

Experimentelle Untersuchung magerer laminarer Niederdruckflammen mit periodisch variierender Gemischzusammensetzung

Dipl.-Ing. Holger Ax

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

Experimentelle Untersuchung magerer laminarer Niederdruckflammen mit periodisch variierender Gemischzusammensetzung

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

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Holger Ax

aus Rastatt

Hauptberichter:	Prof. Dr.-Ing. Manfred Aigner
Mitberichter:	Prof. Dr. rer. nat. Burak Atakan
Tag der mündlichen Prüfung:	29. Juli 2013

Institut für Verbrennungstechnik der Luft- und Raumfahrt
der Universität Stuttgart

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	5
Tabellenverzeichnis	9
Nomenklatur	11
Zusammenfassung	15
Abstract	17
1 Einleitung	19
1.1 Ziel und Inhalt dieser Arbeit	22
1.2 Stand der Wissenschaft	23
1.3 Allgemeine Betrachtungen	31
1.3.1 Mischungsbruch	32
1.3.2 Diffusive Transportphänomene	33
1.3.3 Allgemeine Beschreibung der Flammenfront	37
1.3.4 Mathematisch-physikalische Beschreibung der Flammenfront	39
1.3.5 Flammenverhalten bei Variation des Äquivalenzverhältnisses	43
1.3.6 Bestimmung der laminaren Flammgeschwindigkeit	45
2 Experimenteller Aufbau	49
2.1 Brenner	49
2.2 Brennkammer und Peripherie	52
3 Angewandte Messtechniken	55
3.1 Laser-Raman-Streuung	55
3.1.1 Grundlagen der Raman-Streuung	55
3.1.2 Anregungsseite des Raman-Messsystems	57
3.1.3 Detektionsseite des Raman-Messsystems	59
3.1.4 Raman Signalauswertung	60
3.1.5 Raman Kalibriermessungen	62
3.2 Chemilumineszenz	63

4	Messgenauigkeit	67
4.1	Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Flammeneinstellungen	68
4.1.1	Einfluss der Massenstromregler	68
4.1.2	Einfluss der Frischgastemperatur	70
4.1.3	Einfluss von Druckschwankungen	71
4.1.4	Fehler der Strömungsgeschwindigkeit des Frischgases	72
4.1.5	Fehler bei der Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit	72
4.2	Fehlerabschätzung der Raman-Messungen	74
4.2.1	Einfluss des Kalibrierdatensatzes	74
4.2.2	Einfluss des Auswerteverfahrens	80
4.3	Fehler der Chemilumineszenzmessungen	87
5	Ergebnisse	89
5.1	Stationäre Flammen	89
5.2	Instationäre Flammen: parametrische Studie	98
5.2.1	Pulsfrequenz 5 Hz	102
5.2.2	Höhere Pulsfrequenzen	123
5.3	Instationäre Flammen: Verlöschende Flamme	130
6	Resümee	141
	Literaturverzeichnis	145

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Struktur der Flammenfront einer vorgemischten Flamme.	38
1.2	Laminare Flammengeschwindigkeit und adiabate Flammentemperatur einer Methan/Luft-Flamme in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis bei 1 bar und 315 K (nach Law [1]).	44
1.3	Geschwindigkeitsvektoren in einer Kegelflamme.	46
2.1	Schematische Darstellung des Niederdruckbrenners.	50
2.2	Niederdruckbrennkammer mit eingebautem Brenner.	53
3.1	Termschemata bei Streuprozessen.	56
3.2	Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für die 1D-Laser-Raman- und OH*-Chemilumineszenz-Messungen.	58
3.3	Beispielhafte Raman-Spektren einer Methan/Luft-Flamme, simultan gemessen über eine Länge von 7 mm bei einem Druck von 70 mbar.	61
3.4	Eigenleuchten einer Methan/Luft-Flamme (70 mbar, $\Phi = 0,7$). a: Fotografie (sichtbares Spektrum); b: OH* gemittelt und hintergrundkorrigiert; c: Abel-invertiertes OH*-Signal.	65
4.1	Bereinigung der Raman-Spektren von C ₂ -Fluoreszenz durch zusätzlichen Hintergrundkanal (HK).	84
4.2	Beispielhafte Ergebnisse aus einer mageren Flamme mit und ohne C ₂ -Korrektur; linke Skala: CO-Konzentration, rechte Skala: C/H-Verhältnis.	86
4.3	Vergleich eines gemittelten Bildes (links) und eines Einzelbildes (rechts) der detektierten OH*-Chemilumineszenz zur Verdeutlichung der Stabilität der Flamme.	88
5.1	Gemittelte und Abel-invertierte Signale der OH*-Chemilumineszenz aus mageren und stöchiometrischen Flammen bei Drücken von 40 mbar und 80 mbar.	90
5.2	Aus den Signalen der OH*-Chemilumineszenz abgeleitete laminare Flammengeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis bei verschiedenen Drücken.	91
5.3	Abel-invertiertes Signal der OH*-Chemilumineszenz einer stationären mageren Flamme bei 70 mbar und einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,66$	92

5.4	Stoffmengenanteile $X(i)$ der Hauptspezies (Skala links, man beachte die Skalenteilung) und Profil der OH*-Chemilumineszenz (Skala rechts) über die Flammenfront einer stationären mageren Flamme hinweg bei 70 mbar und einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,66$	93
5.5	Ausgewählte Konzentrationsprofile und Verlauf der Temperatur über die Flammenfront der stationären Flamme hinweg.	95
5.6	Korrelationen der Methan- und der Wasserkonzentration mit der Temperatur in der Flammenfront einer mageren stationären Flamme.	96
5.7	Gemessene Wasserstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur in einer mageren stationären Flamme.	97
5.8	Mischungsbruch über die Flammenfront einer mageren Flamme hinweg, links aufgetragen über der Höhe über dem Brenner, rechts in Abhängigkeit von der Temperatur.	98
5.9	Verteilung des Methanpulses nach Austritt aus den Röhrchen.	101
5.10	Verläufe der Methankonzentration über eine Periode in zwei verschiedenen Höhen über dem Brenner bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 10 % zusätzlichem Methan.	103
5.11	OH*-Chemilumineszenz zu zwei verschiedenen Phasenwinkeln bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 10 %: links maximale Flammenhöhe über dem Brenner bei 36°, rechts minimale Flammenhöhe bei 216°.	104
5.12	Methankonzentrationen in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner zu verschiedenen Phasenwinkeln bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 10 %.	105
5.13	Verläufe der Methankonzentration über eine Periode in zwei verschiedenen Höhen über dem Brenner bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 25 % zusätzlichem Methan.	106
5.14	OH*-Chemilumineszenz zu zwei verschiedenen Phasenwinkeln bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 25 %: links maximale Flammenhöhe über dem Brenner bei 36°, rechts minimale Flammenhöhe bei 216°.	107
5.15	Methankonzentrationen in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner zu verschiedenen Phasenwinkeln bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 25 %.	108
5.16	Profile des Mischungsbruchs als Funktion der Höhe über dem Brenner zu drei verschiedenen Phasenwinkeln bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 25%.	109

5.17	Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner zu verschiedenen Phasenwinkeln bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 25 %.	110
5.18	Phasenkorrelation der Wärmefreisetzung und des Mischungsbruchs bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 25 %.	115
5.19	Phasenverläufe der maximalen Wasserstoffkonzentration und der maximalen OH*-Intensität bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 25%.	116
5.20	Phasenverläufe der Methan- und der Wasserstoffkonzentration zu Beginn der Vorwärmzone bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 25%.	118
5.21	Verläufe der Methankonzentration über eine Periode in zwei verschiedenen Höhen über dem Brenner bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 50 % zusätzlichem Methan.	120
5.22	OH*-Chemilumineszenz zu zwei verschiedenen Phasenwinkeln bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 50 %: links maximale Flammenhöhe über dem Brenner bei 54°, rechts minimale Flammenhöhe bei 234°.	121
5.23	Methankonzentrationen in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner zu verschiedenen Phasenwinkeln bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 50 %.	122
5.24	Pulsstärke in Abhängigkeit von der Frequenz 13 mm über dem Brenner.	124
5.25	Maximale Positionsänderung der Flammenfront in Abhängigkeit von der Frequenz für verschiedene Pulsstärken.	125
5.26	Methankonzentrationen in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner zu verschiedenen Phasenwinkeln bei einer Anregungsfrequenz von 40 Hz und einer Pulsstärke von 50 %.	126
5.27	Berechnete Flammenhöhen als Funktion der laminaren Flammgeschwindigkeit bei zwei verschiedenen Frequenzen.	128
5.28	Phasenverläufe des Mischungsbruchs und der Wasserstoffkonzentration in der Vorwärmzone bei einer Anregungsfrequenz von 40 Hz und einer Pulsstärke von 50 %.	129
5.29	Phasenverläufe der Methan- und der Wasserstoffkonzentration zu Beginn der Vorwärmzone bei einer Anregungsfrequenz von 40 Hz und einer Pulsstärke von 50%.	130
5.30	Periodischer Verlauf der Methankonzentration 5 mm über dem Brenne- raustritt bei starker Variation der Gemischzusammensetzung mit einer Fre- quenz von 10 Hz.	132

5.31	OH*-Chemilumineszenz zu acht Phasenwinkeln einer Flamme mit starker Variation der Gemischzusammensetzung.	133
5.32	Maximale OH*-Signalintensität entlang der Mittelachse im Verlauf einer Periode.	134
5.33	Methankonzentrationen in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner zu acht verschiedenen Phasenwinkeln bei starker Variation der Gemischzusammensetzung mit einer Anregungsfrequenz von 10 Hz.	135
5.34	Temperaturverläufe über der Höhe über dem Brenner zu acht verschiedenen Phasenwinkeln bei starker Variation der Gemischzusammensetzung mit einer Anregungsfrequenz von 10 Hz.	137
5.35	Wasserstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner zu fünf verschiedenen Phasenwinkeln.	139

Tabellenverzeichnis

4.1	Relative Abweichungen der Stoffmengenanteile im Gleichgewichtsbereich aufgrund von Temperaturschwankungen von $\pm 3\%$	76
4.2	Variation der Stoffmengenanteile im Gleichgewichtsbereich durch eine Abweichung des Luftmassenstroms von $\pm 2\%$	77
4.3	Aus verschiedenen Effekten resultierende relative Abweichungen der Stoffmengenanteile in den Kalibrierflammen.	77
4.4	Statistische Fehler der gemittelten und vom Übersprechen korrigierten Signalintensitäten $P_{c,i}$ in den Kalibrierflammen.	78
4.5	Relativer Fehler der Kalibrierfaktoren G_i für Temperaturen oberhalb von 1000 K.	79
4.6	Typische relative Fehler der ausgewerteten Stoffmengenanteile in verschiedenen Temperaturbereichen einer Niederdruckflamme bei 70 mbar.	82
5.1	Übersicht über die Modulation der Methanpulse.	100

Nomenklatur

Lateinische Symbole

A	Fläche	m^2
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
d	Verhältnis der Breite der Reaktionszone zur Breite der Vorwärmzone	-
D	Diffusionskoeffizient	m^2/s
E	Energie	J
E_a	Aktivierungsenergie	J
f	Mischungsbruch nach Bilger	-
f	Besetzungsverteilung	-
f	Brennweite	m
$f_{\#}$	Blendenzahl	-
f^0	laminarer Massenfluss	$\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
g	Verstärkungsfaktor des Bildverstärkers	-
G	Kalibrierkoeffizient	m^{-3}
h	spezifische Enthalpie	J/kg
j	Massenfluss	$\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
J	Rotationsniveau	-
k	Geschwindigkeitskoeffizient	$\text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$
l_D	Dicke der Vorwärmzone	m
l_R	Dicke der Reaktionszone	m
L	Länge	m
m	Masse	kg
M	molare Masse	kg/mol
n	globale Reaktionsordnung	-
n	Teilchendichte	m^{-3}
N	Anzahl	-
p	Druck	N/m^2
P	Leistung	J/s
q	Wärmefluss	W/m^2
q	spezifische Wärme	J/kg
R	Radius	m
s_l	laminare Flammgeschwindigkeit	m/s
s	Strecke	m

s	Standardabweichung	-
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
u	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
v	Vibrationsniveau	-
V	Volumen	m ³
W	Atommasse	u
Y	Massenanteil	-
Z	Elementmassenanteil	-

Griechische Symbole

α	Winkel	rad
γ	Exponent	-
δ	Dicke der Flammenfront	m
ϵ	Verlustfaktor	-
ζ	Widerstandsbeiwert	-
η	dynamische Viskosität	kg/(m · s)
θ	Winkel	rad
κ	Streckungsrate	s ⁻¹
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m · K)
λ	Wellenlänge	m
ν	kinematische Viskosität	m ² /s
ν	Frequenz eines Photons	s ⁻¹
$\tilde{\nu}$	Frequenz in Wellenzahlen	cm ⁻¹
ξ	Mischungsbruch	-
ρ	Dichte	kg/m ³
σ	Abstandsparameter	Å
τ	Schubspannung	N/m ²
φ	Phasenwinkel	-
Φ	Äquivalenzverhältnis	-
$X()$	Stoffmengenanteil (Molenbruch)	-
$\dot{\omega}$	Reaktionsrate	kg/(m ³ · s)
ω	Kreisfrequenz	s ⁻¹
Ω	Raumwinkel	sr
$\Omega^{1,1}$	reduziertes Stoßintegral	-
$\Omega^{2,2}$	reduziertes Stoßintegral	-

$\frac{\partial \sigma_i}{\partial \Omega}$ differentieller Streuquerschnitt m^2/sr

Indizes und Akzente

0	Referenzwert oder -zustand
1	auf Brennstoff bezogen
2	auf Luft bezogen
36°	auf Phasenwinkel bezogen
<i>ad</i>	adiabat
<i>AS</i>	Anti-Stokes-Raman
<i>b</i>	verbrannt
<i>c</i>	korrigiert, vom Übersprechen bereinigt
<i>F</i>	Flamme
<i>SF</i>	Stabilisierungsflamme
<i>i</i>	Zündung
<i>i</i>	Atom
<i>i</i>	Spezies
<i>j</i>	Spezies
<i>k</i>	Laufvariable
<i>L</i>	Laser
<i>mono</i>	einatomig
<i>puls</i>	gepulst
<i>rot</i>	Rotation
<i>s</i>	Raman-Verschiebung
<i>S</i>	Stokes-Raman
<i>st</i>	stöchiometrisch
<i>stat</i>	stationär
<i>u</i>	unverbrannt
<i>vib</i>	Vibration
<i>x</i>	Raumrichtung
<i>y</i>	Raumrichtung
δ	auf Flammenfront bezogen
\vec{u}	Vektor
\bar{y}	Mittelwert
\dot{m}	Strom einer Größe pro Sekunde

Dimensionslose Kennzahlen

<i>Le</i>	Lewis-Zahl
<i>St</i>	Strouhal-Zahl

Abkürzungen

CARS	kohärente Anti-Stokes-Raman-Spektroskopie
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V.
FWHM	Halbwertsbreite (Full Width Half Maximum)
HK	Hintergrundkanal
ICCD	bildverstärkte Kamera (Intensified Charge-Coupled Device)
KD*P	Kaliumdideuteriumphosphat
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
Nd:YAG	Neodymium-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
PAH	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PID	Proportional Integral Differential
PLIF	planare laserinduzierte Fluoreszenz

Konstanten

<i>c</i>	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	299 792 458 m/s
<i>h</i>	Planck'sches Wirkungsquantum	$6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
<i>k</i>	Boltzmann-Konstante	$1,380\,6488 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
<i>R_m</i>	Allgemeine Gaskonstante	8,314 J/(mol · K)

Zusammenfassung

In technischen Anwendungen findet die Verbrennung oft mit inhomogenen Gemischen aus Brennstoff und Luft statt. Insbesondere sind thermo-akustische Schwingungen in Gasturbinenbrennkammern mit periodischen Änderungen der Gemischzusammensetzung gekoppelt. Das Verständnis des Einflusses dieser Änderungen auf die Verbrennung ist von großem wirtschaftlichem Interesse, um Verbrennungsinstabilitäten vermeiden und so die Effizienz von Verbrennungssystemen steigern zu können. Eine zentrale Frage dabei ist, wie Flammenfronten auf Änderungen der Gemischzusammensetzung reagieren.

Gegenstand dieser Arbeit ist die experimentelle Untersuchung des Flammenverhaltens laminarer vorgemischter Methan/Luft-Flammen unter dem Einfluss eines periodisch variierenden Brennstoffanteils. Die Ziele waren zum einen die detaillierte Beschreibung der Reaktion der Flamme auf die Variation des Äquivalenzverhältnisses und zum anderen die Erstellung eines umfassenden Datensatzes, der sich für die Validierung numerischer Modelle zur Beschreibung von Verbrennungsprozessen eignet.

Die periodische Variation des Äquivalenzverhältnisses wurde durch die Zufuhr von zusätzlichem Methan in das Frischgasgemisch einer vorgemischten Bunsenflamme realisiert. Um die Struktur der Flammenfront und ihre Reaktion auf die Änderung des Brennstoffanteils experimentell untersuchen zu können, wurden die Flammen mit einer speziellen Brennerkonfiguration bei reduziertem Druck betrieben. Dadurch verbreitert sich die Flammenfront und kann messtechnisch räumlich aufgelöst werden. Ein weiterer Effekt des reduzierten Drucks ist die Möglichkeit, die Zeit- und Längenskalen der Flamme und der Modulation anzunähern und somit die Abhängigkeit der Flammenreaktion von der Frequenz der Modulation untersuchen zu können.

Die eingesetzten Messmethoden waren die phasenaufgelöste Detektion und Auswertung der Chemilumineszenz des OH^* -Radikals und der eindimensionalen Laser-Raman-Streuung. Das detektierte Signal der OH^* -Chemilumineszenz gab Aufschluss über die Form der gesamten Flamme sowie die Position der Reaktionszone.

Mit der Laser-Raman-Streuung wurden die Konzentrationen der Hauptspezies und die Temperatur simultan gemessen und quantitativ bestimmt. Durch Abbildung einer Strecke von 7 mm entlang des Laserstrahls pro Messung sowie durch Höhenverschiebung des Brenners wurden die Profile der Spezieskonzentrationen und der Temperatur entlang der Mittelachse vom Brenneraustritt bis über die Flammenfront hinweg gemessen.

Als Referenz wurde zunächst eine stationäre Flamme mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,66$ bei einem Druck von 70 mbar detailliert untersucht. In einer parametrischen Studie wurde dann das Äquivalenzverhältnis dieser Flamme durch Methanpulse in unter-

schiedlichen Frequenzen und Mengen periodisch variiert. Mit dem Äquivalenzverhältnis ändert sich zum einen die Wärmefreisetzung und damit die laminare Flammengeschwindigkeit. Zum anderen ändern sich auch der thermo-chemische Zustand und damit die Struktur der Flammenfront. Für ein besseres Verständnis des Reaktionsverhaltens wurden die Zeitskalen der Flammengeschwindigkeit sowie der konvektiven und diffusiven Transportprozesse einzeln untersucht und in Bezug zueinander gesetzt.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei niedrigen Frequenzen (bis etwa 10 Hz) der Brennstoffanteil im Verlauf einer Periode jeweils für eine gewisse Dauer einen Minimal- und einen Maximalwert annimmt. Der Minimalwert entspricht dabei dem Äquivalenzverhältnis der stationären Flamme. Die Flamme kann der Variation des Brennstoffanteils im Verlauf einer Periode folgen und erreicht jeweils beim Minimum und Maximum der Methankonzentration einen quasistationären Zustand.

Mit steigender Frequenz nimmt der Einfluss der Massendiffusion auf die Form der Methanpulse zu. Zum einen nähert sich dadurch der Konzentrationsverlauf des Methans einer Sinuskurve an und zum anderen nimmt die effektive Pulsstärke ab, die die Flamme erreicht. Mit zunehmender Frequenz nähert sich auch die Wellenlänge der Anregung der Flammenfrontdicke an. Daraus resultieren Gradienten des Mischungsbruchs innerhalb der Flammenfront während der gesamten Periodendauer. Die innere Struktur der Flammenfront zeigt dabei ein phasenabhängiges Reaktionsverhalten, das zu keinem Zeitpunkt einer Periode durch einen stationären Zustand beschrieben werden kann. Dies wird am Beispiel einer Flamme bei einer Anregungsfrequenz von 40 Hz verdeutlicht. Durch das komplexe Zusammenwirken der verschiedenen Effekte von Strömungsgeschwindigkeit und Flammengeschwindigkeit variiert die Höhe der Kegelflamme unabhängig von der Pulsstärke ab einer Frequenz von 40 Hz nicht mehr.

Abschließend wurde eine Flamme mit besonders starker Modulation des Äquivalenzverhältnisses untersucht. Durch kurzzeitiges Ausschalten des Methanmassenstroms sank der Brennstoffanteil in der Flamme unter die magere Zündgrenze, sodass die Flamme verlosch. Durch den kontinuierlichen Wärmeeintrag aus einer ringförmigen Halteflamme zündete die Flamme wieder, sobald das Äquivalenzverhältnis wieder über die Zündgrenze gestiegen war. Die beiden Phänomene des Verlöschens und Zündens ließen sich so fortlaufend phasenaufgelöst untersuchen.

Mit den gewonnenen Ergebnissen liegt ein einzigartiger experimenteller Datensatz vor, der zum einen detaillierte Einsicht in das Flammenverhalten bei Änderung des Äquivalenzverhältnisses gewährt, und zum anderen die Validierung numerischer Modelle zur Beschreibung von Verbrennungsprozessen ermöglicht.

Abstract

The mixture of fuel and oxidizer in technical combustion applications is often inhomogeneous or varies due to combustion instabilities like thermo-acoustic oscillations in gas turbines. In order to increase the efficiency and reliability of the combustion, a deeper understanding of the flame response to equivalence ratio oscillations is needed. This work deals with the experimental investigation of the response of laminar lean premixed methane/air-flames to periodic mixture fraction modulations.

The modulations were induced by the addition of pulsed methane into the fresh gas of a premixed flame. The bunsen-type flames were operated at reduced pressure, enabling experimental accessibility of the flame front structure by laser spectroscopic measurement techniques. Another effect of reduced pressure is the possibility to approximate the wavelength of the modulation to the length scales of the flame.

The flame shape and the position of the reaction zone were revealed by the detection of OH^{*}-chemiluminescence. The major species concentrations and the temperature were simultaneously measured by one dimensional laser Raman scattering along the center axis of the burner and flame. Thus, the concentration and temperature profiles were gained from the burner exit to the burned gas across the flame front.

The flame response to equivalence ratio oscillations was investigated in a parametric study by variation of frequency and strength of the methane pulses at 70 mbar. The complex processes of convective and diffusive transport and their interaction within the flame front were investigated in detail and related to each other in terms of their length and time scales.

The results show, that at low frequencies (up to 10 Hz) the flame can follow the modulation and reaches quasi-steady states at the minimum and maximum fuel concentration. With increasing frequency, the influence of mass diffusion increases, leading to a reduction of the effective pulse strength and a sine wavelike variation of the mixture fraction. At 40 Hz, the wavelength of the modulation leads to continuous mixture fraction gradients across the flame front. The thermo-chemical state of the flame shows a strong phase dependency and the inner structure of the flame front can not be described by quasi-steady states. The flame height remains unchanged over one period at frequencies higher than 40 Hz.

Additionally to the parametric study, a flame was investigated under the influence of strong equivalence ratio oscillations that lead to periodical extinction and re-ignition.

The results represent a unique data base that is suitable for the detailed description of the flame response and the validation of numerical models for combustion processes.

1 Einleitung

Die Anwendung der Verbrennung zur Umwandlung chemisch gebundener Energie in nutzbare Wärme ist eine der ältesten Technologien der Menschheit und begleitet uns alltäglich zum Beispiel in der Verkehrstechnik oder bei der Stromerzeugung. Dennoch sind die bei der Verbrennung auf unterschiedlichen Zeit- und Längenskalen auftretenden Vorgänge und deren Interaktion längst nicht gänzlich verstanden.

In technischen Verbrennungssystemen findet die Verbrennung meist unter instationären Bedingungen statt. In Gasturbinen ist die Verbrennung zwar kontinuierlich, die Strömungsbedingungen in einer Brennkammer zum Beispiel sind jedoch hoch turbulent. Gegenüber anderen Technologien, die auf Verbrennung basieren, haben Gasturbinen besondere Vorteile: Die Anfahrzeiten sind im Bereich von Minuten sehr kurz, weshalb Gasturbinen flexibel zur Stromversorgung bei Spitzenlasten eingesetzt werden können. Des Weiteren zeichnen sie sich durch eine hohe Brennstoffflexibilität bei niedrigen Schadstoffemissionen aus und liegen mit einem elektrischen Wirkungsgrad von etwa 60 % eines modernen Gas- und Dampfturbinenkraftwerks deutlich über dem anderer Kraftwerke. Hinzu kommt mit einem Leistungsbereich von wenigen Kilowatt einer Mikro-Gasturbine bis zu etwa 340 MW in heutigen großen Kraftwerken ein sehr breites Einsatzspektrum.

Das Verbrennungskonzept in modernen Gasturbinen zur Stromerzeugung beruht dabei meist auf der mageren Vormischverbrennung, da diese ein großes Potenzial besitzt hinsichtlich hoher Effizienz, zuverlässigem Betrieb bei relativ niedrigen Temperaturen (< 2000 K) und geringen Emissionen von Schadstoffen in die Umwelt gemäß den gesetzlichen Anforderungen [2]. Auch für kommende Generationen von Fluggasturbinen wird dieses Konzept aus den gleichen Gründen verfolgt, wobei der Aspekt des zuverlässigen Betriebs aus Gründen der Sicherheit einen deutlich höheren Stellenwert hat.

Allerdings gibt es bei allen Vorteilen dieses Konzepts auch Schwierigkeiten bei der technischen Umsetzung, die durch das komplexe Zusammenwirken der turbulenten Strömung, der Verbrennung und der Geometrie des Brenners beziehungsweise der Brennkammer entstehen. So neigen magere vorgemischte Flammen zu Instabilitäten, die sich in thermoakustischen Schwingungen äußern können. Die dabei erzeugten Druckschwankungen erhalten und verstärken sich durch resonante Effekte mit der Brennkammergeometrie und der Wärmefreisetzung der Flamme. Dieser Effekt wird auch als „feedback loop“ bezeichnet [3, 4]. Bei Drücken um 20 bar, wie sie in modernen Gasturbinenbrennkammern üblich sind, bedeuten oszillierende Druckschwankungen von ein paar Prozent nicht nur Lärm und die damit einhergehende Beeinträchtigung der Umwelt, sondern auch eine Belastung der Bauteile, die schlimmstenfalls zum strukturellen Versagen der Brennkammer oder angren-

zender Teile führen kann [5]. Auch die Verbrennung wird durch die Druckschwankungen beeinflusst, was die Effizienz verringert und sogar zum Verlöschen der Flamme führen kann.

Bei der Auslegung des Brenners und der Brennkammer muss deshalb darauf geachtet werden, dass diese Instabilitäten verringert oder bestenfalls ganz vermieden werden. Die komplexen aerodynamischen und chemischen Vorgänge in einer Brennkammer sowie deren Interaktion sind jedoch noch nicht vollständig verstanden. Bisher werden die Flammen in Gasturbinen zumeist noch mit einem zusätzlichen nicht-vorgemischten oder brennstoffreichen Pilotbrenner oder mit mehrstufigen Verbrennungskonzepten stabilisiert, oder mit einem größeren Brennstoff/Luft-Verhältnis betrieben, was im Allgemeinen die Stabilität der Flamme erhöht [4, 6, 7]. Auf der anderen Seite verringern diese Maßnahmen jedoch die Effizienz und sind mit erhöhten Schadstoffemissionen verbunden.

Um das Potenzial der mageren Vormischverbrennung noch besser ausschöpfen zu können, sind weitere gemeinsame Anstrengungen der Gasturbinenhersteller und der Verbrennungsforschung nötig. Der Untersuchung der Phänomene, die zur Anregung und zum Erhalt der thermo-akustischen Schwingungen führen, wird daher in der industriellen Entwicklung und Verbrennungsforschung eine große Bedeutung beigemessen [5, 8, 9]. Für ein umfassendes Verständnis ist eine genaue Untersuchung einzelner Prozesse und Effekte nötig, die bei der technischen Verbrennung auftreten. Denn nur wenn diese Prozesse und deren Interaktion verstanden sind, können noch effizientere Verbrennungssysteme mit der nötigen Zuverlässigkeit realisiert werden, die schonender für die endlichen fossilen Energiespeicher sind und gleichzeitig weniger Schadstoffe in die Umwelt abgeben.

Einer der auftretenden Effekte ist der Einfluss der Druckschwankungen auf das Mischungsverhältnis von Brennstoff und Luft beziehungsweise Oxidator [10, 11, 12]. Aus Sicherheitsgründen werden Brennstoff und Luft erst kurz vor oder im Brenner zusammengebracht und gemischt. Dies dient der Vermeidung sowohl von Flammenrückschlag als auch der Bildung von zündfähigen beziehungsweise explosiven Gasgemischen außerhalb der Brennkammer. In einer anschließenden Mischungszone werden die Reaktanden in der turbulenten Strömung durch turbulenten konvektiven Transport möglichst homogen vermischt, bevor es durch Wärmeeintrag zur Zündung kommt.

Die bei der Verbrennung erzeugten Druckschwankungen setzen sich auch bis in die Zuleitungen von Brennstoff und Luft fort. Dies kann aufgrund unterschiedlicher Impedanzen der Zuleitungen jedoch ungleichmäßig geschehen, sodass die einzelnen Massenströme unterschiedlich beeinflusst werden. Damit ändert sich das eingebrachte Verhältnis von Brennstoff zu Luft, was eine Änderung der Wärmefreisetzung in der Brennkammer zur Folge hat und damit wiederum eine Druckschwankung [10, 12, 13]. Damit ist der sich selbst erhaltende Kreislauf thermo-akustischer Schwingungen geschlossen.

Die Wirkungsweise eines sich periodisch ändernden Mischungsverhältnisses auf eine

vorgemischte Flamme ist daher für ein umfassendes Verständnis von Verbrennungsinstabilitäten von zentraler Bedeutung. Über die Bedeutung für Gasturbinen hinaus gibt es auch ein grundlegendes Forschungsinteresse an der Frage, wie sich eine Flamme in einem inhomogenen Brennstoff/Luft-Gemisch ausbreitet [14].

Bei der Entwicklung zukünftiger Brennkammersysteme sollen durch den Einsatz der numerischen Simulation das Flammenverhalten und damit mögliche Instabilitäten noch in der Phase der Auslegung aufgezeigt werden, um gegebenenfalls frühzeitig das Verbrennungskonzept optimieren zu können. Dadurch könnte ein Großteil des zeitlichen und finanziellen Aufwandes für Herstellung und Tests von Prototypen eingespart werden. Mit dem Verständnis der einzelnen Verbrennungsvorgänge können geeignete Modelle zur Beschreibung und Berechnung der Prozesse entwickelt werden. Ziel der Forschung ist es daher, Werkzeuge für die numerische Simulation komplexer Verbrennungsprobleme zu entwickeln, um das Verhalten von technischen Anwendungen simulieren und vorhersagen zu können.

Um die Vorhersagefähigkeit der numerischen Modelle beurteilen zu können, müssen diese durch den Vergleich mit Ergebnissen validiert werden, die aus experimentellen Messungen gewonnen werden. In reagierenden Strömungen eignen sich dafür besonders optische und laserbasierte Messmethoden. Diese berührungslosen Verfahren nehmen im Gegensatz zu Sondenmessungen keinen Einfluss auf die fluid- und thermodynamischen Zustände am Messort und können auch bei hohen Temperaturen noch ohne besondere Maßnahmen eingesetzt werden. Zusätzlich ermöglichen bildverstärkte Kameras mit hoher Quanteneffizienz sowie gepulste Lasersysteme mit hohen Energiedichten Messungen mit hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des Sonderforschungsbereichs (SFB) 606 „Instationäre Verbrennung: Transportphänomene, Chemische Reaktion, Technische Systeme“, der federführend vom Karlsruher Institut für Technologie (KIT) zusammen mit dem Paul-Scherrer-Institut in Villingen (CH) und dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V. (DLR) durchgeführt wird. Der SFB 606 befasst sich dabei mit offenen Fragestellungen und Phänomenen in modernen und zukünftigen Anwendungen technischer Verbrennungssysteme, bei denen die Verbrennung unter instationären Bedingungen abläuft.

Periodische Störungen in Flammen sind Gegenstand der Untersuchungen im Teilprojekt A5. Neben den in dieser Arbeit beschriebenen experimentellen Untersuchungen wird in dem Teilprojekt ein hierarchisches Verbrennungsmodell entwickelt, bei dem abhängig von charakteristischen Längen- und Zeitskalenverhältnissen der Grad der räumlichen und/oder der zeitlichen Auflösung angepasst werden kann, um die gewünschte Genauigkeit der Si-

mulation zu erreichen [15, 16, 17]. Die gewonnenen experimentellen Ergebnisse aus der hier beschriebenen Arbeit sollen der Validierung dieses und anderer Modelle dienen.

1.1 Ziel und Inhalt dieser Arbeit

Der Einfluss einer sich periodisch ändernden Gemischzusammensetzung auf das Verhalten einer vorgemischten Flamme wurde experimentell bisher kaum untersucht. Motiviert durch den Bedarf an detaillierten Erkenntnissen über die dabei auftretenden Effekte sowie Validierungsdaten für die numerische Modellierung soll diese Lücke durch experimentelle Ergebnisse weiter geschlossen werden. Dazu wurden in der hier beschriebenen Arbeit Messungen an laminaren vorgemischten Methan/Luft-Flammen durchgeführt, deren Gemischzusammensetzung periodisch moduliert wurde.

Unabhängig von den gewählten Messmethoden müssen die zu untersuchenden Flammen bestimmte Kriterien erfüllen, um Zugang zu den offenen Fragestellungen zu gewähren. Um die Effekte einer Variation der Gemischzusammensetzung auf eine Flamme untersuchen zu können, müssen andere Einflüsse möglichst vermieden werden, die den Zustand einer Flamme beeinflussen können, wie zum Beispiel Druckschwankungen oder Änderungen der Strömungsbedingungen. Außerdem muss die Flamme perfekt vorgemischt sein. Die Strömungszustände der Gasströme müssen im laminaren Bereich bleiben, damit es nicht zu Störungen durch turbulente Strukturen kommt. Die Variation der Gemischzusammensetzung muss möglichst definiert und gleichmäßig in die Strömung der vorgemischten Gase eingebracht werden. Dabei müssen Konzentrationsgradienten quer zur Strömungsrichtung vermieden werden, die das Verhalten der Flamme zusätzlich beeinflussen würden.

Unter Berücksichtigung dieser Vorgaben wurde eigens für dieses Experiment eine einzigartige Brennerkonfiguration für laminare Kegelflammen entwickelt, um Untersuchungen des Flammenverhaltens unter möglichst definierten Bedingungen zu gewährleisten. Die Flammen werden bei niedrigen Drücken betrieben, typischerweise 50-100 mbar. Dies hat zum einen den Effekt, dass sich die Flammenfront aufweitet und somit räumlich aufgelöste Messungen innerhalb der Flammenfront möglich sind. Zum anderen ermöglicht ein niedriger Druck die Annäherung der Zeit- und Längenskalen der aufgeprägten Störung an die Prozesse in einer Flammenfront. Dadurch können Effekte untersucht werden, die in technischen Anwendungen bei hohen Frequenzen von mehreren hundert Hertz und höher stattfinden und somit kaum messtechnischen Zugang bieten.

In einer Parameterstudie wird der Einfluss einer periodischen Änderung des Brennstoffanteils auf eine stationäre laminare Methan/Luft-Flamme durch Variation der Frequenz und der Amplitude der aufgeprägten Störung untersucht. Darüber hinaus wird das Flammenverhalten bei starken Störungen der Gemischzusammensetzung untersucht, bei denen es bis zum Verlöschen und Wiederezünden der Flamme kommt. Die Untersuchung

beschränkt sich auf magere Flammen, da diese in technischen Anwendungen die weitaus größere Rolle spielen gegenüber brennstoffreichen Flammen.

Für die Gewinnung der experimentellen Ergebnisse kommen sich ergänzende optische und laserbasierte Messmethoden zum Einsatz. Die Form der Flamme und ihre Position über dem Brenner werden mittels des Flammenleuchtens anhand des OH^* -Radikals bestimmt. Die Abbildung ist so gewählt, dass das Signal der gesamten Flamme als zweidimensionale Information detektiert wird.

Mit eindimensionaler Laser-Raman-Streuung werden simultan die Konzentrationen der Hauptspezies CO_2 , O_2 , CO , N_2 , CH_4 , H_2O und H_2 und die Temperatur bestimmt. Diese Messungen liefern quantitative Informationen entlang der Symmetrieachse der Flamme. Da die Streuquerschnitte bei der Raman-Streuung sehr klein sind und die Signalintensität proportional zur Teilchendichte ist, liegt hier die besondere Herausforderung in der Anwendung der Raman-Streuung in heißen Gasen bei niedrigen Drücken.

Die gewählten Messtechniken erlauben Messungen mit einer zeitlichen Auflösung, die viel schneller ist als die Modulation des Brennstoffanteils und die Reaktion der Flamme auf diese. Dadurch sind Messungen bei bestimmten Phasenwinkeln einer Periode möglich. Zusammen mit der Reproduzierbarkeit und Stabilität der Flammen kann somit zur Verbesserung der Genauigkeit der Ergebnisse über eine große Anzahl von phasenaufgelösten Einzelmessungen gemittelt werden.

Ziel der Arbeit ist es, das Flammenverhalten bei periodischer Änderung des Äquivalenzverhältnisses unter definierten Bedingungen detailliert zu charakterisieren. Vor allem die Anwendung der eindimensionalen Laser-Raman-Streuung ist hierbei von herausragender Bedeutung, da diese Messungen mit hoher Informationsdichte unabhängig vom Reaktionsfortschritt ermöglicht. Ferner liegt mit den gewonnenen Ergebnissen ein einzigartiger experimenteller Datensatz vor, um numerische Modelle für die Beschreibung des Flammenverhaltens validieren zu können.

1.2 Stand der Wissenschaft

In technischen Anwendungen mit vorgemischter Verbrennung können eine Vielzahl an fundamentalen Effekten auftreten, die zu Verbrennungsinstabilitäten führen können [4, 5, 18, 19], zum Beispiel Änderungen der Flammenoberfläche aufgrund von Streckung [20, 21, 22], Interaktion der Flamme mit turbulenten Strukturen [23, 24], Beeinflussung durch Druckschwingungen [25, 26], Variation der Gemischzusammensetzung [12, 27, 28, 29], oder Interaktion der Flamme mit Wänden [30], um nur eine Auswahl zu nennen. Ähnlich zahlreich sind die eingesetzten optischen und laserdiagnostischen Messmethoden, um das Flammenverhalten unter dem Einfluss instationärer Prozesse zu untersuchen [8, 31, 32, 33].

Ein umfassender Überblick sowohl über die einzelnen instationären Effekte als auch

über die dabei angewandten Messmethoden würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, da in den letzten Jahrzehnten, vor allem seit Einführung der mageren vorgemischten Verbrennung in Gasturbinen, unzählige Arbeiten über die verschiedenen Effekte und deren Einfluss auf die Flamme veröffentlicht wurden. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich daher auf Untersuchungen der Effekte einer oszillierenden Gemischzusammensetzung.

In einigen Arbeiten wurden periodische Schwankungen des Äquivalenzverhältnisses und ihr Einfluss auf die Wärmefreisetzung bei der Modellierung thermo-akustischer Schwingungen in technischen Verbrennungssystemen berücksichtigt [13, 34, 35]. Die Variation des Äquivalenzverhältnisses wurde dabei jedoch nur als Teil des gesamten Mechanismus der zyklischen Instabilitäten behandelt und nicht detailliert untersucht.

In den Vordergrund rückten periodische Schwankungen des Äquivalenzverhältnisses bei den Modellierungen von Sattelmayer [28] und Lieuwen und Zinn [12], die jeweils die Transferfunktion einer Flamme bei einer ausgeprägten Oszillation des Äquivalenzverhältnisses untersuchten.

Bei der Modellierung der zeitabhängigen Wärmefreisetzung setzten Lieuwen und Zinn [12] die Wellenlänge der periodischen Variation des Äquivalenzverhältnisses in Bezug zur Strömung. Die zeitlichen, aerodynamischen und geometrischen Zusammenhänge beschrieben sie in Abhängigkeit von der Strouhal-Zahl $St = \omega L_F / u_u$, die die Kreisfrequenz der Anregung ω mit der Flammenlänge L_F und der Strömungsgeschwindigkeit des Frischgases u_u in Beziehung setzt (siehe Abbildung 1.3). In einer parametrischen Studie der Brennerkonfiguration fanden sie heraus, dass das Auftreten von Verbrennungsinstabilitäten in hohem Maße von der Position der Brennstoffeindüsung abhängt. Die Instabilitäten traten auf, wenn Wärmefreisetzung und Druckschwingung durch die Dauer des konvektiven Transports des Brennstoffs vom Injektor zur Flammenzone einen bestimmten Phasenverzug zueinander aufwiesen.

In den folgenden Jahren wurde ihr Modell weiterentwickelt, um einzelne Effekte zu berücksichtigen, die die Wärmefreisetzung bei Variation des Äquivalenzverhältnisses beeinflussen [36, 37]. Mit direktem Einfluss auf die Wärmefreisetzung identifizierten sie die Änderungen der Reaktionswärme und der Flammengeschwindigkeit, da sich mit dieser die lokale Verbrennungsrate ändert. Zusätzlich beeinflusst die Flammengeschwindigkeit die Wärmefreisetzung noch auf indirektem Wege, da sich mit der Flammengeschwindigkeit auch die Flammenfläche ändert.

Einen weiteren Entwicklungsschritt des Modells präsentierten Shreekrishna und Lieuwen [38] mit der Berücksichtigung von Flammenstreckung sowie nicht-linearer Effekte bei höheren Schwingungsamplituden des Äquivalenzverhältnisses. Des Weiteren untersuchten sie das nicht-quasi-stationäre Antwortverhalten der Flammenstruktur bei höheren Frequenzen, bei denen sich die Zeitskalen der Periodendauer der Anregung und des diffusiven Transports innerhalb der Flammenfront annähern. Als charakteristische Größe definierten

sie dafür eine Strouhal-Zahl $St_\delta = \omega\delta/s_l$, die die Kreisfrequenz der Anregung ω mit der laminaren Flammengeschwindigkeit s_l und der Flammenfrontdicke δ in Beziehung setzt. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass die diffusiven Prozesse in der Flammenfront bei einem Druck von einer Atmosphäre ab einer Frequenz von etwa 400 Hz und bei einem Druck von 10 Atmosphären ab etwa 4 kHz nicht mehr als quasi-stationär beschrieben werden können.

Setzt man diesen linearen Zusammenhang in den sub-atmosphärischen Druckbereich fort, hieße das, dass bei einem Druck von 0,1 Atmosphären das Antwortverhalten der Flammenfront ab einer Frequenz von 40 Hz nicht mehr als quasi-stationär beschrieben werden kann.

Marzouk et al. [39] untersuchten in einer numerischen Simulation den Einfluss eines Gradienten des Äquivalenzverhältnisses im Frischgas auf die innere Struktur der Flammenfront einer vorgemischten Methan/Luft-Stagnationsflamme. Das Äquivalenzverhältnis wurde linear von $\Phi = 1$ auf $\Phi = 0,3$ gesenkt, wobei die Dauer dafür in einer parametrischen Studie variiert wurde. Bei Längen- beziehungsweise Zeitskalen des Gradienten ähnlich denen des diffusiven Transports in der Flammenfront zeigte sich, dass die Flammen auch noch bei Äquivalenzverhältnissen brennen, die unterhalb der Zündgrenze vergleichbarer stationärer Flammen liegen. Als Begründung führten sie die Wärme und die Radikale an, die aus der Reaktionszone in die Vorwärmzone diffundieren und dort die Zündung eines Gemisches unterstützen, das aufgrund des Gradienten lokal magerer ist als es zum Zeitpunkt der Bildung der Radikale in der Reaktionszone war.

Eine ähnliche parametrische Untersuchung führten Lauvergne und Egolfopoulos [40] durch. Sie simulierten das Antwortverhalten einer Propan/Luft-Stagnationsflamme auf eine sinusförmige Veränderung des Äquivalenzverhältnisses im Frischgas, wobei sie Frequenz und Amplitude der Schwingung variierten. Bei niedrigen Frequenzen zeigte die Flamme ein quasi-stationäres Antwortverhalten, wohingegen mit steigender Frequenz die aufgeprägte Störung der Gemischzusammensetzung durch diffusiven Transport zunehmend geglättet wurde, bis oberhalb einer Grenzfrequenz kaum noch eine Reaktion der Flamme registriert werden konnte. Im Bereich mittlerer Frequenzen, bei denen sich die Zeit- und Längenskalen der mit der Strömung transportierten Störung und der Flammenfront annähern, beobachteten sie, dass die Flammen auch dann weiterbrannten, wenn die magere Verlöschgrenze vergleichbarer stationärer Flammen während einer Periode unterschritten wurde. Die Autoren sind der Meinung, dass das Verhalten der instationären Flammen nahe der Verlöschgrenze ähnlich dem stationärer Flammen sei, wenn man einzelne dünne Abschnitte in der Flammenfront analysiert unter Berücksichtigung der Flammenhistorie, die sich aus der periodischen Anregung ergibt.

Sankaran und Im [41] untersuchten in einer numerischen Simulation das Verhalten von Methan/Luft-Gegenstromflammen nahe der mageren Verlöschgrenze genauer. Sie vari-

ierten das Äquivalenzverhältnis ebenfalls mit einer Sinusschwingung und beobachteten die gleichen Effekte wie in [39] und [40]. Bei genügend niedrigen Frequenzen zeigten die Flammen ein quasi-stationäres Verhalten, und oberhalb einer Grenzfrequenz reagierte die Flamme praktisch nicht mehr auf die Anregung. Bei mittleren Frequenzen konnte während einer Periode die magere Verlöschgrenze stationärer Flammen unterschritten werden, ohne dass die Flamme erlosch, solange das mittlere Äquivalenzverhältnis und die niedrigste Flammentemperatur über denen quasi-stationärer Flamme lagen.

König et al. [42, 43] untersuchten in numerischen Simulationen den zeitlichen Verlauf einer sinusförmigen Variation der Gemischzusammensetzung im Frischgas bis zum Erreichen der Flammenfront einer Methan/Luft-Flamme in Abhängigkeit von Frequenz und Amplitude. Auch sie fanden ein quasi-stationäres Verhalten bei niedrigen Frequenzen, deren Wellenlängen viel größer sind als die Zeit- und Längenskalen des untersuchten Systems. Mit zunehmender Frequenz nahm die Amplitude durch Massendiffusion bis zum Erreichen der Flamme ab. Bei ausreichend hohen Frequenzen wurde der sinusförmige Verlauf des Äquivalenzverhältnisses komplett ausgeglichen, sodass nur noch eine konstante mittlere Gemischzusammensetzung die Flamme erreichte. Unabhängig von der Frequenz hatten die periodischen Störungen jedoch keinen qualitativen Einfluss auf die reaktionskinetischen Prozesse in der Flamme.

Birbaud et al. [44] wählten eine Flammenhalter-stabilisierte laminare V-Flamme, um den Einfluss einer sinusförmigen Variation des Äquivalenzverhältnisses im Frischgas bei einer Frequenz von 375 Hz numerisch zu untersuchen. Im Fokus standen dabei der Einfluss auf die Wärmefreisetzung, die ein nicht-lineares Antwortverhalten aufwies, sowie die Form beziehungsweise Fläche der Flamme, die bei ausreichend hoher Anregungsamplitude durch Faltung und Abtrennung unterbrochen wurde.

Wu und Hemchandra [45] führten direkte numerische Simulationen des Verhaltens von Methan/Luft-Flammen nahe der mageren Verlöschgrenze durch. Als Konfiguration wählten sie einen Schlitz-Brenner mit einer einhüllenden Strömung und einer sinusförmigen Variation des Brennstoffmassenstroms im Frischgas. Bei einer relativ kalten (1000 K) einhüllenden Strömung kam es bei ausreichend hoher Amplitude, bei der während einer Periode die magere Verlöschgrenze stationärer Flammen unterschritten wurde, zu lokalem Verlöschen und Einschnürung der Flammenoberfläche bis zur Ablösung einzelner Flammenballen.

