT, J.H.; HONNERY, D.: Soot and Mixture Fraction in Turbulent Diffusion Flames. In: *Combustion Science and Technology* 54 (1987), S. 383–397
- [74] KNORRE, V.Gg.; TANKE, D.; THIENEL, T.; WAGNER, H.Gg.: Soot Formation in the Pyrolysis of Benzene/Acetylene and Acetylene/Hydrogen Mixtures at High Carbon Concentrations. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 26 (1996), S. 2303–2310
- [75] KNYSTAUTAS, R.; LEE, J.H.S.; SHEPHERD, J.E.; TEODORCZYK, A.: Flame Acceleration and Transition to Detonation in Benzene-Air Mixtures. In: *Combustion and Flame* 115 (1998), S. 424–436
- [76] KOCH, W.: *Über die Koagulation von Aerosolen und ihre Bedeutung für Umwelt und Verfahrenstechnik*, Technische Universität Clausthal, Dissertation, 1996
- [77] KÖHLER, M.; GEIGLE, K.P.; MEIER, W.; CROSLAND, B.; THOMSON, K.A.; SMALLWOOD, G.: *Sooting Turbulent Jet Flame: Characterization and Quantitative Soot Measurements*. Applied Physics B.: Lasers and Optics, Springer, 2011

- [78] KÖYLÜ, Ü.Ö.; McENALLY, C.S.; ROSNER, D.E.; PFEFFERLE, L.D.: Simultaneous Measurements of Soot Volume Fraction and Particle Size Microstructure in Flames using a Thermophoretic Sampling Technique. In: *Combustion and Flame* 110 (1997), S. 494–507
- [79] KRONHOLM, D.F.: *Molecular Weight Growth Pathways in Fuel-Rich Combustion*, Massachusetts Institute of Technology, Dissertation, 2000
- [80] LAZIK, W.; DOERR, T.; BAKE, S.; BANK, R.v.d.; RACKWITZ, L.: Development of Lean-Burn Low-NOx Combustion Technology at Rolls-Royce Deutschland. In: *ASME paper GT2008-51115* (2008)
- [81] LE CLERCQ, P.; DI DOMENICO, M.; RACHNER, M.; IVANOVA, E.; AIGNER, M.: Impact of Fischer-Tropsch Fuels on Aero-Engine Combustion Performance. In: *AIAA paper 2010-0613* (2010)
- [82] LE CLERCQ, P.; DOUÉ, N.; RACHNER, M.; AIGNER, M.: Validation of a Multicomponent-Fuel Model for Spray Computations. In: *AIAA paper 2009-1188* (2009)
- [83] LEE, C.K.: Estimates of Luminous Flame Radiation from Fires. In: *Combustion and Flame* 24 (1975), S. 239–244
- [84] LEE, S.Y.; TURNS, S.R.; SANTORO, R.J.: Measurements of Soot, OH, and PAH Concentrations in Turbulent Ethylene/Air Jet Flames. In: *Combustion and Flame* 156 (2009), S. 2264–2275
- [85] LEFEBVRE, A.H.: Radiation from Flames in Gas Turbines and Rocket Engines. In: *International Symposium on Combustion* 12 (1969), S. 1247–1253
- [86] LEUNG, K.M.; LINDSTEDT, R.P.; JONES, W.P.: A Simplified Reaction Mechanism for Soot Formation in Nonpremixed Flames. In: *Combustion and Flame* 87 (1991), S. 289–305
- [87] LIGNELL, D.O.; CHEN, J.H.; SMITH, P.J.: Three Dimensional Direct Numerical Simulation of Soot Formation and Transport in a Temporally Evolving Nonpremixed Ethylene Jet Flame. In: *Combustion and Flame* 155 (2008), S. 316–333
- [88] LINDSTEDT, P.R.: In: BOCKHORN, H. (Hrsg.): *Soot Formation in Combustion*. Springer, 1994, S. 417–441