Auf experimenteller Seite teilen sich die Untersuchungen ebenfalls in solche, die ein oszillierendes Äquivalenzverhältnis während und als Teil des Mechanismus thermo-akustischer Schwingungen bei magerer vorgemischter Verbrennung beobachten, sowie Experimente, die auf die gezielte Untersuchung der Effekte bei veränderlicher Gemischzusammensetzung ausgerichtet sind.

Mongia et al. [46] detektierten periodische Fluktuationen des Äquivalenzverhältnisses in der Mischungsstrecke zwischen Brennstoffzufuhr und Flamme mittels Laser-Absorptionsmessungen während thermo-akustischer Schwingungen in einer Brennkammer bei Atmosphärendruck. Das Äquivalenzverhältnis oszillierte erwartungsgemäß mit derselben Frequenz wie der Brennkammerdruck. Des Weiteren konnten sie zeigen, dass die Amplituden der thermo-akustischen Schwingungen mit der Position der Brennstoffeindüsung variieren.

Den Einfluss der Position der Brennstoffeindüsung auf thermo-akustische Schwingungen und das Äquivalenzverhältnis untersuchten auch Altay et al. [11] experimentell. Unter atmosphärischen Bedingungen variierten sie das mittlere Äquivalenzverhältnis sowie die Entfernung der Brennstoffzufuhr zur Flamme, die an einer Querschnittserweiterung eines Strömungskanals stabilisiert wurde. Das Äquivalenzverhältnis wurde zeitaufgelöst mittels Laser-Absorption gemessen. Die Schwankungen des Äquivalenzverhältnisses wurden größer, je näher die Brennstoffzufuhr an der Querschnittserweiterung erfolgte. Die Verbrennungsinstabilitäten seien jedoch auch bei Schwankungen des Äquivalenzverhältnisses hauptsächlich durch Interaktion zwischen Flamme und Turbulenz bestimmt.

Lee et al. [47] verwendeten ebenfalls das Laser-Absorptionsverfahren zur Messung von Fluktuationen des Äquivalenzverhältnisses während thermo-akustischer Schwingungen in einer Brennkammer. Die Messungen wurden zeitaufgelöst bei Drücken zwischen 1 und 6 bar simultan mit dem Druck und der Wärmefreisetzung gemessen. Es konnte gezeigt werden, dass die Oszillationen des Äquivalenzverhältnisses den größten Einfluss auf die zyklische Wärmefreisetzung haben und somit von entscheidender Bedeutung sind für das Auftreten und den Erhalt thermo-akustischer Schwingungen.

Schildmacher et al. [48] untersuchten thermo-akustische Schwingungen an einem Gasturbinen-Modellbrenner bei atmosphärischem Druck. Neben den Druckschwingungen detektierten sie planare laserinduzierte Fluoreszenz (PLIF) am OH-Radikal als Maß für die instantane Wärmefreisetzung sowie das Strömungsfeld mit Laser-Doppler-Anemometrie. Die oszillierende Wärmefreisetzung führten sie zwar auf Variationen des Äquivalenzverhältnisses bei der Brennstoffzufuhr zurück, ohne diese jedoch zu messen.

Eine detaillierte experimentelle Untersuchung thermo-akustischer Schwingungen führten Meier et al. [10] durch. An einem Gasturbinenbrenner detektierten sie PLIF am OH-Radikal zur Bestimmung von Form und Position der Flamme sowie das Eigenleuchten des elektronisch angeregten OH*-Radikals als Maß für die Wärmefreisetzung. Das Strömungsfeld wurde mit dem Laser-Doppler-Verfahren gemessen, und mittels Laser-Raman-Streuung wurden punktförmig die Konzentrationen der Hauptspezies und die Temperatur bestimmt. Alle Messverfahren wurden phasenaufgelöst bezüglich der gemessenen Druckschwingungen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten einen Phasenverzug zwischen der Druckschwingung und den Spezieskonzentrationen am Brenneraustritt und lieferten quantitative Aussagen über die periodische Variation des Mischungsbruchs.

Weitere Arbeiten beschäftigen sich mit Variationen des Äquivalenzverhältnisses unter externer akustischer Anregung. Kang et al. [49] untersuchten eine teilweise vorgemischte Methan-Jet-Flamme in einer zylindrischen Brennkammer. Dem System wurden mit Lautsprechern Störungen zwischen 22 und 55 Hz aufgeprägt. Mit PLIF an Aceton, das dem Brennstoff als Marker beigefügt wurde, wurden phasenaufgelöst die Schwankungen des Äquivalenzverhältnisses gemessen. Das niedrige Verhältnis von Signal zu Rauschen ließ jedoch nur eine qualitative Auswertung zu.

Schwarz et al. [50] untersuchten ebenfalls den Effekt von Variationen des Äquivalenzverhältnisses bei Modulation der Strömungsgeschwindigkeit mittels eines Lautsprechers. Sie verwendeten sowohl Rayleigh-Streuung als auch Laser-Absorption zur räumlich und zeitlich aufgelösten Bestimmung des Äquivalenzverhältnisses an laminaren und schwach turbulenten Kegelflammen. Einem vorgemischtem Propan/Luft-Gemisch wurde kurz vor dem Brenneraustritt zusätzliches Propan zugegeben, wobei der zusätzliche Propanmassenstrom durch Druckschwingungen mit einer Frequenz von 200 Hz mittels des Lautsprechers moduliert wurde. Es waren jedoch nur qualitative Aussagen aufgrund des niedrigen Verhältnisses von Signal zu Rauschen möglich. Wegen der dominanten Effekte der Druckschwingungen auf die Verbrennung kommen die Autoren zu dem Schluss, dass die Variationen des Äquivalenzverhältnisses nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Einen anderen Ansatz zur Untersuchung ungleichmäßiger Gemischzusammensetzung in der Verbrennung verfolgten Sweeney et al. [51] an geschichteten Flammen. Dazu erzeugten sie in nebeneinander liegenden Schlitzen Gemische mit unterschiedlichem Äquivalenzverhältnis in laminaren und schwach turbulenten Flammen, die an einem Flammenhalter zu V-förmigen Flammen stabilisiert wurden. Für die experimentelle Untersuchung wurden in verschiedenen Höhen simultane eindimensionale Laser-Raman-, Rayleigh- und LIF-Messungen an CO sowie gekreuzte OH-PLIF-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass in schwach turbulenten und geschichteten Flammen die Hauptspezieskonzentrationen in Bezug zur Temperatur lokal gut übereinstimmen mit laminaren Flammen des gleichen Äquivalenzverhältnisses. Jedoch seien sowohl die Flammenoberflächendichte als auch die skalare Dissipation in geschichteten Flammen etwas höher.

Aus den aufgeführten Arbeiten [10] und [51] geht hervor, dass sich die Messmethode der Laser-Raman-Streuung für die experimentelle Untersuchung eines veränderlichen Äquivalenzverhältnisses und dessen Einfluss auf das Flammenverhalten besonders eignet, da das Verfahren die lokale Bestimmung der Gemischzusammensetzung und damit des Äquivalenzverhältnisses mit hoher räumlicher Auflösung unabhängig vom Reaktionsfortschritt ermöglicht. Trotz ihrer Komplexität hat sich die Raman-Messtechnik daher in den fast 40 Jahren seit der ersten Anwendung zumindest in offenen Flammen zu einer Standardmesstechnik bei einigen Forschungsgruppen entwickelt, da sie als komplemen-

täre Messtechnik zu anderen Messverfahren, zum Beispiel zur Strömungs- oder Flammenfrontvisualisierung, umfassende Erkenntnisse über das Flammenverhalten ermöglicht [10, 52, 53, 54, 55, 56, 57].

Ein vollständiger Überblick über die bisherigen Arbeiten mit Laser-Raman-Messungen in der Verbrennungsforschung kann jedoch aufgrund der Menge hier nicht gegeben werden. Es werden daher nur Arbeiten genannt, die beispielhaft die Entwicklung der Raman-Messtechnik hin zur Anwendung in eingeschlossenen Flammen beschreiben. Für weitergehende Informationen sei hier auf die Literaturübersichten in den Arbeiten von Masri et al. über turbulente nicht-vorgemischte Flammen [53], Hassel und Linow über Laser-Diagnostik bei turbulenter Verbrennung [33] und Keck über eingeschlossene Drallflammen [58] verwiesen.

Mitte der 1970er Jahren gab es die ersten Messungen der Laser-Raman-Streuung in Flammen. Zunächst wurde das Verfahren genutzt, um die lokale Temperatur in Flammen mithilfe der Signalintensitäten einzelner Spezies und deren Verhältnisse zu bestimmen [59, 60, 61]. Wenige Jahre später wurden auch Konzentrationen einzelner Moleküle in Flammen mittels Laser-Raman-Messungen bestimmt [62, 63].

Da der Raman-Effekt grundsätzlich unabhängig von der Anregungswellenlänge ist, kamen und kommen unterschiedliche Lasersysteme mit Wellenlängen im Bereich von ultraviolett bis sichtbar zum Einsatz. In den ersten Jahren der Anwendung der Raman-Streuung in der Verbrennungsforschung wurden noch gemittelte Messungen mittels Dauerstrich-Laser [62, 64] durchgeführt. Später kamen gepulste Lasersysteme wie blitzlampengepumpte Farbstoff-Laser [10, 65, 66, 67, 68, 69], Excimer-Laser [55, 70, 71] und Festkörper-Medien wie Rubin-Laser [72] oder Nd:YAG-Laser [52, 57, 73, 74, 75, 76] hinzu, deren höhere Pulsenergien auch zeitlich aufgelöste Einzelschussmessungen ermöglichen.

Vor allem Nd:YAG-Laser sind heute aufgrund ihrer Robustheit sowie ihrer Strahlqualität und -stabilität bei hohen Pulsenergien weit verbreitet, wobei für Raman-Messungen die zweite, dritte oder vierte Harmonische der fundamentalen Wellenlänge von 1064 nm verwendet werden. Diese Laser eignen sich auch für eindimensionale Messungen, bei denen eine Strecke von mehreren Millimetern entlang des Laserstrahls auf einen Kamera-Chip abgebildet wird [51, 77, 78, 79, 80].

Die Anwendung der Laser-Raman-Streuung in eingeschlossenen Flammen bei nicht-atmosphärischem Druck stellt aufgrund der Komplexität der Messtechnik eine besondere Herausforderung dar. Die Laserpulse mit hoher Energiedichte können im Strahlfokus zu optischen Durchbrüchen oder zur Beschädigung naher Glasscheiben für den optischen Zugang zur Brennkammer führen. Dies gilt insbesondere bei eindimensionalen Messungen, bei denen zur Fokussierung des Anregungsstrahls meist Linsen mit langer Brennweite (1–2 m) verwendet werden und somit hohe Leistungsdichten über längere Strecken vor und nach dem Fokus vorliegen. Weitere Schwierigkeiten bringt das von Oberflächen reflektierte

Streulicht mit sich, das das Verhältnis von Signal zu Rauschen verschlechtern kann und daher möglichst unterdrückt werden muss.

Bereits 1981 versuchten Williams et al. [81] mit einem gepulsten Rubin-Laser, die Temperatur und Stickstoffkonzentration im Brennraum eines Dieselmotors punktförmig anhand des Stickstoffsignals der Ramanstreuung zu messen. Mit n-Heptan als Brennstoffsurrogat konnten sie mit gemittelten Messungen immerhin Trends der Temperatur und Stickstoffkonzentration als Funktion des Kurbelwinkels bestimmen.

Witze und Dyer [82] beschränkten sich fünf Jahre später darauf, die Temperatur im Brennraum eines Kolbenmotors mittels der Raman-Streuung zu messen.

Gu et al. [83] führten 2002 eine Machbarkeitsstudie durch, ob sich mit einem Excimer-Laser mit einer Anregungswellenlänge im UV-Bereich in der Brennkammer einer Flugturbine Temperatur und Spezieskonzentrationen punktförmig bestimmen lassen. Bei Drücken zwischen 10 und 20 bar konnten sie zwar Raman-Spektren bei Einzelschussmessungen detektieren. Die Signale ließen sich jedoch aufgrund des starken Untergrundleuchtens von Mie-Streuung an Brennstofftropfen und laserinduzierter Fluoreszenz an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) nicht quantitativ auswerten.

Kojima und Nguyen [84, 85] haben mit einem Nd:YAG-Laser punktförmig die gemittelten Rotations- und Vibrationsspektren von Stickstoff, Wasser und Wasserstoff im Abgasbereich von Wasserstoff/Luft-Flammen bei Drücken bis 30 bar gemessen. Die Temperatur wurde aus den Intensitäten der Rotationslinien von Wasserstoff ermittelt. Ziel der Arbeit war die Erstellung eines Datensatzes für die Validierung von berechneten Raman-Spektren. Für die Vermeidung von optischen Durchbrüchen und Beschädigung der optischen Komponenten verwendeten sie einen Pulsstreckler, um die Energie der Laserpulse mit einer Dauer von etwa 8 ns auf etwa 75 ns zu verteilen.

Die Anwendbarkeit der Laser-Raman-Streuung an gasturbinentypischen Flammen zeigten Wehr et al. [86] 2007 mit simultanen eindimensionalen Messungen der Hauptspezieskonzentrationen und der Temperatur im Einzelschuss an drallstabilisierten Erdgasflammen. Dabei wurde ein Gasturbinen-Modellbrenner mit vorgeheizter Luft bei Drücken bis 10 bar betrieben. Das Laser-System bestand aus sechs Nd:YAG-Laser und einem Pulsstreckler, der die Pulsenergie auf etwa 200 ns verteilte.

Stopper et al. [87] und Ax et al. [88] entwickelten das Laser-Raman-Messsystem von Wehr et al. weiter und wendeten es erstmals erfolgreich für die simultane Bestimmung der Hauptspezieskonzentrationen und der Temperatur an Gasturbinenbrennern in einem Hochdruckbrennkammerprüfstand an. Dabei wurden in Erdgasflammen eindimensionale Einzelschussmessungen bei Drücken bis 8 bar zusammen mit weiteren komplementären Messtechniken durchgeführt. Eine neue Konfiguration des Pulsstreckers ermöglichte die Verteilung der Pulsenergie auf etwa 350 ns.

Bei Laser-Raman-Messungen bei reduziertem Druck kommt zu den genannten Schwie-

rigkeiten noch die Abnahme der Signalintensität aufgrund der geringeren Teilchendichte erschwerend hinzu. Boiarski et al. [89] waren 1978 die Ersten - und nach meinem Kenntnisstand seither die Einzigen -, die Laser-Raman-Messungen zur Bestimmung der Temperatur und ausgewählter Spezieskonzentrationen in Niederdruckflammen anwendeten. Mit einem gepulsten frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser führten sie punktförmige Messungen im Abgasbereich einer Methan/Luft-Flamme bei einem Druck von 0,1 atm durch. Durch Mittelung über bis zu 9900 Einzelschüssen konnten sie die Spektren von Stickstoff und Kohlendioxid über die Flammenfront einer stöchiometrischen Methan/Luft-Flamme messen.

Mit den im Jahre 2009 veröffentlichten Ergebnissen konnten Ax et al. [90] zeigen, dass sich die eindimensionale Laser-Raman-Streuung eignet, um in laminaren Methan/Luft-Flammen bei einem Druck von 69 mbar die Hauptspezies und die Temperatur durch Mittelung über 300 Einzelschüsse simultan zu bestimmen. Darüber hinaus konnte das Flammenverhalten bei Aufprägung einer Störung des Äquivalenzverhältnisses phasenaufgelöst beobachtet werden. Zur Anwendung kam das bei Stopper et al. [87] und Ax et al. [88] eingesetzte Laser-System. Das dabei vorgestellte Experiment findet in der vorliegenden Arbeit seine Vollendung.

1.3 Allgemeine Betrachtungen

Für das Verständnis dieser Arbeit und der daraus gewonnenen Erkenntnisse sollen zunächst die grundlegenden Prozesse und Zusammenhänge bei der Verbrennung in vorgemischten Flammen dargelegt werden. Die Beschreibung beschränkt sich dabei auf magere vorgemischte Flammen mit laminaren Strömungsbedingungen, wie sie in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden. Des Weiteren werden die Effekte bei einer Änderung der Gemischzusammensetzung und die erwartete Reaktion der Flamme auf diese betrachtet.

Bei vorgemischten Flammen sind Brennstoff und Oxidator bereits vor der Verbrennung homogen gemischt. Damit unterscheiden sich Vormischflammen grundsätzlich von Diffusionsflammen, bei denen die Verbrennung in einer Grenzschicht stattfindet, die einen Bereich mit Oxidator von einem Bereich mit Brennstoff trennt. Als Oxidator werden in dieser Arbeit der in der Luft enthaltene Sauerstoff und reiner Sauerstoff verwendet.

Eine magere Verbrennung liegt vor, wenn mehr Sauerstoff im Gemisch vorhanden ist als für eine vollständige Verbrennung des Brennstoffs benötigt wird. Das bedeutet, dass nach der Verbrennung immer noch Sauerstoff im Abgas enthalten ist. Bezüglich der Gemischzusammensetzung wird der Bereich magerer Verbrennung vom stöchiometrischen Äquivalenzverhältnis $\Phi = 1$, das den mageren vom brennstoffreichen (fetten) Bereich trennt, und der unteren Zündgrenze begrenzt. Diese liegt für die Verbrennung von Methan in Luft bei einem Methan-Stoffmengenanteil von circa $X(CH_4) = 0,05$ [91].

1.3.1 Mischungsbruch

In vorgemischten Flammen wird das Mischungsverhältnis von Brennstoff zu Luft meist mit dem Äquivalenzverhältnis Φ beschrieben. Es ist definiert als das Verhältnis der Massenbrüche von Brennstoff zu Luft im unverbrannten Zustand bezogen auf die Massenbrüche bei stöchiometrischer Mischung

$$\Phi = \frac{\frac{Y_{Br}}{Y_{Luft}}}{\left(\frac{Y_{Br}}{Y_{Luft}}\right)_{st\ddot{o}ch.}} . \quad (1.1)$$

Das Verhältnis von Brennstoff zu Luft kann auch durch den Mischungsbruch ausgedrückt werden, der sich aus den Elementmassenanteilen Z_i berechnet. Der Vorteil dabei ist, dass die im Brennstoff und in der Luft vorhandenen Elemente auch bei Verbrennung erhalten bleiben und zu Zwischen- und Reaktionsprodukten kombiniert werden. Bei Kenntnis der lokalen Gemischzusammensetzung kann der Mischungsbruch daher unabhängig vom Reaktionsfortschritt bestimmt werden. Der Mischungsbruch ξ ist allgemein gegeben durch

$$\xi = \frac{Z_i - Z_{i,2}}{Z_{i,1} - Z_{i,2}} \quad (1.2)$$

mit dem Elementmassenbruch Z_i einer Spezies i . Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf reinen Brennstoff (1) und reine Luft (2). Dabei ist die Berechnung des Mischungsbruchs unabhängig vom gewählten Element, wenn die Diffusionskoeffizienten der vorliegenden Atome oder Moleküle gleich sind oder differentieller Stofftransport vernachlässigt werden kann [92].

Der Mischungsbruch wird üblicherweise für die Beschreibung der lokalen Gemischzusammensetzung in Diffusionsflammen verwendet, bei denen der Wert zwischen $\xi = 0$ auf der Oxidatorseite und $\xi = 1$ auf der Brennstoffseite variiert. Aufgrund verschiedener Diffusionsgeschwindigkeiten unterschiedlich schwerer Atome und Moleküle kommt es jedoch auch in vorgemischten Flammen zu differentieller oder bevorzugter Diffusion, was Änderungen der lokalen Elementmassenbrüche und damit auch des Mischungsbruchs zur Folge hat [80, 93, 94, 95]. Vor allem bei atomarem und molekularem Wasserstoff, der in Kohlenwasserstoffflammen als Zwischenprodukt gebildet wird, wird eine signifikante Diffusion von der Reaktionszone in die Vorwärmzone beobachtet. Daher eignet sich der Mischungsbruch auch zur Beschreibung des lokalen Verhältnisses von Brennstoff zu Luft in den in dieser Arbeit untersuchten Niederdruckflammen, da die Elementmassenbrüche mit hoher räumlicher Auflösung innerhalb der Flammenfront bestimmt werden können. Die lokale Gemischzusammensetzung wird aus den Hauptspezieskonzentrationen gewonnen, die mit der Laser-Raman-Streuung gemessen werden.

Um dem Auftreten bevorzugter Diffusion Rechnung zu tragen, wird bei den hier vorgestellten Ergebnissen der Mischungsbruch f nach einer Definition von Bilger [96] berechnet, die die lokalen Elementmassenbrüche von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff berücksichtigt:

$$f = \frac{2 \frac{Z_C}{W_C} + \frac{1}{2} \frac{Z_H}{W_H} + \frac{Z_{O,2} - Z_O}{W_O}}{2 \frac{Z_{C,1}}{W_C} + \frac{1}{2} \frac{Z_{H,1}}{W_H} + \frac{Z_{O,2}}{W_O}}. \quad (1.3)$$

Z_i bezeichnet wie in Gleichung 1.2 den Elementmassenbruch der Spezies i mit der Atommasse W_i . Die Indizes C , H und O beziehen sich jeweils auf die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die Indizes 1 und 2 kennzeichnen die Referenzzustände im reinen Brennstoff- (1) beziehungsweise reinen Luftmassenstrom (2). Ein Vorteil dieser Definition des Mischungsbruchs ist, dass der Wert für ein stöchiometrisches Mischungsverhältnis auch bei Auftreten von bevorzugter Diffusion konstant bleibt. Für Methan beträgt dieser bei stöchiometrischer Verbrennung in Luft $f_{st} = 0,055$.

Der Zusammenhang des Mischungsbruchs f mit dem Äquivalenzverhältnis Φ ist gegeben durch

$$\Phi = \frac{f(1 - f_{st})}{f_{st}(1 - f)}, \quad (1.4)$$

wobei f_{st} den Wert bei stöchiometrischer Gemischzusammensetzung bezeichnet.

1.3.2 Diffusive Transportphänomene

Die Diffusion ist von fundamentaler Bedeutung für die Verbrennung und die Flammenausbreitung, wie im nächsten Kapitel näher erläutert wird. Zunächst werden jedoch die nötigen Grundlagen für das Verständnis der Diffusion dargelegt.

Bei der Diffusion wird zwischen drei unterschiedlichen Phänomenen unterschieden, die jeweils den Transport einer bestimmten Zustandsgröße beschreiben. Die Diffusion von Atomen oder Molekülen, also von Masse, entsteht durch Gradienten in der Dichte eines Stoffes. Bei konstantem Druck und Volumen ist die Massendiffusion nur bei Zwei- oder Mehrstoffgemischen von Interesse. In diesem Fall basiert der Transport eines Stoffes i auf Gradienten der Konzentration beziehungsweise der Partialdichte ρ_i . Die Wärmeleitung basiert auf Gradienten in der Temperaturverteilung, und durch Gradienten in der Strömungsgeschwindigkeit kommt es aufgrund der Viskosität zu Schubspannungen und der Übertragung von Impuls.

Der physikalische Grund für Massendiffusion, Wärmeleitung und Schubspannungen ist die ständige Kollision zwischen den Molekülen, bei der es zum Austausch von Zustandseigenschaften der einzelnen Moleküle untereinander kommt. Die Diffusion ist dabei nicht

zu verwechseln mit der Konvektion, bei der Zustandseigenschaften durch Strömung des ganzen Fluids übertragen werden. Die Konvektion kann jedoch je nach Strömungsrichtung den diffusiven Transport begünstigen oder ihm entgegenwirken.

Bei allen drei Transportphänomenen ist der diffusive Fluss einer Größe proportional zu ihrem Gradienten. Die mathematischen Ausdrücke für den Massenfluss j einer Spezies i , den Wärmefluss q sowie die Schubspannung τ durch Impulsübertragung senkrecht zur Strömungsrichtung sind in einer Raumrichtung x gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 j_{ix} &= -D \frac{\partial \rho_i}{\partial x} && \text{Fick'sches Gesetz der Massendiffusion,} \\
 q_x &= -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} && \text{Fourier'sches Gesetz der Wärmeleitung,} \\
 \tau_{xy} &= -\eta \frac{\partial u_x}{\partial y} && \text{Newton'sches Gesetz der Viskosität.}
 \end{aligned}$$

Alle drei Flüsse sind demnach das Produkt aus einem Gradienten und einem spezifischen Koeffizienten. Diese sind der Diffusionskoeffizient D , die Wärmeleitfähigkeit λ und die dynamische Viskosität η . Das Minuszeichen vor den Koeffizienten bedeutet, dass der Transport einer Größe in Richtung kleinerer Werte erfolgt.

Die einzelnen Koeffizienten hängen vom thermodynamischen Zustand und den Molekülen selbst ab, da deren Eigenschaften wie Größe und Masse den Stoßprozess beeinflussen. Bei der Berechnung der Koeffizienten werden die intermolekularen Anziehungs- und Abstoßungskräfte in realen Gasen durch Stoßintegrale berücksichtigt, die mit Potenzialen in Abhängigkeit vom Teilchenabstand und von der Teilchengröße beschrieben werden können. Ein häufig gewähltes Modell ist das Lennard-Jones-Potenzial [97].

In Mehrkomponentengemischen müssen bei der Berechnung der Koeffizienten die unterschiedlichen Eigenschaften der einzelnen Spezies berücksichtigt werden, was relativ aufwändig ist. Es gibt jedoch für jeden Koeffizienten empirische Formeln, mit denen bei relativ geringem Rechenaufwand eine Genauigkeit von 5-10 % erreicht wird.

Diffusionskoeffizient

Unter der Annahme des Lennard-Jones-Potenzials lässt sich der binäre Diffusionskoeffizient $D_{i,j}$ in einem Gemisch aus den Stoffen i und j berechnen nach

$$D_{i,j} = 2,6622 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{T^3 \cdot \frac{M_i + M_j}{2M_i M_j}}{p \sigma_{i,j}^2 \Omega^{(1,1)}}} \quad \text{in} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]. \quad (1.5)$$

Darin bedeuten T die Temperatur in [K], p der Druck in [bar], M_i die molare Masse in [g/mol], $\sigma_{i,j}$ der Abstandsparameter in [Å] und $\Omega^{1,1}$ das dimensionslose reduzierte

Stoßintegral. Dieses ist eine eindeutige Funktion der Temperatur und ist zum Beispiel in [97] gelistet; die Stoffwerte für die anderen Parameter finden sich ebenfalls in [97].

In Mehrkomponentengemischen kann der Diffusionskoeffizient bei Kenntnis der Stoffmengenanteile $X(i)$ nach [98] angenähert werden mit der Beziehung

$$D_{i,mix} = \frac{1 - X(i)}{\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N \frac{X(k)}{D_{i,k}}} . \quad (1.6)$$

Dynamische Viskosität

Die Viskosität eines Stoffes kann unter der Annahme des Lennard-Jones-Potenzials berechnet werden mit

$$\eta = 2,6693 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega^{2,2}} \quad \text{in} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm s}} \right] . \quad (1.7)$$

Der stoffabhängige Abstandsparameter σ und das reduzierte Stoßintegral $\Omega^{2,2}$ lassen sich wieder in [97] finden.

Speziell für die Berechnung der dynamischen Viskosität in Luft hat Sutherland [99] eine Beziehung in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt, die in dieser Arbeit für einfache Abschätzungen verwendet wird:

$$\eta_{Luft} = 17,1 \cdot 10^{-6} \left(\frac{T}{273} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{383}{T + 110} \quad \text{in} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m s}} \right] . \quad (1.8)$$

Diese ist gültig für den Temperaturbereich zwischen $100 \text{ K} \leq T \leq 1200 \text{ K}$.

Wärmeleitungskoeffizient

Die Wärmeleitung in einem Gas ist abhängig von den Freiheitsgraden des Atoms oder der Moleküle. Für ein einatomiges Gas berechnet sich der Wärmeleitungskoeffizient λ_{mono} unter Annahme des Lennard-Jones-Potenzials nach

$$\lambda_{mono} = 8,323 \cdot 10^{-4} \frac{\sqrt{T/M}}{\sigma^2 \Omega^{2,2}} \quad \text{in} \left[\frac{\text{J}}{\text{cm K s}} \right] . \quad (1.9)$$

Bei zwei- und mehratomigen Gasen muss der Energietransfer zwischen der Translation und den Schwingungen der inneren Freiheitsgrade im Molekül berücksichtigt werden, was mit der Korrektur nach Eucken [97] angenähert werden kann. Mit dieser ist der Wärmeleitkoeffizient unter Verwendung der Viskosität η , der allgemeinen Gaskonstante R_m und der spezifischen Wärmekapazität c_p gegeben durch

$$\lambda = \eta \left(c_p + \frac{5}{4} \frac{R_m}{M} \right) . \quad (1.10)$$

Für einfache Abschätzungen der Wärmeleitung in Luft wird in dieser Arbeit wie bei der Berechnung der Viskosität eine Beziehung nach Sutherland [99] gewählt:

$$\lambda_{Luft} = 0,024 \frac{\eta}{17,1 \cdot 10^{-6}} (1 + 1,5341 \cdot 10^{-4} \cdot T) \quad \text{in} \left[\frac{\text{W}}{\text{m K}} \right]. \quad (1.11)$$

An den Gleichungen 1.7 und 1.9 erkennt man, dass der Wärmeleitungskoeffizient λ und die dynamische Viskosität η unabhängig von der Massendichte sind. Dies ist aus der einfachen Überlegung ersichtlich, dass die doppelte Anzahl an Molekülen in einem Volumen zwar zur doppelten Anzahl an Stößen unter den Molekülen führt, aber auch nur zur halben mittleren freien Weglänge, die diese zurücklegen können, um Zustandseigenschaften zu übertragen. Der Diffusionskoeffizient $D_{i,j}$ hingegen ist invers proportional zur Dichte, $D_{i,j} \sim \rho^{-1}$.

Transportraten

Zu den einzelnen Diffusionsprozessen lassen sich Transportraten bestimmen, die eine Aussage über die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Transports zulassen. Diese Transportraten haben die Einheit $[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}]$ und geben somit an, wie viel der entsprechenden Größe durch eine Einheitsfläche pro Sekunde diffundiert.

Im Fall der Massendiffusion ist die Transportrate gleich dem Diffusionskoeffizienten $D_{i,j}$. Für die Diffusion von Methan in Luft ist in [100] der Diffusionskoeffizient angegeben mit $D_{CH_4,Luft} = 0,21 \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 1,01325 bar und 293,15 K. Die Berechnung unter Verwendung der Gleichungen 1.5 und 1.6 liefert ein Ergebnis von $D_{CH_4,Luft} = 0,2154 \text{ cm}^2/\text{s}$, was einer Abweichung von weniger als 3% entspricht. Im Vergleich dazu beträgt die Transportrate für die Diffusion von Wasserstoff in Luft bei den gleichen Bedingungen $0,768 \text{ cm}^2/\text{s}$. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Wasserstoff in Luft ist somit etwa drei mal schneller als die von Methan, was auf die geringere Größe und Masse des Wasserstoffmoleküls zurückzuführen ist.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Impulses ergibt sich aus dem Verhältnis der dynamischen Viskosität η und der Dichte ρ zu

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (1.12)$$

und wird als kinematische Viskosität ν bezeichnet.

Bei der Wärmeleitung ist die Temperaturleitfähigkeit α das Maß für die Ausbreitungsgeschwindigkeit:

$$\alpha = \frac{\lambda}{c_p \rho} \quad (1.13)$$

mit der spezifischen Wärmekapazität c_p .

Alle drei Transportraten sind invers proportional zur Massendichte und damit zum Druck. Die daraus resultierende Zunahme der Transportraten mit sinkendem Druck hat entscheidenden Einfluss auf die Struktur von Niederdruckflammen, was im nächsten Kapitel näher beschrieben wird.

Für eine Abschätzung, welche Zeit t zum Beispiel ein Molekül bei bekanntem Diffusionskoeffizient braucht, um eine bestimmte Strecke s zurückzulegen, sind die Diffusionskoeffizienten nicht direkt geeignet. Man kann jedoch bei deren Kenntnis die statistische Ausbreitungswahrscheinlichkeit eines Moleküls unter der Annahme einer ungeordneten Bewegung berechnen [101]. In eindimensionaler Betrachtungsweise ergibt sich für das mittlere Verschiebungsquadrat

$$s^2 = 2D_{i,j}t . \quad (1.14)$$

Lewis-Zahl

Das Verhältnis von Temperaturleitfähigkeit zur Massendiffusion wird als Lewis-Zahl¹ bezeichnet:

$$Le = \frac{\alpha}{D_{i,j}} . \quad (1.15)$$

Diese dimensionslose Größe ist bei der Charakterisierung vorgemischter Flammen von fundamentaler Bedeutung. Für die Berechnung von $D_{i,j}$ wird der Diffusionskoeffizient der limitierenden Spezies genommen, das heißt bei mageren Vormischflammen der des Brennstoffs. Eine einfache Approximation durch die kinetische Gastheorie, in der die Moleküle als starre Kugeln betrachtet werden, ergibt einen Wert von $Le = 1$, was bedeutet, dass die Transportraten für Temperatur und Brennstoff gleich und ihre Profile in einer Flamme ähnlich sind [102].

1.3.3 Allgemeine Beschreibung der Flammenfront

Die Bedeutung der Diffusion für die Verbrennung wird anhand der Struktur einer vorgemischten Flamme deutlich. In Abbildung 1.1 ist beispielhaft die Flammenfront einer mageren Flamme in eindimensionaler Betrachtung dargestellt. Sie lässt sich in verschiedene Bereiche mit charakteristischen Merkmalen unterteilen [1, 103]. Die Beschreibung der Prozesse bezieht sich dabei auf ein Bezugssystem, das sich mit der Flamme mitbewegt.

Das homogene Frischgasgemisch aus Brennstoff und Luft nähert sich der Flammenfront mit der Anströmgeschwindigkeit u_u und der Temperatur T_u . Die Konzentration der limitierenden Spezies hat den Massenanteil Y_u . Im Falle einer mageren Flamme ist dies der Brennstoff. Dieser Frischgasbereich ist einzig durch konvektiven Transport bestimmt.

Sobald das Gemisch die Vorwärmzone erreicht, wird es durch die Wärme aus der Verbrennung kontinuierlich aufgeheizt. Aufgrund des Temperaturunterschieds wird Wärme

¹Warren Kendall Lewis (1882-1975)

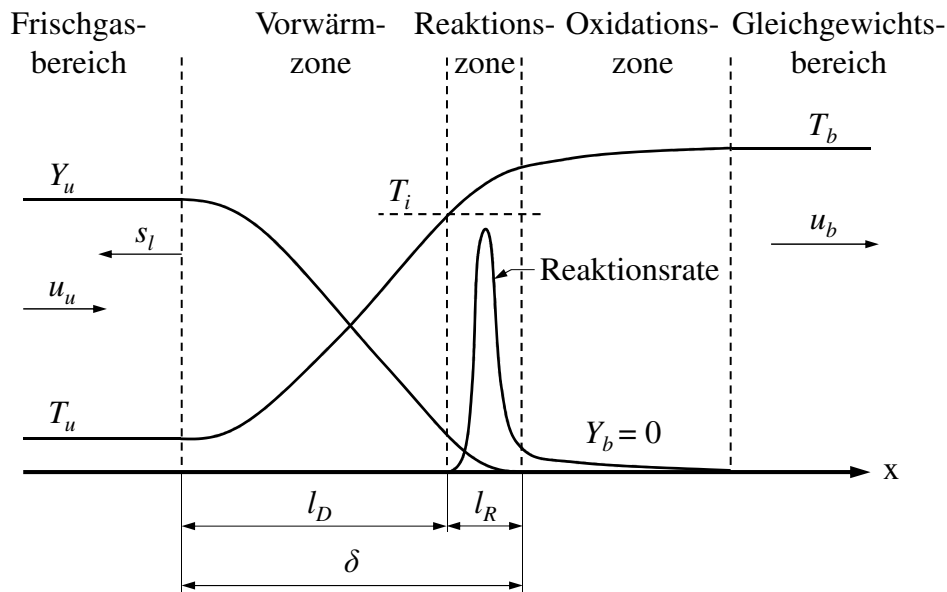


Abbildung 1.1: Schematische Struktur der Flammenfront einer vorgemischten Flamme.

aus der Flamme in Richtung des Frischgases transportiert. Gleichzeitig bewirkt der Konzentrationsunterschied der Edukte über die Vorwärmzone einen ständigen Zustrom an Reaktanden in die Reaktionszone, die die Verbrennung aufrecht erhalten. Die Vorwärmzone ist bestimmt sowohl von konvektivem als auch von diffusivem Transport. Im stationären Fall bilden sich unveränderliche Temperatur- und Konzentrationsprofile aus, die bei $Le = 1$ dieselbe Länge l_D besitzen.

Wenn das Frischgas infolge der Aufheizung die Zündtemperatur T_i erreicht, kommt es in der Reaktionszone zur chemischen Umsetzung des Brennstoffs, der in einer mageren Flamme vollständig verbraucht wird. Diese Zone zeichnet sich daher durch eine hohe Wärmefreisetzung und Reaktionsrate aus. In dieser Zone finden sich auch die höchsten Konzentrationen an Zwischenprodukten und Radikalen, die auf den verschiedenen Reaktionspfaden der Brennstoffumsetzung gebildet werden und weiter reagieren [92, 104, 105]. Die steilen Gradienten der Reaktionsrate bedeuten einen größeren Einfluss der Diffusion als der Konvektion, sodass die Reaktionszone dominiert ist von der Balance zwischen chemischer Reaktion und Diffusion.

An die Reaktionszone schließt sich mit der Oxidationszone ein Bereich an, in dem die restlichen Zwischenprodukte aus der Reaktionszone über langsamere Reaktionspfade oxidiert werden. Durch den Konzentrationsgradient der Produkte von der Reaktionszone in die Oxidationszone werden diese kontinuierlich abgeführt. Dieser Bereich ist bestimmt von diffusivem und konvektivem Transport.

Im Gleichgewichtsbereich hat die Temperatur die Flammentemperatur T_b erreicht und die Verbrennungsprodukte befinden sich im chemischen Gleichgewicht. Durch konvektiven Transport wird das Abgas mit der Geschwindigkeit u_b von der Flamme weggetragen.

1.3.4 Mathematisch-physikalische Beschreibung der Flammenfront

Die grundlegenden physikalischen Zusammenhänge und Abhängigkeiten einer Flammenfront von den thermodynamischen und reaktionskinetischen Bedingungen lassen sich aus einfachen Überlegungen herleiten. Sie werden in diesem Kapitel zunächst für den stationären Fall einer ungestörten Flamme beschrieben, wie sie in Abbildung 1.1 dargestellt ist. Anhand dieser Zusammenhänge werden dann die Auswirkungen reduzierten Drucks und eines variierenden Mischungsbruchs auf die Struktur der Flammenfront und ihre Ausbreitung erklärt.

Für eine einfache mathematische Beschreibung der Flammenfront bietet sich die Theorie von Mallard und Le Chatelier an, wie sie zum Beispiel in [106] oder [107] beschrieben ist. Bei dieser Theorie werden zwar ein paar vereinfachende Annahmen getroffen, sie enthält jedoch alle wesentlichen physikalischen und chemischen Einflussgrößen und gibt die Zusammenhänge und Effekte bei Änderung des Äquivalenzverhältnisses tendenziell richtig wieder.

Generell gelten über die Flammenfront hinweg die Erhaltungsbedingungen für Masse und Energie, die sich in den einzelnen Bereichen der Flamme entsprechend bilanzieren lassen. Da die Flammenausbreitung bei kleinen Machzahlen stattfindet, kann der Druck p als konstant angenommen werden. Aufgrund des stationären Zustands gibt es keine zeitliche Abhängigkeit, wodurch sich aus der Kontinuität der Masse vom Frischgasbereich in die Gleichgewichtszone, $d(\rho u)/dx = 0$, ergibt:

$$\rho_u u_u = \rho_b u_b = f^0 . \quad (1.16)$$

Das Produkt aus Dichte und Geschwindigkeit (ρu) wird als laminarer Massenfluss f^0 bezeichnet.

Im Prinzip beruht die Theorie von Mallard und Le Chatelier auf der Annahme, dass die Wärme, die aus der Reaktionszone in die Vorwärmzone transportiert wird, zur Aufheizung des Frischgases bis zur Zündtemperatur T_i führt. Dazu wird eine Enthalpiebilanz an der Trennfläche zwischen Vorwärm- und Reaktionszone erstellt, an der die Temperatur gerade die Zündtemperatur T_i erreicht. Unter der Annahme, dass die gesamte Wärme, die bei der Reaktion freigesetzt wird, in die Erwärmung des Frischgases fließt, ist die Wärme pro Zeiteinheit für die Aufheizung des Frischgasgemisches von T_u auf T_i gleich der Wärme, die in derselben Zeit durch Wärmeleitung von der Reaktionszone zur Vorwärmzone transportiert wird. Des Weiteren wird angenommen, dass die spezifische Wärmekapazität c_p konstant ist, und dass die Steigung des Temperaturprofils in der Reaktionszone linear ist. Damit lässt sich die Enthalpiebilanz angeben mit

$$\dot{m} c_p (T_i - T_u) = \lambda \frac{(T_b - T_i)}{l_R} A . \quad (1.17)$$

Die Fläche A kann zur Vereinfachung mit $A = 1 \text{ m}^2$ angenommen werden, \dot{m} bezeichnet den Massenstrom.

Aus der eindimensionalen Betrachtungsweise geht hervor, dass die Geschwindigkeit des Frischgases u_u gleich der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flammenfront ist, die als laminare Flammengeschwindigkeit s_l bezeichnet wird. Daraus folgt für den Massenstrom

$$\dot{m} = \rho_u s_l A . \quad (1.18)$$

Mit dieser Beziehung lässt sich Gleichung 1.17 umschreiben zu

$$s_l \rho_u c_p (T_i - T_u) = \lambda \frac{(T_b - T_i)}{l_R} \quad (1.19)$$

und nach s_l auflösen:

$$s_l = \frac{\lambda}{\rho_u c_p} \frac{(T_b - T_i)}{(T_i - T_u)} \frac{1}{l_R} . \quad (1.20)$$

Die Zündtemperatur T_i eines Gasgemisches ist zwar unbekannt und auch schwierig zu definieren. Das Temperaturverhältnis $(T_b - T_i)/(T_i - T_u)$ entspricht jedoch dem Verhältnis der Breite der Reaktionszone zur Breite der Vorwärmzone $l_R/l_D = d$, wenn man von einem linearen Temperaturverlauf von T_u nach T_b ausgeht, und kann als konstant angesehen werden.

Die Breite der Reaktionszone l_R ist ebenfalls unbekannt. Sie lässt sich jedoch mithilfe der Massenbilanz über die Reaktionszone in Bezug setzen zu s_l . Der gesamte Massenstrom der Reaktanden pro Fläche in die Reaktionszone $Y_u f^0$ wird über die Breite der Reaktionszone l_R mit der Reaktionsrate $\dot{\omega}$ verbraucht. Zur weiteren Vereinfachung wird $Y_u = 1$ gesetzt, womit die Massenbilanz gegeben ist durch

$$f^0 = \rho_u s_l = \dot{\omega} l_R . \quad (1.21)$$

Den sich daraus ergebenden Ausdruck für die Breite der Reaktionszone, $l_R = \rho_u s_l / \dot{\omega}$, in Gleichung 1.20 eingesetzt, führt zu

$$s_l = \sqrt{\frac{\lambda}{\rho_u c_p} d \frac{\dot{\omega}}{\rho_u}} \sim \sqrt{\alpha \frac{\dot{\omega}}{\rho_u}} . \quad (1.22)$$

Aus Gleichung 1.22 geht hervor, dass die laminare Flammengeschwindigkeit hauptsächlich von der Temperaturleitfähigkeit α , der Reaktionsrate $\dot{\omega}$ und der Dichte ρ_u des Frischgases beeinflusst wird. Mit dieser Erkenntnis können nun die Einflüsse von Druck und Temperatur auf die laminare Flammengeschwindigkeit näher beschrieben werden.

Dazu muss zunächst die Reaktionsrate genauer betrachtet werden, mit der die beteiligten Spezies verbraucht oder gebildet wird. Mit einem Arrhenius-Ansatz für die Beschrei-

bung der Kinetik lässt sich die Abhängigkeit der Reaktionsrate von Druck, Temperatur und Aktivierungsenergie E_a angeben mit [102]

$$\dot{\omega} \sim \rho^n \exp\left(-\frac{E_a}{R_m T}\right). \quad (1.23)$$

Der Exponent n ist die globale Reaktionsordnung einer Einschritt-Reaktion, mit der ein Reaktionsmechanismus aus Elementarreaktionen vereinfacht beschrieben werden soll. Die Reaktionsordnung einer Elementarreaktion wird bestimmt durch die Anzahl der Stoßpartner, die an einer chemischen Reaktion beteiligt sind. Bei unimolekularen Reaktionen ist $n = 1$, bei bimolekularen Reaktionen ist $n = 2$ und bei trimolekularen Reaktionen ist $n = 3$. Die globale Reaktionsordnung n ist jedoch selten ganzzahlig und folgt einer komplizierten Druckabhängigkeit, da mit steigendem Druck Rekombinationsreaktionen mit drei Stoßpartnern an Bedeutung gewinnen gegenüber Reaktionen mit zwei Stoßpartnern [92]. Eine tiefere Beschreibung der globalen Reaktionsordnung sowie ein mathematischer Ausdruck für die Druckabhängigkeit ist in [1] gegeben. Für den in dieser Arbeit relevanten Druckbereich sei bemerkt, dass in mageren Methan-Flammen bei Drücken unter 1 bar $n > 1$ ist und sich mit sinkendem Druck einem Wert von $n = 2$ annähert.

Mit der Dichte- beziehungsweise Druckabhängigkeit der Reaktionsrate $\dot{\omega} \sim \rho^n \sim p^n$ und den beiden anderen Dichtetermen in Gleichung 1.22 folgt für die Abhängigkeit der laminaren Flammgeschwindigkeit vom Druck

$$s_l \sim (p^{n-2})^{1/2} = p^{\frac{n}{2}-1}. \quad (1.24)$$

Mit $1 < n < 2$ nimmt die laminare Flammgeschwindigkeit folglich mit reduziertem Druck zu, wobei der Effekt mit sinkendem Druck abnimmt. Dieses Verhalten wurde bereits in diversen experimentellen und numerischen Untersuchungen bestätigt. Eine Übersicht über experimentelle Ergebnisse der laminaren Flammgeschwindigkeit von Methan/Luft-Flammen bei reduziertem Druck ist in [108] gegeben.

Für die Druckabhängigkeit des laminaren Massenflusses f^0 ergibt sich mit der Kontinuitätsbedingung aus Gleichung 1.21

$$f^0 = \rho_u s_l \sim p^{\frac{n}{2}} \quad (1.25)$$

und somit eine Reduktion des Massenflusses mit sinkendem Druck bei $n > 0$. Löst man Gleichung 1.22 nach $\dot{\omega}$ auf und setzt das Ergebnis in Gleichung 1.21 ein, so erhält man einen Ausdruck für die Dicke der Vorwärmzone l_D :

$$l_D = \frac{\alpha}{s_l} = \frac{\lambda}{c_p f^0}. \quad (1.26)$$

Da λ/c_p unabhängig vom Druck ist, wird l_D nur von f^0 beeinflusst. Da der Massenfluss f^0 mit sinkendem Druck abnimmt, folgt daraus mit größer werdendem l_D eine Verbreiterung der Vorwärmzone. Da das Verhältnis von Vorwärm- zu Reaktionszone d annähernd konstant ist, muss auch die Reaktionszone mit sinkendem Druck entsprechend breiter werden. Die Verbreiterung der gesamten Flammenfront kann auch mit der Überlegung verdeutlicht werden, dass bei sinkendem Druck die Häufigkeit molekularer Stöße abnimmt. Dadurch wird einerseits der Reaktionsfortschritt in der Reaktionszone verzögert, andererseits nehmen die Transportraten für Temperatur und Masse in der Vorwärmzone zu.