-
- [89] LINDSTEDT, R.P.; LOULOU, S.A.: Joint-Scale Transported PDF Modeling of Soot Formation and Oxidation. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), S. 775–783
- [90] LIU, F.; GUO, H.; SMALLWOOD, G.J.; GÜLDER, Ö.L.: Effects of Gas and Soot Radiation on Soot Formation in a Coflow Laminar Ethylene Diffusion Flame. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 73 (2002), S. 409–421
- [91] LIU, F.; GUO, H.; SMALLWOOD, G.J.; GÜLDER, Ö.L.: Numerical Modelling of Soot Formation and Oxidation in Laminar Coflow Non-Smoking and Smoking Ethylene Diffusion Flames. In: *Combustion Theory and Modelling* 7 (2003), S. 301–315
- [92] LUBBERS, C.L.; BRETHOUWER, G.; BOERSMA, B.J.: Simulation of the Mixing of a Passive Scalar in a Round Turbulent Jet. In: *Fluid Dynamics Research* 28 (2001), S. 189–208
- [93] MA, G.; WEN, J.Z.; LIGHTSTONE, M.F.; THOMSON, M.J.: Optimization of Soot Modeling in Turbulent Nonpremixed Ethylene/Air Jet Flames. In: *Combustion Science and Technology* 177 (2005), S. 1567–1602
- [94] MAGNUSSEN, B.F.; HJERTAGER, B.H.: On Mathematical Modeling of Turbulent Combustion with Special Emphasis on Soot Formation and Combustion. In: *International Symposium on Combustion* 16 (1977), S. 719–729
- [95] MANZELLO, S.L.; LENHART, D.B.; YOZGATLIGIL, A.; DONOVAN, M.T.; MULHOLLAND, G.W.; ZACHARIAH, M.R.; TSANG, W.: Soot Particle Size Distributions in a Well-Stirred Reactor/Plug Flow Reactor. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007), S. 675–683
- [96] MATHIEU, O.; FRACHE, G.; CHAUMEIX, N. Djebaï l.; PAILLARD, C.E.; KRIER, G.; MULLER, J.F.; DOUCE, F.; MANUELLI, P.: Characterization of Adsorbed Species on Soot Formed behind Reflected Shock Waves. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007), S. 511–519
- [97] MAUSS, F.: *Entwicklung eines kinetischen Modells der Rußbildung mit schneller Polymerisation*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Dissertation, 1998
- [98] MCENALLY, C.S.; KÖYLÜ, Ü.Ö.; PFEFFERLE, L.D.; ROSNER, D.E.: Soot Volume Fraction and Temperature Measurements in Laminar Nonpremixed Flames using Thermocouples. In: *Combustion and Flame* 109 (1997), S. 701–720

- [99] MCENALLY, C.S.; PFEFFERLE, L.D.: Experimental Study of Nonfuel Hydrocarbons and Soot in Coflowing Partially Premixed Ethylene/Air Flames. In: *Combustion and Flame* 121 (2000), S. 575–592
- [100] MCQUARRIE, D.A.; SIMON, J.D.: *Physical Chemistry, A Molecular Approach*. University Science Books, Sausalito, California, 1997
- [101] MEGARIDIS, C.M.; DOBBINS, R.A.: Comparison of Soot Growth and Oxidation in Smoking and Non-Smoking Ethylene Diffusion Flames. In: *Combustion Science and Technology* 66 (1989), S. 1–16
- [102] MEHTA, R.S.; HAWORTH, D.C.; MODEST, M.F.: Composition PDF/Photon Monte Carlo Modeling of Moderately Sooting Turbulent Jet Flames. In: *Combustion and Flame* 157 (2010), S. 982–994
- [103] MEISTER, A.: *Numerik linearer Gleichungssysteme*. 2nd. Vieweg, 2005
- [104] MENTER, F.R.: Two-Equation Eddy-Viscosity Turbulence Models for Engineering Applications. In: *AIAA Journal* 32 (1994), S. 1598–1605
- [105] MESSERER, A.; NIESSNER, R.; PÖSCHL, U.: Thermophoretic Deposition of Soot Aerosol Particles under Experimental Conditions Relevant for Modern Diesel Engine Exhaust Gas Systems. In: *Aerosol Science* 34 (2003), S. 1009–1021
- [106] MIGLIORINI, F.; DE IULIIS, S.; CIGNOLI, F.; ZIZAK, G.: How Flat is the Rich Premixed Flame Produced by Your McKenna Burner? In: *Combustion and Flame* 153 (2008), S. 384–393
- [107] MILLER, J.H.: The Kinetics of Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Agglomeration in Flames. In: *International Symposium on Combustion* 23 (1991), S. 91–98
- [108] MODEST, M.; YANG, J.: Elliptic PDE Formulation and Boundary Conditions of the Spherical Harmonics Method of Arbitrary Order for General Three-Dimensional Geometries. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 109 (2008), S. 1641–1666
- [109] MODEST, M.F.: *Radiative Heat Transfer*. 2nd. Academic, New York, 2003
- [110] MORGAN, N.; KRAFT, M.; BALTHASAR, M.; WONG, D.; FRENKLACH, M.; MITCHELL, P.: Numerical Simulations of Soot Aggregation in Premixed Laminar Flames. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007), S. 693–700