Die Abhängigkeit der laminaren Flammengeschwindigkeit von der Temperatur wird bestimmt durch den Reaktionsterm in Gleichung 1.22. Unter der Annahme eines Arrhenius-Ansatzes für die Kinetik einer Methan/Luft-Flamme mit hoher Aktivierungsenergie kann davon ausgegangen werden, dass die höchste Reaktionsrate und damit die höchste Wärmefreisetzung nahe der Flammentemperatur T_b stattfindet [106]. Mit $\dot{\omega}(T_b)$ nach der Proportionalität in 1.23 folgt aus Gleichung 1.22

$$s_l \sim \left[\exp \left(-\frac{E_a}{R_m T_b} \right) \right]^{\frac{1}{2}} . \quad (1.27)$$

Diese exponentielle Abhängigkeit offenbart einen dominanten Einfluss der Flammentemperatur auf die laminare Flammgeschwindigkeit. Die Flammentemperatur wird bestimmt durch die bei der chemischen Reaktion freigesetzte Wärme. Unter den Annahmen eines adiabaten Systems und einer isobaren Verbrennung wird die gesamte spezifische Wärme q aus der Verbrennung für die Aufheizung der vorhandenen Spezies verwendet. Die dabei theoretisch erreichbare Temperatur wird als adiabate Flammentemperatur T_{ad} bezeichnet:

$$qY_u = c_p(T_{ad} - T_u) \quad (1.28)$$

Die adiabate Flammentemperatur kann mithilfe einer Energiebilanz über die Flammenfront vom unverbrannten zum verbrannten Zustand berechnet werden. Mit geltender Massenerhaltung sind die spezifischen Enthalpien des Frischgases $h^{(u)}$ und des Abgases $h^{(b)}$ bei den jeweiligen Temperaturen gleich,

$$h^{(u)} = \sum_{i=1}^N Y_i^{(u)} h_i^{(u)} = \sum_{i=1}^N Y_i^{(b)} h_i^{(b)} = h^{(b)} . \quad (1.29)$$

Darin ist h_i die partielle spezifische Enthalpie der Spezies i mit dem Massenanteil Y_i ; der Index u bezeichnet den unverbrannten Zustand, der Index b den Gleichgewichtszustand im Abgas. Die Enthalpien der Spezies bei den entsprechenden Temperaturen im kalten

oder heißen Zustand können über die Beziehung der isobaren Zustandsänderung mit

$$h_i - h_i^{(0)} = c_p \int_{T_0}^T dT \quad (1.30)$$

berechnet werden. Die Enthalpie $h_i^{(0)}$ bezeichnet die spezifische Standardbildungsenthalpie der Spezies i bei der Referenztemperatur T_0 . Werte für $h_i^{(0)}$ sind in Nachschlagewerken der Thermodynamik gelistet, zum Beispiel in [100]. Mit Kenntnis der spezifischen Standardbildungsenthalpien sowie der Gemischzusammensetzungen im Frischgas und im Gleichgewichtszustand kann die adiabate Flammentemperatur $T_{ad} = T_b$ berechnet werden mit

$$\sum_{i=1}^N (Y_i^{(u)} - Y_i^{(b)}) h_i^{(0)} = \int_{T_0}^{T_b} c_p^{(b)} dT - \int_{T_0}^{T_u} c_p^{(u)} dT . \quad (1.31)$$

Aus Gleichung 1.31 geht hervor, dass die Flammentemperatur von den Massenbrüchen der Reaktanden und Produkte abhängt. Sie hat ihr Maximum nahe der stöchiometrischen Gemischzusammensetzung und nimmt sowohl zu mageren als auch zu fetteren Gemischen hin ab, da bei Brennstoff- oder Oxidatorüberschuss ein Teil der freigesetzten Wärme von den überschüssigen Molekülen aufgenommen wird. Der Einfluss der Flammentemperatur auf die laminare Flammgeschwindigkeit wird deutlich, wenn man beide Größen über das Äquivalenzverhältnis aufträgt, wie in Abbildung 1.2 dargestellt. Ähnlich wie die adiabate Flammentemperatur hat die laminare Flammgeschwindigkeit ihr Maximum im fetten Bereich nahe $\Phi = 1,1$ und nimmt zu mageren und fetteren Gemischen hin ab.

1.3.5 Flammenverhalten bei Variation des Äquivalenzverhältnisses

Für den Fall einer instationären Flamme durch Modulation des Äquivalenzverhältnisses soll anhand der Erkenntnisse aus dem vorherigen Kapitel das Antwortverhalten der Flamme qualitativ ermittelt werden. Die Abhängigkeit der Flammentemperatur vom Brennstoffanteil nach Gleichung 1.31 ist dabei von zentraler Bedeutung.

Nimmt in einer mageren Flamme der Brennstoffanteil zu, steigt die Flammentemperatur entsprechend dem in Abbildung 1.2 dargestellten Verlauf bis zum Maximum bei etwa $\Phi = 1$. Der Anstieg der Temperatur hat nach Gleichung 1.27 eine exponentielle Zunahme der laminaren Flammgeschwindigkeit zur Folge. Diese Abhängigkeit der laminaren Flammgeschwindigkeit vom Äquivalenzverhältnis ist der wesentliche Mechanismus, durch den ein oszillierender Brennstoffanteil das Verhalten magerer Flammen beeinflusst [20, 37]. Bei konstanter Dichte bewegt sich die Flamme mit höherer Flammgeschwindigkeit in Richtung des ankommenden Frischgases. Dies entspricht einem erhöhten Massenfluss, deren Abhängigkeit von der laminaren Flammgeschwindigkeit in Gleichung 1.21 zum Ausdruck kommt. Übertragen auf eine Kegelflamme bedeutet das, dass mit einer

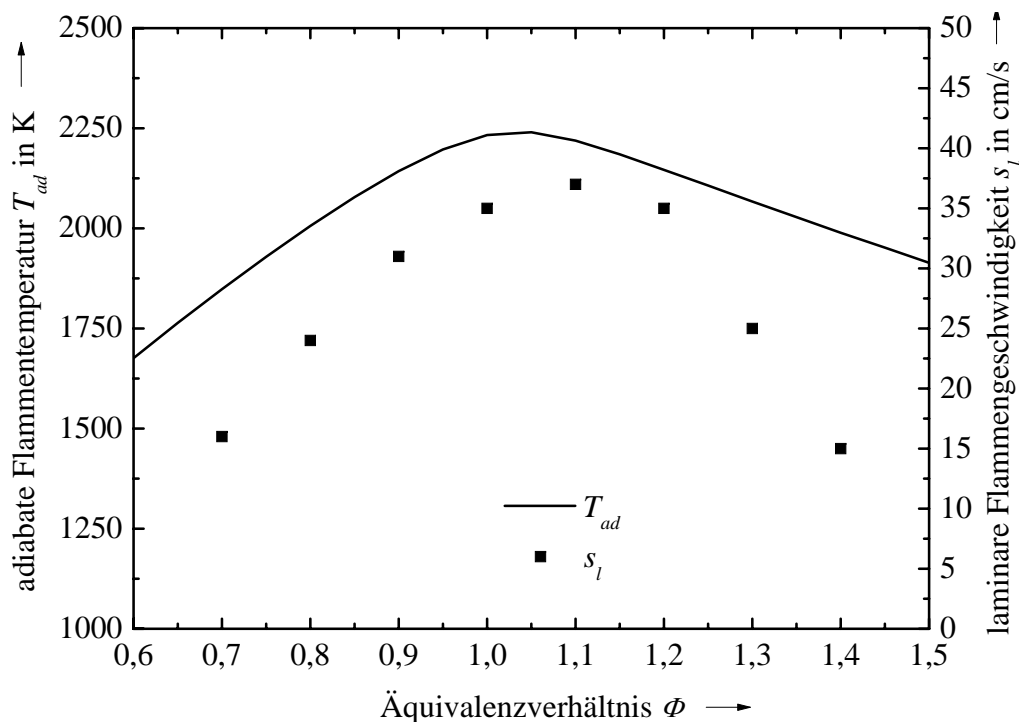


Abbildung 1.2: Laminare Flammgeschwindigkeit und adiabate Flammentemperatur einer Methan/Luft-Flamme in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis bei 1 bar und 315 K (nach Law [1]).

Zunahme der Flammgeschwindigkeit die Flammenspitze in Richtung Brenner wandert. Die Zunahme des Massenflusses wird mit der einhergehenden Verringerung der Flammenfläche nachvollziehbar.

Neben dieser „makroskopischen“ Reaktion der gesamten Flammenfront auf ein veränderliches Äquivalenzverhältnis in Form von Positionsänderung gibt es jedoch auch Effekte innerhalb der Flammenfront. Die Abhängigkeit der laminaren Flammgeschwindigkeit von der Flammentemperatur ist gegeben durch die Proportionalität $s_l \sim \exp(-1/(2T))$. Die Reaktionsrate folgt der Flammentemperatur mit der Proportionalität $\dot{\omega} \sim \exp(1/T)$. Daraus ergibt sich nach Gleichung 1.21 für die Dicke der Reaktionszone eine Abhängigkeit von der Temperatur mit der Beziehung $l_R \sim \exp(1/(2T))$. Das bedeutet, dass mit steigender Flammentemperatur die Dicke der Reaktionszone abnimmt. Unter der Annahme eines konstanten Verhältnisses der Dicke der Reaktionszone zur Dicke der Vorwärmzone, $d = l_R/l_D$, muss die Dicke der Vorwärmzone mit steigender Flammentemperatur ebenfalls abnehmen.

Weitere Effekte können aus den Abhängigkeiten der diffusiven Transportprozesse von der Temperatur abgeleitet werden, die in Kapitel 1.3.2 beschrieben sind. Bei allen diffusiven Transportprozessen nehmen die Diffusionskoeffizienten und die entsprechenden Transportraten mit zunehmender Temperatur zu. Genauere Aussagen über die Auswirkungen in der Flammenfront sind jedoch schwierig, da sowohl die diffusiven Transportraten als

auch die laminare Flammengeschwindigkeit und die Reaktionsrate jeweils nicht-lineare Abhängigkeiten von der Temperatur aufweisen. Für eine ausführlichere Beschreibung der Effekte sind detaillierte numerische Berechnungen notwendig, die jedoch nicht Teil und Ziel dieser Arbeit sind.

Bei weiterer Abmagerung einer vorgemischten Flamme hingegen kann es bei Erreichen der unteren Zündgrenze zum Verlöschen der Flamme kommen. Da es mehrere Faktoren gibt, die zum Verlöschen einer Flamme führen können, muss zwischen der Verlöschgrenze und der Zündgrenze unterschieden werden. Die Verlöschgrenze kann bei jedem Äquivalenzverhältnis durch genügend aerodynamische Streckung der Flamme oder Wärmeverlust, sei es durch Konvektion oder Konduktion, erreicht werden [1]. Die Untersuchung der Zünd- und Löschgrenzen ist ein eigenes Forschungsfeld und ihre Zusammenhänge sind zu komplex, um hier umfassend beschrieben werden zu können [109, 110].

Bei der Zündgrenze handelt es sich um eine spezielle Eigenschaft eines bestimmten Gemischs und lässt sich daher getrennt von anderen Einflüssen beschreiben. Im Wesentlichen liegt das Phänomen der Zündgrenze in unterschiedlichen Sensitivitäten der Kettenverzweigungs- und Kettenabbruchreaktionen bei der chemischen Umsetzung des Brennstoffs von der Temperatur begründet [92, 111]. Da die Kettenverzweigungsreaktionen eine größere Temperaturabhängigkeit aufweisen als die Kettenabbruchreaktionen, kommt es bei einer genügend niedrigen Temperatur zu einem dominierenden Effekt des Kettenabbruchs, der zusammen mit dem ständigen Wärmeverlust durch Strahlung zum Verlöschen der Flamme führt. Für Methan/Luft-Flammen liegt diese Grenze bei einer adiabaten Flammentemperatur von etwa 1450 K, die mit einem Methan-Stoffmengenanteil von 5% erreicht wird.

1.3.6 Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit

In den vorangegangenen Kapiteln wurde deutlich, dass die laminare Flammengeschwindigkeit maßgeblich von der Kinetik der chemischen Reaktionen sowie dem Transport von Wärme und Masse abhängt. Eine Berechnung ist entsprechend schwierig und kann nur numerisch mit hinreichender Genauigkeit erreicht werden. Es gibt jedoch auch Möglichkeiten, die laminare Flammengeschwindigkeit experimentell zu bestimmen. An einer Kegelflamme kann sie zum Beispiel anhand der geometrischen Beziehung der Geschwindigkeitsvektoren bestimmt werden, die in Abbildung 1.3 schematisch dargestellt sind. Das Frischgas tritt mit der Geschwindigkeit u_u aus dem Brenner aus. Der Brennerradius wird zum Austritt hin kleiner, sodass sich ein gleichmäßiges Geschwindigkeitsprofil der Strömung am Brenneraustritt ausbildet. Bei einer Anströmgeschwindigkeit $u_u > s_l$ nimmt die Flamme die Form eines Kegels mit der Höhe L_F an. Die Flamme breitet sich mit der laminaren

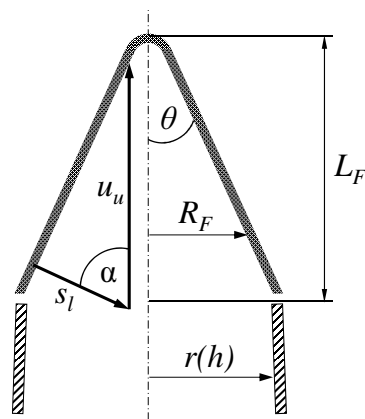


Abbildung 1.3: Geschwindigkeitsvektoren in einer Kegelflamme.

Flammengeschwindigkeit s_l senkrecht zu ihrer Oberfläche in Richtung des Frischgases aus. Aus der Winkelbeziehung zwischen dem Geschwindigkeitsvektor \vec{u}_u und der Flammengrenzfläche kann s_l berechnet werden mit

$$s_l = u_u \cos \alpha . \quad (1.32)$$

Diese Beziehung ist zwar über einen weiten Bereich des Flammenkegels in guter Näherung gültig [107], kann jedoch über den gesamten Flammenkegel nicht uneingeschränkt angewandt werden.

In der Nähe des Brenneraustritts ist die Flammengeschwindigkeit reduziert, da Wärme aus der Flamme an den kälteren Brennerand abgegeben wird. Dieser Wärmeverlust ist direkt an der Brennerkante so groß, dass sich die Flamme erst in einer gewissen Höhe über dem Brenner entzündet und stabilisiert.

Der zweite Bereich, in dem die Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit mittels der Geometrie versagt, ist die Kegelspitze. Dort sind die Vektoren der Flammengeschwindigkeit und der Strömungsgeschwindigkeit mit gleichem Betrag entgegengerichtet, sodass die lokale Flammengeschwindigkeit gleich der Strömungsgeschwindigkeit ist, beziehungsweise um den Faktor $1/\sin(\theta)$ größer ist als die laminare Flammengeschwindigkeit [112].

Aufgrund der Krümmung kommt es an der Kegelspitze zu einer Fokussierung der in die Vorwärmzone transportierten Wärme und damit zu einer erhöhten lokalen Flammengeschwindigkeit. Mit der höheren Flammengeschwindigkeit nimmt auch der lokale Massenfluss zu. Diese Effekte führen tendenziell zu einer erhöhten Verbrennungsrate (verbrannter Brennstoff pro Volumen) und Flammentemperatur. Auf der anderen Seite kommt es durch die konvexe Krümmung hin zum Abgas zu einer Defokussierung der Reaktanden, die aus der Vorwärmzone in die Reaktionszone diffundieren. Dies führt zu einer Reduzierung der Verbrennungsrate und somit auch der Wärmefreisetzung und der Flammentempera-

tur [113]. Die tatsächliche Flammentemperatur sowie die Verbrennungsrate hängen daher von der Relation des Wärmetransports zur Massendiffusion ab. In Methan/Luft-Flammen ändert sich die Verbrennungsrate kaum, da die beiden Diffusivitäten ähnlich und die Flammen daher thermo-diffusiv stabil sind [114]. Der Effekt der Krümmung wird daher in dieser Arbeit vernachlässigt.

Im Bereich der Kegelflanken kommt es durch die Änderung der Flammenfläche zur Streckung der Flamme und damit ebenfalls zu einer Beeinflussung der Flammengeschwindigkeit. Die Streckungsrate κ einer Kegelflamme berechnet sich nach

$$\kappa = \frac{u_u \sin(2\theta)}{2R_F} \quad (1.33)$$

mit dem Winkel θ und dem Flammenradius R_F [113], wie in Abbildung 1.3 dargestellt. Der Effekt ist jedoch bei geraden Kegelflanken gering und wird daher ebenfalls in dieser Arbeit vernachlässigt [115].

2 Experimenteller Aufbau

Voraussetzung für das Erreichen der angestrebten Ziele dieses Experiments sind die Erzeugung und die Stabilisierung reproduzierbarer Flammen bei niedrigen Drücken. Wie in Kapitel 1.3.4 erwähnt, ändern sich mit reduziertem Druck auch einige Flammeneigenschaften, die bei der Auslegung der Brennergeometrie und der Einstellung der Massenströme berücksichtigt werden müssen. Die Niederdruckkammer, in der die Flamme betrieben wird, muss neben der Druckdichte auch ausreichend optischen Zugang für die gewählten Messverfahren bieten. Ebenso ist eine geeignete Druckregelung nötig, um den Druck in der Brennkammer konstant zu halten.

Im Folgenden werden die Komponenten des experimentellen Aufbaus näher beschrieben, die einzeln oder in Kombination die Anforderungen an die Zielsetzung erfüllen.

2.1 Brenner

Der Brenner wurde eigens für die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen konzipiert und bildet das Herzstück des Experiments, da er die Erzeugung sowohl einer stabilen laminaren Flamme bei niedrigen Drücken als auch einer definierten Variation der Gemischzusammensetzung ermöglichen muss. Der Brenner ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Die ungestörte laminare Flamme wird nach dem Prinzip einer Bunsenflamme erzeugt. Die Massenströme werden so eingestellt, dass die Strömungsgeschwindigkeit am Brenneraustritt größer ist als die laminare Flammengeschwindigkeit und sich eine stabile Kegelflamme über dem Brenner ausbildet. Die Gasströme aus Luft und Methan werden bereits vor dem Brenner durch Zusammenführen der einzelnen Zuleitungen nach den Massenstromreglern gemischt. Die Länge der gemeinsamen Zuleitung bis zum Anschluss an der Brennerunterseite beträgt 1,5 m; der Durchmesser der Zuleitung beträgt 6 mm. Der Teil des Brennerolumens, den das vorgemischte Brenngas durchströmt, ist in Abbildung 2.1 hellblau eingefärbt.

Nach Eintritt in den Brenner strömt das Gasgemisch durch ein Beruhigungsvolumen, um die Strömung über den Umfang des Brenners zu homogenisieren. Das Beruhigungsvolumen ist mit Glaskugeln mit einem Durchmesser zwischen 2,85 mm und 3,3 mm angefüllt. Aufgrund der Länge der gemeinsamen Zuleitung sowie des Durchströmens des Beruhigungsvolumens sind Methan und Luft vollständig gemischt. Um ein möglichst gleichmäßiges Geschwindigkeitsprofil der Strömung bis zum Austritt aus dem Brenner zu erreichen, ist der obere Bereich des Brenners in zwei Stufen als Konus gefertigt. Entlang der letzten drei Millimeter bis zum Austritt hat der Brenner einen konstanten Durchmesser von

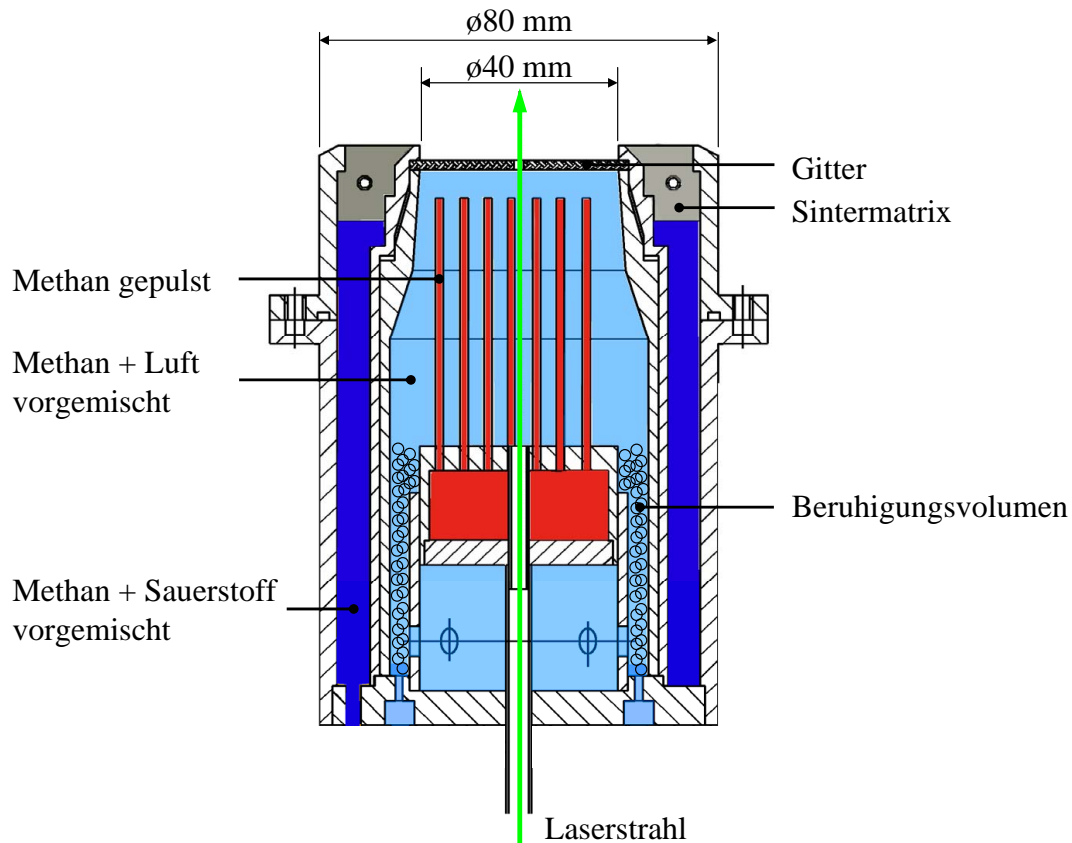


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Niederdruckbrenners.

40 mm. Der Rand des Austritts ist gratfrei gefertigt mit einer Fase von $45^\circ \times 0,1$ mm.

Drei Millimeter unterhalb des Brenneraustritts ist ein Gitter aus Messing in die Brenneröffnung eingebaut. Dieses Gitter dient der Vermeidung eines Flammenrückschlags in den Brenner bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten. Die Gitterdrähte haben einen Durchmesser von 0,3 mm, die Maschengröße ist 2×2 mm². Daraus ergibt sich ein Widerstandsbeiwert des Gitters von $\zeta = 0,55$ [116]. Bei Strömungsgeschwindigkeiten von etwa $u_u = 1$ m/s und einer Dichte von $\rho_u = 0,072$ kg/m³ resultiert daraus ein Druckverlust von $\Delta p = \zeta \rho_u u_u^2 / 2 = 0,02$ Pa. Der Einfluss des Gitters auf die Strömung der Brenngase ist somit vernachlässigbar.

Der Brenneraustritt der Bunsenflamme ist von einer ringförmigen Sintermatrix umgeben. Auf dieser Matrix wird eine flache vorgemischte laminare Methan/Sauerstoff-Flamme mit stöchiometrischem Mischungsverhältnis betrieben. Der Gesamtmassenstrom beträgt $\dot{m}_{SF} = 1,79$ g/min und ist für alle in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen konstant.

Diese Flamme stabilisiert die innere Bunsenflamme durch Wärmeeintrag am Brennerand, um diese bei Niederdruck in einem weiten Bereich des Mischungsbruchs betreiben zu können. Bei mageren Flammen bestünde sonst die Gefahr des Verlöschens durch Quenching am Brennerand [107]. Untersuchungen von Flammen mit starker Modulation der Gemischzusammensetzung, bei der es zu periodischem Verlöschern und Wiederzündern der

Flamme kommt, werden ebenfalls durch diese Halteflamme ermöglicht. In Abbildung 2.1 ist das Volumen im Brenner, durch das das Gasgemisch für die Halteflamme strömt, dunkelblau eingefärbt.

Die poröse Matrix ist aus Bronze mit einer mittleren Porengröße von 20 μm gefertigt. Der innere Durchmesser der Matrix beträgt 42 mm, der äußere 70 mm. Durch die stöchiometrische Verbrennung mit reinem Sauerstoff ist die Flammgeschwindigkeit der Halteflamme so hoch, dass sie sich auch bei niedrigen Drücken nahe der Matrixoberfläche stabilisiert. Bei einer solchen Flamme entstehen jedoch auch sehr hohe Temperaturen; die adiabate Flammentemperatur liegt bei etwa 2740 K. Daher verläuft zum Schutz vor Beschädigung der Matrix durch zu große Wärmebelastung in der Querschnittsmitte der Matrix ein Kupferrohr, das mit Kühlwasser gespült wird, um einen Teil der Wärme abzuführen.

Die Modulation der Gemischzusammensetzung wird durch die Zugabe von zusätzlichem Methan in das Gasgemisch der Bunsenflamme realisiert. Um das zusätzliche Methan möglichst gleichmäßig in der stationären Strömung zu verteilen, wird es durch 48 Röhren mit einem Innendurchmesser von 1 mm in die Strömung eingebracht. Die Röhren sind im Brennerinneren duschkopfförmig in einem Abstand von 4,9 mm zueinander eingebaut. Sie sind in Abbildung 2.1 rot dargestellt. Das offene Ende der Röhren befindet sich 10 mm unterhalb des Brenneraustritts. Das zusätzliche Methan wird auf diese Weise erst kurz vor Austritt des Gasgemisches aus dem Brenner in die Strömung eingebracht, um Diffusionseffekte in und entgegen der Strömungsrichtung, durch die die aufgeprägten Konzentrationsgradienten über die Dauer der Strömung bis zur Flamme wieder verringert werden, möglichst gering zu halten [43]. Andererseits müssen die Röhren weit genug von der Flamme beziehungsweise dem Brenneraustritt entfernt sein, um Konzentrationsgradienten in horizontaler Richtung in der Strömung zu vermeiden, die die Interpretation der Reaktion der Flamme auf die Modulation erschweren könnten. Die homogene Verteilung des Methans in horizontaler Richtung bis zum Brenneraustritt wird durch die Diffusion des Methanpulses über die Distanz zwischen den Röhren erreicht, wie im Kapitel 5.2 anhand von Ergebnissen gesonderter Messungen der Pulsverteilung gezeigt wird.

Ein Thermoelement (Typ K) misst die Temperatur des Frischgases der Bunsenflamme auf Höhe des Austritts der Röhren.

Der zusätzliche Methanpuls wird durch ein 3/2-Wege Magnetventil erzeugt (Staiger, Modell VA 304-715). Das Ventil befindet sich unterhalb des Brenners. Die Distanz vom Ventil bis zum Brenneraustritt beträgt etwa 250 mm.

Für die Amplitude der Modulation wird ein konstanter Methanmassenstrom eingestellt, der im geschalteten Zustand des Ventils durch die Röhren in den Brenner strömt. Im stromlosen Zustand wird das Methan durch den zweiten Ventilausgang in den äußeren Bereich der Brennkammer geleitet, wo es die Flamme nicht beeinflussen kann. Durch die

Abführung des konstanten Methanstroms im ungeschalteten Zustand und durch den gleichen Druckunterschied über beide Ventilausgänge bleibt der Druck in der Methanleitung gleich, wodurch sich eine gleichmäßige Pulsform ergibt.

Die Anzugs- und Abfallszeit des Ventils sind nicht genau bekannt, liegen jedoch jeweils deutlich unter einer Millisekunde. In Versuchen zur Untersuchung der Ventilcharakteristik wurde das Ventil mit einer Frequenz von 500 Hz betrieben, wobei die Ventilöffnungszeit noch über einen weiten Bereich der Periodendauer variiert werden konnte.

Für die Anwendung der eindimensionalen Laser-Raman-Streuung entlang der Strömungsrichtung wird der Laserstrahl vertikal mittig durch den Brenner geleitet. Durch die Brennermitte verläuft ein Rohr mit einem Durchmesser von 4 mm, das gasdicht von den Volumina für die verschiedenen Gaszuführungen, die es durchläuft, getrennt ist. Das obere Ende befindet sich im Brenner 20 mm unterhalb des Gitters. Am unteren Ende des Rohrs wird für die Einkopplung des Laserstrahls ein weiteres Rohr mit einem Innendurchmesser von 10 mm und einer Länge von 370 mm befestigt. An dessen unterem Ende ist das Rohr mit einer Glasscheibe druckdicht abgeschlossen. Die unbeschichtete Scheibe ist zur Minimierung der Reflexionen an den Oberflächen im Brewster-Winkel angebracht.

2.2 Brennkammer und Peripherie

Die Brennkammer dient gleichzeitig als Niederdruckgehäuse, weshalb die zahlreichen Zuleitungen und Anschlüsse druckdicht ausgeführt sein müssen. Abbildung 2.2 zeigt ein Foto der Brennkammer mit eingebautem Brenner. Die Kammer hat eine zylindrische Form mit einem Innendurchmesser von 318 mm und einer Innenhöhe von 317 mm. Deckel und Boden bestehen aus DN 320 ISO-K Schweißflanschen.

Die Flanschanschlüsse und Durchführungen an der Brennkammerwand sowie im Deckel und Boden sind in verschiedenen Größen als KF Kleinflansche oder ISO-K Flansche ausgeführt. Der optische Zugang ins Innere der Brennkammer beispielsweise wird durch vier DN 100 Anschlussflansche gewährt, die sich jeweils um 90° versetzt im unteren Drittel der Brennkammerhöhe befinden. In Abbildung 2.2 sieht man durch einen der vier Flansche den Brenner im Inneren der Brennkammer.

Auf dem Deckel befinden sich zwei Anschlüsse für die Saugleitungen zur Evakuierung der Kammer. Sie sind an eine Drehschieberpumpe (Leybold-Heraeus, Modell D40BCS) mit einem Saugvermögen von 40 m³/h angeschlossen.

Zwei Druckaufnehmer messen den Druck in der Brennkammer. Sie sind über DN 16 Kleinflansche an der Brennkammerwand befestigt. Ein Druckaufnehmer (MKS, Modell 627BX12TDC1B) ist speziell für die Messung im Niederdruckbereich von 0 bis 100 mbar ausgelegt. Der zweite Drucksensor (Transamerica Instruments, Modell BHL 4201-00-03)



Abbildung 2.2: Niederdruckbrennkammer mit eingebautem Brenner.

deckt den gesamten Druckbereich bis Atmosphärendruck ab.

Die Druckregelung erfolgt mithilfe eines Irisblendenventils (Balzers, Modell IB 040), das in die Saugleitung zwischen Pumpe und Brennkammer eingebaut ist. Der in der Steuersoftware eingegebene Druck (Sollwert) wird mit dem von einem der Druckaufnehmer gemessenen Wert (Istwert) verglichen. Über eine Proportional-Integral-Differential (PID) Regelung in der Steuersoftware wird bei Abweichung automatisch der Öffnungsdurchmesser der Irisblende variiert bis Ist- und Sollwert übereinstimmen.

Da die Pumpe eine konstante Saugleistung hat, lässt sich mit der Irisblende der Druck nur in einem bestimmten Bereich regeln. Um den einstellbaren Druckbereich zu erweitern, kann über vier Anschlüsse im Boden der Brennkammer zusätzliche Luft (Co-Flow) in die Kammer geleitet werden. Je größer dieser Luftstrom ist, desto höher liegt auch der mit der Irisblende regelbare Druckbereich. Bei den meisten Messungen der hier beschriebenen Untersuchungen lag der Co-Flow bei 23,92 g/min, womit Drücke zwischen 30 und 110 mbar einstellbar waren. Der Abstand der Anschlüsse zur Brennkammermitte ist mit 120 mm groß genug, um die Flamme nicht durch den Co-Flow zu beeinflussen. Der Co-Flow hat noch zusätzlich die Funktion, die Brennkammerwände von innen konvektiv zu kühlen, damit sich diese bei längerem Betrieb des Brenners nicht zu sehr aufheizen.

Insgesamt sechs Massenstromregler (Brooks, Modelle 5850S und 5851S) regeln die benötigten Gasströme für die Bunsenflamme, die Halteflamme, den gepulsten Methanstrom und den Co-flow. Die Luft wird der hauseigenen Druckluftleitung entnommen und ist getrocknet, alle anderen Gase werden aus Gasflaschen entnommen.

3 Angewandte Messtechniken

3.1 Laser-Raman-Streuung

Die Anwendung der Laser-Raman-Streuung für die eindimensionale simultane Messung der Hauptspezieskonzentrationen und der Temperatur in Niederdruckflammen stellt bei diesem Experiment die größte Herausforderung dar. Aus diesem Grund wird hier ausführlicher auf den theoretischen Hintergrund und die experimentelle Beschreibung dieser Messtechnik eingegangen.

3.1.1 Grundlagen der Raman-Streuung

Die spontane Raman-Streuung ist benannt nach Chandrasekhara V. Raman, der zusammen mit Kariamanickam S. Krishnan diesen Effekt 1928 zum ersten Mal experimentell nachgewiesen hat [117]. Es handelt sich um einen inelastischen Streuprozess von Photonen an Molekülen, das heißt es kommt bei deren Interaktion zu einem bleibenden Energieaustausch zwischen dem einfallenden Photon und dem Molekül. Die Energie eines Photons ist gegeben durch

$$E = h \nu, \quad (3.1)$$

wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum ist und ν die Frequenz des Lichts. Der Energieunterschied ΔE zwischen dem gestreuten und dem einfallenden Photon entspricht dabei der Energie eines Übergangs des Moleküls in einen anderen Rotations- oder Vibrationszustand mit den Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 2$ für einen Rotations- und $\Delta v = 0, \pm 1$ für einen Vibrationsübergang. Mit einer Änderung der Energie des Photons ändert sich auch seine Frequenz. Die Frequenz ν eines Photons lässt sich mithilfe der Lichtgeschwindigkeit c in die entsprechende Wellenlänge λ umrechnen über die Beziehung $\lambda = c/\nu$. In der Spektroskopie wird jedoch oft der Begriff der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ mit der Einheit $[\text{cm}^{-1}]$ verwendet, was dem Kehrwert der Wellenlänge entspricht. Der Vorteil dabei ist, dass die Änderung der Photonenenergie proportional zur Differenz der Wellenzahlen ist. Die Differenz der Wellenzahlen zwischen dem angeregten und dem gestreuten Photon wird als Raman-Verschiebung bezeichnet.

Zur näheren Erläuterung sind in Abbildung 3.1 die verschiedenen möglichen Streuprozesse von Photonen an Molekülen schematisch dargestellt. In allen drei Fällen handelt es sich um eine nicht-resonante Anregung. Das heißt, die Energie des einfallenden Photons $E = h \nu_0$ muss nicht der Energie einer Schwingung des Moleküls entsprechen, um dieses in einen höheren energetischen Zustand anzuregen. Für eine elektronische Anregung sind

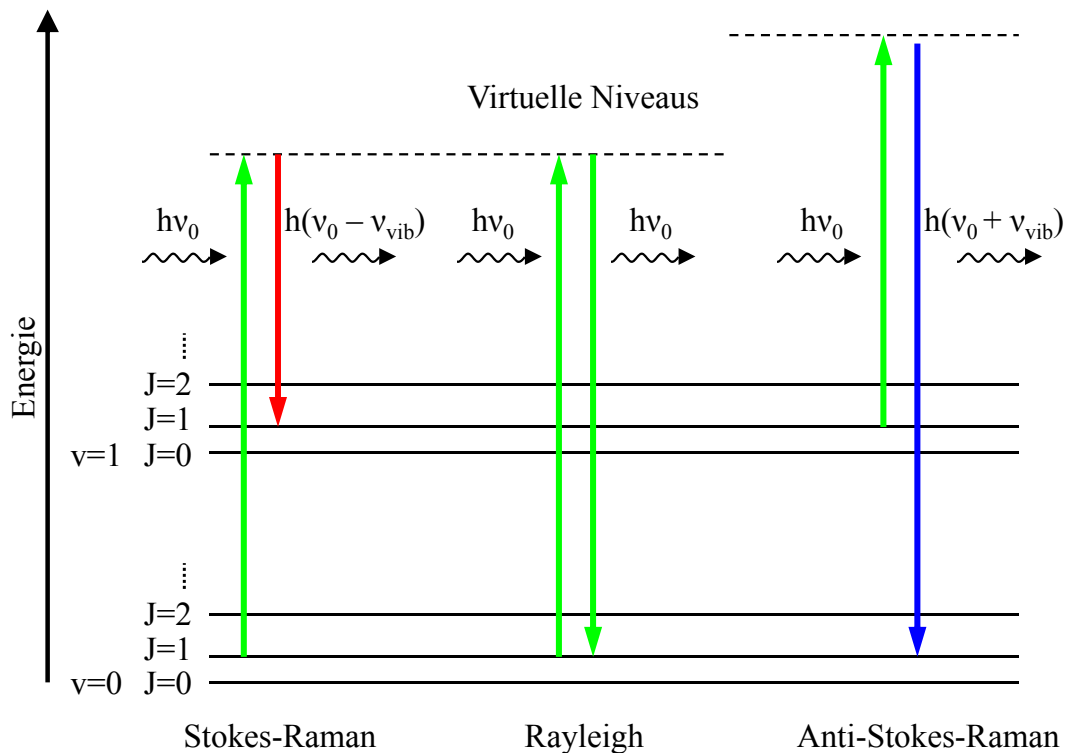


Abbildung 3.1: Termschemata bei Streuprozessen.

die Energien der Photonen im sichtbaren Wellenlängenbereich zu niedrig. Daher wird das Molekül nur kurzzeitig (circa 10^{-13} s) in einen nicht stabilen Zustand angeregt, einem so genannten virtuellen Niveau [118]. Beim Übergang in ein energetisch niedrigeres Niveau kann es zur Energieaufnahme vom einfallenden Photon kommen. Wenn das Molekül dadurch in einem energetisch höheren Vibrationszustand als im Ausgangszustand verbleibt, hat das gestreute Photon eine niedrigere Energie $E_S = h(\nu_0 - \nu_{vib})$ als das einfallende. Man spricht bei dieser Art der Streuung von der Stokes-Raman-Streuung.

Kehrt das Molekül beim Übergang in den Ausgangszustand zurück, hat auch das gestreute Photon dieselbe Energie wie das einfallende. Dieser elastische Streuprozess ohne dauerhaften Energieaustausch wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet.

Befindet sich das Molekül bereits in einem höheren energetischen Zustand als dem Grundzustand, kann es auch zur Energieabgabe vom Molekül an das Photon kommen. Geht das Molekül nach der Interaktion mit dem Photon in einen energetisch niedrigeren Vibrationszustand als den Ausgangszustand über, ist die Energie $E_{AS} = h(\nu_0 + \nu_{vib})$ des gestreuten Photons höher als die des einfallenden. Dieser Streuprozess wird Anti-Stokes-Raman-Streuung genannt.

Abhängig von der Änderung des Energieniveaus des Moleküls spricht man von Rotations-Raman, wenn sich nur die Rotationsquantenzahl ändert ($\Delta v = 0$, $\Delta J = \pm 2$) und von (Rotations-)Vibrations-Raman, wenn sich auch die Schwingungsquantenzahl ändert mit $\Delta v = \pm 1$. In Abbildung 3.1 sind auf der Stokes- und Anti-Stokes-Seite jeweils Vibrations-

Raman-Übergänge des Q-Zweigs mit $\Delta J = 0$ dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit für die einzelnen Übergänge hängt von der Besetzungsdichte der Energieniveaus ab. Im für die vorliegende Arbeit relevanten Temperaturbereich von 300 - 2400 K verbleiben die meisten Moleküle jedoch im Grundzustand $v = 0$ [118], sodass hier ausschließlich die Stokes-Raman-Streuung mit $\Delta v = 1$ messtechnisch genutzt wurde.

Aufgrund der Quantelung der Energiezustände und -änderungen lassen sich die Raman-Verschiebungen der unterschiedlichen Übergänge einzelnen Spezies zuordnen. Dabei hat die Vibrations-Raman-Streuung in der Verbrennungsforschung größere Bedeutung als die Rotations-Raman-Streuung, da sich die Raman-Verschiebungen bei Änderung der Schwingungsquantenzahl $\Delta v = \pm 1$ in der Größenordnung von 1000 cm^{-1} experimentell besser spektral von denen anderer Spezies trennen lassen als bei reinen Rotationsübergängen mit einer Größenordnung von 10 bis wenige 100 cm^{-1} .

Für ein tiefergehendes Studium der physikalischen Hintergründe der Raman-Spektroskopie seien die Referenzen [119, 120, 121] empfohlen. Die spezielle Anwendung dieser Messtechnik in der Verbrennungsdiagnostik wird zum Beispiel in [31] und [118] näher beschrieben.

3.1.2 Anregungsseite des Raman-Messsystems

Bei den gegebenen niedrigen Teilchenzahldichten, die sich aus den experimentellen Bedingungen bei Niederdruck ergeben, und einer begrenzten Quanteneffizienz der optischen Komponenten auf der Detektionsseite ist die Energie des einfallenden Laserstrahls (siehe Gleichung 3.2) die einzige Möglichkeit, um die Signalstärke zu beeinflussen. Hinzu kommt erschwerend, dass die Streuquerschnitte der spontanen Raman-Streuung mit einer Größenordnung von $10^{-31} \text{ cm}^2/\text{sr}$ sehr klein sind im Vergleich zur Rayleigh-Streuung oder laserinduzierten Fluoreszenz, bei denen die Streuquerschnitte um etwa drei beziehungsweise sechs bis acht Größenordnungen größer sind [118]. Daher werden für eine quantitative Auswertung der Raman-Streuung möglichst hohe Strahlintensitäten für die Anregung benötigt.

Das in diesem Experiment verwendete Lasersystem besteht aus drei Doppelpuls-Laser (Spectra-Physics, Modell PIV 400), deren sechs Einzelpulse räumlich überlagert werden. Die blitzlampengepumpten Nd:YAG-Laser emittieren mit einer fundamentalen Wellenlänge von 1064 nm bei einer Pulsdauer von etwa 8 ns und einer Wiederholrate von 10 Hz. Die Frequenz des infraroten Lichts wird mittels eines Kaliumdideuteriumphosphat-(KD*P-)Kristalls auf eine entsprechende Wellenlänge von 532 nm verdoppelt. Die nutzbare Strahlenergie am Messort beträgt nach den Verlusten an den optischen Komponenten für die Strahlformung und -führung etwa 1,2 J pro Puls.

Um eine Beschädigung der verwendeten optischen Komponenten sowie optische Durch-

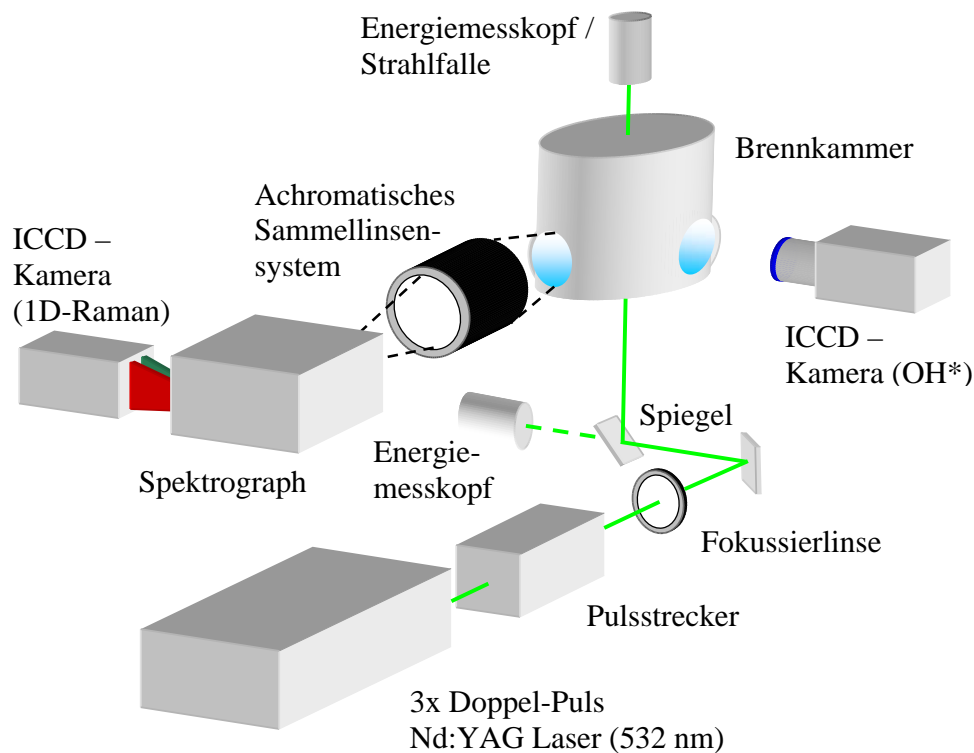


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für die 1D-Laser-Raman- und OH*-Chemilumineszenz-Messungen.

brüche (Erzeugung eines Plasmas) bei Fokussierung des Strahls aufgrund der hohen Energiedichte zu vermeiden, werden die sechs Einzelpulse in einem Pulsstreckerelement zeitlich gestreckt. Dabei werden sie mithilfe von Strahlteilern in mehrere Teilstrahlen aufgeteilt, die dann über Spiegel verschieden lange Strecken zurücklegen. Nach Durchlaufen des Pulsstreckerelementes werden die Teilstrahlen wieder räumlich überlagert, wobei sie nun einen zeitlichen Versatz zueinander aufweisen. Auf diese Weise und mit geeigneter Triggerung der Güteschalter (Q-switches) der Laser lassen sich die Spitzenintensitäten reduzieren und die Energie der Laserpulse auf eine Gesamtdauer von etwa 400 ns verteilen. Eine genauere Beschreibung des verwendeten Pulsstreckerelementes ist in [90] zu finden.

Der experimentelle Aufbau der Messtechniken und der Brennkammer ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Bei der Strahlführung bis zum Messort mittels Spiegel wurde darauf geachtet, dass die Polarisationsrichtung des Laserstrahls senkrecht zur Detektionsrichtung ist, da in dieser Richtung die Raman-Streuung am effizientesten ist [122]. Wie bereits bei der Beschreibung des Brenners erwähnt, wird der Laserstrahl vertikal von unten durch den Brenner geführt. Eine spärliche Linse mit einer Brennweite von $f = 2000$ mm fokussiert den Strahl auf einen Durchmesser von etwa $400 \mu\text{m}$ am Messort.

Nach Austritt aus der Brennkammer durch eine weitere Scheibe wird der Strahl in einer Strahlfalle absorbiert, die gleichzeitig die Leistung der einzelnen Laserpulse misst.

Ein zweiter Leistungsmesser misst die Pulsleistung im Strahl bereits vor Eintritt in die Brennkammer. Dieser Leistungsmesser ist nach dem Spiegel positioniert, der den Strahl vertikal in die Brennkammer lenkt, und detektiert den durch diesen Spiegel transmittierten Teil des Strahls. Beide Leistungsmesser wurden mit demselben Messgerät (Gentec, Sensor PSV-3303, Messgerät TPM-330) als Referenz kalibriert. Durch Vergleich der an beiden Messgeräten gemessenen Leistungen können Verluste beim Durchgang durch die Brennkammer ausgemacht werden. Eine Abweichung der Werte deutet darauf hin, dass entweder der Laserstrahl nicht komplett durch die Führungsrohre trifft, oder dass eins der Fenster an der Eintritts- oder Austrittsseite der Brennkammer beschädigt ist.

3.1.3 Detektionsseite des Raman-Messsystems

Das Raman-Streulicht wird senkrecht zur Polarisations- beziehungsweise Strahlausbreitungsrichtung detektiert. Ein achromatisches Sammellinsensystem (Linos, Sonderanfertigung) mit einer Apertur von 150 mm fokussiert das detektierte Streulicht mit einem Vergrößerungsverhältnis von 2:1 auf den Eintrittsspalt eines Gitterspektrographen (Acton Research, Modell SpectraPro 300i, $f = 300$ mm, 490 Linien/mm, $f_{\#} = 4$, Dispersion ~ 6 nm/mm). Ein holographischer Kerbfilter vor dem Eintrittsspalt dient der Unterdrückung der Rayleigh-Streuung im detektierten Raumwinkel.

Bei einer Spalthöhe von 14 mm ergibt sich mit dem eingestellten Vergrößerungsverhältnis von 2:1 eine eindimensionale Abbildung von 7 mm entlang des Laserstrahls. Die Breite des Eintrittsspalts am Spektrographen ist auf 1 mm eingestellt, um sicherzustellen, dass das Signal aus dem gesamten Streuvolumen im Bereich des Fokus detektiert wird und nicht ein Teil am Eintrittsspalt abgeschnitten wird.