-
- [111] MOSBACH, S.; CELNIK, M.S.; RAJ, A.; KRAFT, M.; ZHANG, H.R.; KUBO, S.; KIM, K.O.: Towards a Detailed Soot Model for Internal Combustion Engines. In: *Combustion and Flame* 156 (2009), S. 1156–1165
- [112] MOSS, J.B.; AKSIT, I.M.: Modelling Soot Formation in a Laminar Diffusion Flame Burning a Surrogate Kerosene Fuel. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007), S. 3139–3146
- [113] MOSS, J.B.; STEWART, C.D.; YOUNG, K.J.: Modeling Soot Formation and Burnout in a High Temperature Laminar Diffusion Flame Burning under Oxygen-Enriched Conditions. In: *Combustion and Flame* 101 (1995), S. 491–500
- [114] NAGLE, J.; STRICKLAND-CONSTABLE, R.F.: Oxidation of Carbon Between 1000–2000 °C. In: *Proceedings of the 5th Carbon Conference* 1 (1962), S. 154–164
- [115] NAKAMURA, M.; KODA, S.; AKITA, K.: Sooting Behavior and Radiation in Methanol/Benzene/Air Diffusion Flames. In: *International Symposium on Combustion* 19 (1981), S. 563–570
- [116] NAYDENOVA, M.Sc.I.I.: *Soot Formation Modeling during Hydrocarbon Pyrolysis and Oxidation behind Shock Waves*, Rupertus Carola Universität Heidelberg, Dissertation, 2007
- [117] NETZELL, K.; LEHTINIEMI, H.; MAUSS, F.: Calculating the Soot Particle Size Distribution Function in Turbulent Diffusion Flames using a Sectional Method. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007), S. 667–674
- [118] ÖKTEM, B.; TOLOCKA, M.P.; ZHAO, B.; WANG, H.; JOHNSTON, M.V.: Chemical Species Associated with the Early Stage of Soot Growth in a Laminar Premixed Ethylene-Oxygen-Argon Flame. In: *Combustion and Flame* 142 (2005), S. 364–373
- [119] OXENIUS, J.: *Kinetic Theory of Particles and Photons*. Springer, 1986
- [120] PARAMESWARAN, T.; SNELLING, D.R.: Estimation of Spatial Averaging of Temperatures from Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy. In: *Applied Optics* 35 (1996), S. 5461–5464
- [121] PATANKAR, S.V.; PHILLIPS, M.A. (Hrsg.); MILLMAN, E.M. (Hrsg.): *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. Hemisphere Publishing Corporation, 1980 (Series in Computational Methods in Mechanics and Thermal Science)