Der Spektrograph löst das Streulicht spektral auf und fokussiert einen Wellenlängenbereich von 163 nm auf den Chip einer bildverstärkten CCD-Kamera (Charge-Coupled Device) (Princeton Instruments, Modell PI-MAX, Gen III Bildverstärker, 1340 x 1300 Bildpunkte (Pixel)). Der Chip wird auf -20 °C gekühlt, um störenden Signaluntergrund durch elektronisches Rauschen zu reduzieren. Beim Auslesen des Chips wird ein Bereich von 1340 x 700 Pixel mit einer Gruppierung von 5 x 25 Pixel zusammengefasst (on-chip-binning) und als Bild mit einer Größe von 268 Superpixel in spektraler und 28 Superpixel in räumlicher Richtung an das Bilderfassungsprogramm übergeben.

Aus der Strahlgeometrie, dem Abbildungsverhältnis und dem Pixelbinning in Strahlrichtung ergeben sich somit 28 simultan detektierte Messvolumina mit einer räumlichen Auflösung von je 250 μ m Länge und einem Durchmesser von 400 μ m.

Die Triggerung für die Kamera erfolgt relativ zum Laserpuls mit einer Frequenz von 10 Hz. Die Belichtungsdauer beträgt 800 ns, innerhalb der das Signal von jeweils einem Laserpuls detektiert wird. Für eine Messung werden 300 Einzelbilder aufgenommen und

gemittelt. Da sowohl für die Erstellung des Kalibrierdatensatzes als auch für die Untersuchung der Niederdruckflammen Messungen an laminaren Flammen durchgeführt wurden, ergeben sich aus der Mittelung über die 300 Einzelbilder keine Fehler durch turbulente Strukturen. Um auch bei den Messungen an Flammen mit oszillierender Gemischzusammensetzung und den sich damit ändernden Flammenzuständen den Fehler durch die Mittelung zu minimieren, erfolgte die Taktgebung für die Öffnung des Pulsventils ebenfalls relativ zum Laser. Auf diese Weise können Einzelbilder immer bei demselben Phasenwinkel beziehungsweise Flammenzustand aufgenommen werden.

3.1.4 Raman Signalauswertung

Durch die Auswertung des Raman-Streulichts der einzelnen Spezies in einem gemessenen Spektrum können die Konzentrationen der Hauptspezies sowie die Temperatur bestimmt werden. Die in dieser Arbeit durchgeführten eindimensionalen Messungen ermöglichen mit der entsprechenden Pixel-Zusammenfassung die simultane Messung von 28 Raman-Spektren über eine Länge von 7 mm. In Abbildung 3.3 ist eine beispielhafte Messung der Vibrations-Raman-Streuung der Hauptspezies in einer mageren Methan/Luft-Flamme mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm bei einem Druck von 70 mbar dargestellt. Die einzelnen Linien entsprechen den Spektren aus den 28 Messvolumina. Zusätzlich sind die spektralen Bereiche gekennzeichnet, denen die Signale der einzelnen Spezies zugeordnet sind. Die Breite der Signale ergibt sich bei der gegebenen spektralen Auflösung der Detektion aus der Überlagerung der Vibrations- und Rotationslinien der einzelnen Spezies und führt teilweise zur Überschneidung der Signale von unterschiedlichen Spezies, wie zum Beispiel im Fall von CO und N₂ oder CO₂ und O₂. Dieses sogenannte Übersprechen muss bei der Auswertung berücksichtigt werden und wird durch Kalibriermessungen bestimmt. Die für die Auswertung benötigte Signalintensität der einzelnen Spezies wird aus der Integration des Signals über den entsprechenden spektralen Bereich gewonnen.

Die Signalintensität einer Spezies i entspricht der Leistung P_i des Streulichts von der im Messvolumen V vorhandenen Anzahl N_i an Molekülen. Mit der Teilchendichte $n_i = N_i/V$ ist die Leistung des Streulichts gegeben durch

$$P_i = P_L n_i \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial \Omega} \right) \Omega L \epsilon . \quad (3.2)$$

Darin sind P_L die Laserleistung, $\left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial \Omega} \right)$ der differentielle Streuquerschnitt, Ω der Raumwinkel der Detektion, L die Länge des Streuvolumens und ϵ der zusammengefasste Verlustfaktor der Detektionsoptik [118]. Aus Gleichung 3.2 ist auch ersichtlich, dass das Raman-Signal linear mit der Teilchendichte skaliert, was bei Anwendung der Raman-Messtechnik bei reduziertem Druck zu einer geringeren Signalstärke führt. Die Abhängigkeit des Signals

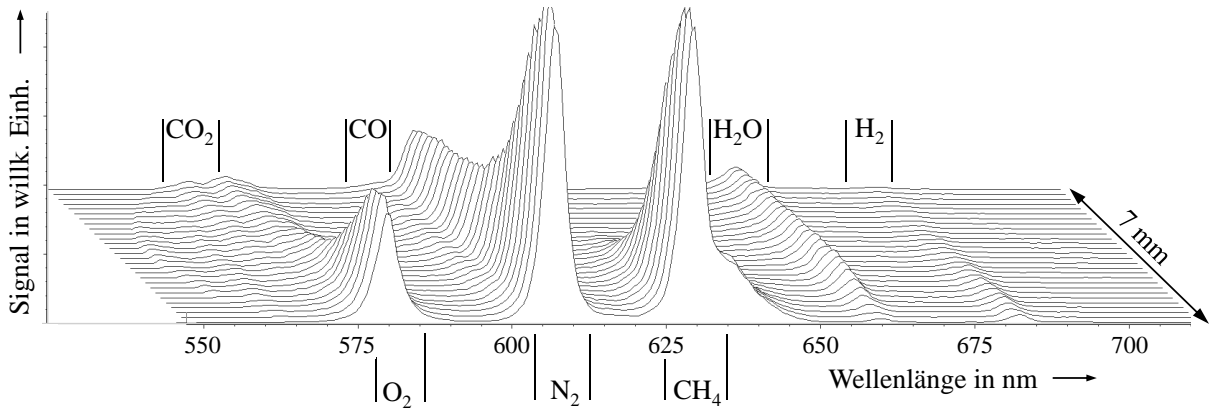


Abbildung 3.3: Beispielhafte Raman-Spektren einer Methan/Luft-Flamme, simultan gemessen über eine Länge von 7 mm bei einem Druck von 70 mbar.

von der Laserleistung P_L , dem differentiellen Streuquerschnitt $\left(\frac{\partial\sigma_i}{\partial\Omega}\right)$, dem Verlustfaktor der Detektionsoptik ϵ sowie von den geometrischen Größen L und Ω kann durch Kalibriermessungen bestimmt werden.

Der differentielle Streuquerschnitt weist zwei Eigenschaften auf, die hier gesondert berücksichtigt beziehungsweise erwähnt werden sollen. Die eine Eigenschaft ist die Abhängigkeit von der vierten Potenz der Anregungswellenzahl $\tilde{\nu}_0$

$$\left(\frac{\partial\sigma_i}{\partial\Omega}\right) \sim (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_s)^4,$$

wobei $\tilde{\nu}_s$ der Raman-Verschiebung eines bestimmten Übergangs entspricht [123]. Diese starke Abhängigkeit des Raman-Effekts von der Anregungswellenlänge kann durch den Einsatz von Lasern mit möglichst hoher Frequenz genutzt werden, um die Signalstärke zu verbessern. Aus diesem Grund wird auch in diesem Experiment die fundamentale Emissionsfrequenz des Nd:YAG-Lasers verdoppelt.

Die zweite Eigenschaft ist die Abhängigkeit von der Besetzungsdichte eines Vibrationszustandes und damit von der Temperatur. Bei Integration über alle Moleküle im Streuvolumen kann die Besetzungswahrscheinlichkeit f_i der einzelnen Vibrationszustände durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben werden mit

$$f_i(T) = \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{-hc\tilde{\nu}_i}{kT}\right)} \quad (3.3)$$

für einen Vibrationszustand mit der Wellenzahl $\tilde{\nu}_i$ bei der Temperatur T . Die weiteren Größen sind das Planck'sche Wirkungsquantum h , die Lichtgeschwindigkeit c im Vakuum und die Boltzmannkonstante k [121]. Da sich diese nichtlineare Beziehung gut berechnen lässt, wird sie bei der Bestimmung der Kalibrierkoeffizienten G_i und bei der auf diesen basierenden Auswertung der Signale einzeln berücksichtigt (siehe Gleichung 3.4).

Der Verlustfaktor ϵ in Gleichung 3.2 geht bei den Kalibriermessungen in die Bestimmung von G_i mit ein. Die Teilchendichte n_i berechnet sich dann nach

$$n_i = \frac{P_{c,i}}{P_L f_i(T) G_i(T)}, \quad (3.4)$$

wobei $P_{c,i}$ das vom Übersprechen und Hintergrund bereinigte Signal einer Spezies ist. Die Laserleistung P_L wird mit Leistungsmessern gemessen.

Die Summe der Teilchendichten n_i der Hauptspezies ergibt die Gesamtteilchendichte $n = \sum n_i$, unter der Annahme, dass andere Spezies, die als Zwischenprodukte oder Radikale bei der Verbrennung auftreten, nur in sehr geringen Konzentrationen vorliegen und daher im Rahmen der Messgenauigkeit vernachlässigt werden können.

Mit Kenntnis des Drucks p und der Gesamtteilchendichte n kann die Temperatur mit dem idealen Gasgesetz bestimmt werden:

$$T = \frac{p}{n k}. \quad (3.5)$$

Für die Berechnung der Teilchendichten nach Gleichung 3.4 ist die Kenntnis der Temperatur erforderlich. Daher werden die Teilchendichten n_i und deren Summe n iterativ mit variierender Temperatur berechnet, bis diese konvergiert, was im Allgemeinen nach vier Iterationsschritten gegeben ist.

Nachdem die Teilchendichte und die Temperatur iterativ bestimmt wurden, können die einzelnen Stoffmengenanteile berechnet werden mit der Beziehung

$$X(i) = \frac{n_i k T}{p}. \quad (3.6)$$

3.1.5 Raman Kalibriermessungen

Für die Erstellung des Kalibrierdatensatzes der temperaturabhängigen Kalibrierkoeffizienten $G_i(T)$ wurden Messungen an reinen Gasen und an Luft bei verschiedenen Temperaturen sowie an Kalibrierflammen durchgeführt. Mit einem elektrischen Gaserhitzer konnten so die Kalibrierkoeffizienten aller Spezies außer Wasser im Bereich von Raumtemperatur bis circa 1000 K bestimmt werden. Die Temperaturen wurden dabei mit zwei Thermoelementen gemessen.

Für den höheren Temperaturbereich zwischen 1200 und 2200 K wurden Messungen an flachen Methan/Luft- und Wasserstoff/Luft-Flammen durchgeführt. Die laminaren vorge-mischten Flammen wurden mit einem Matrixbrenner in einem weiten Bereich des Äquivalenzverhältnisses betrieben, um die Kalibrierkoeffizienten aller Spezies außer Methan in einem möglichst großen Temperaturbereich bestimmen zu können. Da Methan auch bei fetten Flammen in der Flammenfront vollständig abgebaut wird, standen für die Be-

stimmung der Kalibrierkoeffizienten von Methan $G_{CH_4}(T)$ nur die Gaserhitze-messungen zur Verfügung. Die ausgewählten Kalibrierflammen zeichnen sich durch eine gute Reproduzierbarkeit und hohe Stabilität aus [124, 125]. Die Spezieskonzentrationen im Abgas der Kalibrierflammen wurden mit dem Programm Gaseq [126] unter der Annahme eines adiabaten Gleichgewichts berechnet.

Gaserhitzer und Matrixbrenner wurden für die Kalibriermessungen horizontal in die Brennkammer eingebaut, sodass die Strömungsrichtung horizontal verlief und die Kalibriermessungen an derselben Stelle gemacht wurden wie die Messungen an den Niederdruckflammen. Dadurch wurden alle Einflüsse des experimentellen Aufbaus auf die optische Abbildung sowie die Verluste durch die optischen Komponenten der Detektionsoptik bei der Bestimmung des Faktors ϵ berücksichtigt.

Die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Intensitäten der einzelnen Spezies wurden mit Polynomen approximiert und als Datensatz im Auswerteprogramm für jedes der 28 Messvolumina hinterlegt. Anhand der Kalibriermessungen an den reinen Gasen beziehungsweise geeigneter Mischungen wurden auch die temperaturabhängigen Übersprechkoeffizienten der Signale einzelner Spezies in die der anderen Spezies berechnet. Die Übersprechkoeffizienten wurden ebenfalls als approximierte Polynome für jede Spezies und für jedes Messvolumen im Kalibrierdatensatz hinterlegt.

3.2 Chemilumineszenz

Für die Untersuchung der Form und der Position der Flamme und deren periodischer Änderung wird das Eigenleuchten der Flamme anhand des OH^* -Radikals detektiert. Die Bezeichnung mit * bedeutet, dass sich das Molekül in einem elektronisch angeregten Zustand befindet. Dieser Zustand wird im Bereich hoher Wärmefreisetzung in der Reaktionszone erreicht, wo das Radikal gebildet wird und im thermischen Ungleichgewicht vorliegt.

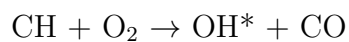
Der Übergang vom angeregten Zustand eines Moleküls A^* in den Grundzustand kann entweder durch Energieübertrag an einen Stoßpartner ($A^* + M \rightarrow A + M$) erfolgen, auch Quenching genannt, oder durch die spontane Emission eines Photons ($A^* \rightarrow A + h\nu$) mit der Energie $h\nu = E_2 - E_1$, wobei E_2 der Energie des Moleküls im angeregten Zustand und E_1 der des Grundzustands entspricht. Die Energieabgabe durch Emission eines Photons wird als Eigenleuchten oder Chemilumineszenz bezeichnet. Der weitaus größere Teil angeregter Radikale geht durch Quenching in den Grundzustand über [127]. Das charakteristische bläuliche Leuchten einer Kohlenwasserstoffflamme beispielsweise ist jedoch auch mit dem Auge erkennbar und wird hauptsächlich von C_2^* - und CH^* -Radikalen emittiert [128].

Der größte Anteil am Eigenleuchten in Kohlenwasserstoffflammen kommt von den Radikalen OH^* , CH^* , CO_2^* und C_2^* . Das Eigenleuchten von CO_2^* erzeugt ein breitbandi-

ges Signal zwischen 350-600 nm, ist jedoch weniger intensiv als das von CH^* oder OH^* [47]. Das Eigenleuchten von C_2^* bildet komplexe spektrale Strukturen im gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich, die sogenannten Swan-Banden¹. Diese fallen beispielsweise beim Übergang ${}^3\Pi(v=5) \rightarrow {}^3\Pi(v=3)$ mit einer Wellenlänge von $\lambda = 600,5 \text{ nm}$ mit dem Vibrations-Raman-Signal von CO bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$ zusammen [129]. Bei den kurzen Belichtungszeiten der Kamera für die Raman-Messungen von $0,8 \mu\text{s}$ sind die Intensitäten der Chemilumineszenz jedoch zu gering, um im detektierten Signal signifikant zum Untergrundrauschen beizutragen.

Allerdings kommt es gerade im Fall von C_2^* durch nicht-resonante Absorption des Laserlichts zu induzierter Fluoreszenz, die in ihrer Signalstärke bis in die Größenordnung des Raman-Signals reicht und somit die Auswertung der Raman-Messungen verfälschen kann [73]. Da die Berücksichtigung dieses Effekts ein zentraler Teil der in dieser Arbeit angewandten Bildverarbeitung und -auswertung ist, wird in Kapitel 4.2.2 detaillierter auf diese Problematik eingegangen.

Bei diesem Experiment wird der Übergang $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ($\Delta v=0$) von OH^* mit einer Wellenlänge von 308 nm detektiert. Durch reaktionskinetische Untersuchungen in den letzten Jahrzehnten wurde folgende Reaktion als die wichtigste für die Bildung von OH^* in Kohlenwasserstoffflammen identifiziert [130]:



Für die Detektion der Chemilumineszenz einer Spezies benötigt man einen Photodetektor (Photomultiplier oder bildverstärkte CCD-Kamera mit Objektiv) und einen Bandpassfilter oder Spektrographen für die spektrale Separation. Aufgrund der Einfachheit der Messtechnik wurde und wird die Detektion der Chemilumineszenz in zahlreichen Arbeiten zur (meist qualitativen) Untersuchung von Flammeneigenschaften eingesetzt. Die Eigenschaften des Flammenleuchtens unterschiedlicher Flammen wurden schon vor Jahrzehnten von Gaydon [129] ausführlich beschrieben. Aktuellere Übersichten über Messungen der Chemilumineszenz in mageren Vormischflammen zur Untersuchung von Flammeneigenschaften und -instabilitäten sind zum Beispiel in [6] oder [47] gegeben. Man sollte beachten, dass bei dieser Messmethode das Signal aus der Flamme über die Detektionsrichtung integriert ist, was gerade bei turbulenten Strukturen und anderen dreidimensionalen Flammeneffekten die Interpretation des Signals erschwert.

In dieser Arbeit wird für die Detektion der Chemilumineszenz eine bildverstärkte Kamera (PCO, Modell DiCam2, 768 x 288 Pixel) mit Objektiv (Nikon, Modell UV-NIKKOR, $f = 105 \text{ mm}$) benutzt. Mit einer abgebildeten Fläche von $46,5 \times 36 \text{ mm}^2$ ergibt sich daraus eine räumliche Auflösung von $60 \times 125 \mu\text{m}^2$. Für die spektrale Separation des OH^* -Signals

¹William Swan (1818-1894)

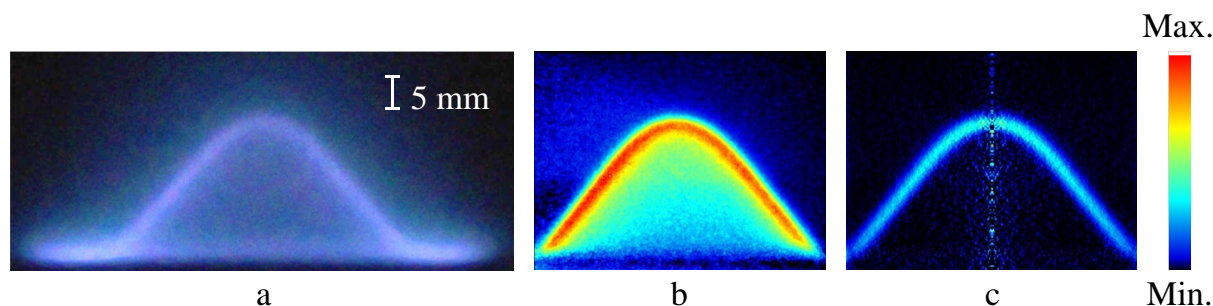


Abbildung 3.4: Eigenleuchten einer Methan/Luft-Flamme (70 mbar, $\Phi = 0,7$).

a: Fotografie (sichtbares Spektrum); b: OH* gemittelt und hintergrundkorrigiert; c: Abel-invertiertes OH*-Signal.

wird ein Filter mit einer zentralen Transmissionswellenlänge von 314 nm und einer Halbwertsbreite von 40 nm verwendet. Die Belichtungsdauer beträgt 250 μ s. Der Verstärkungsfaktor des Bildverstärkers ist bei allen Messungen konstant, um die Vergleichbarkeit der Signalintensitäten zu gewährleisten.

Die Detektionsoptik ist senkrecht zur Brennerachse und um 90° versetzt zur Raman-Detektionsoptik angeordnet, wie in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Beobachtung der Flamme erfolgt durch einen der vier DN 100 Anschlussflansche, der mit einem Quarzglasfenster druckdicht abgedeckt ist. Bei jedem Phasenwinkel der angeregten Flammen werden 50 Einzelbilder aufgenommen und gemittelt. Das Hintergrundrauschen wird in einer zusätzlichen Messung ohne Flamme gemessen und von den eigentlichen Messungen abgezogen. Ebenso wird das Signal aus der ringförmigen Halteflamme abgezogen, da diese nicht Gegenstand der Untersuchungen ist.

Wegen der Rotationssymmetrie der Flamme kann das in Detektionsrichtung integrierte Signal mittels einer Abel-Inversion in eine zweidimensionale Projektion umgerechnet werden [131]. Das so erhaltene Bild entspricht einem vertikalen Schnitt mittig durch die Flamme. Die Vorgehensweise der Signaldetektion und -verarbeitung ist in Abbildung 3.4 beispielhaft dargestellt. Das Bild links (a) zeigt ein Foto von einer stationären Niederdruckflamme, das das Flammenleuchten im gesamten sichtbaren Bereich wiedergibt. Im mittleren Bild (b) ist das gemittelte und vom Hintergrundleuchten korrigierte Signal der OH*-Chemilumineszenz dargestellt. Durch die Abel-Inversion dieses Bildes kann eine zweidimensionale Projektion der OH*-Verteilung berechnet werden (c).

4 Messgenauigkeit

Für die Beurteilung der Messgenauigkeit muss eine Identifizierung und Analyse aller relevanten Fehlerquellen durchgeführt werden, die die Messungen und die daraus gewonnenen Ergebnisse beeinflussen können. Dabei muss zwischen systematischen und statistischen Fehlern unterschieden werden.

Systematische Fehler lassen Messwerte bei identischen Messbedingungen immer um den gleichen Betrag in dieselbe Richtung vom echten Wert abweichen. Sie können bei Identifikation durch entsprechende Maßnahmen vermieden oder korrigiert werden. Mögliche Quellen für systematische Fehler sind zum Beispiel die Kalibrierungen oder Eichungen von Messgeräten, wenn die bei einer Kalibrierung erstellte Ausgleichsfunktion immer in eine Richtung vom wahren Wert abweicht. Die Genauigkeit eines Messgerätes wird vom Hersteller beziehungsweise vom Eichamt meist mit einer relativen Abweichung von einem Bezugswert als Unsicherheit angegeben. Oft sind die Identifikation und Quantifizierung eines systematischen Fehlers jedoch schwierig, da sie nur mit noch genaueren Messgeräten oder unabhängigen Vergleichsmessungen festgestellt werden können.

Statistische Fehler hingegen sind zufällige Abweichungen einzelner Messwerte. Sie ergeben sich aus natürlichen Schwankungen oder Mess- beziehungsweise Ableseungenauigkeiten und können mit einer größeren Anzahl an Messwerten verringert werden. Der Fehler einer Einzelmessung kann bei einer endlichen Anzahl N an Messwerten mit der Standardabweichung s abgeschätzt werden

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (4.1)$$

mit den Werten y_i der Einzelmessungen und dem arithmetischen Mittelwert aller Messwerte \bar{y} [132].

Der Fehler des Mittelwertes $\Delta\bar{y}$ wird mit steigender Anzahl an Messwerten kleiner und kann mithilfe der Standardabweichung berechnet werden

$$\Delta\bar{y} = \frac{s}{\sqrt{N}}. \quad (4.2)$$

Die statistische Deutung des Fehlers $\Delta\bar{y}$ ist eine Wahrscheinlichkeit von 68%, dass der wahre Wert y zwischen $\bar{y} - \Delta\bar{y}$ und $\bar{y} + \Delta\bar{y}$ liegt.

Wenn eine Größe $y = f(x_j)$ nicht direkt durch eine Messung bestimmt werden kann,

sondern aus mehreren gemessenen Größen x_j berechnet wird, kann der Fehler Δy abgeschätzt werden mithilfe der Fehlerfortpflanzung. Dazu müssen zunächst die Fehler der einzelnen Messgrößen bestimmt werden, entweder durch eine Abschätzung des Größtfehlers Δx_j , wenn der Fehler einer Größe nicht mit statistischen Methoden aus vielen Einzelmessungen bestimmt werden kann, oder durch die Bestimmung von Mittelwert \bar{x}_j und Standardabweichung s_{x_j} . Wenn die Größen x_j nicht korreliert sind, erfolgt die Berechnung von Δy nach der sogenannten Gauss'schen Fehlerfortpflanzung

$$\Delta y = \sqrt{\sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial y}{\partial x_j} \right)^2 s_{x_j}^2}. \quad (4.3)$$

Handelt es sich bei den Fehlern Δx_j um Größtfehler, berechnet sich der Fehler Δy nach

$$\Delta y = \sum_{j=1}^N \left| \left(\frac{\partial y}{\partial x_j} \right) \right| \Delta x_j. \quad (4.4)$$

Im Folgenden werden mögliche Fehlerquellen beschrieben und deren Auswirkungen auf die Flammen und die Genauigkeit der verwendeten Messtechniken abgeschätzt. Generell werden Fehler vernachlässigt, die sich durch die analog/digital-Wandlung der Signale der Massenstromregler, der Druckaufnehmer und der Kameras ergeben, da diese im Vergleich zu den anderen Fehlerquellen sehr klein sind.

4.1 Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Flammeneinstellungen

Die Eigenschaften einer Flamme werden vor allem durch die Massenströme und Temperatur des Frischgasgemisches sowie den Druck in der Brennkammer bestimmt. Daher bestimmen auch die Genauigkeiten der Geräte zur Messung und Regelung dieser Größen maßgeblich die Einstellungen und Reproduzierbarkeit der Flammen.

4.1.1 Einfluss der Massenstromregler

Die Massenstromregler wurden mithilfe von Blasensteigrohren mit den entsprechenden Gasen kalibriert. Die Massenströme konnten dabei unter Berücksichtigung der möglichen Fehlerquellen mit einer relativen Unsicherheit von maximal 1,4 % bestimmt werden [133]. Die Stabilität der Massenstromregler ist nach Herstellerangaben $\pm 0,5$ % pro Jahr [134]. Bei jährlichen Überprüfungen der Kalibrierungen wurden keine größeren Abweichungen festgestellt. Daraus ergibt sich nach der statistischen Fehlerfortpflanzung eine Unsicherheit

bei den eingestellten Massenströmen von insgesamt 1,5 %.

Abweichungen der Massenströme haben Einfluss auf verschiedene Flammeneigenschaften. Zum einen ändert sich die Strömungsgeschwindigkeit u_u des Frischgases aufgrund des linearen Zusammenhangs mit dem Massenstrom \dot{m} , der Dichte ρ_u und der Brenneraustrittsfläche A :

$$u_u = \frac{\dot{m}}{\rho_u A}. \quad (4.5)$$

Variationen der Strömungsgeschwindigkeit beeinflussen die Höhe, in der sich die Flamme über dem Brenner stabilisiert. Dies kann bei Messungen mit gleichen Einstellungen an verschiedenen Tagen zu Abweichungen in Form von Unstetigkeiten in den gemessenen Profilverläufen der Spezieskonzentrationen und der Temperatur führen und betrifft damit vor allem die Reproduzierbarkeit der Flammen.

Der Einfluss von Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit auf die Flammenhöhe kann mithilfe der Bunsenflammenmethode zur Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit nach Kapitel 1.3.6 abgeschätzt werden. Bei einer typischen stationären Methan/Luft-Flamme bei 70 mbar und einem Gesamtmassenstrom von 5,8 g/min mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,66$ liegt die Strömungsgeschwindigkeit bei 1018 mm/s. Unter der Annahme einer über den gesamten Flammenkegel konstanten laminaren Flammengeschwindigkeit von $s_l = 613$ mm/s ändert sich der Winkel zwischen der Richtung der Anströmung und der Flamme bei einer Abweichung der Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 % um $0,7^\circ$. Daraus resultiert für einen angenommenen idealen Flammenkegel eine Änderung der Höhe über dem Brenner von $\pm 0,6$ mm.

Abweichungen der Massenströme der einzelnen Gase können zum anderen auch zu Änderungen der Spezieskonzentrationen und damit des Äquivalenzverhältnisses Φ führen. Das Äquivalenzverhältnis ist direkt proportional zum Massenstrom einer Spezies der Reaktanden. Das heißt, eine Abweichung des Massenstroms von 1,5 % hat eine Änderung des Äquivalenzverhältnisses von 1,5 % zur Folge. Dies hat aufgrund des in Kapitel 1.3.4 beschriebenen Zusammenhangs wiederum Einfluss auf die laminare Flammengeschwindigkeit s_l . In einer mageren Flamme kann im Bereich $0,7 < \Phi < 0,9$ näherungsweise ein linearer Zusammenhang zwischen Φ und s_l angenommen werden, wie in Abbildung 1.2 erkennbar ist. Ab $\Phi = 0,9$ wird der Einfluss kleiner bis etwa $\Phi = 1,1$ und steigt dann im brennstoffreichen Bereich wieder an.

Mit einer Abschätzung des linearen Zusammenhangs zwischen s_l und Φ lässt sich mithilfe der Fehlerfortpflanzung der relative Fehler der Flammengeschwindigkeit aufgrund einer Änderung des Äquivalenzverhältnisses zu $\Delta s_l / s_l = 0,03$ bestimmen. Unter Annahme eines idealen Flammenkegels und einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit des Frischgasgemisches von typischerweise 1 m/s resultiert die sich daraus ergebende Winkeländerung zwischen der Anströmungsrichtung und der Flanke des Flammenkegels in einer Änderung

der Höhe der Flammenspitze über dem Brenner von etwa $\pm 1,2$ mm.

Der mögliche Fehler der Höhe der Flamme über dem Brenner infolge der Unsicherheiten der Massenstromregler ergibt sich damit aus dem quadratischen Mittelwert der Einzelfehler zu $\Delta h = \sqrt{0,6^2 + 1,2^2}$ mm = $\pm 1,3$ mm.

Die Ungenauigkeiten der Spezieskonzentrationen aufgrund abweichender Massenströme haben auch Einfluss auf die Genauigkeit der Raman-Ergebnisse, da die Massenströme der Flammen für die Erstellung des Kalibrierdatensatzes für die Auswertung der Raman-Messungen ebenfalls mit diesen Unsicherheiten behaftet sind. Der daraus resultierende Fehler in den Ergebnissen der Raman-Messungen wird im Kapitel 4.2 näher untersucht.

4.1.2 Einfluss der Frischgastemperatur

Schwankungen der Temperatur des Frischgasgemisches haben ähnliche Auswirkungen auf das Flammenverhalten wie Abweichungen der Massenströme, da sie ebenfalls sowohl die Strömungsgeschwindigkeit des Frischgases als auch die laminare Flammengeschwindigkeit beeinflussen. Beides wirkt sich wiederum auf die Höhe der Flamme über dem Brenner aus. Die Temperatur des Frischgases wird mit einem Thermoelement 10 mm unterhalb des Brenneraustritts mit einer Genauigkeit von 0,4 % gemessen [135], was bei einer üblichen Temperatur von 315 K einer möglichen Abweichung von 1,3 K entspricht.

Größere Schwankungen können sich jedoch durch die Aufwärmung des Brenners und der Brennkammer ergeben, sodass es über die Dauer einer Messserie an einer Flamme mit unveränderten Einstellungen zu Abweichungen in der Frischgastemperatur kommen kann. Ohne Verbrennung liegt diese bei 291 ± 2 K Raumtemperatur. Nach der Zündung erfolgt die Einstellung und Messung der stationären Referenzflamme, um die tägliche Stabilität und Reproduzierbarkeit der Flamme zu überprüfen. Bis zur Einstellung der zu untersuchenden gepulsten Flamme vergehen mindestens 15 Minuten. Nach einer Dauer von circa 12 min ist die Temperatur des Frischgases am Brenneraustritt bereits auf 312 K angestiegen. Danach steigt sie nur noch langsam, bis sich nach ungefähr 30 min bei etwa 315 K ein thermisches Gleichgewicht einstellt. Bei den ersten Messungen eines Tages kann die Temperatur jedoch noch leicht darunter liegen. An langen Versuchstagen oder bei heißeren Flammen nahe des stöchiometrischen Verhältnisses wurden Frischgastemperaturen von bis zu 318 K beobachtet. Somit resultiert aus den einzelnen Fehlerquellen ein möglicher Gesamtfehler der Frischgastemperatur von 1 %.

Änderungen in der Frischgastemperatur wirken sich auf drei verschiedene Weisen auf die laminare Flammengeschwindigkeit aus [1]. Beim ersten Effekt beeinflusst die Frischgastemperatur die laminare Flammengeschwindigkeit durch eine Änderung der adiabaten Flammentemperatur nach der Beziehung $T_{ad} = T_u + (q/c_p)Y_u$. Dieser Einfluss ist jedoch bei geringen Schwankungen der Frischgastemperatur klein, da die freigesetzte Wärme im

zweiten Term den größeren Einfluss auf die Flammentemperatur hat.

Der zweite Effekt ergibt sich aus einer Änderung der Transporteigenschaften. Die laminare Flammengeschwindigkeit s_l ist gleich dem Quotienten aus Massenfluss f^0 und der Dichte ρ_u im Anströmbereich, $s_l = f^0/\rho_u$. Der Massenfluss f^0 ist proportional zur Wurzel des Quotienten aus der Wärmeleitfähigkeit λ und der Wärmekapazität c_p , das heißt $f^0 \sim (\lambda/c_p)^{1/2}$. Der Term λ/c_p wiederum ist proportional zu T^γ , mit $\gamma < 1$. Dieser Effekt ist bei kleinen Änderungen ebenfalls relativ schwach.

Der dritte Effekt ergibt sich aus der Änderung der Dichte im Frischgas. Bei gleichbleibendem Massenfluss ändert sich die laminare Flammengeschwindigkeit bei einer Änderung der Frischgastemperatur T_u entsprechend $s_l = f^0/\rho_u \sim T_u$.

Der kombinierte Einfluss aller drei Effekte ist bei kleinen Änderungen annähernd linear [1], wobei mit steigender Frischgastemperatur die laminare Flammengeschwindigkeit zunimmt und die Flamme sich näher am Brenner stabilisiert. Auf der anderen Seite nimmt die Strömungsgeschwindigkeit mit steigender Frischgastemperatur zu, was zu einer größeren Flammenhöhe über dem Brenner führt und somit dem Effekt der erhöhten Flammengeschwindigkeit entgegenwirkt. Unter der Annahme eines idealen Flammenkegels und unter Berücksichtigung beider Effekte bewirkt daher ein Anstieg von T_u um 1 % eine Änderung der Höhe über dem Brenner von 0,24 mm.

4.1.3 Einfluss von Druckschwankungen

Weitere Unsicherheiten ergeben sich aus der Ungenauigkeit der Druckmessgeräte. Beide verwendeten Druckaufnehmer wurden mit einer geeichten Druckmessdose (Wallace & Tiernan, Modell A-61A) als Referenz kalibriert. Die Genauigkeit der Eichung ist mit 0,42 % angegeben, die Ableseungenauigkeit an der Skala wird mit 0,2 mbar abgeschätzt. Die Genauigkeit der Druckmessgeräte ist mit $\pm 0,25$ % angegeben [136]. Zu diesen möglichen Fehlerquellen kommen Schwankungen im Brennkammerdruck, die sich aus der automatischen Druckregelung und dem Antwortverhalten des Gesamtsystems ergeben. Der Solldruck in der Brennkammer wurde wenige Minuten nach der Eingabe des Wertes erreicht und mit einer mittleren Abweichung von etwa 0,2 mbar über eine Messserie gehalten. Der relative Gesamtfehler des gemessenen Drucks ergibt sich damit zu 0,6 % bei einer typischen Flamme bei 70 mbar und zu 0,5 % bei den Kalibriermessungen bei Atmosphärendruck.

Der Einfluss des gepulsten Methans auf den Brennkammerdruck wird vernachlässigt, da der zusätzliche Volumenstrom bei der Pulsation klein ist im Vergleich zur Saugleistung der Vakuumpumpe.

Proportional zum Druck ändert sich die Dichte und damit die Strömungsgeschwindigkeit des Frischgases. Analog zur vorherigen Abschätzung des Einflusses einer geänderten Strömungsgeschwindigkeit resultiert ein relativer Fehler des gemessenen Drucks von 0,6 %

bei einem Druck von 70 mbar in einer Änderung der Höhe der Flamme über dem Brenner von 0,2 mm.

Des Weiteren wirken sich Druckschwankungen auch auf die laminare Flammengeschwindigkeit s_l aus. Der Zusammenhang ist durch die Proportionalität $s_l \sim p^{(n/2)-1}$ gegeben, die in Kapitel 1.3.4 beschrieben wurde. Insgesamt ist der Effekt bei Drücken unter 1 bar relativ schwach und nimmt mit sinkendem Druck ab [105]. Mit einer angenommenen globalen Reaktionsordnung von $n = 1,5$ ändert sich s_l bei einer Druckänderung um 0,6 % nur um 0,1 %. Der Einfluss ist daher vernachlässigbar.

Der Einfluss der Druckschwankungen auf die Dicke δ der Flammenfront ist ebenfalls gering. Sie skaliert mit dem Druck nach Gleichung 1.26 mit $\delta \sim p^{n/2}$, was mit einer angenommenen globalen Reaktionsordnung von $n = 1,5$ zu einer relativen Änderung von 0,4 % bei einer Druckschwankung von 0,6 % führt.

4.1.4 Fehler der Strömungsgeschwindigkeit des Frischgases

Die Strömungsgeschwindigkeit des Frischgases ist nach Beziehung 1.18 abhängig vom Massenstrom, der Brennergeometrie und der Dichte. Die Fehler des Brennerdurchmessers und der Gaskonstante für die Berechnung der Dichte sind klein und können vernachlässigt werden. Unsicherheiten ergeben sich daher aus den möglichen Fehlern der Temperatur, des Drucks und des eingestellten Massenstroms. Mit den zuvor bezifferten Unsicherheiten dieser Größen ergibt sich ein Fehler der Strömungsgeschwindigkeit einer typischen stationären Flamme durch Fehlerfortpflanzung von 23 mm/s, was einem relativen Fehler von 2,3 % entspricht.

4.1.5 Fehler bei der Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit

Der Fehler, der sich alleine aus den mit Unsicherheiten behafteten Größen in der geometrischen Beziehung 1.32, $s_l = u_u \cos \alpha$, ergibt, kann mit dem im vorherigen Kapitel abgeschätzten Fehler der Strömungsgeschwindigkeit Δu_u und dem Fehler des Winkels $\Delta \alpha$ bestimmt werden. Dieser setzt sich zusammen aus der Ableseungenauigkeit bei der Messung sowie einer möglichen Asymmetrie der Flamme und wird mit $\Delta \alpha = 2^\circ$ abgeschätzt. Daraus ergibt sich durch Fehlerfortpflanzung ein relativer Fehler der ausgewerteten Flammengeschwindigkeit von etwa 5 %.

Die Methode zur Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit mithilfe der Winkelbeziehung in einer Kegelflamme birgt jedoch mehrere Fehlerquellen, die bei der Fehleranalyse berücksichtigt werden müssen. Wie bereits in Kapitel 1.3.6 erwähnt, ist die Flammengeschwindigkeit nur über einen bestimmten Bereich der Flanke einer Kegelflamme

me konstant; in der Nähe des Brenners und an der Flammenspitze weicht die Flammengeschwindigkeit deutlich ab [107]. Die Kegelflammenmethode kann daher in diesen Bereichen nicht zur Geschwindigkeitsbestimmung angewendet werden.

Ein weiterer Fehler ergibt sich aus der Verwendung des sichtbaren Flammenkonus zur Winkelbestimmung. Dieser sichtbare Teil der Flamme entsteht durch Chemilumineszenz aus der Reaktionszone. Bevor das unverbrannte Gemisch jedoch die Reaktionszone erreicht, wird es in der Vorwärmzone aufgeheizt. Die damit verbundene Expansion bis zur Reaktionszone führt zu einer Ablenkung der vertikalen Geschwindigkeitsvektoren in radialer Richtung. Die Verwendung des sichtbaren Flammenkonus führt daher zu einem systematischen Fehler, mit dem sich eine ermittelte Geschwindigkeit unter der tatsächlichen ergibt [137].

Garner et al. [138] haben diesen Effekt genauer untersucht. Sie stellten in ihrer Arbeit fest, dass die Anwendung der Beziehung $s_l = u_u \cos \alpha$ nur gültig ist, wenn die Trennfläche zwischen verbranntem und unverbranntem Gas eine Fläche im mathematischen Sinne ist, das heißt sie hat keine Dicke und trennt zwei Bereiche mit jeweils konstanten Zuständen, und wenn die Strömungsrichtung des Frischgases parallel zur Brennerachse ist. Um den Fehler bei der Winkelbestimmung zu verringern, müsste die Trennfläche zwischen dem kalten Frischgas und der Vorwärmzone verwendet werden. Diese kann zum Beispiel aufgrund des Dichtegradienten in der Vorwärmzone durch Schattenabbildung sichtbar gemacht werden. Beim Vergleich der Messungen am sichtbaren Flammenkonus und derer aus Schattenabbildungen fanden sie heraus, dass die Tangenten an den beiden Trennflächen bei einer radialen Position von etwa $0,4 \times$ Radius parallel sind und die Beziehung 1.32 auch bei Anwendung an den sichtbaren Flammenkonus gültig ist, zumindest für Brenner mit einem Durchmesser von 10-15 mm und bei tatsächlich vertikalen Geschwindigkeitsvektoren im Frischgas.

Eine weitere Fehlerquelle ist die Unsicherheit in der angenommenen Strömungsgeschwindigkeit des Frischgases. Ein Geschwindigkeitsprofil, das am Brenneraustritt mittels einer konischen Brennerdüse homogen in horizontaler Richtung ist, bildet schon relativ kurz nach dem Austritt aus dem Brenner eine parabolische Form aus. Caldwell et al. [139] zeigten durch Messungen des Geschwindigkeitsprofils in einem Freistrahle aus einer optimierten Brennerdüse, dass in einer Höhe über dem Brenner gleich dem Düsendurchmesser die Geschwindigkeit im Außenbereich der Strömung bereits deutlich abgenommen hat.

Andrews und Bradley [137] haben verschiedene Methoden zur experimentellen Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit kritisch untersucht. Aus den zuvor genannten Gründen empfehlen sie, bei der Anwendung der Kegelflammenmethode die Strömungsgeschwindigkeit lokal durch Messung zu bestimmen und den Winkel zwischen diesen Geschwindigkeitsvektoren und der Grenzfläche des kalten Frischgases anstelle des sichtbaren Flammenkonus für die Bestimmung der Flammengeschwindigkeit zu verwenden.

In der vorliegenden Arbeit kann die Strömung des Frischgases nicht als Freistrahler angesehen werden, da die Bunsenflamme von der ringförmigen Halteflamme umgeben ist, deren heißes Abgas die Bunsenflamme einhüllt. Die Strömungsbedingungen und der Einfluss der Halteflamme auf die Strömung der Bunsenflamme wurden nicht detailliert untersucht, da die Bestimmung der Flammgeschwindigkeit nicht im Vordergrund stand und die Brennerkonfiguration für diesen Zweck nicht optimiert ist. Die Unsicherheit, die sich aus den hier beschriebenen Fehlerquellen ergibt, kann nicht genau beziffert werden. Die in dieser Arbeit angegebenen laminaren Flammgeschwindigkeiten gelten daher nur unter Vorbehalt.

4.2 Fehlerabschätzung der Raman-Messungen

Die Genauigkeit der Raman-Messungen wird von verschiedenen Einflüssen beeinträchtigt, die ihren Ursprung sowohl in der Flamme und ihrer Reproduzierbarkeit als auch in der Lasermesstechnik und dem Auswerteverfahren haben. Die unterschiedlichen Fehlerquellen müssen für eine umfassende Fehleranalyse einzeln betrachtet und durch Fehlerfortpflanzung berücksichtigt werden.

Bei der Auswertung der Messungen werden aus den detektierten Signalen mithilfe des Kalibrierdatensatzes zunächst die Teilchendichten der einzelnen Spezies ermittelt. Anhand dieser werden dann die Temperatur (bei bekanntem Druck) und die Stoffmengenanteile der einzelnen Spezies bestimmt. Der Kalibrierdatensatz und dessen Einfluss auf die Genauigkeit der Raman-Ergebnisse ist dabei von besonderer Bedeutung, da sowohl die Übersprechkoeffizienten als auch die Kalibrierfaktoren anhand der Kalibriermessungen bestimmt werden. Daher werden zunächst die mit der Kalibrierung verbundenen Unsicherheiten näher betrachtet.

4.2.1 Einfluss des Kalibrierdatensatzes

Die Kalibrierfaktoren werden berechnet nach

$$G_i = \frac{P_{c,i} T}{f_i(T) P_L X(i) p g} . \quad (4.6)$$

Darin sind analog zu Gleichung 3.4 $P_{c,i}$ das vom Übersprechen und Hintergrundrauschen bereinigte Signal, P_L die Leistung des Laserpulses und $f_i(T)$ die von der Temperatur abhängige Besetzungsverteilung. Des Weiteren gehen der Stoffmengenanteil $X(i)$, der Druck p und der Verstärkungsfaktor g des Bildverstärkers in die Berechnung mit ein. Da die einzelnen Größen statistisch unabhängig sind, können die relativen Fehler der einzelnen

Kalibrierkoeffizienten nach der Gauss'schen Fehlerfortpflanzung berechnet werden mit

$$\frac{\Delta G_i}{G_i} = \sqrt{\left(\frac{\Delta P_{c,i}}{P_{c,i}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta P_L}{P_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta X(i)}{X(i)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta p}{p}\right)^2}. \quad (4.7)$$

Der Fehler bei der Berechnung der Besetzungsverteilung Δf_i ist klein und wird vernachlässigt. Abweichungen des Verstärkungsfaktors g konnten über die Dauer des Projekts nicht beobachtet werden. Ein möglicher Fehler würde mit der täglichen Kalibrierung des Signals durch die Referenzmessung an Luft bei bekannten Bedingungen berücksichtigt. Er wird daher als konstant angenommen und ebenfalls bei der Fehleranalyse vernachlässigt.

Die größte Unsicherheit bei den Kalibrierfaktoren liegt im heißen Temperaturbereich oberhalb von 1000 K, in dem die Kalibrierdaten durch Messungen im Gleichgewichtsbereich flacher Flammen gewonnen wurden. Die Temperaturen an der entsprechenden Höhe über dem Brenner wurden mittels kohärenter Anti-Stokes-Raman-Spektroskopie (CARS) mit einer relativen Unsicherheit von 3 % gemessen [124, 125]. Die Gemischzusammensetzung wurde aus Gleichgewichtsrechnungen mit dem Programm Gaseq [126] bei der mit CARS gemessenen Temperatur und Umgebungsdruck ermittelt.

Um die Fehler der Kalibrierkoeffizienten für die einzelnen Spezies quantifizieren zu können, werden diese im Folgenden anhand von typischen Kalibrierflammen beispielhaft ermittelt. Es werden dabei mehrere Flammen betrachtet, da die einzelnen Spezies im Abgas mit einem Stoffmengenanteil von mindestens 5 % vorliegen müssen, um für die Kalibrierung berücksichtigt zu werden. Die Fehler der Kalibrierkoeffizienten von Kohlendioxid, ΔG_{CO_2} , und Wasser, ΔG_{H_2O} , werden im Gleichgewichtsbereich einer fetten Methan-Flamme mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 1,2$ ermittelt, die Fehler der Kalibrierkoeffizienten von Sauerstoff, ΔG_{O_2} , und Stickstoff, ΔG_{N_2} , an einer mageren Wasserstoffflamme mit $\Phi = 0,5$, der Fehler des Kalibrierkoeffizienten von Wasserstoff, ΔG_{H_2} , an einer fetten Wasserstoffflamme mit $\Phi = 1,8$ und der Fehler des Kalibrierkoeffizienten von Kohlenmonoxid, ΔG_{CO} , an einer fetten Methanflamme mit $\Phi = 1,3$. Die wesentlichen Einflüsse auf die Genauigkeit der Kalibrierkoeffizienten werden getrennt untersucht und die aus den verschiedenen Kalibrierflammen ermittelten Fehler für alle Spezies zusammen tabellarisch aufgelistet.

Die Koeffizienten des Übersprechens einer Spezies in den Signalbereich einer anderen werden bei der Kalibrierung nur bestimmt, wenn kein zusätzliches Signal einer dritten Spezies im entsprechenden Kanal vorhanden ist.

Neben dem direkten Einfluss der Ungenauigkeit der CARS-Messungen auf die bei der Kalibrierung angenommene Temperatur haben Abweichungen der Temperatur auch Einfluss auf die berechnete Gemischzusammensetzung im Gleichgewichtsbereich. Die daraus resultierenden Änderungen der Spezieskonzentrationen wurden für die hier betrachteten

	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O	H ₂	CO
$\Delta X(i)(\Delta T)/X(i)$	<0,1 %	<0,1 %	0,9 %	0,3 %	<0,1 %	1,5 %

Tabelle 4.1: Relative Abweichungen der Stoffmengenanteile im Gleichgewichtsbereich aufgrund von Temperaturschwankungen von ± 3 %.