- [122] PATTERSON, R.I.A.; KRAFT, M.: Models for the Aggregate Structure of Soot Particles. In: *Combustion and Flame* 151 (2007), S. 160–172
- [123] PETZOLD, A.; STRÖM, J.; OHLSSON, S.; SCHRÖDER, F.P.: Elemental Composition and Morphology of Ice-Crystal Residual Particles in Cirrus Clouds and Contrails. In: *Atmospheric Research* 49 (1998), S. 21–34
- [124] PETZOLD, A.; STRÖM, J.; SCHRÖDER, F.P.; B., Kärcher: Carbonaceous Aerosol in Jet Engine Exhaust: Emission Characteristics and Implications for Heterogeneous Chemical Reactions. In: *Atmospheric Environment* 33 (1999), S. 2689–2698
- [125] POPE, C.J.; HOWARD, J.B.: Simultaneous Particle and Molecule Modeling (SPAMM): An Approach for Combining Sectional Aerosol Equations and Elementary Gas-Phase Reactions. In: *Aerosol Science and Technology* 27 (1997), S. 73–94
- [126] POPE, S.B.: An explanation of the turbulent round-jet/plane-jet anomaly. In: *AIAA Journal* 16 (1978), S. 279–281
- [127] POPE, S.B.: *Turbulent Flows*. Cambridge University Press, 2000
- [128] QIAN, G.H.; BURDICK, I.W.; PFEFFER, R.; SHAW, H.; STEVENS, J.G.: Soot Removal from Diesel Engine Exhaust using a Rotating Fluidized Bed Filter. In: *Advances in Environmental Research* 8 (2004), S. 387–395
- [129] RAUCH, B.; CALABRIA, R.; CHIARIELLO, F.; LE CLERCQ, P.; MASSOLI, P.; RACHNER, M.: Accurate analysis of multicomponent fuel spray evaporation in turbulent flow. In: *Experiments in Fluids*, Springer-Verlag (2011). – DOI:10.1007/s00348-011-1169-0
- [130] RAVISHANKAR, M.; MAZUMDER, S.; KUMAR, A.: Finite-Volume Formulation and Solution of the P_3 Equations of Radiative Transfer on Unstructured Meshes. In: *Journal of Heat Transfer* 132 (2010), S. 023402
- [131] RICHTER, H.; GRANATA, S.; GREEN, W.H.; HOWARD, J.B.: Detailed Modeling of PAH and Soot Formation in a Laminar Premixed Benzene/Oxygen/Argon Low-Pressure Flame. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), S. 1397–1405
- [132] ROSIN, P.; RAMMLER, E.: The Laws Governing the Fineness of Powdered Coa. In: *Journal of the Institute of Fuel* 7 (1933), S. 29–36
- [133] SAFFARIPOUR, M.; ZABETI, P.; DWORKIN, S.B.; ZHANG, Q.; GUO, H.; LIU, F.; SMALLWOOD, G.J.; THOMSON, M.J.: A Numerical and Experimental Study of a Laminar

- Sooting Coflow Jet-A1 Diffusion Flame. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011), S. 601–608
- [134] SAJI, C.B.; BALAJI, C.; SUNDARARAJAN, T.: Investigation of Soot Transport and Radiative Heat Transfer in an Ethylene Jet Diffusion Flame. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 51 (2008), S. 4287–4299
- [135] SANTORO, R.J.; YEH, T.T.; HORVATH, J.J.; SEMERJIAN, H.G.: The Transport and Growth of Soot Particles in Laminar Diffusion Flames. In: *Combustion Science and Technology* 53 (1987), S. 89–115
- [136] SCHLEICHER, A.; W.HARTWIG, W.: *Anmerkungen zur Rußzahlmessung nach Bacharach (DIN 51 402)*. Springer, 1990
- [137] SINGH, J.; PATTERSON, R.I.A.; KRAFT, M.; WANG, H.: Numerical Simulation and Sensitivity Analysis of Detailed Soot Particle Size Distribution in Laminar Premixed Ethylene Flames. In: *Combustion and Flame* 145 (2006), S. 117–127
- [138] SIVARAMAKRISHNAN, R.; TRANTER, R.S.; BREZINSKY, K.: A High Pressure Model for the Oxidation of Toluene. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), S. 1165–1173
- [139] SLAVINSKAYA, N.A.: Skeletal Mechanism for Kerosene Combustion with PAH Production. In: *AIAA paper 2008-0992* (2008)
- [140] SLAVINSKAYA, N.A.; FRANK, P.: A Modeling Study of Aromatic Soot Precursors in Laminar Methane and Ethene Flames. In: *Combustion and Flame* 156 (2009), S. 1705–1722
- [141] SLAVINSKAYA, N.A.; HAIDN, O.J.: Reduced Chemical Model for High Pressure Methane Combustion with PAH Formation. In: *AIAA paper 2008-1012* (2008)
- [142] SMITH, E.J.; MI, J.; NATHAN, G.J.; DALLY, B.B.: Preliminary Examination of a Round Jet Initial Condition Anomaly for the k - ϵ Turbulence Model. In: *15th Australasian Fluid Mechanics Conference* (2004)
- [143] SMITH, G.P.; GOLDEN, D.M.; FRENKLACH, M.; MORIARTY, N.W.; EITENEER, B.; GOLDENBERG, M.; BOWMAN, C.T.; HANSON, R.K.; SONG, S.; GARDINER, W.C.Jr.; LISSIANSKI, V.V.; Z., Qin: *Homepage of GRI3.0*. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech, 1999