Kalibrierflammen bei Variation der Temperatur von +3 % und -3 % berechnet. Der jeweils höchste Wert dieser beiden Fälle ist in Tabelle 4.1 für die verschiedenen Spezies und Flammen zusammengefasst. Die Abweichungen sind im Allgemeinen relativ klein; lediglich bei CO kommt es im Gleichgewichtsbereich einer brennstoffreichen Methanflamme durch die Temperaturschwankungen zu Abweichungen der Konzentration von bis zu 1,5 %.

Weitere Abweichungen der Gemischzusammensetzung und damit der Spezieskonzentrationen ergeben sich aufgrund der Ungenauigkeiten der Massenstromregler, wie bereits im Kapitel 4.1 über die Reproduzierbarkeit der Niederdruckflammen beschrieben. Die Massenstromregler für die Kalibrierflammen (Brooks, Modelle 5850S und 5851S) wurden mit Coriolis-Massenstrommessgeräten kalibriert (Siemens SITRANS FC MASSFLO[®], Sensor Mass 2100 DI 1.5, Messumformer Mass 6000). Bei kleinen Massenströmen führt die Kalibrierung mit Coriolis-Messgeräten jedoch zu größeren Unsicherheiten als eine Kalibrierung mittels eines geeigneten Blasensteigrohrs [133, 140]. Für die untersuchten Flammen liegen die Unsicherheiten der Massenströme bei etwa 2 %. Die Auswirkungen dieser möglichen Abweichungen werden für die betrachteten Kalibrierflammen am Beispiel der jeweiligen Luftmassenströme beschrieben. Dabei muss berücksichtigt werden, dass eine geänderte Frischgaszusammensetzung sich auch auf die Flammentemperatur auswirkt, wie in Kapitel 1.3.4 beschrieben. Zum Beispiel wird in einer hier untersuchten mageren Methanflamme die adiabate Flammentemperatur um 1,1 % kleiner, wenn der Luftmassenstrom um 2 % zunimmt.

Da die Raman-Streuung proportional zur Teilchendichte ist, bewirkt eine relative Änderung der Konzentrationen die gleiche relative Änderung der detektierten Signale. Da sich auch die Temperaturänderung direkt proportional auf die Signalstärke auswirkt, addieren sich die beiden Effekte, wobei sie sich je nach Vorzeichen gegenseitig verstärken oder entgegenwirken können.

Die Abweichungen der Stoffmengenanteile können aus Gleichgewichtsrechnungen mithilfe von Gaseq mit dem entsprechend geänderten Anteil an Luft und der prozentualen Abweichung der Temperatur ermittelt werden. In Tabelle 4.2 sind die maximalen relativen Abweichungen der Spezieskonzentrationen in den untersuchten Kalibrierflammen mit einem um ± 2 % geänderten Luftmassenstrom zusammengefasst. Die Ungenauigkeit der Massenströme hat demnach einen deutlich größeren Einfluss als die der Temperatur-

	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O	H ₂	CO
$\Delta X(i)(\Delta \dot{m}_{Luft})/X(i)$	1,5 %	3,4 %	3,2 %	0,3 %	4,6 %	8,6 %

Tabelle 4.2: Variation der Stoffmengenanteile im Gleichgewichtsbereich durch eine Abweichung des Luftmassenstroms von $\pm 2\%$.

	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O	H ₂	CO
$\Delta X(i)/X(i)$	1,5 %	3,4 %	3,3 %	0,4 %	4,6 %	8,7 %

Tabelle 4.3: Aus verschiedenen Effekten resultierende relative Abweichungen der Stoffmengenanteile in den Kalibrierflammen.

messung. Die größten Unsicherheiten finden sich auch hier bei der CO-Konzentration. Die relativen Fehler der einzelnen Stoffmengenanteile sind stark vom absoluten Wert abhängig. Kohlenmonoxid zum Beispiel ist nur in vergleichsweise geringer Konzentration im Gleichgewichtszustand vorhanden. Eine Abweichung im Äquivalenzverhältnis bewirkt daher eine relativ große Unsicherheit des Stoffmengenanteils des CO.

Die kombinierten Unsicherheiten der Stoffmengenanteile in den Kalibrierflammen können mit den ermittelten Fehlern aus den verschiedenen Fehlerquellen berechnet werden, wobei von einer statistischen Unabhängigkeit der einzelnen Effekte ausgegangen wird. Diese sind Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Die Unsicherheit der vom Übersprechen bereinigten Signalintensität $P_{c,i}$ setzt sich zusammen aus dem statistischen Fehler des mittleren gemessenen Signals aus 300 Einzelmessungen und der Unsicherheit bei der Korrektur des Übersprechens vom Signal anderer Spezies. Beide Einflüsse sind wiederum stark vom Stoffmengenanteil und damit der Signalstärke der einzelnen Spezies abhängig. CO zum Beispiel wurde nur in brennstoffreichen Methan/Luft-Flammen kalibriert (für $T > 1000$ K). Der Fehler ist dabei besonders groß, da einerseits CO in den Kalibrierflammen nur in Konzentrationen von maximal 7,3 % vorliegt und andererseits das Signal von N₂ aufgrund des hohen Stoffmengenanteils zu einem relativ großen Übersprechen in das CO-Signal führt.

Die relativen Fehler der korrigierten Signalintensitäten $P_{c,i}$ sind für die sechs Hauptspezies im Gleichgewichtsbereich der verschiedenen Kalibrierflammen in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Eine weitere Beeinflussung der Genauigkeit der Kalibriermessungen entsteht durch Abweichungen der Laserenergie, die mit den beiden Energiemessgeräten bei jedem Einzelpuls gemessen wird. Die relative Ungenauigkeit der Messgeräte beträgt nach Herstellerangaben 0,5 % [141].

	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O	H ₂	CO
$\Delta P_{c,i}/P_{c,i}$	0,5 %	0,7 %	0,8 %	0,4 %	0,5 %	13,7 %

Tabelle 4.4: Statistische Fehler der gemittelten und vom Übersprechen korrigierten Signalintensitäten $P_{c,i}$ in den Kalibrierflammen.

Vor der Auswertung einer Messung wird das gemittelte Spektrum aus 300 Einzelmessungen mit der mittleren Laserenergie normiert, um einen Vergleich mit dem Kalibrierdatensatz zu ermöglichen. Die Abweichung des Mittelwertes der gemessenen Energie liegt typischerweise unter 0,1 %. Bei der Normierung des Signals müssen jedoch auch eventuelle Abweichungen von der Signalintensität berücksichtigt werden, die durch Schwankungen der Strahlqualität oder der Abbildung durch die Detektionsoptik an verschiedenen Messtagen entstehen können. Eine Dejustierung des Pulsstreckers zum Beispiel, die bereits durch eine geringe Änderung der Umgebungstemperatur ausgelöst werden kann, führt zu einer Minderung der Strahlqualität, da die räumliche Überlagerung der einzelnen Teilstrahlen abnimmt, und somit auch zu einer geringeren Signalstärke.

Um diesen Abweichungen Rechnung zu tragen und die daraus entstehenden Fehler zu minimieren, wird zu Beginn einer Messreihe eine Messung an Luft bei bekannten Umgebungsbedingungen bezüglich Druck und Temperatur durchgeführt. Aus dem Verhältnis der Temperatur, die sich bei der Auswertung dieser Referenzmessung ergibt, zur Umgebungstemperatur wird ein Skalierungsfaktor bestimmt, mit dem die Signale der folgenden Messreihe an die Signalstärke der Kalibriermessungen angepasst werden. Dieser Faktor wird bei der Auswertung der Messungen über eine entsprechend skalierte Laserenergie berücksichtigt.

Eine geringfügige Dejustierung des Pulsstreckers und anderer Optiken über die Dauer einer Messreihe aufgrund thermischer Effekte kann jedoch zu einer Minderung der Strahlqualität und damit der Signalstärke führen, auch wenn die gemessene Laserenergie gleich bleibt. Nach Analyse der Ergebnisse an mehreren Tagen kommt es dadurch zu einer Unsicherheit der skalierten Laserenergie von etwa 3 %, in der die Fehler in der Linearität der Energiemessgeräte bereits berücksichtigt sind.

Mit dem bereits im vorherigen Kapitel beschriebenen Fehler der Druckaufnehmer sind nun alle relevanten Einflüsse auf die Kalibrierfaktoren für die einzelnen Spezies quantifiziert und können in Gleichung 4.7 eingesetzt werden. Die resultierenden relativen Gesamtfehler der Kalibrierfaktoren sind für die einzelnen Spezies in Tabelle 4.5 angegeben.

Die Fehler der Kalibrierfaktoren für den Temperaturbereich unter 1000 K berechnen sich auf die gleiche Weise wie bei den Kalibrierflammen. Bei den Messungen am Gaserhitzer können jedoch manche Fehlerquellen bei der Berechnung der Kalibrierfaktoren ausge-

	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O	H ₂	CO
$\Delta G_i/G_i$	4,6 %	5,5 %	5,4 %	4,3 %	6,3 %	16,7 %

Tabelle 4.5: Relativer Fehler der Kalibrierfaktoren G_i für Temperaturen oberhalb von 1000 K.

geschlossen oder vernachlässigt werden. So gibt es durch die Verwendung von reinen Gasen beziehungsweise Luft keinen Fehler durch Übersprechen von anderen Molekülen. Aus demselben Grund und aufgrund der niedrigeren Temperaturen sind die Teilchendichten höher, was zu einem größeren Raman-Signal und damit zu einem geringeren statistischen Fehler der detektierten Signale von maximal 0,3 % Abweichung vom Mittelwert bei allen Spezies führt. Es wurden ausschließlich Gase mit einer Reinheit von mindestens 99,9 % verwendet; ein möglicher Fehler der Stoffmengenanteile $X(i)$ wird daher vernachlässigt.

Ein weiterer Unterschied zu den Kalibriermessungen an Flammen ist die Verwendung von zwei Thermoelementen zur Messung der Temperatur des aus dem Gaserhitzer ausströmenden Gases. Die an zwei Positionen entlang des Messvolumens gemessenen Temperaturen unterscheiden sich um höchstens ein Prozent. Zusammen mit der bereits erwähnten Ungenauigkeit der Thermoelemente von 0,4 % ergibt sich daraus ein relativer Gesamtfehler der gemessenen Temperaturen von 1,1 %. Mit den gleichen relativen Fehlern bei der Druckmessung von 0,5 % sowie der Laserenergie von 3 % wie bei den Kalibriermessungen an Flammen lassen sich die relativen Fehler der Kalibrierfaktoren für die einzelnen Spezies im unteren Temperaturbereich nach Gleichung 4.7 berechnen. Da die Unsicherheiten der Temperatur- und der Laserenergiemessung den größten Einfluss dabei haben, variieren die Fehler der Kalibrierfaktoren der verschiedenen Spezies kaum und liegen im Temperaturbereich zwischen 300 und 600 K bei etwa 3,2 %.

Die Gaserhitzermessungen sind die einzige Möglichkeit, die Kalibrierfaktoren für Methan zu bestimmen, da Methan in einer Flammenfront vollständig abgebaut wird. Andererseits gibt es keine Gaserhitzermessungen für Wasser, das im unverbrannten Frischgas allerdings auch nicht vorhanden ist.

Die in Tabelle 4.5 angegebenen relativen Fehler der Kalibrierfaktoren sowie der relative Fehler von 3,2 % für $\Delta G_i/G_i$ bei Temperaturen unter 1000 K geben die abgeschätzten statistischen Fehler aus einzelnen Kalibriermessungen wieder. Typischerweise wurden pro Spezies 10 Kalibriermessungen im Temperaturbereich unter 1000 K durchgeführt und jeweils 20 Kalibriermessungen an Methan- und Wasserstoffflammen in einem weiten Bereich des Äquivalenzverhältnisses. Durch die Approximation der Temperaturabhängigkeit der Kalibrierfaktoren durch eine Annäherungskurve an die einzelnen Messpunkte werden die statistischen Schwankungen teilweise wieder korrigiert, sofern keine systematischen Fehler enthalten sind.

4.2.2 Einfluss des Auswerteverfahrens

Nachdem die Unsicherheiten der Kalibrierfaktoren für die einzelnen Spezies sowohl im heißen als auch im kalten Temperaturbereich abgeschätzt sind, kann die Fehlerbetrachtung der eigentlichen Auswertung erfolgen, bei der die Stoffmengenanteile und die Temperatur in den Niederdruckflammen bestimmt werden. Die Auswertung beginnt mit der iterativen Bestimmung der Teilchendichten der einzelnen Spezies nach Gleichung 3.4 und der Temperatur. Der relative Fehler der Teilchendichten berechnet sich mit dem Gesetz der Fehlerfortpflanzung nach

$$\frac{\Delta n_i}{n_i} = \sqrt{\left(\frac{\Delta P_{c,i}}{P_{c,i}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta G_i}{G_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta P_L}{P_L}\right)^2} \quad (4.8)$$

mit den relativen Fehlern des detektierten und vom Übersprechen und Hintergrund korrigierten Signals $\Delta P_{c,i}/P_{c,i}$, des Kalibrierfaktors $\Delta G_i/G_i$ und der Laserpulsenergie $\Delta P_L/P_L$. Der Fehler aus der Berechnung der Besetzungsverteilung f_i wird wieder vernachlässigt; der relative Fehler der Laserpulsenergie ist für alle n_i gleich, $\Delta P_L/P_L = 0,03$.

Wie bereits bei der Betrachtung der Fehler der Kalibrierfaktoren wird bei der Fehlerabschätzung der ausgewerteten Stoffmengenanteile und der Temperatur zwischen dem kalten Temperaturbereich des Frischgases und dem heißen Temperaturbereich in und nach der Reaktionszone unterschieden.

Im Anströmbereich der Flamme sind nur die Spezies O_2 , N_2 und CH_4 vorhanden. Es muss daher lediglich das Übersprechen von CH_4 in die beiden Signalbereiche von O_2 und N_2 berücksichtigt werden. Die Teilchendichten und damit die Raman-Signale sind aufgrund der relativ niedrigen Temperatur von 315 K größer als im heißen Abgas; die statistischen Fehler bei der Detektion und der Korrektur der Signale sind daher geringer. Für die Fehlerabschätzung der Teilchendichten kann im Frischgas der relative Fehler der Kalibrierfaktoren aus den Gaserhitzeermessungen mit 3,2% angenommen werden.

Im heißen Abgas dagegen ist zwar kein CH_4 mehr vorhanden, dafür haben sich die Produkte H_2O und CO_2 gebildet. Dabei kommt es in einer mageren Flamme zur Überschneidung der Signale von CO_2 und O_2 . Hinzu kommen die Zwischenprodukte CO und H_2 , die in der Reaktionszone gebildet werden und bei einem Druck von 70 mbar auch in einem relativ weiten Bereich davor und danach in signifikanter Konzentration vorliegen [142, 143]. Die relativen Fehler der Kalibrierfaktoren für den heißen Bereich der Flamme können Tabelle 4.5 entnommen werden.

Für die Fehlerabschätzung der detektierten Signale und der Korrektur des Übersprechens im heißen Temperaturbereich werden im Folgenden die Signale aus einem Bereich kurz nach der Reaktionszone einer typischen mageren Niederdruckflamme verwendet. An dieser Stelle sind alle Hauptspezies außer CH_4 in signifikanter Konzentration vor-

handen; die ausgewerteten Stoffmengenanteile betragen $X(\text{N}_2) = 0,672$, $X(\text{O}_2) = 0,034$, $X(\text{CO}_2) = 0,061$, $X(\text{H}_2\text{O}) = 0,169$, $X(\text{CO}) = 0,039$ und $X(\text{H}_2) = 0,017$.

Die Summe der einzelnen n_i liefert die Gesamtteilchendichte n , deren Unsicherheit sich aus den Fehlern der Teilchendichten der einzelnen Spezies ergibt. Dabei ist zu beachten, dass die einzelnen Fehler Δn_i nicht statistisch unabhängig sind, da eine Abweichung der gemessenen Laserenergie bei allen Teilchendichten zum gleichen relativen Fehler führt. Hinzu kommen noch weitere Fehlerquellen, die sich aus der Vernachlässigung von Spurenelementen und Zwischenprodukten entlang der Reaktionspfade ergeben. Die meisten Zwischenprodukte liegen jedoch in sehr viel kleineren Konzentrationen vor als die Hauptspezies und sind daher vernachlässigbar [92, 104, 105].

Eine gewisse Unsicherheit ergibt sich durch das in der Luft enthaltene Argon. Da die Flammen mit Methan und getrockneter Luft betrieben werden, sind im Gasgemisch bis zu 0,9 % Argon enthalten. Argon ist jedoch nicht Raman-aktiv und kann daher nicht detektiert werden. Während der iterativen Bestimmung der Teilchendichten und der Temperatur wird bei jeder Iteration auch der Argonanteil basierend auf dem Mischungsbruch abgeschätzt und zur Summe der Teilchendichten addiert.

Des Weiteren sei der Einfluss des Radikals OH erwähnt, das in stöchiometrischen Methan/Luft-Flammen bei atmosphärischem Druck Konzentrationen von bis zu 0,8 % erreicht [104, 106, 143, 144]. OH hingegen ist Raman-aktiv und wird im gleichen Wellenlängenbereich wie H_2O detektiert [145]. Da dieser Effekt jedoch auch bei den Messungen an Kalibrierflammen auftritt, ist er bereits im Kalibrierdatensatz für das Signal von Wasser berücksichtigt.

Ähnlich verhält es sich mit den verschiedenen C_xH_y -Verbindungen, die in der Reaktionszone beim Abbau des Methans als Zwischenprodukte gebildet werden. Das Signal der Raman-Streuung durch die Vibrationsschwingung der CH-Verbindung liegt im Wellenlängenbereich des Methans und wird somit auch detektiert. Es wird jedoch aufgrund der geringen Konzentrationen der C_xH_y -Verbindungen vernachlässigt.

Der Einfluss durch vernachlässigte Spezies wird mit einem zusätzlichen relativen Fehler der Gesamtteilchendichte von 0,5 % abgeschätzt. Der Fehler der Gesamtteilchendichte Δn berechnet sich damit nach

$$\Delta n = \sum \Delta n_i + 0,005 \cdot n \quad (4.9)$$

mit den absoluten Fehlern Δn_i . Dies gilt sowohl für den kalten als auch den heißen Temperaturbereich.

In die Berechnung des relativen Fehlers der Temperatur nach dem idealen Gasgesetz (Gleichung 3.5) gehen die relativen Fehler der Teilchendichte $\Delta n/n$ und des Drucks $\Delta p/p$ ein. Der relative Fehler der Druckmessung beträgt wie bereits erwähnt 0,6 % und ist in

	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	H ₂	CO
$\Delta X(i)/X(i)$ Frischgas	3,3 %	4 %	3,8 %	-	-	-	-
$\Delta X(i)/X(i)$ Heißgas	4,7 %	9 %	-	6,8 %	5,4 %	7,2 %	17,4 %

Tabelle 4.6: Typische relative Fehler der ausgewerteten Stoffmengenanteile in verschiedenen Temperaturbereichen einer Niederdruckflamme bei 70 mbar.

beiden Temperaturbereichen gleich.

Im Frischgasbereich ergibt sich damit für die Temperatur ein relativer Fehler von 5 %, im Heißgas liegt der Fehler bei 6,8 %. Der relativ geringe Unterschied ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass der Großteil der Gesamteilchendichte sowohl im Kalten als auch im Heißen vom Stickstoff bestimmt wird, dessen Signal und Auswertung mit relativ geringen Fehlern behaftet ist.

Die Stoffmengenanteile der Spezies werden nach Gleichung 3.6 aus den einzelnen Teilchendichten und dem idealen Gasgesetz ermittelt, was einer Berechnung von $X(i)$ nach der Beziehung $X(i) = n_i/n$ entspricht. Ersetzt man beide Größen durch die Formeln, wie sie aus den Raman-Signalen berechnet werden, kann der Bruch mit den konstanten Größen Temperatur, Druck und Laserenergie gekürzt werden. Daraus folgt, dass die Fehler der Temperatur, des Drucks und der Laserenergie nicht in die Fehler der Stoffmengenanteile eingehen. Dies ist aus der Überlegung ersichtlich, dass sich die drei Größen auf die Signale aller Spezies gleichermaßen auswirken. Bei einer Abweichung ändert sich dadurch zwar die Gesamteilchendichte (und damit die Temperatur); die relativen Signalintensitäten (und damit die Stoffmengenanteile) ändern sich jedoch nicht.

Der Fehler der Stoffmengenanteile ist daher nur von den Fehlern der detektierten Signale und der Kalibrierfaktoren abhängig. Die resultierenden relativen Fehler der Stoffmengenanteile sind für die beiden Temperaturbereiche in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Diese Werte geben zusammen mit den relativen Fehlern der Temperatur die typischen Unsicherheiten der Raman-Auswertung in den beiden Bereichen des Frischgases vor und des Heißgases nach der Reaktionszone an.

In den Fehler des Mischungsbruchs, der in dieser Arbeit nach Gleichung 1.3 berechnet wird, gehen die Unsicherheiten der lokalen Spezieskonzentrationen im Gasgemisch ein. Es muss also bei der Bestimmung wieder zwischen Frischgas und Heißgas unterschieden werden. Da in beiden Fällen der Elementmassenanteil des Sauerstoffs überwiegt, hat dieser auch den meisten Einfluss auf die Genauigkeit. Der relative Fehler des Mischungsbruchs liegt im Frischgas bei 6,5 % und im Heißgas kurz nach der Reaktionszone bei 8,9 %.

Auf die Reaktionszone selbst muss an dieser Stelle noch genauer eingegangen werden. Trotz der geringen Konzentrationen von Radikalen und Zwischenprodukten kommt es durch die Interaktion mit dem Laser zu Effekten, die nicht vernachlässigt werden können und daher bei der Auswertung beziehungsweise schon bei der Korrektur der detektierten Signale und der Bewertung der gewonnenen Ergebnisse berücksichtigt werden müssen.

Den größten Einfluss hat dabei das Radikal C_2 , das als Zwischenprodukt in der Reaktionszone gebildet wird [129, 146, 147, 148]. Verschiedene Schwingungsübergänge ($\Delta v = 1$ und $\Delta v = 2$) des C_2 führen in Kohlenwasserstoffflammen zu einem charakteristischen Leuchten im grün-blauen Bereich und wurden bereits von Gaydon [129] und Pearse und Gaydon [146] ausführlich untersucht und beschrieben.

Durch Anregung vom Laserstrahl kann es zu induzierter Fluoreszenz dieser Swan-Banden kommen, deren Signalintensität gerade bei Raman-Messungen, die meist mit Laserstrahlen mit hohen Energiedichten durchgeführt werden, in der Größenordnung der Raman-Signale liegen kann und daher bei der Auswertung der detektierten Spektren berücksichtigt werden muss [52, 53, 65, 66, 69, 73, 149, 150]. Neben dem Einfluss des C_2 -Radikals wird auch ein Beitrag am Hintergrundleuchten durch Fluoreszenz von PAH vermutet, die als breitbandiges Hintergrundsignal im Spektrum detektiert werden [65, 66, 149]. Der Einfachheit halber wird die gesamte Fluoreszenz im Folgenden nur als „ C_2 -Fluoreszenz“ bezeichnet.

Stephenson und Aiman [73] beobachteten C_2 -Fluoreszenz in einer stöchiometrischen Propan-Flamme, in allen anderen aufgeführten Arbeiten beschränkt sich der Einfluss der C_2 -Fluoreszenz auf brennstoffreiche oder nicht-vorgemischte Flammen. Masri et al. [66] und Meier und Keck [149] haben den Einfluss der Laserwellenlänge auf die Intensität dieser Fluoreszenz untersucht und empfehlen die Verwendung eines Lasers mit einer Wellenlänge von 532 nm für Raman-Messungen in brennstoffreichen Kohlenwasserstoffflammen, da in diesem Fall das Fluoreszenzsignal im Vergleich zu kürzeren Laserwellenlängen geringer ist. Bei den hier beschriebenen Untersuchungen wurde auch ein deutlicher Einfluss der C_2 -Fluoreszenz in mageren Flammen und einer Anregungswellenlänge von 532 nm beobachtet. Daher mussten sämtliche gemessenen Raman-Spektren, die die Reaktionszone oder einen Teil von dieser abbilden, neben der üblichen Subtraktion des Hintergrundrauschens zusätzlich von der C_2 -Fluoreszenz bereinigt werden.

Das Verfahren der C_2 -Korrektur soll anhand von Abbildung 4.1 beschrieben werden. Das obere Bild zeigt eine eindimensionale Raman-Messung über die Reaktionszone einer stöchiometrischen Flamme hinweg. Das Beispiel einer stöchiometrischen Flamme wird hier nur zur Verdeutlichung gewählt, in mageren Flammen ist der Effekt durch die C_2 -Fluoreszenz ebenso vorhanden, wenn auch schwächer, und das Korrekturverfahren analog. Im Bereich der Reaktionszone, wo das Methan gerade vollständig abgebaut ist, ist über den gesamten detektierten Wellenlängenbereich ein breitbandiges Hintergrundleuchten zu

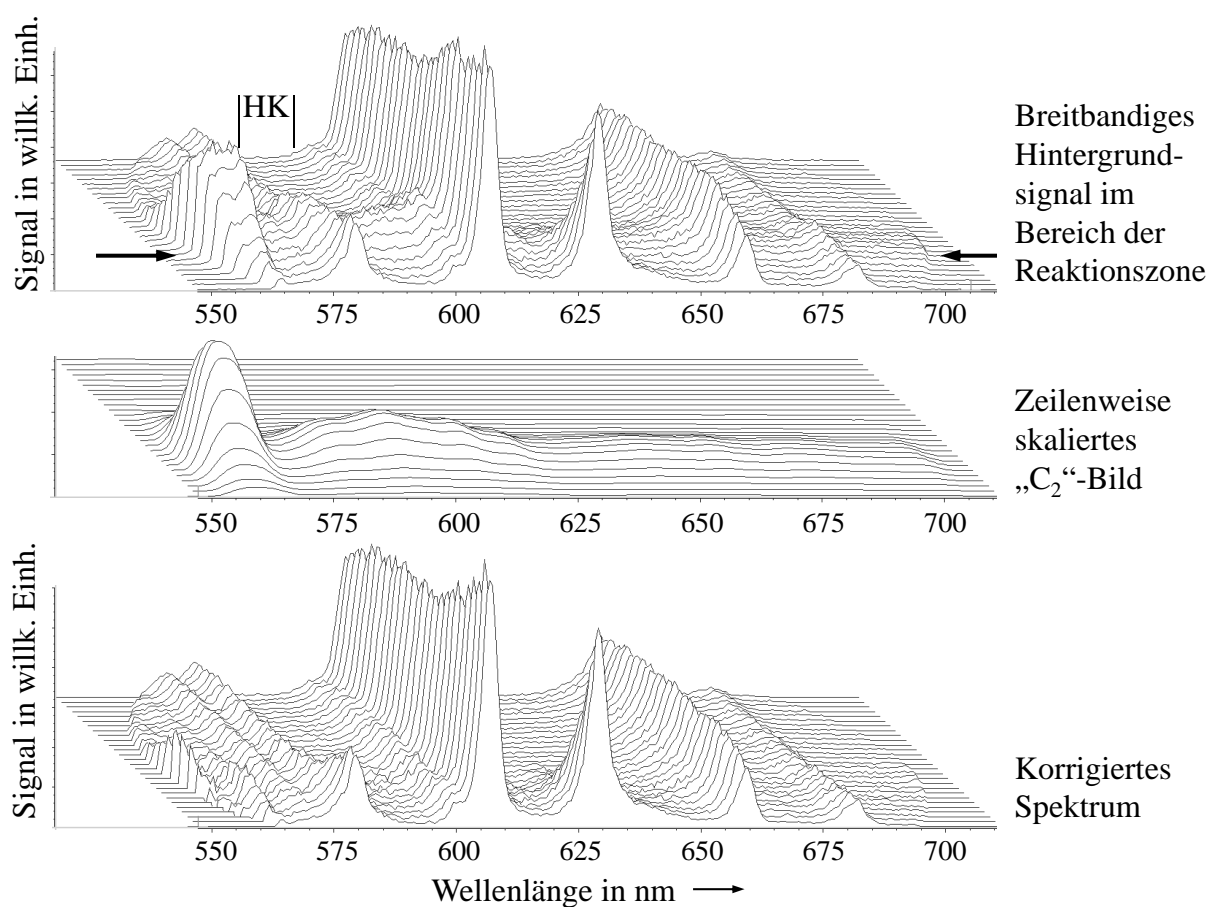


Abbildung 4.1: Bereinigung der Raman-Spektren von C_2 -Fluoreszenz durch zusätzlichen Hintergrundkanal (HK).

sehen mit unterschiedlich starker Intensität. Am kurzwelligen Rand des Spektrums um 560 nm ist das Fluoreszenzleuchten besonders stark. In diesem Bereich befinden sich C_2 -Vibrationsübergänge mit $\Delta v = 1$; besonders intensiv sind hier die Übergänge (0, 1) bei 563,6 nm und (1, 2) bei 558,6 nm [146]. Am langwelligen Rand des Spektrums zwischen 685 und 700 nm ist das Hintergrundleuchten zwar deutlich schwächer, aber immer noch gut zu erkennen. Im mittleren Wellenlängenbereich ist die C_2 -Fluoreszenz besonders zwischen den beiden Raman-Signalen von Sauerstoff bei 580 nm und Stickstoff bei 607 nm zu erkennen. In diesen Bereich fällt auch das Signal von CO bei 600,5 nm, das aufgrund der geringen CO-Konzentration ohnehin sehr schwach ist und daher durch die C_2 -Fluoreszenz besonders stark beeinflusst wird. Die Auswertung eines solchen Spektrums liefert keine glaubwürdigen Stoffmengenanteile im Bereich der Reaktionszone.

Die Korrektur des Raman-Spektrums erfolgt durch Subtraktion eines zusätzlichen Bildes, das durch eine zeilenweise Skalierung eines C_2 -Spektrums gewonnen wird. Das C_2 -Spektrum wurde zuvor aus der Differenz zweier gemessener Raman-Spektren erstellt, in denen zwar die Raman-Signale ähnlich sind, die C_2 -Fluoreszenz jedoch unterschiedlich stark ist. Dieses Differenzspektrum wurde zusätzlich geglättet, um Fehler durch die sta-

tistische Streuung in den beiden Ausgangsspektren zu minimieren. Die Skalierung des so gewonnenen C_2 -Spektrums erfolgt anhand des aufsummierten Signals in einem zusätzlichen Hintergrundkanal, der sich im spektralen Bereich zwischen den Raman-Signalen von O_2 und CO befindet. In einem iterativen Prozess wird das C_2 -Bild derart skaliert, dass in den Spektren außerhalb der Reaktionszone die Differenz des Signals in diesem Hintergrundkanal zwischen dem C_2 -Bild und dem Raman-Spektrum minimal wird und damit auch die Beeinflussung der Raman-Spektren durch die C_2 -Korrektur. Das auf diese Weise erstellte eindimensionale C_2 -Bild muss für jede Raman-Messung separat ermittelt werden.

Im mittleren Bild in Abbildung 4.1 ist das skalierte C_2 -Bild für die im oberen Bild gezeigte Messung dargestellt. Man sieht gut die unterschiedlich starke Intensität der einzelnen Vibrationsübergänge des C_2 . Neben den bereits erwähnten signalstarken Übergängen mit $\Delta v = 1$ um 560 nm sind in diesem Bild auch gut die Fluoreszenzsignale der Übergänge mit $\Delta v = 2$ zwischen 575 und 620 nm zu sehen. Die Swan-Banden zeigen bei geeigneter spektraler Auflösung ausgeprägte Bandenköpfe, die zu kürzeren Wellenlängen hin abfallen [129]. Bei der vorliegenden spektralen Auflösung verschwimmt diese Struktur jedoch zu fast gleichmäßig verteilten lokalen Signalmaxima, deren spektrale Position um wenige Nanometer von der Wellenlänge des Bandenkopfes zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben ist.

Im unteren Bild in Abbildung 4.1 ist das korrigierte Raman-Spektrum dargestellt, das sich aus der Differenz zwischen dem oberen und dem mittleren Bild ergibt. Eine Überhöhung der Raman-Signale durch die C_2 -Fluoreszenz ist nicht mehr zu erkennen. Einzig am kurzwelligen Rand des Spektrums um 560 nm ist noch ein Rest des Fluoreszenzsignals zu erkennen. Der Grund dafür liegt in der Glättung des zuvor erstellten C_2 -Spektrums, bei der der Mittelwert aus mehreren benachbarten Werten gebildet wurde und daher die steilen Gradienten in den Randbereichen des Signals um 560 nm nicht richtig angenähert werden. Dieser Rest-Hintergrund hat jedoch keinen Einfluss auf die Raman-Auswertung, da der spektrale Bereich von CO_2 , der für die Auswertung relevant ist, erst ab einer Wellenlänge von etwa 568 nm beginnt und damit weitgehend frei von diesem Rest-Hintergrund ist.

Bei mageren Flammen ist der Einfluss durch die C_2 -Fluoreszenz zwar schwächer, aber dennoch nicht vernachlässigbar. Um dies zu verdeutlichen wird beispielhaft eine Messung über die Flammenfront einer mageren Flamme mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,73$ hinweg ausgewertet, einmal mit und einmal ohne C_2 -Korrektur. Die Ergebnisse der CO -Konzentrationen und der C/H -Verhältnisse sind in Abbildung 4.2 zum Vergleich gegenübergestellt. Auf der linken y-Achse sind die CO -Konzentrationen (ausgefüllte Symbole) aus beiden Auswerteverfahren aufgetragen. Im Falle der Auswertung ohne C_2 -Korrektur ist die CO -Konzentration in der Reaktionszone zwischen 21,5 und 23 mm Höhe über dem Brenner um etwa 1,5 Prozentpunkte höher als bei der Auswertung mit

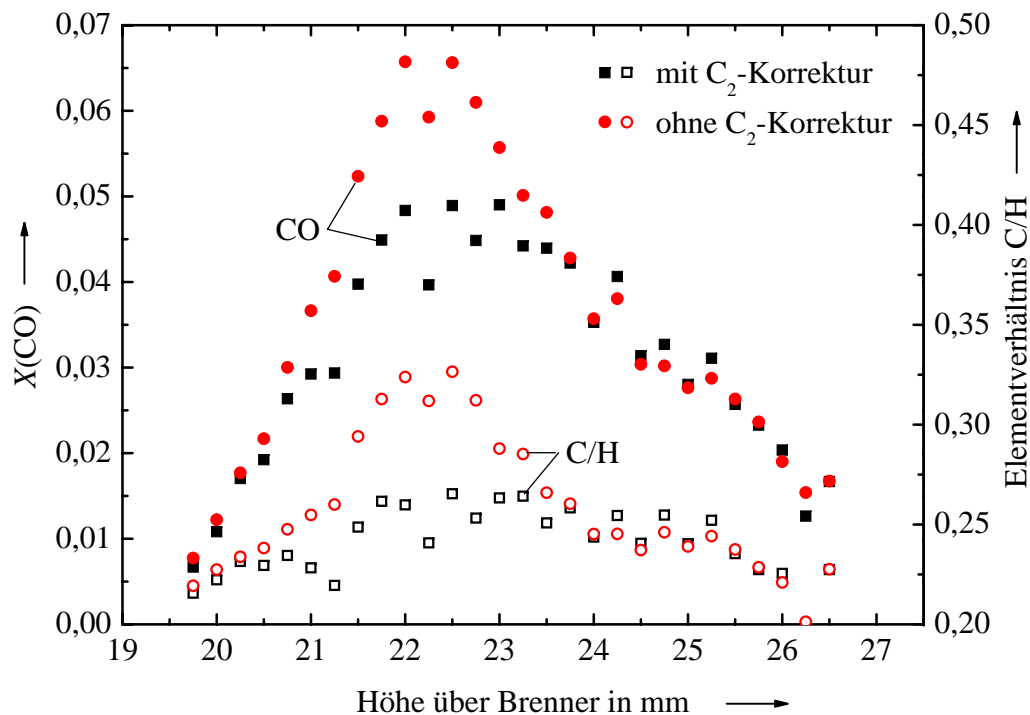


Abbildung 4.2: Beispielhafte Ergebnisse aus einer mageren Flamme mit und ohne C_2 -Korrektur; linke Skala: CO-Konzentration, rechte Skala: C/H-Verhältnis.

C_2 -Korrektur.

Einen Hinweis darauf, dass die Ergebnisse mit der C_2 -Korrektur tatsächlich glaubwürdiger sind, liefert das C/H-Verhältnis. In Abbildung 4.2 sind die aus den Konzentrationen der Hauptspezies berechneten C/H-Verhältnisse auf der rechten y-Achse aufgetragen. Da beide Elemente ausschließlich aus dem Brennstoff Methan kommen, beträgt ihr Mengenverhältnis unabhängig vom Reaktionsfortschritt 0,25, solange keine Effekte durch bevorzugte Diffusion auftreten. Im Falle der Auswertung ohne C_2 -Korrektur ist im Bereich der Reaktionszone eine deutliche Abweichung des C/H-Verhältnisses zu größeren Werten zu erkennen, die sich mit einer überschätzten CO-Konzentration erklären lässt. Bei der Auswertung mit Korrektur der C_2 -Fluoreszenz liegt der Wert des C/H-Verhältnisses über die gesamte gemessene Strecke nahe des erwarteten Wertes von 0,25.

Das hier angewandte Korrekturverfahren, die C_2 -Fluoreszenz in einem zusätzlichen spektralen Bereich als „Hintergrundsignal“ zu detektieren und gegebenenfalls zu skalieren, ist bereits in früheren Arbeiten beschrieben worden [53, 57, 75]. Trotz aller Sorgfalt bei der Korrektur der Raman-Spektren von der C_2 -Fluoreszenz ist dieses Verfahren jedoch fehlerbehaftet, da das Signal im Hintergrundkanal vor der Reaktionszone noch einen Teil des Raman-Signals von O_2 und in der Reaktionszone von CO enthalten könnte und damit durch die Skalierung zuviel Signal abgezogen würde. Weitere mögliche Fehlerquellen

sind die Bestimmung des C_2 -Signals anhand zweier unterschiedlich stark beeinträchtigter Raman-Spektren sowie die Annahme, dass das Verhältnis des C_2 -Signals über den gesamten Spektralbereich konstant bleibt, unabhängig vom Äquivalenzverhältnis oder der Laserenergie. Der verbleibende Fehler ist jedoch schwer zu quantifizieren. Daher können die ausgewerteten Stoffmengenanteile innerhalb der Reaktionszone nur vorbehaltlich angegeben werden. Das gilt vor allem für die Spezies mit geringer Konzentration wie CO , H_2 oder O_2 .

4.3 Fehler der Chemilumineszenzmessungen

Anhand der OH^* -Signalverteilung der durch Abel-Inversion gewonnenen Bilder werden zum einen die Flammengeschwindigkeit und zum anderen die Höhe der Flammenfront über dem Brenner bestimmt sowie deren Änderung bei Variation des Äquivalenzverhältnisses.

Der Fehler bei der Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit anhand der Winkelbeziehungen in Kegelflammen wurde bereits ausführlich in Kapitel 4.1.5 analysiert.

In diesem Kapitel wird der mögliche Fehler bei der Bestimmung der Flammenhöhe über dem Brenner untersucht, die maßgeblich von der Stabilität der Flamme bestimmt wird. Bei stationären Flammen ist dabei eine mögliche Fehlerquelle die natürliche statistische Schwankung der Flammenposition bei sonst konstanten Einstellungen. Ein weiterer Fehler kann durch die Bestimmung des Signalmaximums in den gemittelten Bildern entstehen, das für die Bestimmung der Flammenhöhe verwendet wird.

Einen Aufschluss über statistische Schwankungen der Flammenposition gibt der Vergleich zwischen dem Bild einer Einzelmessung und dem über eine Messserie gemittelten Bild. Diese sind in Abbildung 4.3 gegenübergestellt, wobei zur Verdeutlichung jeweils nur die Hälfte der Flamme dargestellt ist. Das linke Bild ist über 50 Einzelbilder gemittelt; rechts ist ein Einzelbild aus der selben Messserie dargestellt. Die Bilder sind jeweils vom Hintergrundrauschen korrigiert und Abel-invertiert. Die Verteilung des Signals im Bereich der Flammenfront weist im gemittelten Bild die gleiche Breite auf wie im Einzelbild. Wäre die Flamme über die Dauer der Messserie nicht stabil und würde ihre Position ändern, wäre die Schwankungsbreite des Mittelwertes deutlich breiter.

Die ungleichmäßige Signalverteilung im rechten Bild über die Reaktionszone hinweg sowie die einzelnen Punkte erhöhter Intensität außerhalb der Flammenfront entstehen durch das mathematische Verfahren der Abel-Inversion eines Einzelbildes mit relativ schwacher Signalintensität. Den gleichen Ursprung hat die erhöhte Intensität in beiden Bildern entlang der vertikalen Mittelachse.

Am linken Rand in Abbildung 4.3 ist zur Veranschaulichung der Dimensionen noch die Höhe über dem Brenner aufgetragen. Diese wurde aus der Aufnahme einer Millimeterskala über der Brennermitte mit demselben Aufbau der Detektionsoptik gewonnen. Mögliche

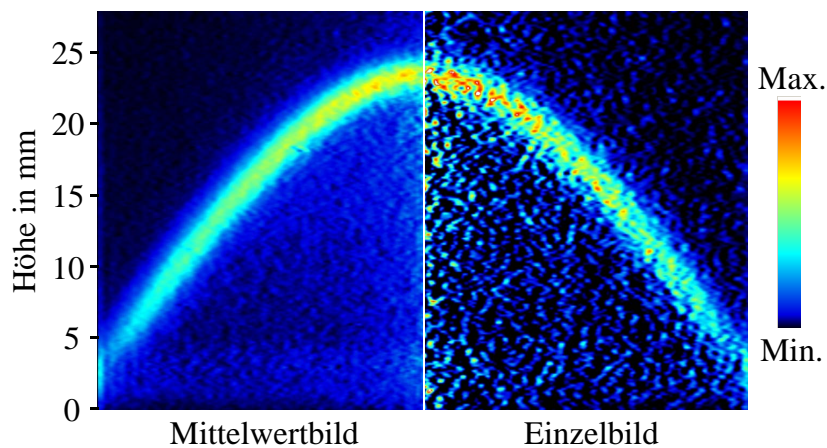


Abbildung 4.3: Vergleich eines gemittelten Bildes (links) und eines Einzelbildes (rechts) der detektierten OH*-Chemilumineszenz zur Verdeutlichung der Stabilität der Flamme.

Fehler bei der Bestimmung der Flammenhöhe ergeben sich aus Ungenauigkeiten in der Abbildung der Millimeterstriche sowie der anschließenden Anpassung an das Bild der Flamme. Die daraus entstehende Unsicherheit wird mit 0,1 mm abgeschätzt.

Zusammen mit den in Kapitel 4.1 ermittelten Unsicherheiten resultiert der mögliche Gesamtfehler der Flammenhöhe an der Kegelspitze damit zu $\pm 1,34$ mm. Tatsächlich wurden Schwankungen in der Höhe der Flamme an verschiedenen Messtagen von bis zu 0,75 mm festgestellt. Die Profile der Spezieskonzentrationen und der Temperatur aus den Raman-Messungen wurden in diesen Fällen nachträglich in der Höhe verschoben, um einen stetigen Verlauf der Profile zu erhalten.

5 Ergebnisse

Zunächst werden an exemplarischen stationären Flammen qualitativ die Effekte reduzierten Drucks und geänderter Gemischzusammensetzung beschrieben, um einen allgemeinen Eindruck von den untersuchten Flammen zu vermitteln. Im Anschluss daran wird eine typische magere Niederdruckflamme detailliert und quantitativ beschrieben, die gleichzeitig den Ausgangspunkt für die darauffolgende parametrische Untersuchung und Beschreibung instationärer Flammen repräsentiert. Zum Abschluss der Ergebnisse wird noch beispielhaft eine Flamme mit starker Störung der Gemischzusammensetzung untersucht, bei der es im Verlauf über eine Periode zum Erlöschen und Wiederzünden der Flamme kommt.

5.1 Stationäre Flammen

Bei der mathematisch-physikalischen Beschreibung einer eindimensionalen Flammenfront und ihrer Ausbreitung in Kapitel 1.3.4 wurde auch deren Abhängigkeit vom Druck und dem Äquivalenzverhältnis behandelt. Die dort beschriebenen Zusammenhänge sollen nun an den Ergebnissen der Messungen belegt und verdeutlicht werden.

Der Einfluss reduzierten Drucks ergibt sich aus der Abnahme der Teilchendichte und der damit abnehmenden Häufigkeit molekularer Stöße. Daraus folgt in einer laminaren Flammenfront sowohl eine Verbreiterung der Vorwärmzone aufgrund erhöhter Geschwindigkeiten der Massen- und Thermodiffusion als auch eine Verbreiterung der Reaktionszone durch eine Verzögerung der chemischen Umsetzung des Brennstoffs.

Die Gemischzusammensetzung hingegen beeinflusst die Wärmefreisetzung und damit die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flammenfront. Wird in einer mageren Flamme der Mischungsbruch größer, nimmt die Wärmefreisetzung zu und die Flammentemperatur steigt. Damit wird auch die laminare Flammengeschwindigkeit größer, was bei gleicher Anströmgeschwindigkeit des Frischgases dazu führt, dass die Flamme dem Frischgas entgegenwandert.

Diese beiden Effekte sollen anhand von Abbildung 5.1 veranschaulicht werden. Dargestellt sind die gemittelten und Abel-invertierten Signale der OH*-Chemilumineszenz aus vier verschiedenen Flammen, je zwei bei demselben Druck beziehungsweise demselben Äquivalenzverhältnis. Das Signal der ringförmigen Halteflamme ist ebenso wie das Hintergrundleuchten abgezogen.

Da das elektronisch angeregte OH*-Radikal nur in einem Bereich mit hoher Wärmefreisetzung entsteht und nur für kurze Zeit existiert, liefert das emittierte Licht der Chemilumineszenz einen Hinweis auf Form und Position der Reaktionszone [148, 151, 152].

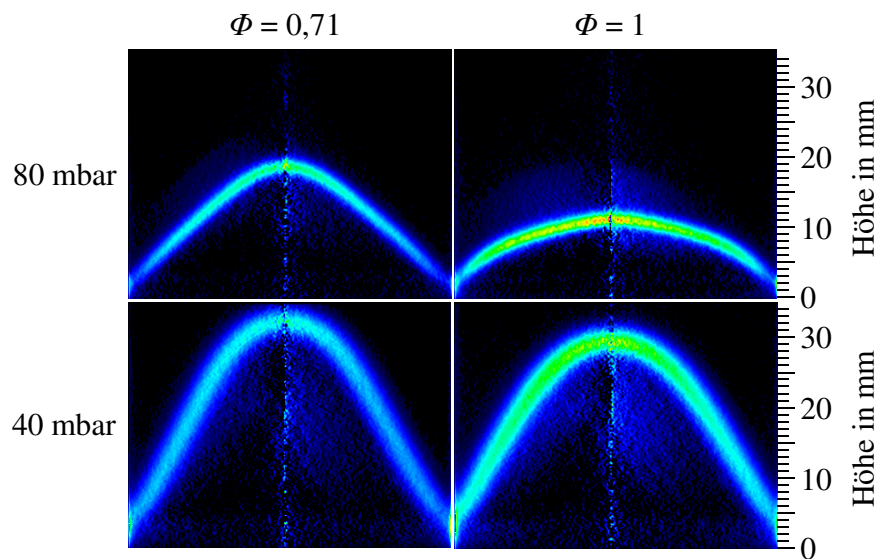


Abbildung 5.1: Gemittelte und Abel-invertierte Signale der OH*-Chemilumineszenz aus mageren und stöchiometrischen Flammen bei Drücken von 40 mbar und 80 mbar.

Die beiden oberen Bilder bilden die OH*-Signale aus einer mageren Flamme mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,71$ (links) und einer stöchiometrischen Flamme (rechts) bei einem Druck von 80 mbar ab. Der Luftmassenstrom ist in beiden Flammen gleich. Die magere Flamme hat das typische Erscheinungsbild einer kegelförmigen Bunsenflamme. Die Punkte hoher Intensität entlang der Mittelachse sind Artefakte, die sich aus dem Verfahren der Abel-Inversion ergeben.

Wenn man den Brennstoffanteil erhöht, stabilisiert sich die Flamme näher am Brenner, da die Zunahme der Flammengeschwindigkeit größer ist als die Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit durch den zusätzlichen Brennstoffmassenstrom. Dieser Effekt ist im rechten oberen Bild im Vergleich zum linken oberen deutlich zu erkennen.