- [144] SMOOKE, M.D.; LONG, M.B.; CONNELLY, B.C.; M.B., Colket; R.J., Hall: Soot Formation in Laminar Diffusion Flames. In: *Combustion and Flame* 143 (2005), S. 613–628
- [145] SMOOKE, M.D.; MCENALLY, C.S.; PFEFFERLE, L.D.; HALL, R.J.; COLKET, M.B.: Computational and Experimental Study of Soot Formation in a Coflow, Laminar Diffusion Flame. In: *Combustion and Flame* 117 (1999), S. 117–139
- [146] STARKE, R.; KOCH, B.; ROTH, P.: Nano-Particle Sizing by Laser-Induced Incandescence (LII) in a Shock Tube Wave Reactor. In: *Shock Waves* 12 (2003), S. 351–360
- [147] STARKE, R.; ROTH, P.: Soot Particle Sizing by LII during Shock Tube Pyrolysis of C₆H₆. In: *Combustion and Flame* 127 (2002), S. 1178–2285
- [148] TALBOT, L.; CHENG, R. K.; SCHEFER, R.W.; WILLIS, D.R.: Thermophoresis of Particles in a Heated Boundary Layer. In: *Journal of Fluid Mechanics* 101 (1980), S. 737–758
- [149] TANKE, D.: *Rußbildung in der Kohlenwasserstoff-Pyrolyse hinter Stoßwellen*, Universität Göttingen, Dissertation, 1995
- [150] TANNEHILL, J.C.; ANDERSON, D.A.; PLETCHER, R.H.: *Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer*. 2nd. Academic, New York, 1997
- [151] THURGOOD, C.P.; BECKER, H.A.; POLLARD, A.: The T_N Quadrature Set for the Discrete Ordinates Method. In: *Journal of Heat Transfer* 117 (1995), S. 1068–1070
- [152] TRUELOVE, J.S.: *Evaluation of a Multi-Flux Model for Radiative Heat Transfer in Cylindrical Furnaces*. UKAEA Report AERE-R9100, Harwell, UK, 1978
- [153] TSURIKOV, M.S.; GEIGLE, K.P.; KRÜGER, V.; SCHNEIDER-KÜHNLE, Y.; STRICKNER, W.; LÜCKERATH, R.; HADEF, R.; AIGNER, M.: Laser-Based Investigation of Soot Formation in Laminar Premixed Flames at Atmospheric and Elevated Pressures. In: *Combustion Science and Technology* 177 (2005), S. 1835–1862
- [154] VLASOV, P.A.; WARNATZ, J.: Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation in Hydrocarbon Pyrolysis behind Shock Waves. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 29 (2002), S. 2335–2341
- [155] WARNATZ, J.; MAAS, U.; DIBBLE, R.W.: *Combustion, Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*. 3rd. Springer, 2001