Das OH*-Signal weist in beiden Flammen bei 80 mbar eine Breite von etwa 2 mm auf, was bereits deutlich über der Dimension einer Reaktionszone bei Atmosphärendruck im Sub-Millimeter-Bereich liegt [1, 106]. Die Bilder wurden auf die gleiche Weise vom Hintergrundleuchten korrigiert und normiert, sodass die relative Änderung der OH*-Intensität auf eine Zunahme des OH*-Signals mit steigendem Äquivalenzverhältnis und damit der Wärmefreisetzung zurückzuführen ist [147, 148].

Die beiden unteren Bilder in Abbildung 5.1 zeigen die OH*-Signale aus Flammen bei einem Druck von 40 mbar. Man erkennt, dass die Breite des OH*-Signals mit sinkendem Druck weiter zunimmt, und dass sich die stöchiometrische Flamme wieder näher am Brenner stabilisiert als die magere. In den untereinander abgebildeten Flammen sind die Massenströme und die Äquivalenzverhältnisse gleich. Allerdings nimmt mit sinkendem Druck bei gleichem Massenstrom die Strömungsgeschwindigkeit des Frischgases zu, sodass

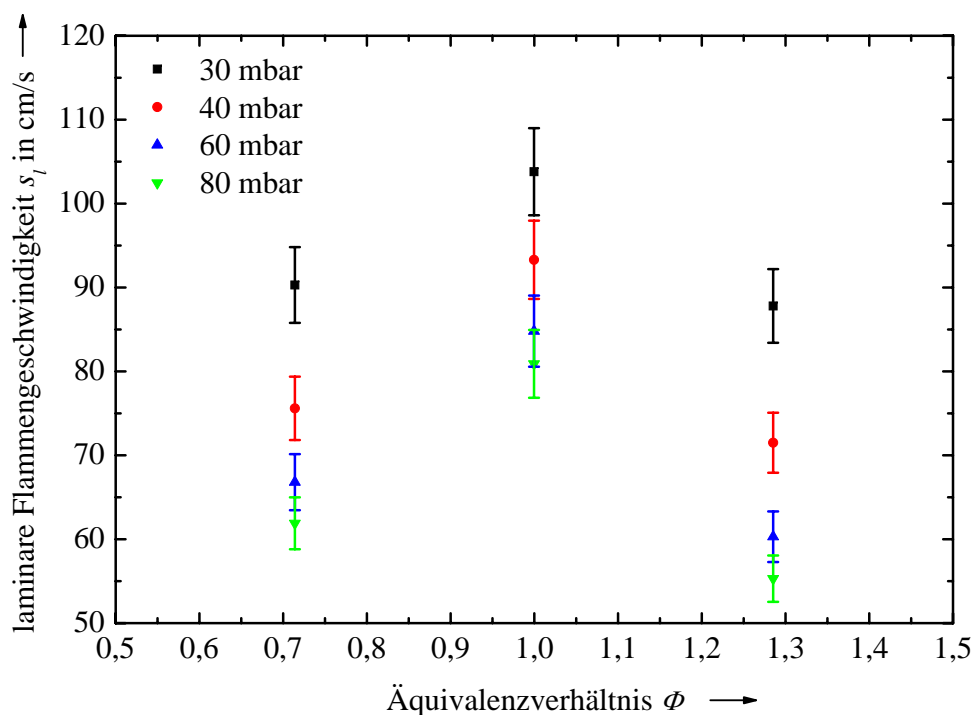


Abbildung 5.2: Aus den Signalen der OH*-Chemilumineszenz abgeleitete laminare Flammengeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis bei verschiedenen Drücken.

sich die Flammen weiter vom Brenner entfernt stabilisieren. Genauer gesagt verdoppelt sich die Strömungsgeschwindigkeit mit einer Halbierung des Drucks bei sonst gleichen Bedingungen nach Gleichung 1.18.

Eine weitere Erkenntnis aus den mathematisch-physikalischen Überlegungen in Kapitel 1.3.4 war, dass die laminare Flammengeschwindigkeit mit sinkendem Druck zunimmt. Dies lässt sich jedoch nicht direkt an den Flammenformen in Abbildung 5.1 erkennen, da die erhöhte Strömungsgeschwindigkeit bei reduziertem Druck diesem Effekt entgegenwirkt.

Zur Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit können die Winkelbeziehungen der Kegelflanken und des vertikalen Geschwindigkeitsvektors des Frischgases herangezogen werden, wie in Kapitel 1.3.6 beschrieben. In Abbildung 5.2 sind auf diese Weise gewonnene Flammengeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis ϕ bei verschiedenen Drücken dargestellt. Bei jedem Druck wurden die Geschwindigkeiten jeweils für eine magere Flamme mit $\phi=0,71$, eine stöchiometrische und eine fette Flamme mit $\phi=1,29$ bestimmt. Die angegebenen Fehlerbalken berücksichtigen nur den Fehler, der durch die Unsicherheit bei der Winkelmessung entsteht.

Wie in Kapitel 4.1.5 ausführlich beschrieben, können die hier bestimmten Werte der laminaren Flammengeschwindigkeiten nur vorbehaltlich angegeben werden. Sie sollen jedoch der Vollständigkeit halber erwähnt und diskutiert werden, da sie zum einen den Einfluss des Drucks auf die Flammengeschwindigkeit verdeutlichen, und zum anderen nach mei-

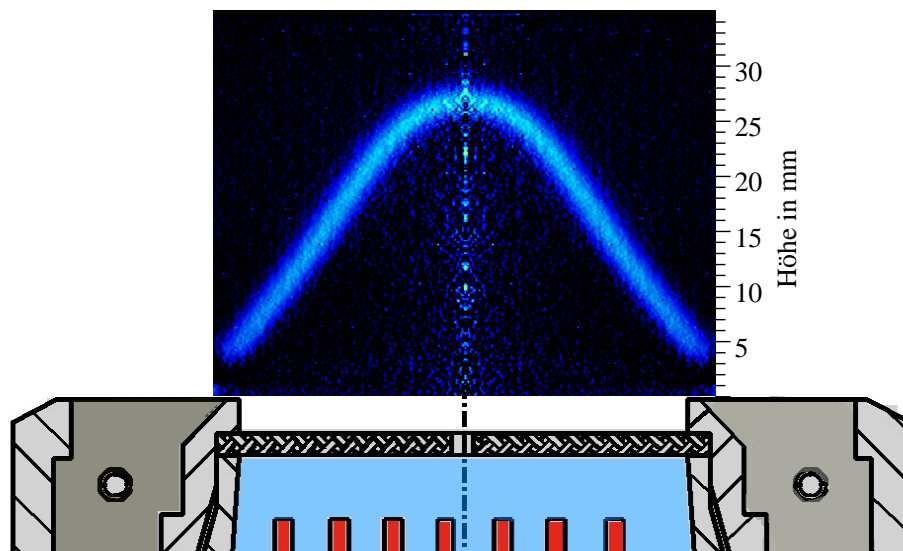


Abbildung 5.3: Abel-invertiertes Signal der OH*-Chemilumineszenz einer stationären mageren Flamme bei 70 mbar und einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,66$.

nem Kenntnisstand bisher keine Werte von Flammengeschwindigkeiten bei Drücken unter 100 mbar veröffentlicht wurden. Beim Vergleich der Werte erkennt man, dass die Flammengeschwindigkeit mit sinkendem Druck weiter zunimmt. In einer stöchiometrischen Methan/Luft-Flamme bei 30 mbar erreicht sie einen Wert von 104 cm/s. Im Vergleich dazu liegt sie bei 1 bar bei etwa 38 cm/s [108]. Zu mageren oder fetteren Gemischen hin nimmt die Flammengeschwindigkeit erwartungsgemäß ab.

Als nächstes wird die Struktur einer stationären Niederdruckflamme genauer untersucht. Die Flamme wird bei 70 mbar und einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,66$ betrieben; die Massenströme betragen $\dot{m}_{Luft} = 5,56$ g/min für Luft und $\dot{m}_{CH_4} = 0,217$ g/min für Methan.

Das Erscheinungsbild in Form und Position der Flamme ist aus dem gemittelten und Abel-invertierten Signal der OH*-Chemilumineszenz ersichtlich, das in Abbildung 5.3 dargestellt ist. Zum besseren Verständnis und zur Einschätzung der Dimensionen ist der obere Teil des Brenners ebenfalls in der Abbildung dargestellt sowie eine Millimeter-Skala für die Höhe über dem Brenner eingezeichnet.

Allgemein lässt sich feststellen, dass die Flamme in hohem Maße rotationssymmetrisch zur Mittelachse des Brenners ist. Die Flanken des Flammenkegels sind über einen weiten Bereich gerade. Lediglich in der Nähe des Brenners ist die Flamme leicht nach außen gekrümmt. An dieser Stelle ist auch gut erkennbar, dass die Flamme von der Brenneroberfläche um circa 3 mm abgehoben ist. Des Weiteren fällt wieder die Breite des OH*-Signals auf, das sich über mehrere Millimeter erstreckt. Die Intensität des OH*-Signals ist insgesamt ein wenig geringer als bei den zuvor vorgestellten Flammen mit größerem Äquivalenzverhältnis, da die Wärmefreisetzung geringer ist. Die aus der Flanke des Flammenkegels

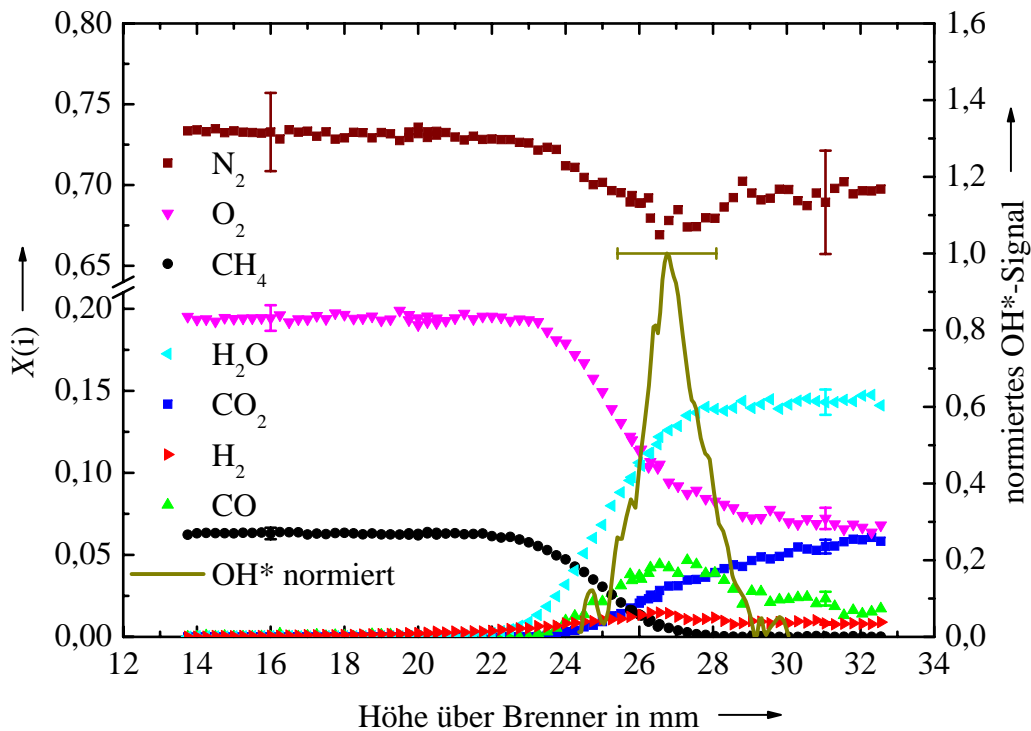


Abbildung 5.4: Stoffmengenanteile $X(i)$ der Hauptspezies (Skala links, man beachte die Skalenteilung) und Profil der OH^* -Chemilumineszenz (Skala rechts) über die Flammenfront einer stationären mageren Flamme hinweg bei 70 mbar und einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,66$.

abgeleitete Flammgeschwindigkeit beträgt $61,3 \pm 5 \text{ \% cm/s}$.

Die Streckungsrate κ der Flamme kann nach Gleichung 1.33 abgeschätzt werden; über die gesamte Flamme gilt $\kappa < 100 \text{ s}^{-1}$. Der Einfluss dadurch auf die Flammgeschwindigkeit entlang der Kegelflanken ist gering und wird bei den folgenden Betrachtungen vernachlässigt [113, 115].

Einen detaillierteren Einblick in die Struktur der Flammenfront liefern die Ergebnisse der Raman-Messungen. In Abbildung 5.4 sind die Stoffmengenanteile aller detektierten Hauptspezies in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner graphisch dargestellt. Die Stoffmengenanteile $X(i)$ sind auf der linken Skala aufgetragen. Hierbei ist die Skalenteilung zwischen 0,21 und 0,64 zu beachten, um den Verlauf der Stickstoffkonzentration der Vollständigkeit halber im selben Diagramm darzustellen. Die Fehlerbalken entsprechend den ermittelten Unsicherheiten sind für alle Konzentrationsprofile aus Gründen der Übersichtlichkeit nur exemplarisch an jeweils einem Messpunkt im Anströmbereich bei 16 mm beziehungsweise in der Oxidationszone bei 31 mm eingetragen. Die Profile sind aus drei eindimensionalen Messungen mit einer Abbildung von jeweils 7 mm in unterschiedlichen Höhen an verschiedenen Messtagen zusammengesetzt. Die Profile von den verschiedenen Messtagen überschneiden sich jeweils um vier Messpunkte in einer Höhe zwischen 19,75 und 20,5 mm und zwischen 25,75 und 26,5 mm.

Anhand der täglichen Referenzmessungen an Luft mit dem konstanten Luftmassenstrom von $\dot{m}_{Luft} = 5,56$ g/min der stationären Flamme wurde über die gesamte detektierte Höhe auch bei brennender Halteflamme kein Einfluss der Halteflamme auf die Temperatur und Gemischzusammensetzung entlang der Mittelachse festgestellt.

Zusätzlich zu den Konzentrationsverläufen ist in Abbildung 5.4 das Profil des OH*-Signals entlang der Mittelachse aufgetragen, das aus der in Abbildung 5.3 dargestellten Signalverteilung gewonnen wurde. Das Signal ist auf den maximalen Wert normiert und bezieht sich auf die rechte Skala. Durch die Normierung ist zwar keine Aussage über die absolute OH*-Konzentration möglich; die gemeinsame Darstellung des OH*-Profils mit den Spezieskonzentrationen aus den Raman-Messungen setzt jedoch die Ergebnisse beider Messverfahren räumlich in Beziehung. Da das OH*-Signal nicht quantitativ ausgewertet wird, ist kein vertikaler Fehlerbalken eingetragen. Stattdessen zeigt ein horizontaler Fehlerbalken den möglichen Gesamtfehler der Flammenhöhe über dem Brenner entsprechend Kapitel 4.3 an und steht somit auch stellvertretend für den horizontalen Fehlerbalken der Raman-Ergebnisse. Das Maximum der OH*-Signalintensität liegt in einer Höhe von 27 mm; die Halbwertsbreite (FWHM) beträgt etwa 1,7 mm.

Für die weiteren Untersuchungen an instationären Flammen sind die Konzentrationsprofile des weitgehend inerten Stickstoffs von geringer Bedeutung und werden im Folgenden zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit der graphischen Darstellungen nicht mehr dargestellt. Exemplarisch für alle Messungen kann anhand von Abbildung 5.4 festgestellt werden, dass der Stickstoffanteil im Anströmbereich bei Annäherung an die Flammenfront leicht sinkt. Dies liegt hauptsächlich am zunehmenden Anteil des Wasserstoffs, der aus der Reaktionszone bis in den Anströmbereich diffundiert. Dieser Effekt wird im Folgenden noch verdeutlicht werden. In der Vorwärmzone, ab einer Höhe von etwa 23 mm, nimmt der Stickstoffanteil stärker ab, bis er sein Minimum in der Reaktionszone bei einer Höhe von etwa 27 mm erreicht. Danach steigt der Stickstoffanteil wieder, wobei er zunächst relativ stark zunimmt bis zum Ende der Reaktionszone bei einer Höhe von etwa 29 mm. In der anschließenden Oxidationszone steigt der Stickstoffanteil nur noch mit relativ schwachem Trend.

Betrachtet man den Konzentrationsverlauf von O₂, erkennt man im Anströmbereich zwischen 13,75 und 23 mm keine signifikante Abnahme des Stoffmengenanteils. Ab einer Höhe von 23 mm nimmt der Sauerstoffanteil deutlich ab mit dem steilsten Gradienten in einer Höhe von etwa 25,25 mm. Im weiteren Verlauf wird das Profil wieder flacher, und die Sauerstoffkonzentration nimmt nach der Reaktionszone ab einer Höhe von etwa 29 mm nur noch langsam ab. Die Oxidationszone ist dominiert von der Oxidation des Kohlenmonoxids, das als Zwischenprodukt in der Reaktionszone gebildet wird und aufgrund einer relativ langsamen Reaktionskinetik nur allmählich bis zum thermodynamischen Gleichgewicht verbrannt wird [104, 144]. Kohlenmonoxid liegt ab einer Höhe von etwa 23 mm in

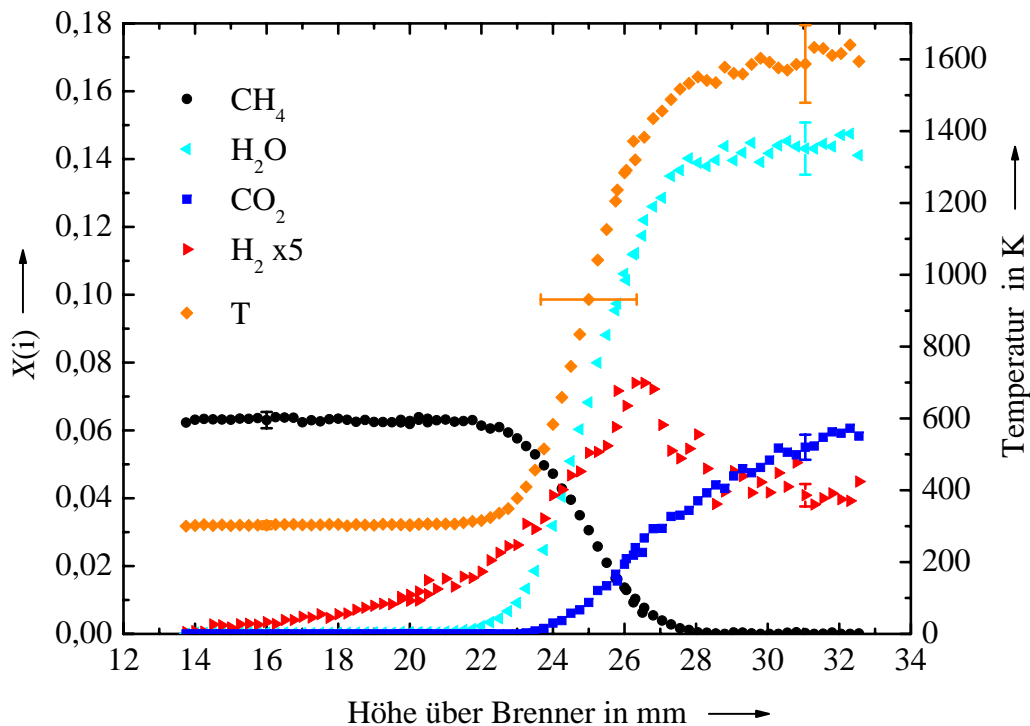


Abbildung 5.5: Ausgewählte Konzentrationsprofile und Verlauf der Temperatur über die Flammenfront der stationären Flamme hinweg.

der Flamme in detektierbarer Menge vor; das Maximum des CO-Anteils von 4,4% liegt in einer Höhe von etwa 27 mm.

Für die nähere Beschreibung weiterer Details der Flammenstruktur sind die Konzentrationsverläufe ausgewählter Spezies in Abbildung 5.5 noch einmal mit größerer Skalierung dargestellt. Zusätzlich ist die aus den Raman-Messungen ermittelte Temperatur auf der rechten Skala aufgetragen. Der horizontale Fehlerbalken ist wie in Abbildung 5.4 der mögliche Gesamtfehler der Flammenhöhe und steht stellvertretend für alle dargestellten Messergebnisse.

Der Verlauf der Methankonzentration ist im Anströmbereich zwischen 13,75 und 22 mm annähernd konstant. Ab einer Höhe von 22 mm nimmt der Methananteil jedoch stetig ab, bis in einer Höhe von etwa 28 mm praktisch kein Methan mehr vorhanden ist.

Das Temperaturprofil ist weitgehend gespiegelt zum Profil der Methankonzentration. Im Anströmbereich sind die beiden Kurven annähernd parallel. Ab einer Höhe von 22 mm steigt die Temperatur stetig an mit dem steilsten Gradienten in einer Höhe von etwa 25 mm und nimmt in der Oxidationszone ab einer Höhe von 28 mm nur noch langsam zu.

Der Verlauf der Wasserkonzentration ist bei geeigneter Skalierung im Rahmen der Messgenauigkeit über die gesamte Strecke deckungsgleich mit dem Temperaturprofil. Die Konzentration nimmt bis zu einer Höhe von 28 mm über dem Brenner stark zu auf einen Wert von etwa 14%. Danach steigt die Konzentration in der Oxidationszone nur noch langsam

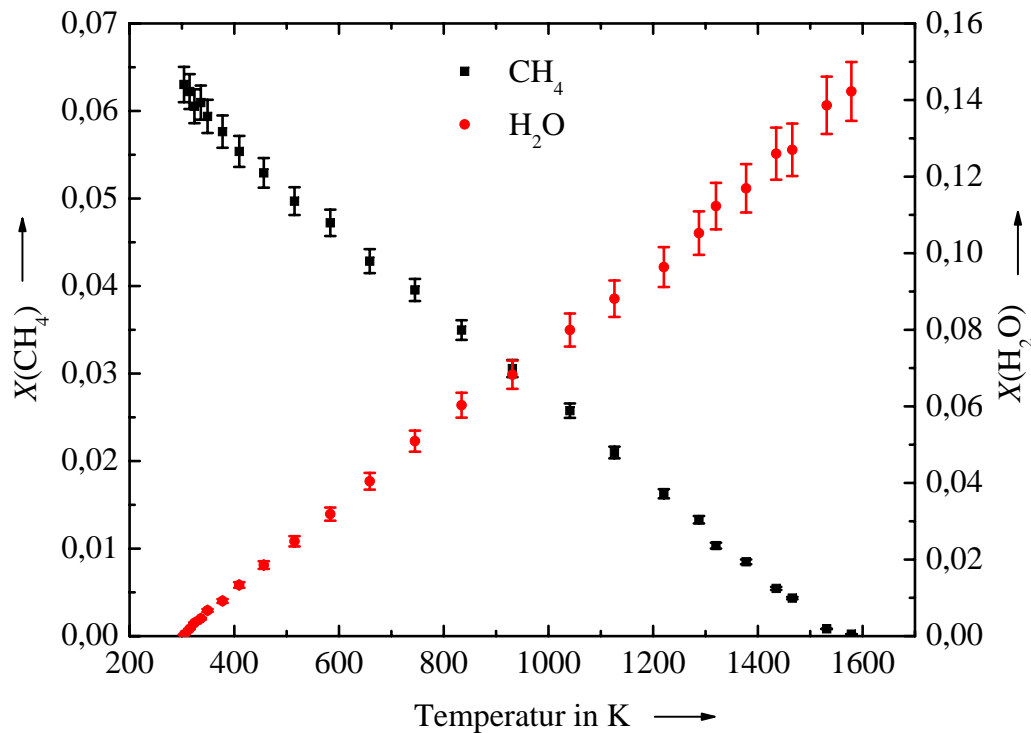


Abbildung 5.6: Korrelationen der Methan- und der Wasserkonzentration mit der Temperatur in der Flammenfront einer mageren stationären Flamme.

an.

Die Ähnlichkeit der Konzentrationsprofile von Methan und Wasser mit dem Temperaturprofil wird deutlicher, wenn man die Konzentrationen beider Spezies über der Temperatur graphisch aufträgt. Diese Korrelationen sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden jeweils konditionierte Mittelwerte über geeignete Temperaturintervalle gebildet.

Beide Konzentrationsverläufe korrelieren in guter Näherung in einem linearen Zusammenhang mit der Temperatur, jedoch mit unterschiedlichen Vorzeichen der Steigung. Da die Diffusionslängen des Methans und der Temperatur im Rahmen der Messgenauigkeit gleich sind, gilt für ihr Verhältnis in dieser Niederdruckflamme annähernd $Le_{\text{CH}_4} = 1$.

Das Profil des weiteren Verbrennungsprodukts CO_2 in Abbildung 5.5 hingegen weist im Vergleich zum Profil des Wassers einen deutlich langsameren Anstieg über die Flamme auf. Die Kohlendioxidkonzentration nimmt bis weit in die Oxidationszone relativ gleichmäßig zu. Kohlendioxid kann in dieser Flamme erst ab einer Höhe von 23 mm detektiert werden und somit später als Wasser.

Das in Abbildung 5.5 mit den roten Dreiecken markierte Konzentrationsprofil zeigt den Verlauf des Wasserstoffs über die Flammenfront hinweg. Zur Verdeutlichung ist der Wasserstoffanteil in fünffacher Überhöhung dargestellt. Das Maximum mit einem Stoffmengenanteil von 1,5% liegt bei einer Höhe von etwa 26,5 mm.

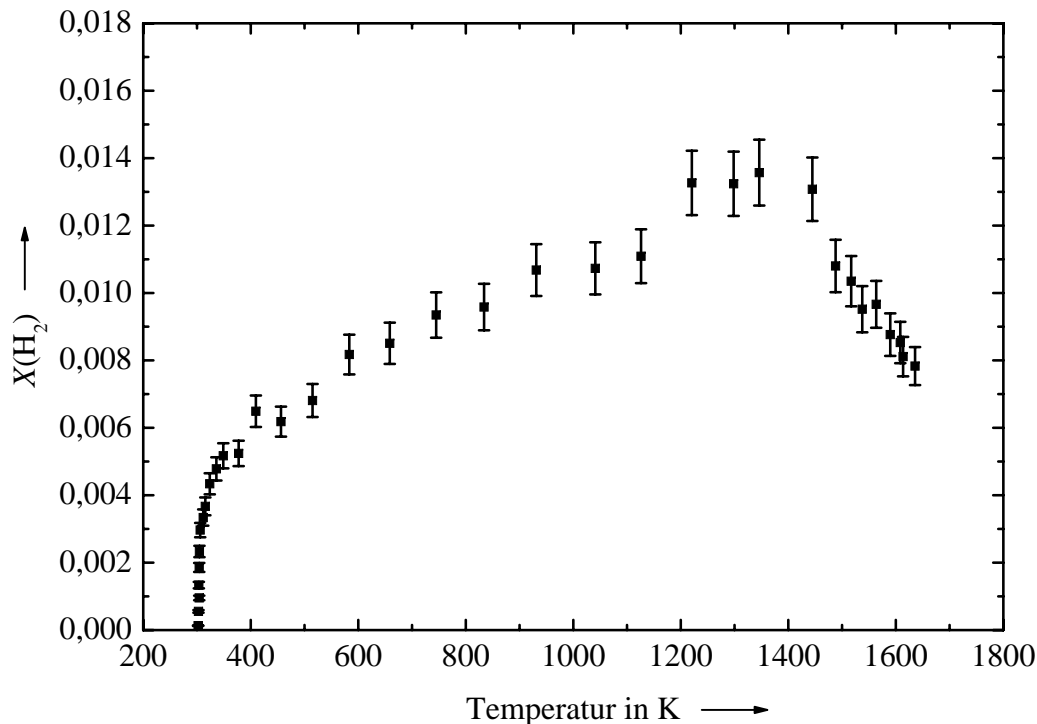


Abbildung 5.7: Gemessene Wasserstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur in einer mageren stationären Flamme.

Am Profil des Wasserstoffs wird deutlich, dass es in der Flammenfront zu bevorzugter Diffusion kommt. Das leichte Wasserstoff-Molekül diffundiert aus der Reaktionszone bis zu einer Höhe von etwa 14 mm und damit relativ weit bis in den Anströmbereich des Frischgases hinein. Auch im heißen Bereich nach der Reaktionszone ist der Wasserstoff noch in signifikanter Konzentration vorhanden.

Der Effekt der bevorzugten Diffusion wird deutlicher, wenn man die Wasserstoffkonzentration über der Temperatur aufträgt, wie in Abbildung 5.7 dargestellt. Der vertikale Anstieg der Wasserstoffkonzentration bei Frischgastemperatur bedeutet, dass die Wasserstoffkonzentration bereits zunimmt, bevor die Temperatur mit Beginn der Vorwärmzone ansteigt. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von Barlow et al. [80] an mageren vorgemischten Methan-Flammen bei Atmosphärendruck. Darüber hinaus beobachteten sie bei ihrer experimentellen Untersuchung, dass durch den Effekt der differentiellen Diffusion das Äquivalenzverhältnis und das Mengenverhältnis der Elemente C und H über die Flammenfront variieren.

In Abbildung 5.8 ist der Mischungsbruch f als Maß für das Verhältnis von Brennstoff zu Luft über die Flammenfront hinweg dargestellt; im linken Diagramm ist der Verlauf des Mischungsbruchs über der Höhe über dem Brenner aufgetragen, im rechten Diagramm als Funktion der Temperatur über dieselbe Strecke. In beiden Diagrammen sind an jeweils zwei Messpunkten repräsentative Fehlerbalken für den Frischgasbereich beziehungsweise

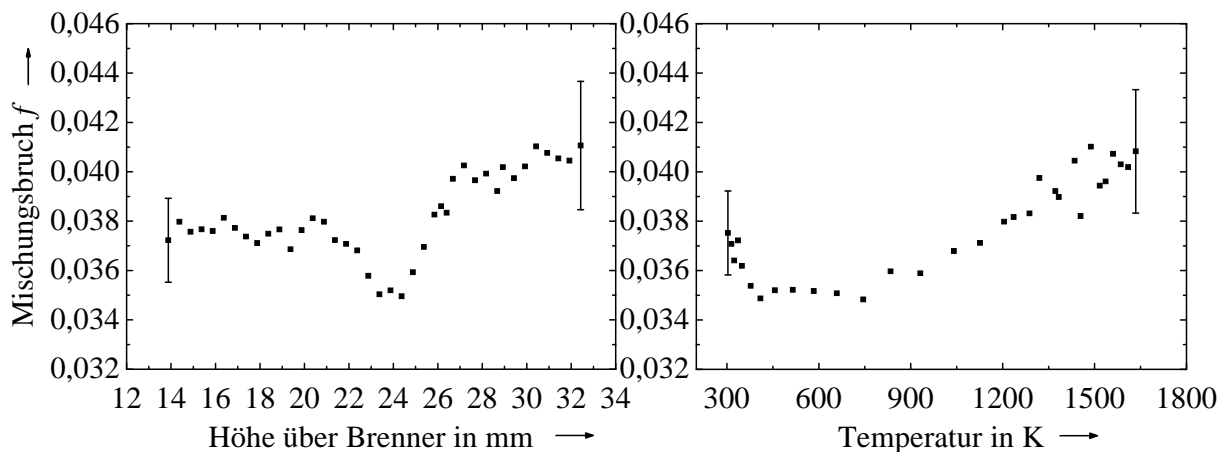


Abbildung 5.8: Mischungsbruch über die Flammenfront einer mageren Flamme hinweg, links aufgetragen über der Höhe über dem Brenner, rechts in Abhängigkeit von der Temperatur.

den Heißgasbereich eingezeichnet. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Daten als konditionierte Mittelwerte mit geeigneten Intervallen angegeben. Der erwartete Wert des Mischungsbruchs liegt mit den eingestellten Massenströmen bei 0,0372. Man erkennt im linken Diagramm, dass der gemessene Wert im Rahmen der Messgenauigkeit im Frischgasbereich beim erwarteten Wert liegt. Mit Eintritt des Frischgases in die Vorwärmzone ab einer Höhe von etwa 21 mm nimmt der Mischungsbruch jedoch ab bis zu seinem Minimum in einer Höhe von etwa 24 mm. Danach steigt er bis zur Reaktionszone bei etwa 27 mm wieder an und verbleibt in der abgebildeten Strecke der Oxidationszone auf einem Wert, der über dem des Frischgases liegt.

Auch bei Auftragung des Mischungsbruchs als Funktion der Temperatur im rechten Diagramm fällt die relativ starke Abnahme des Mischungsbruchs zu Beginn der Vorwärmzone zwischen 300 und 500 K auf. Ab einer Temperatur von etwa 800 K steigt der Mischungsbruch stetig mit der Temperatur an. Den qualitativ gleichen Verlauf des Mischungsbruchs in der Flammenfront beobachteten auch Barlow et al. [80]. Dieser ungleichmäßige Verlauf wird hauptsächlich durch die differentielle Diffusion der einzelnen Spezies hervorgerufen. Durch die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten weisen die Konzentrationsprofile unterschiedliche Längen auf, wodurch sich lokale Änderungen des Mischungsbruchs ergeben.

5.2 Instationäre Flammen: parametrische Studie

Die in dieser Arbeit untersuchten instationären Flammen ohne Verlöschen basieren auf der im voranstehenden Kapitel beschriebenen stationären Methan/Luft-Flamme mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,66$ bei einem Druck von 70 mbar. Der Brennstoffanteil

dieser Flamme wird periodisch moduliert, indem zusätzliches Methan mithilfe des Pulsventils in das Gasgemisch der stationären Flamme eingeleitet wird. In einer Parameterstudie wird der zusätzliche Methanpuls in Frequenz und Massenstrom variiert und die Reaktion der Flamme auf die geänderte Gemischzusammensetzung untersucht.

Für die experimentelle Untersuchung wurden phasenaufgelöste Messungen der OH*-Chemilumineszenz und der Raman-Streuung zu verschiedenen Zeitpunkten über die Periode der Pulsation durchgeführt. Die Belichtungsdauer der Kameras von 800 ns beziehungsweise 250 μ s ist dabei klein im Vergleich zur Periodendauer der Pulsation in den Größenordnungen von 10 bis 100 ms und der Zeitskala der Strömung in der Größenordnung von 1 mm/ms. Mögliche Fehler aufgrund der zeitlichen Auflösung der Messungen werden daher vernachlässigt.

Wie bereits im Falle der stationären Flamme konnte anhand der täglichen Referenzmessungen an Luft über die gesamte detektierte Höhe kein Einfluss der Halteflamme auf die Temperatur und Gemischzusammensetzung entlang der Mittelachse festgestellt werden.

Die Arbeitsweise des Pulsventils ist über den weiten Druck- und Massenstrombereich nicht genau spezifiziert, die Einstellungen sind jedoch über den gesamten Betriebsbereich dieser Arbeit reproduzierbar. Daher wurde der Methanpuls im Betrieb mit niedrigen Frequenzen messtechnisch untersucht und der Massenstrom so eingestellt, dass sich die gewünschte Änderung relativ zum Methanmassenstrom der stationären Flamme ergibt. Der Massenstrom des Methanpulses wird für die Parameterstudie derart variiert, dass der zusätzliche Methanmassenstrom $\dot{m}_{CH_4,puls}$ einer relativen Änderung des stationären Methanmassenstroms $\dot{m}_{CH_4,stat}$ von +10%, +25% oder +50 % entspricht. Ausgehend von der stationären Flamme mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,66$ wird bei der Modulation des Methanmassenstroms von +50 % gerade das stöchiometrische Äquivalenzverhältnis $\Phi = 1$ erreicht.

Die untersuchten Frequenzen der Pulsation betragen 5 Hz, 10 Hz, 20 Hz, 30 Hz und 40 Hz. Die Steuerung des Öffnens und Schließens des Pulsventils ist bei allen Frequenzen so eingestellt, dass die Dauer des geöffneten Ventils gerade der halben Periodendauer der jeweiligen Frequenz entspricht. Ein Überblick über die Modulation der Methanpulse für die Parameterstudie sowie die Phasenwinkel, zu denen bei den verschiedenen Frequenzen gemessen wurde, ist in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Mit der Modulation des Mischungsbruchs durch zusätzliches Methan kommt es zu Konzentrationsgradienten im Frischgasgemisch und damit zu diffusivem Stofftransport entgegen dieser Gradienten, das heißt in vertikaler Richtung in und entgegen der Strömungsrichtung. Daher ändert sich bei gleicher Pulsstärke der tatsächliche Verlauf der Methankonzentration über die Periode der Pulsation in Abhängigkeit von der Frequenz [42]. Dies wird später an den Ergebnissen bei höheren Frequenzen noch verdeutlicht werden.

Eine Voraussetzung für eine aussagekräftige Interpretation der Ergebnisse sind eindeuti-

Frequenz	Pulsstärke $\left(\frac{\dot{m}_{CH_4,puls}}{\dot{m}_{CH_4,stat}} \right)$	$\Delta t / \Delta \varphi$
5 Hz	10 %, 25 %, 50 %	10 ms / 18°
10 Hz	10 %, 25 %, 50 %	5 ms / 18°
20 Hz	10 %, 25 %, 50 %	2,5 ms / 18°
30 Hz	10 %, 25 %, 50 %	2 ms / 21,6°
40 Hz	10 %, 25 %, 50 %	2,5 ms / 36°

Tabelle 5.1: Übersicht über die Modulation der Methanpulse.

ge Randbedingungen bei den Messungen. Daher sollte der Methanpuls am Brenneraustritt in horizontaler Richtung möglichst homogen verteilt sein, was durch die gleichmäßige Verteilung der 48 Röhren im Inneren des Brenners sowie durch diffusiven Transport in horizontaler Richtung gewährleistet werden soll.

Die Verteilung des Methans nach dem Austritt aus den Röhren wurde daher in gesonderten Messungen mittels zweidimensionaler Laser-Raman-Streuung eingehend untersucht. Bei diesen Messungen wurde ein Laserlichtband mit einer Höhe von etwa 3 mm über den Röhren erzeugt, die dafür aus dem Brenner herausgeschoben waren. Das Raman-Streulicht von Methan wurde mittels eines Bandpassfilters vom restlichen Streulicht separiert und mit der bildverstärkten Kamera detektiert. Anhand einer zuvor durchgeführten Kalibrierung des Signals in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil konnte die lokale Methankonzentration aus der gemessenen Signalverteilung bestimmt werden.

Beispielhafte Ergebnisse aus dieser Untersuchung sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Darin sind die Mengenanteile des Methans entlang einer horizontalen Strecke an zwei verschiedenen Höhen über den Röhren aufgetragen. Die Messungen wurden bei einem Druck von 69 mbar durchgeführt; die Methanpulse wurden in den stationären Massenstrom eines Gemischs aus Stickstoff und Methan gegeben. Der gepulste Methanmassenstrom entsprach dabei einem zusätzlichen Methanmassenstrom von 50 %. Die Bedingungen sind daher gut mit denen bei der durchgeführten Parameterstudie vergleichbar.

Mit der abgebildeten Strecke kann der Puls und die Verteilung des Methans aus drei Röhren simultan detektiert werden. Der Achsen-Nullpunkt der horizontalen Position wurde entsprechend der Mitte des Röhrens am linken Rand definiert. Die relativ große Streuung der Ergebnisse zeugt von der minderen Genauigkeit, die durch das Messverfahren der zweidimensionalen Raman-Streuung bei Niederdruck bedingt ist. Der statistische Fehler der Methankonzentration liegt bei etwa 20 %. Es soll hier jedoch auch nicht weiter auf die absoluten Werte eingegangen werden. Vielmehr ist der qualitative Unterschied der Methankonzentrationen in den unterschiedlichen Höhen über den Röhren von Bedeutung. Der deutlich flachere Verlauf der Konzentration in einer Höhe von 3,5 mm im

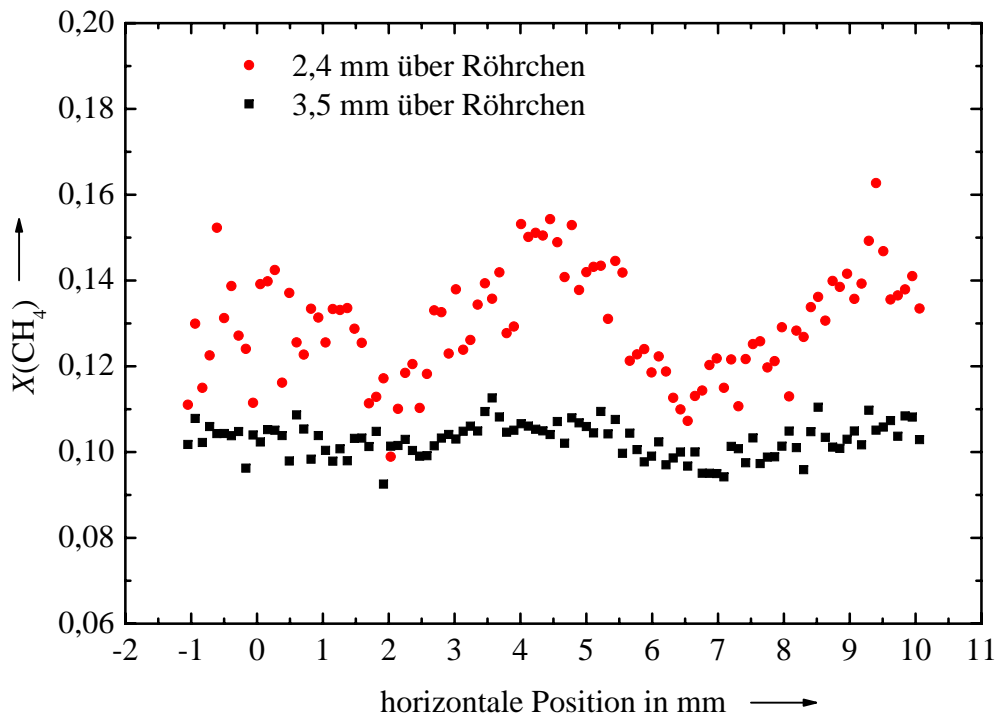


Abbildung 5.9: Verteilung des Methanpulses nach Austritt aus den Röhren.

Vergleich zum Verlauf in einer Höhe von 2,4 mm über den Röhren zeigt, wie schnell sich das Methan durch diffusiven Transport in horizontaler Richtung verteilt. Dies lässt darauf schließen, dass sich das zusätzliche Methan über die Distanz von 10 mm vom Austritt aus den Röhren bis zur Brenneroberfläche in horizontaler Richtung weitgehend gleichmäßig verteilt.

Eine einfache Abschätzung des Diffusionskoeffizienten von Methan in Stickstoff nach Gleichung 1.5 bei einer Temperatur von 315 K und einem Druck von 70 mbar liefert einen Wert von $D_{\text{CH}_4, \text{N}_2} = 3,6 \text{ cm}^2/\text{s}$. Das Frischgasgemisch der stationären Flamme braucht für die Distanz von 10 mm vom Austritt der Röhren bis zur Brenneroberfläche bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 1018 mm/s knapp 10 ms. Die mittlere Strecke s , die das Methan in der Zeit $t = 10 \text{ ms}$ zurücklegt, beträgt nach Gleichung 1.14

$$s = \sqrt{2Dt} = 2,6 \text{ mm}.$$

Der Abstand zwischen zwei Röhren im Brenner beträgt 4,5 mm. Da das Methan von jedem der Röhren aus diffundiert, kommt man mit dieser einfachen Abschätzung ebenfalls zu dem Ergebnis, dass der Methanpuls bis zum Brenneraustritt homogen verteilt ist.

5.2.1 Pulsfrequenz 5 Hz

Pulsstärke 10 %

Die parametrische Studie beginnt mit der Untersuchung der Flammenreaktion auf eine Modulation der Gemischzusammensetzung mit einer Frequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 10 % zusätzlichem Methan. Der Verlauf der Methankonzentration über eine Periode der Pulsation ist in Abbildung 5.10 an zwei verschiedenen Höhen über dem Brenner dargestellt. Mit der Höhe 3 mm ist ein Messort kurz nach dem Austritt des Frischgases aus dem Brenner gewählt; die Höhe 13 mm entspricht einer Position vor Eintritt des Frischgases in die Vorwärmzone. Der eingezeichnete Fehlerbalken beim Phasenwinkel 126° gibt die ermittelte Unsicherheit der Methankonzentration von 5,6 % im Frischgas an und steht aus Gründen der Übersichtlichkeit repräsentativ für alle Messpunkte.

Die Definition des Nullpunkts einer Periode hat einen rein messtechnischen Grund und bezieht sich auf die Taktung der Laser-Blitzlampen. Der Bezug zur Flamme ist daher rein willkürlich. Dies gilt auch für die phasenaufgelösten Messungen in den folgenden Kapiteln.

Die periodische Änderung der Methankonzentration ist in beiden Höhen gut zu erkennen. Der Stoffmengenanteil oszilliert in etwa zwischen dem erwarteten Minimalwert ohne Puls von 0,0652 und dem Maximalwert mit Puls von 0,0713. Eine deutliche Abnahme der Pulsstärke über die Distanz von 10 mm durch Massendiffusion infolge des induzierten Konzentrationsgradienten lässt sich nicht ausmachen. Die Modulation von +10 % Methan ist zwar nur wenig größer als der theoretische Fehler der Messungen. Im theoretischen Fehler sind aber auch Fehlerquellen berücksichtigt, die sich auf alle Messungen gleichermaßen auswirken. Die relative Abweichung der einzelnen Messwerte voneinander ist daher geringer.

Der strömungsbedingte Phasenverzug der steigenden und fallenden Flanke des Methanpulses zwischen 3 mm und 13 mm ist zwar zu erkennen. Quantitative Rückschlüsse auf die Strömungsgeschwindigkeit und die tatsächliche Pulsdauer lassen sich aufgrund der Streuung der Messwerte jedoch nicht ziehen.

Die Reaktion der Flamme auf die Variation der Methankonzentration wird durch phasenaufgelöste Messungen der OH^* -Chemilumineszenz ersichtlich. In Abbildung 5.11 sind die Abel-invertierten Signale der OH^* -Chemilumineszenz zu zwei Phasenwinkeln gegenübergestellt. Das linke Halbbild ist beim Phasenwinkel 36° aufgenommen und zeigt die Flamme mit maximalem Abstand vom Brenner. Nach Abbildung 5.10 entspricht dieser Phasenwinkel einem Zeitpunkt, an dem der Methanpuls in der niedrigen Höhe von 3 mm bereits detektiert wird, bei 13 mm jedoch noch nicht angekommen ist. Das rechte Halbbild ist um 180° phasenverschoben aufgenommen zum Zeitpunkt des minimalen Flammenabstands vom Brenner. Dies entspricht einem Phasenwinkel, an dem bei 13 mm Höhe noch eine erhöhte Methankonzentration gemessen wird, diese in niedriger Höhe jedoch schon

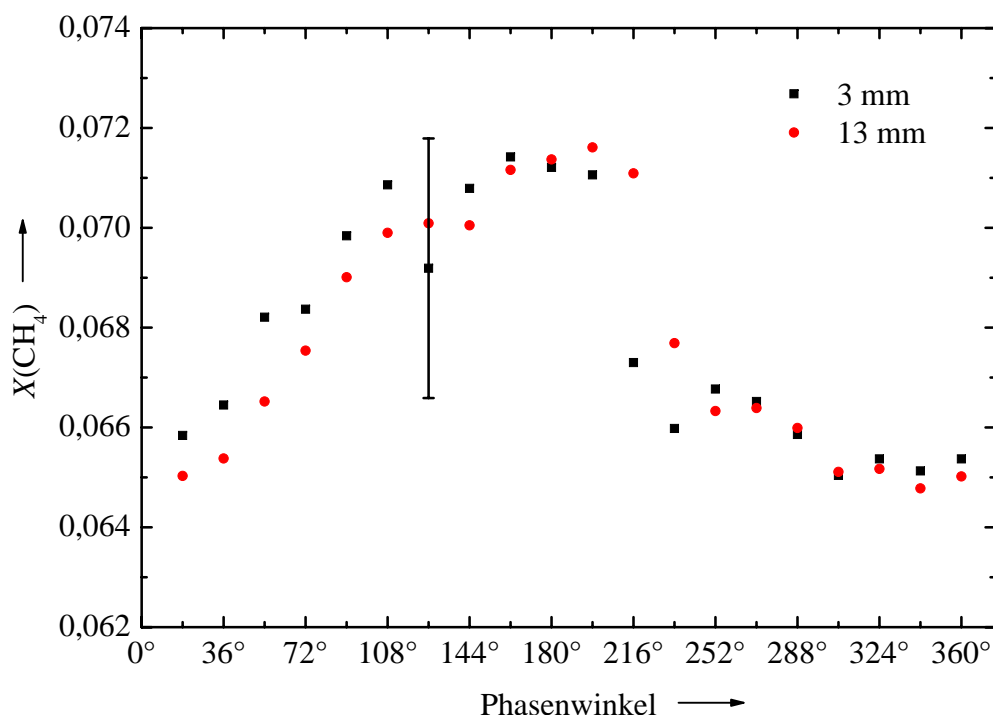


Abbildung 5.10: Verläufe der Methankonzentration über eine Periode in zwei verschiedenen Höhen über dem Brenner bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 10 % zusätzlichem Methan.

wieder abgenommen hat. Die Zunahme der OH*-Intensität im rechten Halbbild ist auf die erhöhte Wärmefreisetzung aufgrund des höheren Äquivalenzverhältnisses zurückzuführen. Die Änderung der Flammenposition zwischen diesen beiden Phasenwinkeln ist deutlich erkennbar und entspricht einer Änderung in der Höhe um 3,2 mm.

Die Positionsänderung der Flamme infolge des Methanpulses findet sich auch in den Konzentrationsprofilen der Spezies wieder. In Abbildung 5.12 sind die Verläufe der Methankonzentration zu verschiedenen Phasenwinkeln in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner aufgetragen. Der eingezeichnete Fehlerbalken bei 12 mm steht wieder repräsentativ für alle Messpunkte zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit.

Anhand der Abbildungen 5.10 und 5.12 kann der zugrunde liegende Mechanismus der Flammenreaktion auf die Störung der Gemischzusammensetzung im Verlauf einer Periode beschrieben werden. Beim Phasenwinkel 36° ist die Methankonzentration minimal und liegt vom Brenneraustritt bis zur Flammenfront konstant bei einem Wert von etwa 6,5 %. Ab 45° ist in Abbildung 5.10 bei einer Höhe von 3 mm eine Zunahme der Methankonzentration durch das zusätzliche gepulste Methan zu erkennen. Beim Phasenwinkel 108° ist die Methankonzentration bereits über die gesamte Höhe bis zur Flammenfront erhöht und liegt konstant bei etwa 7,1 %. Das Äquivalenzverhältnis steigt durch den Methanpuls von $\Phi_{36^\circ} = 0,66$ auf $\Phi_{108^\circ} = 0,73$. Da die Flamme mager betrieben wird, führt dieser Anstieg zu einer erhöhten Wärmefreisetzung und damit auch zu einer höheren laminaren Flam-

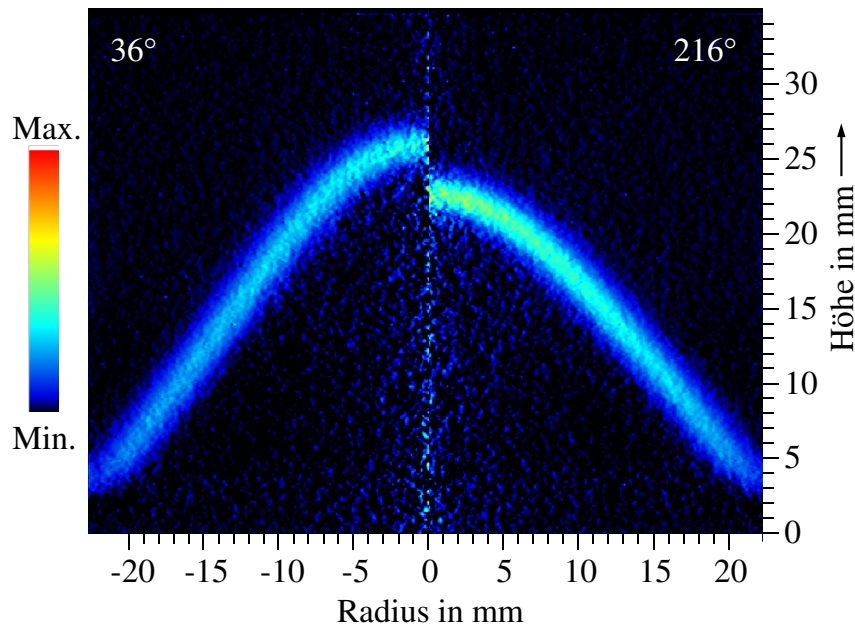


Abbildung 5.11: OH*-Chemilumineszenz zu zwei verschiedenen Phasenwinkeln bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 10%: links maximale Flammenhöhe über dem Brenner bei 36°, rechts minimale Flammenhöhe bei 216°.

mengeschwindigkeit, wie in Kapitel 1.3.4 beschrieben wurde. Die Flamme wandert daher entgegen der Strömung in Richtung Brenner, was in Abbildung 5.12 an der geänderten Position des Methanprofils bei 108° im Vergleich zu 36° erkennbar ist. Die Strömungsgeschwindigkeit ändert sich mit einem um 10% erhöhten Massenanteil von Methan um weniger als 1% und beeinflusst die Flammenposition daher kaum.

Im weiteren Verlauf von 108° über 144° bis 216° verbleibt die Methankonzentration in der Höhe kurz vor der Flammenfront auf dem erhöhten Wert und die Flamme wandert weiter Richtung Brenner. In niedriger Höhe hat die Konzentration beim Phasenwinkel 216° jedoch bereits wieder abgenommen. Aus Abbildung 5.12 ist ersichtlich, dass die Flamme nicht sprunghaft ihre Position ändert, sondern eine gewisse Zeit vergeht, bis sie sich dem geänderten Äquivalenzverhältnis angepasst hat und ihre endgültige Position und damit die minimale Höhe über dem Brenner beim Phasenwinkel 216° erreicht hat. Diese minimale Höhe ist dadurch bestätigt, dass es keine signifikante Positionsänderung zwischen den Phasenwinkeln 198° und 216° gibt, was hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt ist.

Nach 216° ist die Methankonzentration über die gesamte Höhe wieder auf dem Minimalwert. Durch diese Abmagerung sinkt die Flammgeschwindigkeit und die Flamme entfernt sich wieder vom Brenner, was in Abbildung 5.12 zu den Phasenwinkeln 252° und 288° zu erkennen ist. Bei 0° hat die Flamme bereits den maximalen Abstand vom Brenner erreicht, was wiederum zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt ist, und

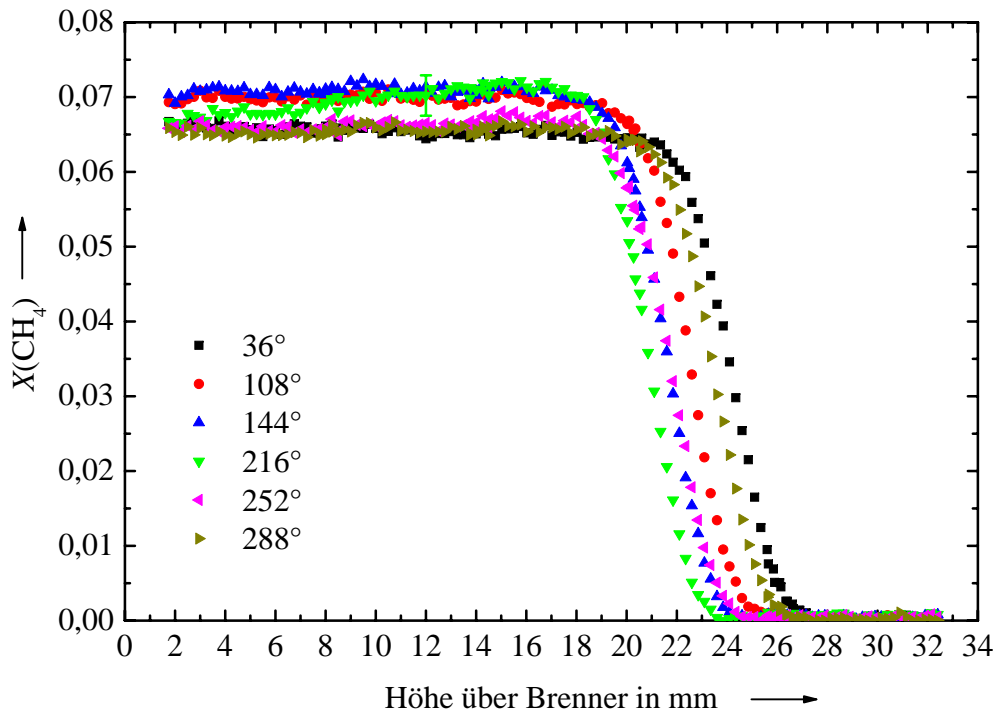


Abbildung 5.12: Methankonzentrationen in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner zu verschiedenen Phasenwinkeln bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 10 %.

stabilisiert sich dort bis zum nächsten Methanpuls nach 36°.

Der Grund für die beobachtete Reaktion der Flamme auf die aufgeprägte Störung des Äquivalenzverhältnisses liegt am geänderten thermo-chemischen Zustand der Flamme, der sich auf die diffusiven Transportprozesse von Masse und Temperatur auswirkt. Deren Einfluss auf die Flamme im Zusammenspiel mit der Strömung wird in den folgenden Kapiteln noch genauer beschrieben und belegt.

Pulsstärke 25 %

Die Auswirkungen der Störung auf die Flamme werden bei einem stärkeren Methanpuls deutlicher und können besser untersucht werden, da die Reaktion der Flamme entsprechend stärker ausgeprägt ist. Als nächstes wird daher eine angeregte Flamme beschrieben, bei der der Methanpuls 25 % des Methanmassenstroms der ungestörten Flamme entspricht.

Die Verläufe der Methankonzentrationen in den Höhen 3 mm und 13 mm über dem Brenner sind in Abbildung 5.13 dargestellt. Die Variation über eine Periode ist in beiden Höhen deutlich zu erkennen und ist jeweils größer als die Messunsicherheit, die als Fehlerbalken beim Phasenwinkel 126° repräsentativ eingezeichnet ist. Ebenfalls ist der Phasenverzug zwischen den ansteigenden und abfallenden Flanken des Pulses aufgrund

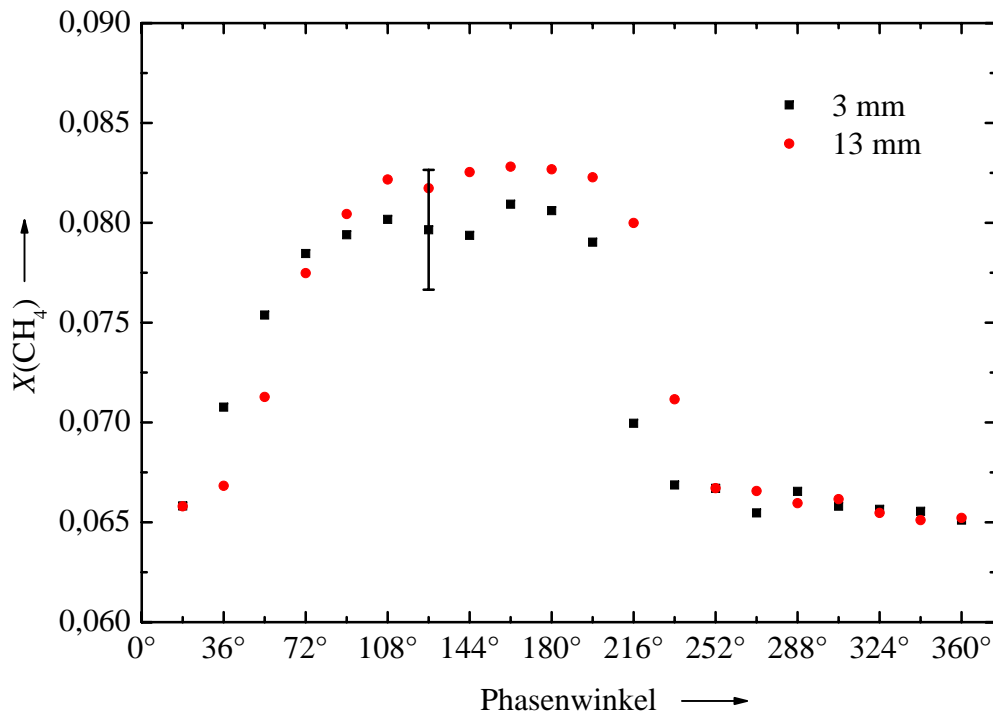


Abbildung 5.13: Verläufe der Methankonzentration über eine Periode in zwei verschiedenen Höhen über dem Brenner bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 25 % zusätzlichem Methan.

der Distanz zwischen den beiden Messorten zu erkennen.

Die Variation der Methankonzentration über eine Periode lässt sich nicht durch eine sinusförmige Schwingung beschreiben. Vielmehr schwankt die Konzentration zwischen einem Minimal- und Maximalwert, auf deren Niveaus sie jeweils für die Dauer mehrerer Phasenintervalle verbleibt. Der Minimalwert des Stoffmengenanteils von etwa 0,065 entspricht dem Wert der Methankonzentration der stationären Flamme, auf dem die Konzentration annähernd konstant zwischen den Phasenwinkeln 252° und 360° verbleibt. Der Maximalwert des Stoffmengenanteils von Methan bei einer Pulsstärke von 25 % zusätzlichem Methan liegt theoretisch bei 0,0802, was im Rahmen der Messgenauigkeit auch in beiden Höhen der Fall ist und ungefähr zwischen den Phasenwinkeln 108° und 180° erreicht wird.

Die Form der Flamme und ihre Positionsänderung als Reaktion auf die Störung der Gemischzusammensetzung lässt sich wieder anhand des Abel-invertierten Signals der OH*-Chemilumineszenz erkennen. In Abbildung 5.14 sind die OH*-Signale der Flammen mit dem größten Abstand vom Brenner bei 36° und dem geringsten Abstand bei 216° jeweils als Halbbild gegenübergestellt. Wie bereits im Fall der Anregung mit 10 % zusätzlichem Methan sind die beiden Extrema um 180° phasenverschoben. Die Höhe der Flamme über dem Brenner ändert sich auf der Mittelachse dabei um etwa 6,5 mm. Die Intensitätszunahme der OH*-Chemilumineszenz als Indikator für eine erhöhte Wärmefreisetzung in der

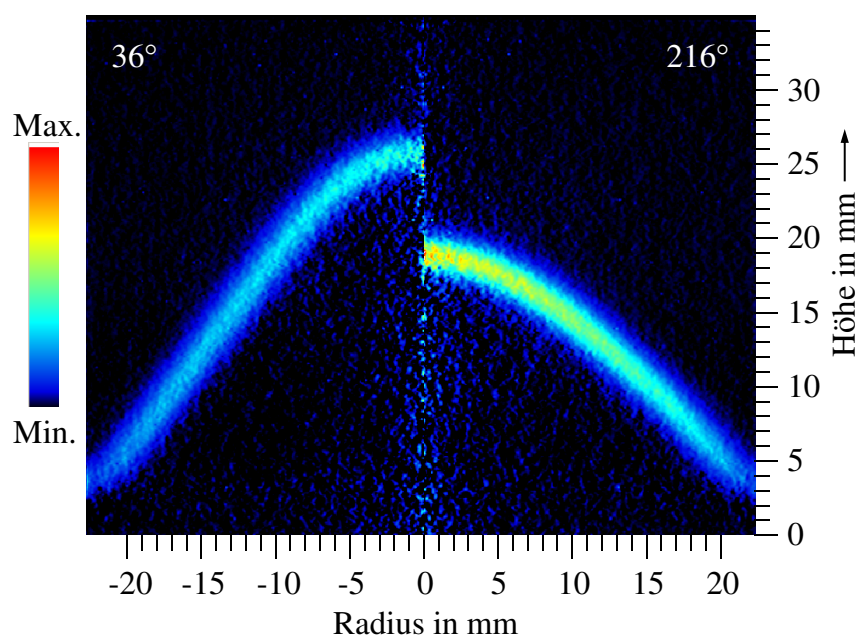


Abbildung 5.14: OH*-Chemilumineszenz zu zwei verschiedenen Phasenwinkeln bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 25 %: links maximale Flammenhöhe über dem Brenner bei 36°, rechts minimale Flammenhöhe bei 216°.

brennstoffreicheren Flamme ist beim Vergleich der beiden Signale deutlich zu erkennen.

Die unterschiedlichen laminaren Flammengeschwindigkeiten lassen sich anhand der Geometrie der Flammenkegel bestimmen. Die aus dem Winkel der Kegelflanke abgeleitete laminare Flammengeschwindigkeit beträgt beim Phasenwinkel 36° etwa 610 mm/s; im gepulsten Zustand beim Phasenwinkel 216° erreicht sie einen Wert von etwa 770 mm/s.

Für eine detailliertere Beschreibung der Flammenstruktur dienen wieder die phasenaufgelösten Raman-Messungen. In Abbildung 5.15 sind die Profile der Methankonzentration über der Höhe über dem Brenner zu verschiedenen Phasenwinkeln aufgetragen. Beim Phasenwinkel 252° ist bei 12 mm ein für alle Messpunkte repräsentativer Fehlerbalken eingezeichnet.

Die Variation der Methankonzentration über eine Periode ist im Frischgasbereich deutlich zu erkennen. Die Verschiebung der Flammenfront von 6,5 mm in Richtung Brenner findet sich im Höhenunterschied im Bereich der steilsten Gradienten der Profile in der Vorwärmzone wieder.

Der Prozess der Flammenwanderung als Reaktion auf die Störung des Mischungsbruches ist analog zur Anregung mit 10% zusätzlichem Methan. Die Flamme hat beim Phasenwinkel 36° den größten Abstand vom Brenner. Die Methankonzentration in der Flammenfront ist zu diesem Zeitpunkt minimal. In niedrigen Höhen, zwischen 2 und 6 mm, ist jedoch bereits ein Anstieg der Konzentration aufgrund des Methanpulses zu beobachten.

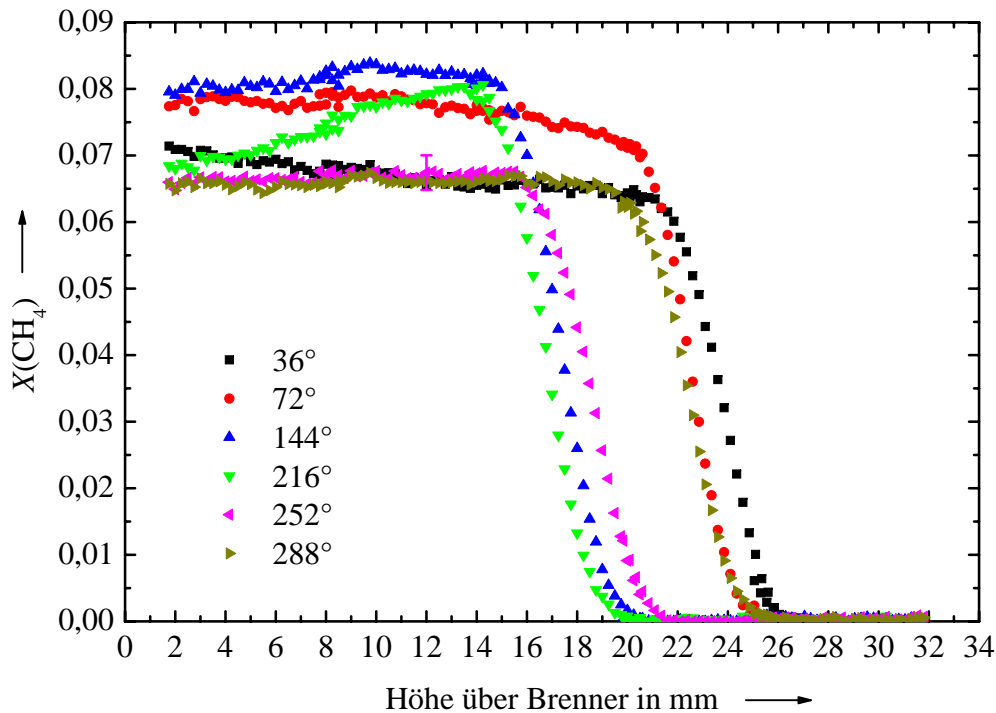


Abbildung 5.15: Methankonzentrationen in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner zu verschiedenen Phasenwinkeln bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 25 %.

Beim Phasenwinkel 72° ist auch im Bereich der Flammenfront eine erhöhte Methankonzentration zu erkennen, die jedoch bei Eintritt in die Vorwärmzone in einer Höhe von etwa 20 mm ihr Maximum noch nicht erreicht hat. Die Flammengeschwindigkeit ist jedoch bereits gestiegen im Vergleich zum Zeitpunkt beim Phasenwinkel 36° ; die Flammenfront ist folglich der Frischgasströmung entgegen in Richtung Brenner gewandert.

Beim Phasenwinkel 144° hat zwar die Methankonzentration das theoretische Maximum von 8,02% erreicht, die Flamme ist jedoch noch nicht an ihrer geringsten Höhe über dem Brenner angekommen; erst bei 216° ist die minimale Flammenhöhe erreicht. Zu diesem Zeitpunkt nimmt die Methankonzentration im Frischgas bereits wieder ab. Bei einer Höhe von 4 mm kreuzen sich die beiden Profile mit steigendem und fallendem Gradienten, die wie erwartet um 180° phasenverschoben sind.

Nach dem Methanpuls nimmt mit sinkender Methankonzentration die Flammengeschwindigkeit wieder ab und die Flamme wandert stromab, wie an den Profilen zu den Phasenwinkeln 252° und 288° zu erkennen ist.

Der Verlauf des Methanpulses und damit die Variation der Gemischzusammensetzung lässt sich zwar bis zur Vorwärmzone gut am Verlauf der Methankonzentration erkennen. Mit Abnahme der Methankonzentration in der Vorwärmzone bis zum vollständigen Abbau in der Reaktionszone ist jedoch keine Aussage über die Variation der Gemischzusammen-

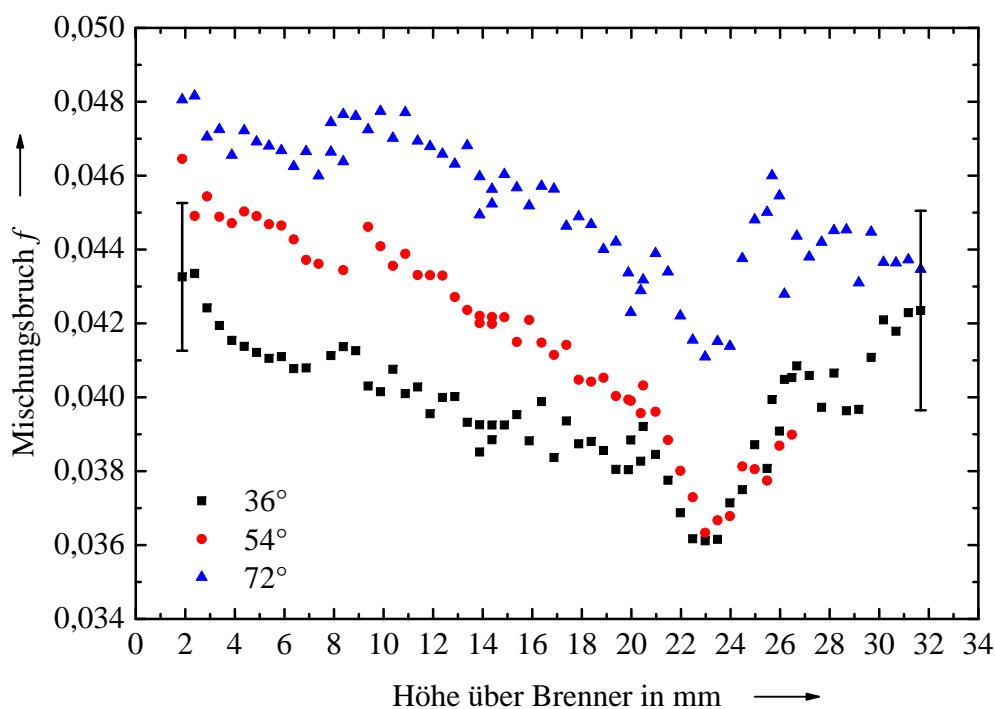


Abbildung 5.16: Profile des Mischungsbruchs als Funktion der Höhe über dem Brenner zu drei verschiedenen Phasenwinkeln bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 25%.

setzung über die gesamte Flammenfront hinweg möglich. Die Pulsation lässt sich daher besser am Verlauf des Mischungsbruchs untersuchen. Da der Mischungsbruch ein Maß für das Verhältnis von Brennstoff zu Luft ist, lässt sich an dessen Verlauf auch die Variation der Gemischzusammensetzung erkennen. Der Vorteil der Raman-Messungen dabei ist, dass der Mischungsbruch unabhängig vom Reaktionsfortschritt bestimmt werden kann und daher auch eine Aussage über den Verlauf der Gemischzusammensetzung über die Flammenfront hinweg ermöglicht.

In Abbildung 5.16 ist der Verlauf des Mischungsbruchs über der Höhe über dem Brenner für die Phasenwinkel 36° , 54° und 72° dargestellt. Repräsentativ für die Messunsicherheiten aller Messpunkte sind bei 36° jeweils ein Fehlerbalken im Frischgas und einer im Heißgas eingezeichnet. Diese sind zwar relativ groß, zur Unterstützung der Analyse im Frischgasbereich können jedoch die Beobachtungen am Verlauf der Methankonzentration in den Abbildungen 5.13 und 5.15 herangezogen werden, da der Mischungsbruch proportional zur Methankonzentration ist.

In Abbildung 5.15 ist beim Phasenwinkel 36° ersichtlich, dass die Methankonzentration in niedrigen Höhen bis etwa 14 mm aufgrund des Methanpulses bereits erhöht ist. Dieser Anstieg lässt sich auch in Abbildung 5.16 im Verlauf des Mischungsbruchs beim Phasenwinkel 36° wiederfinden. Ab 14 mm aufwärts gibt der Mischungsbruch demnach das Verhältnis von Brennstoff zu Luft im ungepulsten Zustand der Flamme wieder. Bis zu

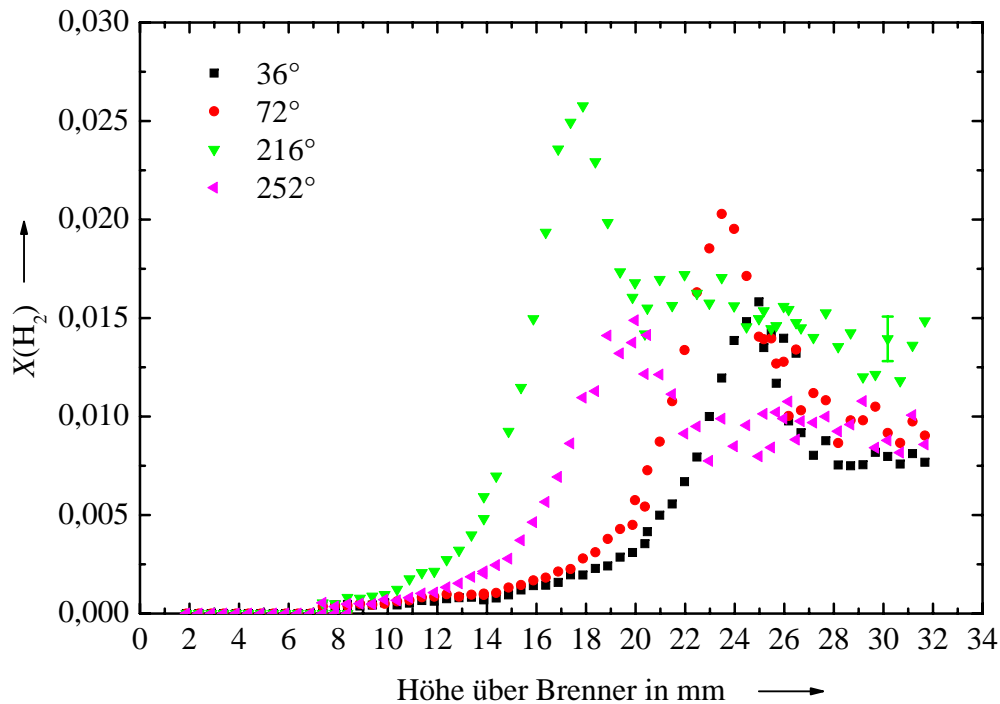


Abbildung 5.17: Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner zu verschiedenen Phasenwinkeln bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 25 %.

einer Höhe von 21 mm ist der Mischungsbruch im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Wie bereits im Fall der stationären Flamme beobachtet wurde, weist der Mischungsbruch in der anschließenden Vorwärmzone ein lokales Minimum in einer Höhe von etwa 23 mm auf und steigt bis zur Oxidationszone auf einen Wert, der etwas über dem des Frischgases liegt.

Ein Phasenintervall später, beim Phasenwinkel 54° , ist der Anstieg des Mischungsbruches bereits bis in die Vorwärmzone auszumachen. Kurz vor und in der Reaktionszone, zwischen 23 mm und 27 mm, ist jedoch noch kein signifikanter Anstieg zu erkennen. Ein Phasenintervall entspricht hier 10 ms. In dieser Zeit legt das Frischgasgemisch etwa 10 mm zurück. Der Anstieg des Mischungsbruches würde also zwischen den Phasenwinkeln 36° und 54° von 14 mm bis 24 mm fortgeschritten sein. Demnach hat der Methanpuls die Reaktionszone, wenn überhaupt, gerade erst erreicht. Erst beim Phasenwinkel 72° ist über die gesamte Höhe ein Anstieg des Mischungsbruches zu erkennen.

Das beobachtete Flammenverhalten lässt sich auch anhand der phasenaufgelösten Profile des Wasserstoffs nachvollziehen. In Abbildung 5.17 sind zu vier der in Abbildung 5.15 dargestellten Phasenwinkel die entsprechenden Wasserstoffkonzentrationen über der Höhe über dem Brenner aufgetragen. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Daten jeweils über zwei Messpunkte gemittelt. Beim Phasenwinkel 216° ist bei 30 mm Höhe über dem

Brenner ein Fehlerbalken stellvertretend für alle Messungen eingetragen. Hierbei sei angemerkt, dass die Messunsicherheit für die Wasserstoffkonzentration im Heißgasbereich ermittelt wurde. In der Vorwärm- und Frischgaszone ist die Messunsicherheit wegen des größeren Verhältnisses von Signal zu Rauschen geringer.

Beim Phasenwinkel 36° liegt das Maximum der Wasserstoffkonzentration bei etwa 1,6 % in einer Höhe von etwa 25 mm. Aus den Ergebnissen der stationären Flamme ging hervor, dass sich das Maximum der Wasserstoffkonzentration in der Flammenfront kurz vor dem Bereich der größten Wärmefreisetzung befindet. Mit steigendem Mischungsbruch aufgrund des Methanpulses nimmt auch die Wasserstoffbildung in der Reaktionszone zu, wie am Profil zum Phasenwinkel 72° zu erkennen ist. Die maximale Wasserstoffkonzentration in der Flamme beträgt zu diesem Zeitpunkt etwa 2,1 %. Ebenso ist die Verschiebung des Maximums infolge der Flammenwanderung in Richtung Brenner zu erkennen. Im weiteren Verlauf wandert die Flamme weiter in Richtung Brenner, bis sie beim Phasenwinkel 216° ihre minimale Höhe über dem Brenner erreicht. Die maximale Wasserstoffkonzentration hat auf etwa 2,6 % zugenommen. Mit der darauffolgenden Abmagerung der Flamme nach dem Methanpuls nimmt auch die maximale Wasserstoffkonzentration wieder ab. Ab dem Phasenwinkel 252° liegt die maximale Konzentration bereits wieder beim Minimum von etwa 1,6 % und verbleibt auf diesem Niveau, während die Flamme wieder stromab wandert bis zum nächsten Methanpuls.

Die bisherigen Ergebnisse instationärer Flammen zeigen, dass die Reaktion einer Flamme auf die Variation der Gemischzusammensetzung an mehreren Merkmalen zum Ausdruck kommt. Zum einen kann eine deutliche Änderung der Flammenhöhe über dem Brenner beobachtet werden. Zum anderen gibt es aber auch Effekte innerhalb der Flammenfront. Die Konzentrationsprofile des Wasserstoffs zum Beispiel belegen Veränderungen in der Gemischzusammensetzung über die gesamte Flammenfront hinweg; die Zunahme der OH^* -Intensität weist auf eine gesteigerte Wärmefreisetzung in der Reaktionszone hin. Es spielen hier offensichtlich mehrere unterschiedliche Prozesse eine Rolle. Um die komplexen Vorgänge in der Flammenfront und ihr Zusammenwirken bei Variation der Gemischzusammensetzung genauer zu verstehen, müssen diese im Einzelnen identifiziert und in Beziehung zueinander gesetzt werden.

Bei der allgemeinen Beschreibung einer vorgemischten Flamme in der Einleitung dieser Arbeit wurde die Flammenfront schematisch in Zonen unterteilt, die von Transportprozessen durch Konvektion und Diffusion sowie reaktionskinetischen Prozessen unterschiedlich stark beeinflusst werden. In einer stationären Flamme sind diese Prozesse im dynamischen Gleichgewicht. Da sie jedoch auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen, werden sie auch auf eine aufgeprägte Störung unterschiedlich schnell reagieren. Für das Verständnis der instationären Vorgänge ist es daher dienlich, die Geschwindigkeiten, mit denen

die einzelnen Prozesse ablaufen, näher zu betrachten. Dies soll im Folgenden an der in diesem Kapitel beschriebenen Flamme durchgeführt werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass sich die angegebenen Geschwindigkeiten auf Abschätzungen beschränken, die auf den hier gemachten Beobachtungen beruhen. Eine genauere quantitative Analyse bedürfte detaillierter Modellrechnungen, die nicht Inhalt und Ziel dieser Arbeit sind.

Die Abschätzung der Geschwindigkeiten beginnt mit der Betrachtung des konvektiven Transports. Die Strömungsgeschwindigkeit des Frischgases ohne Methanpuls liegt am Brenneraustritt mit den eingestellten Massenströmen bei etwa 1 mm/ms und erhöht sich mit dem Methanpuls um 1,6 %. Die gemessenen Phasenintervalle haben einen zeitlichen Abstand von 10 ms. Das Frischgasgemisch legt somit zwischen zwei gemessenen Phasenwinkeln etwa 10 mm zurück. Dieser Zusammenhang erklärt den Phasenverzug der ansteigenden Flanken von etwa einem Phasenintervall bei einem Höhenunterschied von 10 mm in Abbildung 5.13.

Die Vorwärmzone der Flammenfront wird neben der Konvektion von diffusivem Massen- und Wärmetransport dominiert. Als nächstes werden daher beispielhaft die Diffusionsgeschwindigkeiten ausgewählter Moleküle sowie der Thermodiffusion abgeschätzt. Eine genaue Bestimmung der diffusiven Transportprozesse ist jedoch schwierig, da die Diffusionskoeffizienten nicht-linear von der Temperatur abhängen, die sich über die Vorwärmzone deutlich ändert. Für eine grobe Abschätzung sei daher hier für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten eine mittlere Temperatur in der Vorwärmzone von 1000 K angenommen.

Als erstes Beispiel wird der Diffusionskoeffizient von Methan in Luft $D_{CH_4, Luft}$ für eine Konzentration von 6,5 % Methan bei 1000 K und einem Druck von 70 mbar nach Gleichung 1.6 bestimmt. Die darin enthaltenen Diffusionskoeffizienten $D_{i,k}$ sind die bimolekularen Diffusionskoeffizienten D_{CH_4, N_2} für Methan in Stickstoff beziehungsweise D_{CH_4, O_2} für Methan in Sauerstoff mit den entsprechenden Konzentrationen von Stickstoff und Sauerstoff $X(k)$ in Luft. Die bimolekularen Diffusionskoeffizienten D_{CH_4, N_2} und D_{CH_4, O_2} werden unter den gegebenen Bedingungen nach Gleichung 1.5 mit den in [97] angegebenen Stoffwerten bestimmt. Weitere Spezies, die in der Vorwärmzone vorkommen, werden vernachlässigt. Der auf diese Weise berechnete Diffusionskoeffizient von Methan in Luft hat einen Wert von

$$D_{CH_4, Luft} = \frac{1 - X(CH_4)}{\frac{X(O_2)}{D_{CH_4, O_2}} + \frac{X(N_2)}{D_{CH_4, N_2}}} = 26,2 \text{ cm}^2/\text{s} . \quad (5.1)$$

Mithilfe von Gleichung 1.14 und 5.1 kann nun der mittlere Weg in eine Richtung berechnet werden, den ein Methanmolekül in der Zeit $t = 1 \text{ s}$ zurücklegt:

$$s_{CH_4} = \sqrt{2 \cdot D_{CH_4, Luft} \cdot t} = 72,4 \text{ mm} . \quad (5.2)$$

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit durch diffusiven Transport ist demnach in der Größenordnung von einigen Zentimetern pro Sekunde.

Als zweites Beispiel wird der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in Luft auf die gleiche Weise unter denselben Bedingungen berechnet. Es ergibt sich ein Wert von $D_{H_2, Luft} = 83,7 \text{ cm}^2/\text{s}$, woraus nach Gleichung 1.14 eine zurückgelegte Strecke in einer Richtung von $s_{H_2} = 129,4 \text{ mm}$ pro Sekunde resultiert. Wasserstoff diffundiert somit deutlich schneller als Methan. Dies zeigt sich auch an den Profilen der Wasserstoffkonzentration in Abbildung 5.17, die über die Vorwärmzone hinaus bis in den Frischgasbereich reichen.

Die Transportrate der Thermodiffusion, mit der die Wärme aus der Reaktionszone in die Vorwärmzone diffundiert, muss nach der in Abbildung 5.6 beobachteten proportionalen Korrelation zwischen der Methankonzentration und der Temperatur einen ähnlichen Wert haben wie der Diffusionskoeffizient von Methan in Luft. Für eine Berechnung der Temperaturleitfähigkeit α nach Gleichung 1.13 muss zunächst der Wärmeleitkoeffizient λ unter den gegebenen Bedingungen bestimmt werden. Zur Vereinfachung wird dazu der Brennstoffanteil im Gasgemisch vernachlässigt und λ für Luft nach Gleichung 1.11 bei einer mittleren Temperatur von 1000 K bestimmt. Die darin enthaltene dynamische Viskosität η wird nach Gleichung 1.8 bestimmt. Daraus resultiert für den Wärmeleitkoeffizienten ein Wert von

$$\lambda_{Luft} = 0,024 \frac{\eta_{Luft}}{17,1 \cdot 10^{-6}} (1 + 1,5341 \cdot 10^{-4} \cdot 1000) = 0,067 \text{ W}/(\text{m K}) . \quad (5.3)$$

Mit einer spezifischen Wärmekapazität von $c_p = 1004,7 \text{ J}/(\text{Kg K})$ für Luft bei den gegebenen Bedingungen ergibt sich eine Temperaturleitfähigkeit von

$$\alpha_{Luft} = \frac{\lambda}{\rho c_p} = 28,2 \text{ cm}^2/\text{s} . \quad (5.4)$$

Dieser Wert ist dem Diffusionskoeffizienten von Methan in der Tat sehr ähnlich, sodass das Verhältnis der Transportraten mit Methan als limitierende Spezies mit $Le_{CH_4} = 1$ approximiert werden kann.

Wie am Beispiel des Wasserstoffs erkennbar ist, kommt es jedoch mit unterschiedlicher Größe und Masse der Moleküle zu bevorzugter Diffusion. Die Profillängen der Spezieskonzentrationen und der Temperatur weisen in diesen Fällen keine Ähnlichkeit mehr auf, oder anders ausgedrückt $Le_{H_2} \neq 1$.

Neben der Konvektion und dem diffusiven Transport wurden in der Einleitung die Reaktionsprozesse der chemischen Umwandlung in der Reaktionszone mit maßgeblichem Einfluss auf die Struktur und Ausbreitung der Flammenfront identifiziert. Die Dicke der Reaktionszone ist jedoch schwierig zu bestimmen. Da hohe Gradienten in den Spezieskonzentrationen auch hohe Diffusionsraten zur Folge haben, gehen die beiden Prozesse der che-

mischen Reaktionen und des diffusiven Transports in der Reaktionszone einher. Für eine grobe Abschätzung der Dicke der Reaktionszone wird das OH*-Chemilumineszenzsignal herangezogen, da das elektronisch angeregte OH*-Molekül nur im Bereich mit hoher Wärmefreisetzung vorkommt. Die Halbwertsbreite des OH*-Signals beträgt etwa 1,7 mm. Die Dicke der Reaktionszone ist offensichtlich nicht vernachlässigbar, wie es bei theoretischen Flammenbeschreibungen bei atmosphärischem Druck oder höheren Drücken oft der Fall ist [153].

Die Reaktionen selbst laufen jedoch auch bei niedrigem Druck sehr viel schneller ab als die Transportprozesse in der Flamme. Der Geschwindigkeitskoeffizient k im Arrhenius-Ansatz zur Beschreibung von Elementarreaktionen liegt bei bimolekularen Reaktionen typischerweise in Größenordnungen von 10^{12} bis 10^{14} $\text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [92].

Die laminare Flammengeschwindigkeit ändert sich durch die Hinzugabe des gepulsten Methans um 160 mm/s. Da diese Änderung deutlich größer ist als die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit, wandert die Flamme in Richtung Brenner.

Nachdem die Größenordnungen der Geschwindigkeiten bestimmt wurden, mit denen die dominierenden Prozesse ablaufen, können diese nun in Bezug zur aufgeprägten Störung gesetzt werden. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 1 mm/ms resultiert die periodische Störung mit einer Frequenz von 5 Hz in einer Wellenlänge von 200 mm. Über die gesamte Periode betrachtet liegt die Höhe des Flammenkegels über dem Brenner bei etwa 20 mm mit einer Schwankung von wenigen Millimetern. Die Breite der Flammenfront beträgt etwa 10 mm. Die Ausmaße sowohl der Flammenhöhe als auch der Flammenfrontdicke sind somit klein gegenüber der Wellenlänge. Die Variation folgt dabei zwar keiner Sinusschwingung, die Strömung ist jedoch im gepulsten wie im ungepulsten Fall über ein Zeitintervall von etwa fünf Phasenwinkeln (entsprechend 50 ms) über die gesamte Flammenhöhe voll ausgeprägt, wie aus dem Verlauf des Pulses in Abbildung 5.13 hervorgeht. Es werden somit Bedingungen erreicht, in denen es über die gesamte Flammenhöhe keine Variationen des Mischungsbruches gibt.

Die zentrale Frage ist nun, ob die einzelnen Prozesse in der Flamme schnell genug sind, dass sich sowohl in den Phasenintervallen mit gepulstem Methan als auch in denen ohne wieder ein dynamisches Gleichgewicht eingestellt und die Flammenfront jeweils einen quasi-stationären Zustand erreicht. Um dies zu untersuchen, werden im Folgenden die einzelnen Effekte hinsichtlich ihrer Reaktion auf die modulierte Gemischzusammensetzung analysiert.

Als die schnellsten Prozesse in der Flamme konnten die chemischen Reaktionen ausgemacht werden. Stellvertretend für die Gesamtheit der kinetischen Prozesse in der Reaktionszone kann das Signal der OH*-Chemilumineszenz als Maß für die Wärmefreisetzung interpretiert werden. Wie schnell die Chemie der Modulation folgt, soll anhand eines Vergleichs des OH*-Signals mit dem Mischungsbruch untersucht werden.

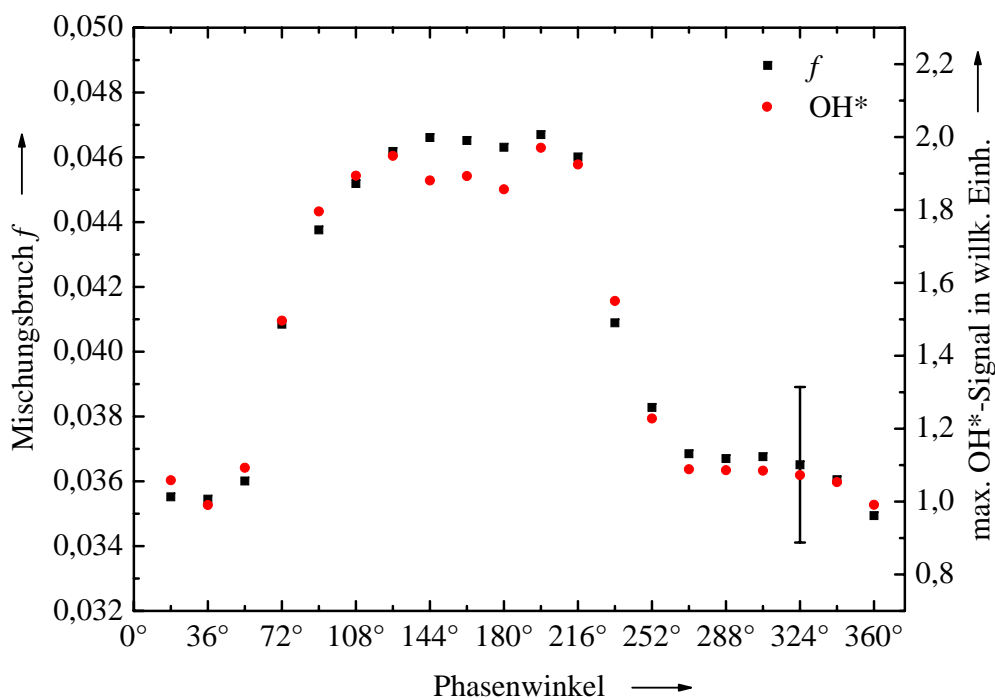


Abbildung 5.18: Phasenkorrelation der Wärmefreisetzung und des Mischungsbruchs bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 25 %.

In Abbildung 5.18 sind der Mischungsbruch f und die Signalintensität der OH*-Chemilumineszenz in der Flammenfront in Abhängigkeit vom Phasenwinkel über eine Periode aufgetragen. Der Wert des Mischungsbruchs ist dabei der Wert des lokalen Minimums in der Vorwärmzone. Dieses lässt sich gut identifizieren und liegt etwa 2–3 mm vor dem Maximum des OH*-Signals.

Man sieht, dass die Wärmefreisetzung dem Verlauf der Brennstoffmodulation über die gesamte Periode ohne signifikanten Phasenverzug folgt. Die chemischen Reaktionen sind damit im Rahmen der Messgenauigkeit offensichtlich schnell genug, sich der geänderten Gemischzusammensetzung ohne Verzögerung anzupassen.

Als nächstes wird untersucht, wie sich die Reaktionszone mit der Flamme während der Positionsänderung mitbewegt, und ob sich die Struktur der Reaktionszone währenddessen ändert. Dazu wird die Bildung des Wasserstoffs in Relation zur Wärmefreisetzung gesetzt. In Abbildung 5.19 sind in zwei Diagrammen jeweils die maximale OH*-Signalintensität und die maximale Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit vom Phasenwinkel gegenübergestellt.

Im oberen Diagramm sind die Werte dieser beiden Größen dargestellt. Auf der linken Skala ist der Stoffmengenanteil des Wasserstoffs aufgetragen, auf der rechten die maximale OH*-Intensität, normiert auf den niedrigsten Wert.