-
- [156] WEN, Z.; YUN, S.; THOMSON, M.J.; LIGHTSTONE, M.F.: Modeling Soot Formation in Turbulent Kerosene/Air Jet Diffusion Flames. In: *Combustion and Flame* 135 (2003), S. 323–340
- [157] WILCOX, D.: *Turbulence Modeling for CFD*. 2nd. DCW Industries, 1998
- [158] WILLIAMS, T.C.; SHADDIX, C.R.; JENSEN, K.A.; SUO-ANTTILA, J.M.: Measurement of the Dimensionless Extinction Coefficient of Soot within Laminar Diffusion Flames. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 50 (2007), S. 1616–1630
- [159] WOIKI, D.; GIESEN, A.; ROTH, P.: Time-Resolved Laser-Induced Incandescence for Soot Particle Sizing during Acetylene Pyrolysis behind Shock Waves. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 28 (2000), S. 2531–2537
- [160] XU, F.; EL-LEATHY, A. M.; KIM, C. H.; FAETH, G.M.: Soot Surface Oxidation in Hydrocarbon/Air Diffusion Flames at Atmospheric Pressure. In: *Combustion and Flame* 132 (2003), S. 43–57
- [161] YANG, J.; MODEST, M.: Elliptic PDE Formulation of General Three-Dimensional High-Order P_N -Approximations for Radiative Transfer. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 104 (2007), S. 217–227
- [162] YOUNG, K.J.; STEWART, C.D.; SYED, K.J.; MOSS, J.B.: Soot Formation in Confined Turbulent Flames Fuelled by Pre-Vaporised Kerosene and by Ethylene. In: *Proceedings on the Tenth ISABE Meeting, AIAA* 10 (1991), S. 239–248
- [163] YU, J.; SUMATHI, R.; GREEN, W.H.Jr.: Accurate and Efficient Method for Predicting Thermochemistry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – Bond-Centered Group Additivity. In: *JACS, ISSN 0002-786* 126 (2004), S. 12685–12700
- [164] YUNARDI; WOOLLEY, R.M.; FAIRWEATHER, M.: Conditional Moment Closure Prediction of Soot Formation in Turbulent, Nonpremixed Ethylene Flames. In: *Combustion and Flame* 152 (2008), S. 360–376
- [165] ZAMUNER, B.; DUPOIRIEUX, F.: Numerical Simulation of Soot Formation in a Turbulent Flame with a Monte-Carlo PDF Approach and Detailed Chemistry. In: *Combustion Science and Technology* 158 (2000), S. 407–438
- [166] ZHANG, Q.; GUO, H.; LIU, F.; SMALLWOOD, G.J.; THOMSON, M.J.: Modeling of Soot Aggregate Formation and Size Distribution in a Laminar Ethylene/Air Coflow

- Diffusion Flame with Detailed PAH Chemistry and an Advanced Sectional Aerosol Dynamics Model. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009), S. 761–768
- [167] ZHAO, B.; YANG, Z.; JOHNSTON, M.V.; WANG, H.; WEXLER, A.S.; BALTHASAR, M.; KRAFT, M.: Measurement and Numerical Simulation of Soot Particle Size Distribution Functions in a Laminar Premixed Ethylene-Oxygen-Argon Flame. In: *Combustion and Flame* 133 (2003), S. 173–188
- [168] ZHAO, B.; YANG, Z.; LI, Z.; JOHNSTON, M.V.; WANG, H.: Particle Size Distribution Function of Incipient Soot in Laminar Premixed Ethylene Flames: Effect of Flame Temperature. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), S. 1441–1448

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Thomas Blacha
Geburtsdatum	30. August 1978
Geburtsort	Berlin
Staatsangehörigkeit	Deutsch

Schulbildung

1985-1991	38. Oberschule Berlin-Marzahn
1991-1995	Gymnasium Warstein
1995-1996	Centennial High-School, Pueblo, Colorado, USA
1996-1998	Gymnasium Warstein

Wehrdienst

1998-1999	Wehrdienst, Luftwaffe, Erndtebrück
-----------	------------------------------------

Studium

1999-2002	Universität Stuttgart
2002-2003	Fachpraktikum bei Onera, Toulouse, Frankreich
2003-2004	Universität Stuttgart
2004-2005	Auslandsjahr, École Polytechnique, Montréal, Kanada
2005-2006	Universität Stuttgart

Berufliche Tätigkeit

seit 2006	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen Zentrum für Luft und Raumfahrttechnik in Stuttgart (Institut für Verbrennungstechnik) mit Möglichkeit zur Promotion an der Universität Stuttgart
-----------	--