Man sieht, dass es zwischen der maximalen Wasserstoffkonzentration und dem maximalen OH*-Signal keinen signifikanten Phasenverzug gibt. Im Zusammenhang mit den in Ab-

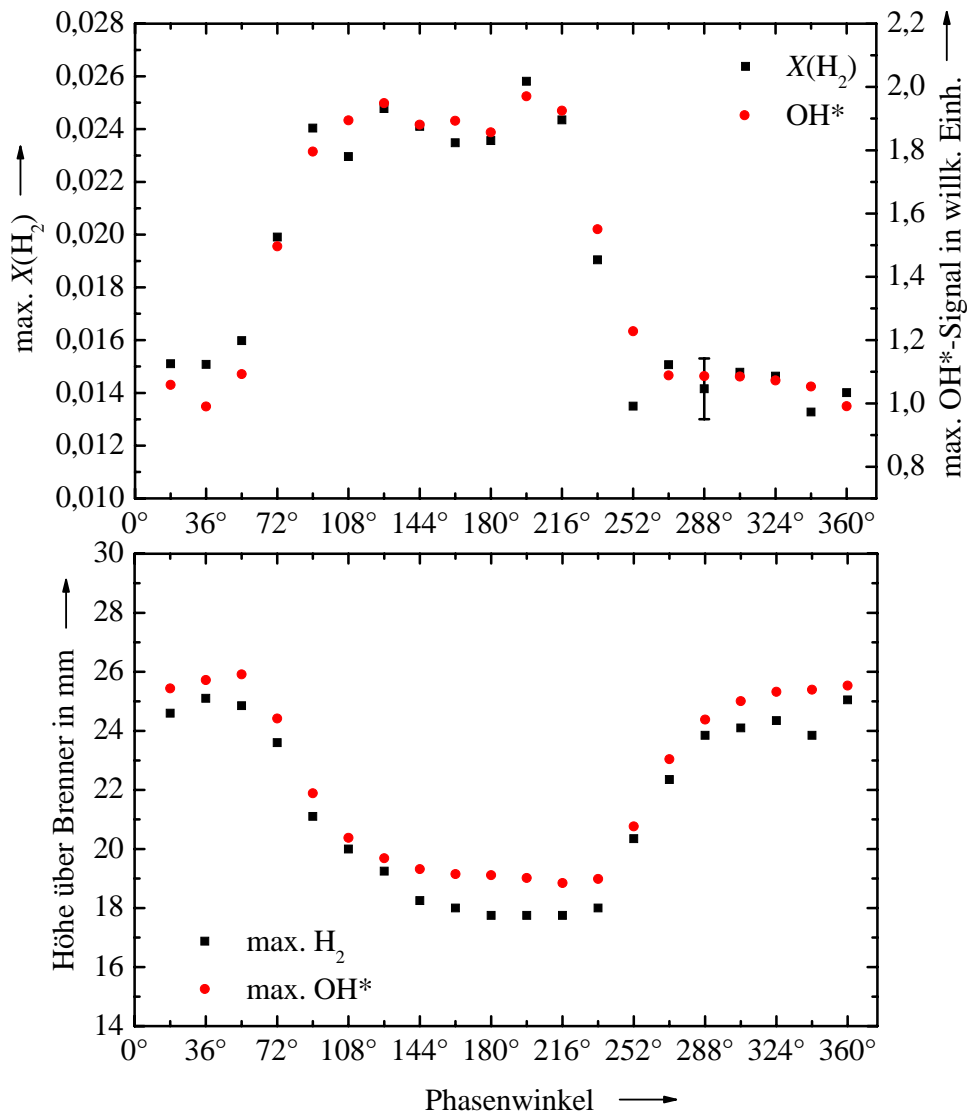


Abbildung 5.19: Phasenverläufe der maximalen Wasserstoffkonzentration und der maximalen OH^* -Intensität bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 25%.

Abbildung 5.18 gemachten Beobachtungen bedeutet das, dass es auch zwischen der Variation des Mischungsbruchs und der Bildung des Wasserstoffs keinen signifikanten Phasenverzug gibt.

Im unteren Diagramm in Abbildung 5.19 sind die Positionen der jeweiligen Maximalwerte aus dem oberen Diagramm über dem Brenner zusammen dargestellt. Dabei fällt auf, dass sich das Maximum des Wasserstoffs immer etwa 1 mm vor dem Maximum der OH^* -Intensität befindet. Des Weiteren ist festzuhalten, dass es auch in der Position der beiden Maximalwerte in Relation zueinander keinen Phasenverzug durch den Methanpuls gibt. Die Struktur der Reaktionszone ändert sich somit im Rahmen der Messgenauigkeit nicht.

Ein Vergleich der beiden Diagramme liefert weitere Erkenntnisse über die Flammenwanderung und die innere Struktur der Flamme. Während der ersten drei Phasenwinkel von 18° bis 54° sind die Wasserstoffkonzentration und die OH^* -Intensität auf niedrigem Niveau. In diesem Zeitraum hat die Flamme den geringsten Brennstoffanteil, entsprechend befindet sich die Reaktionszone in relativ großer Höhe über dem Brenner.

Mit zunehmendem Brennstoffanteil steigt auch die Wärmefreisetzung, wie im oberen Diagramm ab einem Phasenwinkel von 72° zu erkennen ist. Zum gleichen Zeitpunkt ist im unteren Diagramm auch schon eine Positionsänderung der Flamme aufgrund der damit einhergehenden Zunahme der Flammengeschwindigkeit zu beobachten.

Zwischen den Phasenwinkeln 90° und 216° ist im Verlauf der Maximalwerte im oberen Diagramm angesichts der Streuung der Messwerte keine Tendenz auszumachen. Die Werte bleiben im Rahmen der Messgenauigkeit auf konstant hohem Niveau. Dies passt zu der Beobachtung in Abbildung 5.13, dass die Methankonzentration ab dem Phasenwinkel 126° über ein Phasenintervall von 72° nicht mehr zunimmt. Im unteren Diagramm erkennt man, dass die Flammenhöhe zwischen den Phasenwinkeln 90° und 144° dagegen noch deutlich abnimmt, was darauf schließen lässt, dass die Anpassung der Flammenposition an den geänderten thermo-chemischen Zustand länger dauert als die viel schnelleren Prozesse in der Reaktionszone. Die Strömungsbedingungen sind in diesem Zeitintervall konstant, da der Methanpuls über die gesamte Flammenhöhe voll ausgebildet ist, wie in Abbildung 5.13 zu sehen ist. Eine Änderung der Strömungsgeschwindigkeit kann daher nicht zur Erklärung dieses Phasenverzugs herangezogen werden.

Untersuchen wir deshalb die Effekte der Massendiffusion innerhalb der Flammenfront genauer. In Abbildung 5.20 sind die Konzentrationen von Methan und Wasserstoff an einer Position zu Beginn der Vorwärmzone über die Dauer einer Periode aufgetragen. Die schwarzen Quadrate geben die Werte der Methankonzentration etwa 4 mm vor der Reaktionszone beziehungsweise der maximalen OH^* -Konzentration an. Die Werte beziehen sich auf die Skala auf der linken Seite. Die roten Kreise geben die Wasserstoffkonzentration an der gleichen Position an. Diese Werte beziehen sich auf die Skala auf der rechten Seite. Die Position der Messwerte ist ortsfest zur Reaktionszone und bewegt sich mit der Flammenfront mit. Der Vergleich der Konzentrationsverläufe an dieser Position ermöglicht daher die Analyse der zeitabhängigen Struktur der Vorwärmzone aufgrund von Effekten durch diffusiven Transport. Die beiden Fehlerbalken gelten repräsentativ für alle Messwerte der jeweiligen Spezies.

Ein Anstieg der Methankonzentration aufgrund des Methanpulses kann ab dem Phasenwinkel 54° beobachtet werden. Das maximale Niveau wird drei Phasenintervalle später bei etwa 108° erreicht. Vergleicht man diesen Verlauf mit dem des maximalen OH^* -Signals in Abbildung 5.18, so ist kein signifikanter Phasenverzug zwischen der Methanzunahme in der Vorwärmzone und der Zunahme der Wärmefreisetzung zu erkennen. Der kombi-

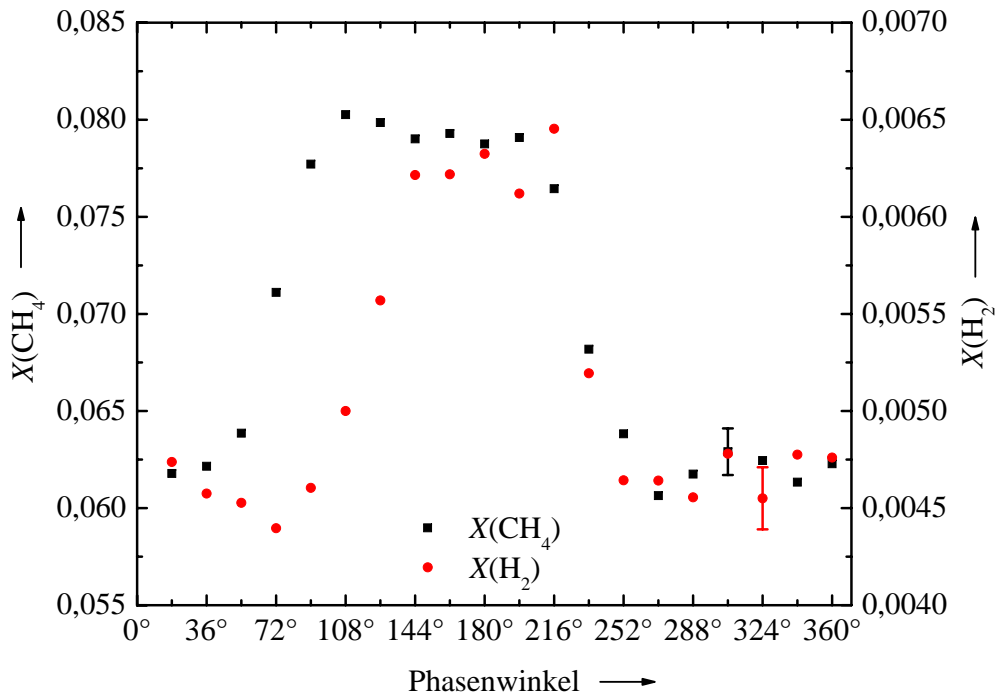


Abbildung 5.20: Phasenverläufe der Methan- und der Wasserstoffkonzentration zu Beginn der Vorwärmzone bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 25%.

nierte Effekt aus Konvektion und Diffusion in gleicher Richtung führt demnach im Fall von Methan zu einem beschleunigten Transport in die Reaktionszone, der mit den hier gewählten Phasenintervallen nicht genauer untersucht werden kann.

Beim Vergleich der Konzentrationsverläufe von Wasserstoff und Methan zu Beginn der Vorwärmzone in Abbildung 5.20 fällt auf, dass der Anstieg der Wasserstoffkonzentration infolge des brennstoffreicheren Gemisches um etwa drei Phasenintervalle gegenüber dem Anstieg der Methankonzentration verzögert ist. Erst beim Phasenwinkel 144° erreicht die Wasserstoffkonzentration ihr Maximum von etwa 0,62 %. Auf diesem Niveau verbleibt sie über die Dauer eines Zeitintervalls von vier Phasenwinkeln in Phase mit der maximalen Methankonzentration.

Mit der Abnahme der Methankonzentration nach dem Methanpuls ab dem Phasenwinkel 216° nimmt auch die Bildung von Wasserstoff in der Reaktionszone ab. Beide Stoffe erreichen ihr unteres Konzentrationsniveau ab dem Phasenwinkel 252° . Die abfallenden Flanken der Konzentrationsprofile weisen keinen signifikanten Phasenverzug auf.

Die unterschiedlichen Phasenabhängigkeiten der ansteigenden und der abfallenden Flanken der Spezieskonzentrationen lassen sich mit dem Zusammenspiel aus Massendiffusion und der Bewegung der Flammenfront erklären. Bei sonst konstanten Bedingungen führt eine höhere Spezieskonzentration in der Reaktionszone auch zu einer höheren Konzentration in der Vorwärmzone. Durch den Methanpuls nimmt die Methankonzentration zu Be-

ginn der Vorwärmzone zu. Das zusätzliche Methan wird zur Reaktionszone transportiert, in der vermehrt Wasserstoff gebildet wird. Aufgrund des dadurch zunehmenden Konzentrationsgradienten diffundiert auch mehr Wasserstoff in die Vorwärmzone entgegen der Strömung.

Die Flammenfront wandert infolge der erhöhten Flammengeschwindigkeit jedoch in dieselbe Richtung. Wie zuvor festgestellt, beträgt die mittlere Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in der Flammenfront 129,4 mm/s. Die Flammengeschwindigkeit nimmt vom ungepulsten zum gepulsten Zustand um etwa 160 mm/s zu, was der Diffusionsgeschwindigkeit ähnlich ist. In einem Bezugssystem, das sich mit der Flammenfront mitbewegt, laufen die Flammenwanderung und die Wasserstoffdiffusion quasi nebeneinander her, wodurch die Anpassung des Wasserstoffprofils an die geänderten thermo-chemischen Bedingungen durch Diffusion länger dauert.

Aus Abbildung 5.19 ging hervor, dass die Flammenwanderung größtenteils zwischen den Phasenwinkeln 54° und 126° stattfindet. In diesem Zeitraum von 40 ms legt die Flamme eine Strecke von etwa 6 mm zurück, was mit der Geschwindigkeitszunahme um 160 mm/s übereinstimmt. Die Wasserstoffkonzentration liegt beim Phasenwinkel 126° jedoch noch deutlich unter dem maximalen Wert, der erst einen Phasenwinkel später erreicht wird. Der Anstieg der Wasserstoffkonzentration dauert insgesamt etwa 40 ms. An diesem Beispiel wird deutlich, dass sich die innere Struktur der Flammenfront nicht instantan dem geänderten thermo-chemischen Zustand durch Variation des Mischungsbruches anpasst.

Pulsstärke 50 %

Mit der dritten untersuchten Pulsstärke von 50 % wird mit dem zusätzlichen gepulsten Methan in der Flamme gerade die stöchiometrische Gemischzusammensetzung $\Phi = 1$ erreicht. In Abbildung 5.21 sind die Methankonzentrationen in den Höhen 3 mm und 13 mm über dem Brenner in Abhängigkeit vom Phasenwinkel über eine Periode aufgetragen.

Ausgehend vom Phasenwinkel 18° liegt die gemessene Konzentration in beiden Höhen auf dem theoretischen Minimum der ungestörten Flamme von 6,5 %. Danach steigt die Methankonzentration in 3 mm Höhe an bis sie beim Phasenwinkel 72° das Maximum von 9,5 % erreicht. Die Konzentration bei 13 mm zeigt den gleichen Verlauf um etwas weniger als ein Phasenintervall verschoben. Die gemessene maximale Konzentration liegt in der Höhe von 13 mm bei etwa 9,8 % und damit etwas über der bei 3 mm Höhe. Gründe für eine tatsächliche Zunahme der Methankonzentration über die Strecke zwischen den beiden Höhen wurden bei der Analyse der Daten nicht gefunden. Die Abweichung der beiden Werte voneinander liegt noch innerhalb der Messunsicherheit.

Durch den zusätzlichen Methanmassenstrom nimmt die Strömungsgeschwindigkeit des Frischgasgemisches um etwa 3,2 % zu, was einen deutlichen Einfluss auf die Flammen-

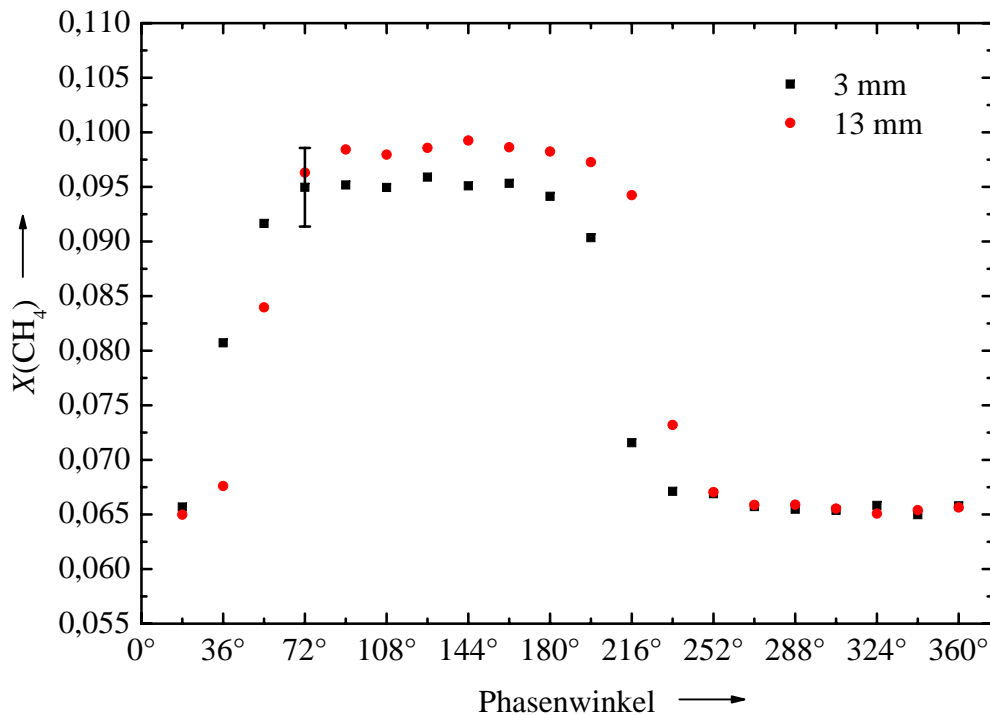


Abbildung 5.21: Verläufe der Methankonzentration über eine Periode in zwei verschiedenen Höhen über dem Brenner bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 50 % zusätzlichem Methan.

wanderung hat, da die Richtung der Positionsänderung infolge der Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit der Positionsänderung durch die erhöhte Flammengeschwindigkeit entgegengerichtet ist.

Die Untersuchung der Flammenreaktion beginnt wieder mit der Gegenüberstellung der Halbbilder der OH*-Chemilumineszenz zu den Phasenwinkeln mit maximaler Höhe über dem Brenner bei 54° und minimaler Höhe bei 234°, die in Abbildung 5.22 dargestellt sind. Die Flammenhöhe variiert im Verlauf einer Periode um etwa 8 mm. Aus Abbildung 5.21 geht hervor, dass der Phasenwinkel 234° einem Zeitpunkt kurz nach dem Durchgang des Methanpulses entspricht. Daraus kann geschlossen werden, dass die Variation der Flammengeschwindigkeit einen größeren Einfluss auf die Flammenwanderung hat als die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit.

Im Vergleich mit der Positionsänderung der Flamme um 7 mm bei Anregung mit einer Pulsstärke von 25 % (siehe Abbildung 5.14) liegt die Verschiebung um 8 mm bei doppelter Pulsstärke nur geringfügig darüber. Zwar verringert sich die Zunahme der Flammengeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis bis zu ihrem Maximum bei etwa $\Phi = 1,1$ immer mehr (siehe Abbildung 1.2). Im Vergleich zur Pulsstärke von 25 %, bei der maximal ein Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,83$ erreicht wird, lässt sich die geringe Zunahme der Flammenverschiebung jedoch nicht alleine damit erklären. Im Folgenden wird daher die zyklische Flammenwanderung und -stabilisierung anhand der Konzentrations-

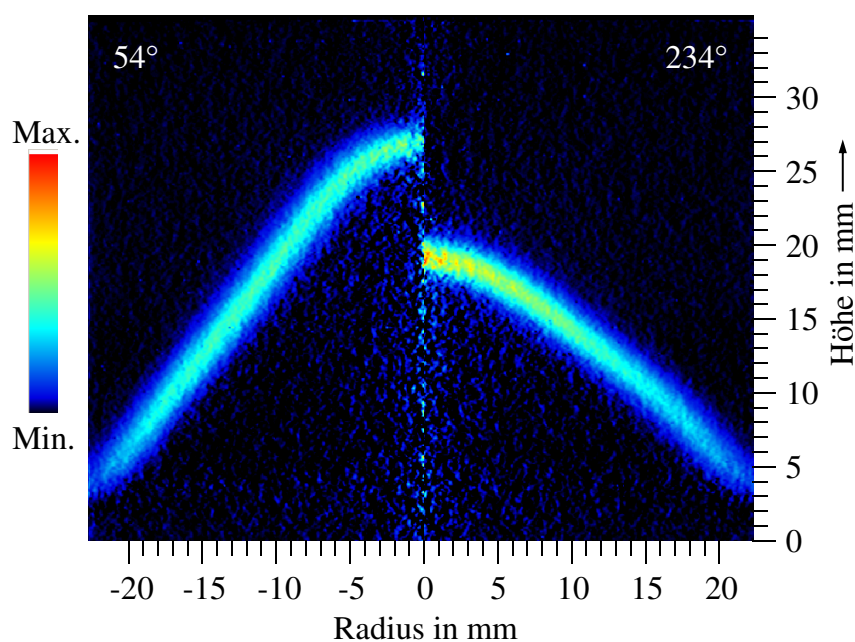


Abbildung 5.22: OH*-Chemilumineszenz zu zwei verschiedenen Phasenwinkeln bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 50 %: links maximale Flammenhöhe über dem Brenner bei 54°, rechts minimale Flammenhöhe bei 234°.

profile von Methan genauer betrachtet.

In Abbildung 5.23 sind die Profile der Methankonzentration zu verschiedenen Phasenwinkeln einer Periode aufgetragen. Zum Phasenwinkel 36° ist die Methankonzentration in der Flammenfront auf dem Minimum von 6,5%; die Flamme ist relativ weit vom Brenner entfernt. Vom Brenneraustritt bis zu einer Höhe von etwa 13 mm sieht man, wie die Konzentration mit dem ankommenden Puls bereits zunimmt.

Beim Phasenwinkel 54° hat der Puls bereits die Flammenfront erreicht. Beim Vergleich der Methankonzentrationen in der Vorwärmzone bei 36° und 54° sieht man, dass die Steigung, mit der die Konzentration abnimmt, bei 54° größer ist. Die Position der Flammenfront ist jedoch noch weiter vom Brenner entfernt als bei 36°, was auf die Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit zurückzuführen ist.

Im weiteren Verlauf ist jedoch der Effekt durch die Zunahme der Flammengeschwindigkeit größer und die Flamme wandert in Richtung Brenner. Zwischen den Phasenwinkeln 144° und 180° ist der Methanpuls über die gesamte Flammenhöhe voll ausgeprägt. Die Position der Flamme ändert sich über dieses Zeitintervall nicht, das heißt die Effekte von geänderter Strömungsgeschwindigkeit und Flammengeschwindigkeit sind ausgeglichen.

Folgt man dem weiteren Verlauf von 180° bis 234°, erkennt man, dass zwar die Methankonzentration nach dem Puls abnimmt, die Position der Flammenfront sich jedoch noch deutlich in Richtung Brenner verschiebt. Auch dieser Effekt ist auf die Strömungsgeschwindigkeit zurückzuführen. Die Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit folgt der

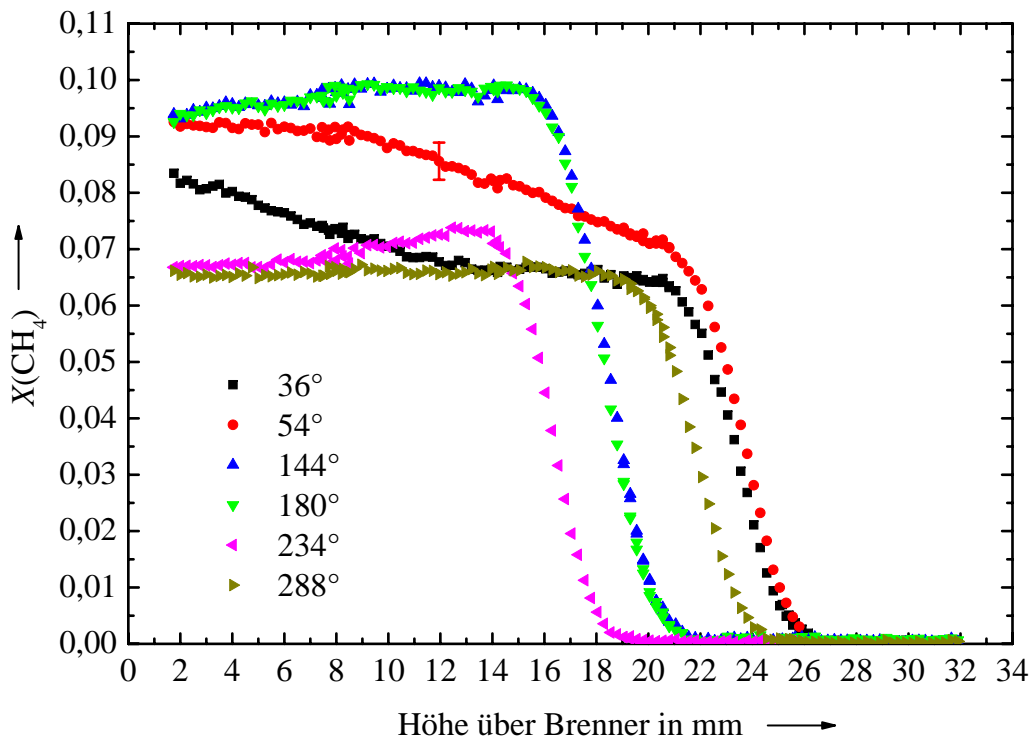


Abbildung 5.23: Methankonzentrationen in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner zu verschiedenen Phasenwinkeln bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsstärke von 50 %.

sinkenden Methankonzentration aufgrund der Druckänderung mit Schallgeschwindigkeit. Unter Vernachlässigung des Methans im Frischgas liegt diese bei etwa 356 mm/ms und ist damit viel schneller als die Strömungsgeschwindigkeit, die in der Größenordnung von 1 mm/ms liegt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches nimmt daher nach dem Methanpuls innerhalb von Mikrosekunden über die gesamte Flammenhöhe ab.

Das Äquivalenzverhältnis und damit die Flammengeschwindigkeit ändert sich über die Höhe des Flammenkegels mit der Strömungsgeschwindigkeit, mit der das Gasgemisch aus der Brenneröffnung ausströmt. Wenn daher in niedriger Höhe eine Abnahme der Methankonzentration detektiert wird, ist die Strömungsgeschwindigkeit aufgrund ihrer Reaktion darauf mit Schallgeschwindigkeit bereits über die gesamte Höhe reduziert. Die Flammengeschwindigkeit ist jedoch über den größten Teil der Flammenhöhe noch unverändert und ändert sich vom Brenner bis zur Kegelspitze der Flamme mit der Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches. Die Flamme wandert daher in Richtung Brenner bis das Äquivalenzverhältnis über die gesamte Flammenhöhe minimal ist.

In Abbildung 5.23 ist beim Phasenwinkel 234° das Äquivalenzverhältnis zu Beginn der Vorwärmzone nur noch leicht erhöht. Die Höhe der Flamme über dem Brenner hat zu diesem Zeitpunkt ihr Minimum erreicht.

Die Analyse der Ergebnisse zeigt, dass sich die Flammenstruktur auf komplexe Weise

bei einer Variation der Gemischzusammensetzung ändert. Da die einzelnen Prozesse jedoch auf verschiedenen Zeitskalen ablaufen, brauchen sie unterschiedlich lange, um sich den geänderten Bedingungen anzupassen. Bei einer Modulationsfrequenz von 5 Hz und moderater Pulsstärke sind diese Prozesse schnell genug, dass die Flamme ihre Form und Höhe an den geänderten thermo-chemischen Zustand anpassen kann und sich zumindest zwischenzeitlich quasi-stationäre Zustände der inneren Flammenstruktur einstellen können.

5.2.2 Höhere Pulsfrequenzen

Mit steigender Frequenz werden die Wellenlängen der Methanpulse kürzer. Bei ausreichend hohen Frequenzen nähern sich die Wellenlängen des Pulses den Längenskalen der Flamme (Höhe des Flammenkegels und Breite der Flammenfront) an. Bei einer Frequenz von 20 Hz und einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 m/s liegt die Wellenlänge bei 50 mm. Das bedeutet, dass die Gemischzusammensetzung über die gesamte Flammenhöhe von 25 mm zu keinem Zeitpunkt mehr konstant ist. Die Strömungsbedingungen erreichen damit keinen quasi-stationären Zustand mehr.

Mit den kürzeren Wellenlängen werden auch die zeitlichen und räumlichen Abstände zwischen der steigenden und der fallenden Flanke des Methanpulses kürzer. Durch den Effekt der Diffusion, Konzentrationsgradienten auszugleichen, nimmt der Methanpuls daher über eine Periode einen annähernd sinusförmigen Verlauf an. Außerdem wird die effektive Pulsstärke reduziert, die an der Flamme ankommt.

Bei der hier durchgeführten parametrischen Studie sind für jede der drei untersuchten Pulsstärken die Massenströme der ungepulsten Hauptflamme und des zusätzlichen gepulsten Methans jeweils konstant gehalten; lediglich die Pulsfrequenz wird variiert und die Ventilöffnungsdauer auf die halbe Periodendauer angepasst. Das bedeutet, dass der mittlere Methanmassenstrom gleich bleibt. Wie sich der tatsächliche Methanpuls mit steigender Frequenz verändert, ist in Abbildung 5.24 dargestellt. In den drei Diagrammen sind für die drei Pulsstärken 10 %, 25 % und 50 % zusätzliches Methan jeweils der Mittelwert der Methankonzentration sowie die gemessenen Minimal- und Maximalwerte in Abhängigkeit von der Frequenz aufgetragen. Jeweils beim Mittelwert für die Anregungsfrequenz 5 Hz ist ein repräsentativer Fehlerbalken eingezeichnet.

Im oberen Diagramm, also bei einer Pulsstärke von 10 %, erkennt man, dass die Methankonzentration ab einer Frequenz von 20 Hz im Verlauf einer Periode kaum noch variiert. Die verbleibende Schwankung zwischen Minimal- und Maximalwert bei 30 Hz und 40 Hz basiert lediglich auf statistischen Schwankungen zwischen einzelnen Messpunkten.

In den beiden Diagrammen darunter ist jedoch auch bei höheren Frequenzen noch eine deutliche Variation der Gemischzusammensetzung zu erkennen, die nicht auf statistische

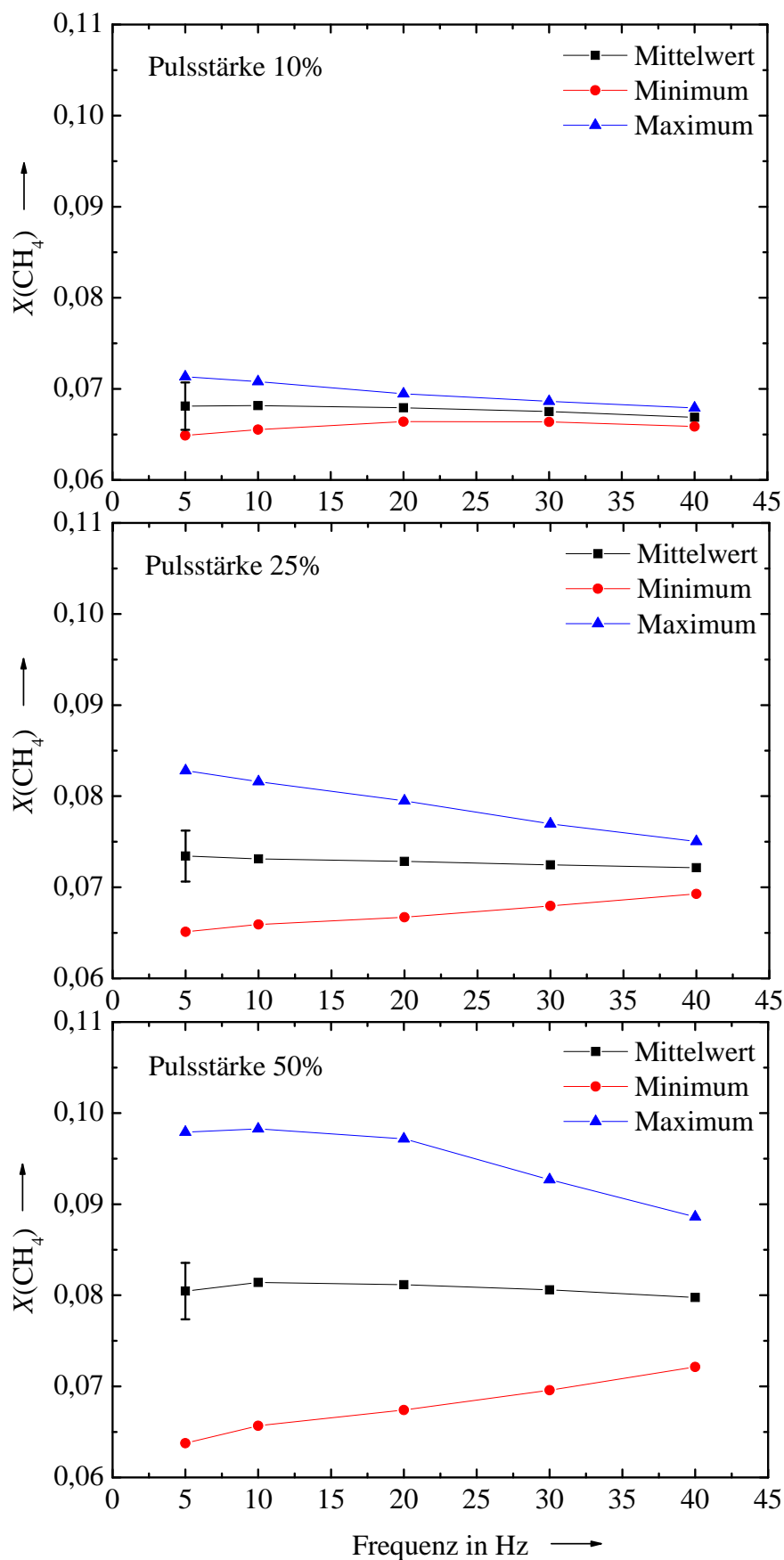


Abbildung 5.24: Pulsstärke in Abhängigkeit von der Frequenz 13 mm über dem Brenner.

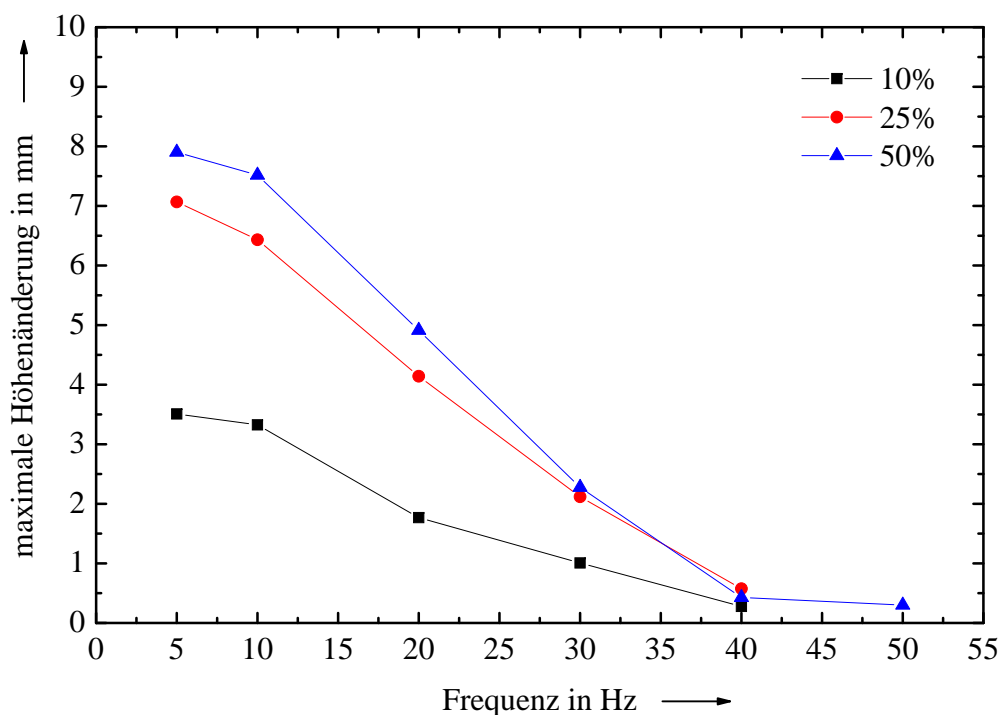


Abbildung 5.25: Maximale Positionsänderung der Flammenfront in Abhängigkeit von der Frequenz für verschiedene Pulsstärken.

Schwankungen oder die Messungenauigkeit zurückzuführen ist. In allen drei Diagrammen ist der Mittelwert konstant im Rahmen der Messgenauigkeit.

Mit der Abnahme der tatsächlichen Pulsstärke mit steigender Frequenz wird auch die Änderung der Flammenhöhe kleiner, die die Flamme aufgrund der geänderten Flammengeschwindigkeit zurücklegt. Die Höhenänderung der Flamme in Abhängigkeit von der Frequenz ist für alle drei Pulsstärken in Abbildung 5.25 zusammengefasst. Wie bei der detaillierten Untersuchung der Flammenreaktion bei 5 Hz im vorherigen Kapitel festgestellt, nimmt die Höhenänderung von 10 % zu 25 % zusätzlichem Methan deutlich zu. Der Unterschied der Höhenänderung zwischen den Pulsstärken 25 % und 50 % ist jedoch nur gering, was auf den zunehmenden Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit und die geringere Zunahme der Flammengeschwindigkeit zurückzuführen ist.

Zwischen 5 Hz und 10 Hz ist die Abnahme der Flammenwanderung gering. Wie zuvor gezeigt wurde, erreicht bei 5 Hz der eingestellte Methanpuls noch in voller Stärke die Flamme. Bei 10 Hz hat die Pulsstärke durch den Effekt der Diffusion bereits abgenommen, wie in Abbildung 5.24 zu sehen ist. Ab 10 Hz nimmt die Flammenwanderung bei allen drei Pulsstärken etwa linear mit der Frequenz ab. Auffallend ist, dass sich die Flammenhöhe ab 40 Hz praktisch nicht mehr ändert, unabhängig von der Pulsstärke. Bei niedriger Pulsstärke gibt es bei dieser Frequenz keine Variation der Gemischzusammensetzung mehr, wie in Abbildung 5.24 bei 10 % zu sehen ist. Bei stärkeren Methanpulsen gibt es jedoch auch bei 40 Hz noch eine Variation der Gemischzusammensetzung, die bis über die Flam-

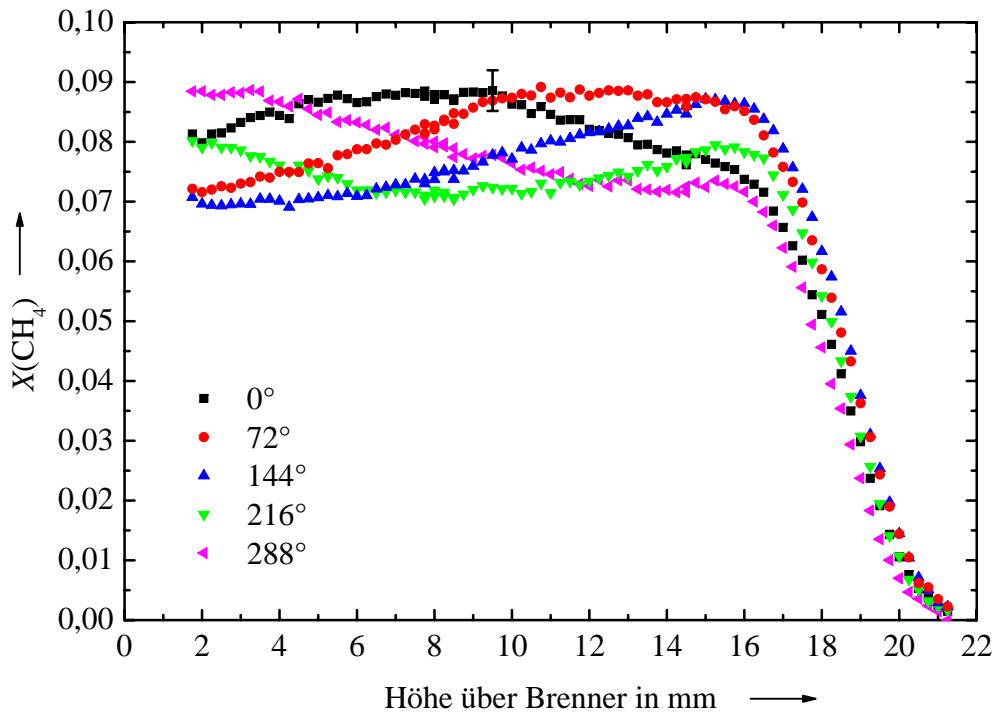


Abbildung 5.26: Methankonzentrationen in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner zu verschiedenen Phasenwinkeln bei einer Anregungsfrequenz von 40 Hz und einer Pulsstärke von 50 %.

menfront hinaus deutlich ausgeprägt ist. Der Grund für die Frequenzabhängigkeit der Flammenwanderung liegt offensichtlich nicht alleine in der effektiven Pulsstärke, die die Flamme noch erreicht, sondern an mehreren Effekte, die die Bewegung der Flammenspitze bei höheren Frequenzen beeinflussen.

Daher wird im Folgenden die Flamme bei einer Anregungsfrequenz von 40 Hz und einer Pulsstärke von 50 % genauer analysiert. In Abbildung 5.26 sind die Methankonzentrationen zu verschiedenen Phasenwinkeln über der Höhe über dem Brenner aufgetragen.

Man erkennt deutlich die Variation der Methankonzentration zwischen 7 % und 9 % über eine Periode am Brenneraustritt, die bis zum Eintritt in die Vorwärmzone bei etwa 16 mm kaum kleiner wird. Die Vorwärmzone beginnt bei allen Profilen in einer Höhe von etwa 15,5 mm. Man erkennt auch, dass der Gradient der Methankonzentration in der Vorwärmzone mit höherem Brennstoffanteil zunimmt. Bei etwa 21 mm Höhe ist bei jedem Phasenwinkel das Methan vollständig abgebaut.

An den Verläufen ist ersichtlich, dass die Konzentration zu keinem Phasenwinkel als konstant über die gesamte Höhe der Flamme angesehen werden kann. Bei einer Anregungsfrequenz von 40 Hz und einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 mm/ms beträgt die Wellenlänge des Methanpulses 25 mm, was etwa der Flammenhöhe entspricht. Beim Vergleich der Methanprofile in Abbildung 5.26 mit der Anregungswellenlänge von 25 mm muss beachtet werden, dass die Flammenfront bis über die Höhe des vollständigen Me-

thanabbaus bei etwa 21 mm hinaus reicht.

Das bedeutet, dass zum Beispiel bei Erreichen des maximalen Brennstoffanteils in der Reaktionszone die Methankonzentration am Brenneraustritt aufgrund des nächsten Pulses auch schon wieder das Maximum erreicht hat. An den Kegelflanken zwischen Brenneraustritt und Kegelspitze ist die Methankonzentration jedoch niedriger, mit dem Minimum auf halber Höhe. Dieser Fall ist in Abbildung 5.26 annähernd beim Phasenwinkel 288° gegeben.

Aus diesem ungleichmäßigen Verlauf des Mischungsbruchs ergibt sich auch eine ebenso ungleichmäßige Verteilung der Flammengeschwindigkeit über die Flammenhöhe. Beim genannten Beispiel führt der Verlauf der Brennstoffkonzentration dazu, dass die Flammengeschwindigkeit in der oberen Hälfte der Flamme abnimmt, während sie in der unteren bereits wieder zunimmt, was entsprechende Folgen für die Wanderung der Flamme hat.

Um diesen Effekt zu verdeutlichen, sind in Abbildung 5.27 berechnete Flammenkonturen bei verschiedenen Anregungsfrequenzen gegenübergestellt. Die Flammenkonturen stellen nach Gleichung 1.32 berechnete Flammenhöhen unter Annahme eines oszillierenden Äquivalenzverhältnisses dar. Die Variation des Äquivalenzverhältnisses wurde mit einer Sinusfunktion angenähert. Für die Berechnung der dadurch geänderten laminaren Flammengeschwindigkeit wurde vereinfacht ein linearer Zusammenhang zwischen der laminaren Flammengeschwindigkeit und dem Äquivalenzverhältnis im Bereich $0,7 < \Phi < 0,9$ angenommen. Mit der Änderung der laminaren Flammengeschwindigkeit entlang der Kegelflanken geht wiederum eine Änderung des Winkels α zwischen den Vektoren der Flammengeschwindigkeit und der Frischgasströmung einher. Der Winkel α wurde daher als Funktion der Höhe über dem Brenner entsprechend der Wellenlänge der Geschwindigkeitsänderung bestimmt. Die Konturen der Flammen wurden anschließend durch Integration der Flammenhöhe über den halben Brenneradius gewonnen, weshalb jeweils nur eine Hälfte der Flammen dargestellt ist.

Im linken Diagramm sind Flammenhöhen zu vier verschiedenen Phasenwinkeln bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz dargestellt, im rechten Diagramm entsprechend bei 40 Hz. Die Pulsstärke, mit der das phasenabhängige Äquivalenzverhältnis berechnet wurde, beträgt in beiden Fällen 50 % zusätzliches Methan. Effekte einer veränderlichen Strömungsgeschwindigkeit sind nicht berücksichtigt; die Krümmung an der Kegelspitze wird ebenfalls vernachlässigt.

Die Flammenkonturen bei 5 Hz Anregungsfrequenz zeigen einen annähernd linearen Verlauf von der Mittelachse bis zum Brennerand. Dies ist auf die Wellenlänge von 200 mm zurückzuführen, die im Vergleich zur Flammenhöhe lang ist und daher kaum Variationen des Äquivalenzverhältnisses entlang der Konusflanken hervorruft. Der Höhenunterschied an der Kegelspitze aufgrund der Flammenwanderung über eine Periode beträgt etwa 7 mm, was den gemessenen 8 mm nahekommt.

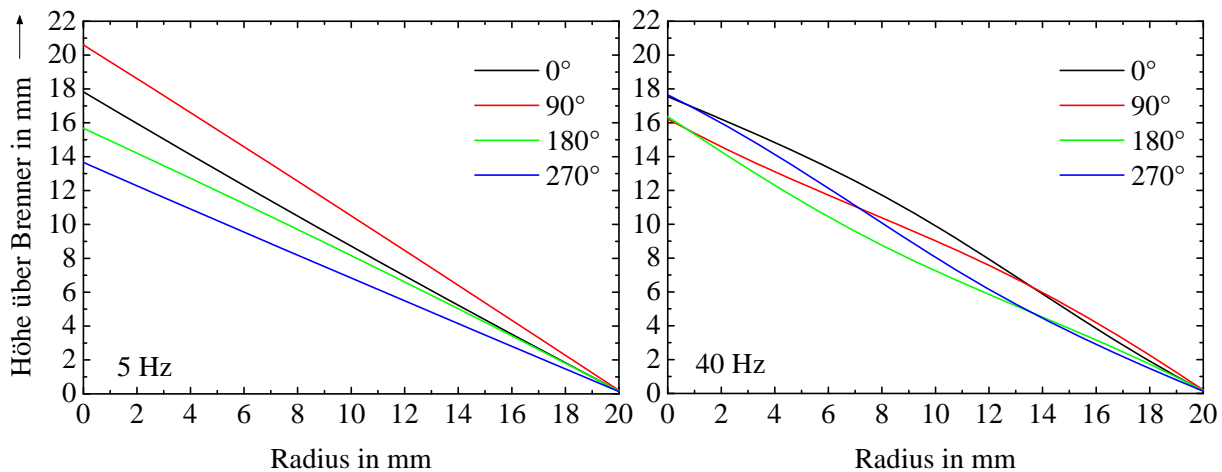


Abbildung 5.27: Berechnete Flammenhöhen als Funktion der laminaren Flammgeschwindigkeit bei zwei verschiedenen Frequenzen.

Bei 40 Hz Anregungsfrequenz sind aufgrund der kürzeren Wellenlänge deutliche Winkeländerungen zu erkennen, die zu gewellten Konusflanken der Flammen führen. Die Position der Kegelspitze variiert über eine Periode nur um etwa 2 mm.

Bei 40 Hz bleiben der Flamme für die Positionsänderung entsprechend einer halben Periode 12,5 ms. Unter den Annahmen, dass die Variation des Äquivalenzverhältnisses durch einen Rechteckpuls beschrieben werden kann, und dass sich die Flammgeschwindigkeit um 100 mm/s ändert, legt die Flamme in dieser Zeit eine Distanz von 1,25 mm zurück. Dieser Effekt wird durch den tatsächlichen annähernd sinusförmigen Verlauf des Äquivalenzverhältnisses noch abgeschwächt, was die Distanz weiter verringert.

Hinzu kommt der Effekt der geänderten Strömungsgeschwindigkeit durch den Methanpuls, die je nach Phase der Flammenwanderung entgegenwirkt oder diese verstärkt. Die gemessenen Positionen der maximalen OH^* -Intensitäten variieren in dieser Flamme über eine Periode lediglich um $\pm 0,2$ mm. Es handelt sich dabei jedoch um statistische Schwankungen; eine signifikante Periodizität ist nicht mehr zu erkennen. Die Ergebnisse sind daher hier nicht dargestellt.

Anhand der Verläufe der Methankonzentration in Abbildung 5.26 wurde bereits festgestellt, dass die Wellenlänge bei 40 Hz so kurz ist, dass der Mischungsbruch auch über die Dicke der Flammenfront von etwa 10 mm zu keinem Zeitpunkt konstant ist. Die Frage ist nun, welchen Einfluss dies auf die Struktur der Flammenfront hat. Um der Antwort näher zu kommen, wird der Verlauf des Mischungsbruchs mit der Wasserstoffkonzentration in der Vorwärmzone verglichen. In Abbildung 5.28 sind die Werte des lokalen Minimums des Mischungsbruchs f zusammen mit der Wasserstoffkonzentration etwa 4 mm vor dem maximalen OH^* -Signal in Abhängigkeit vom Phasenwinkel aufgetragen. Zur Verringerung statistischer Schwankungen sind die Werte des Mischungsbruchs dabei über zwei benach-

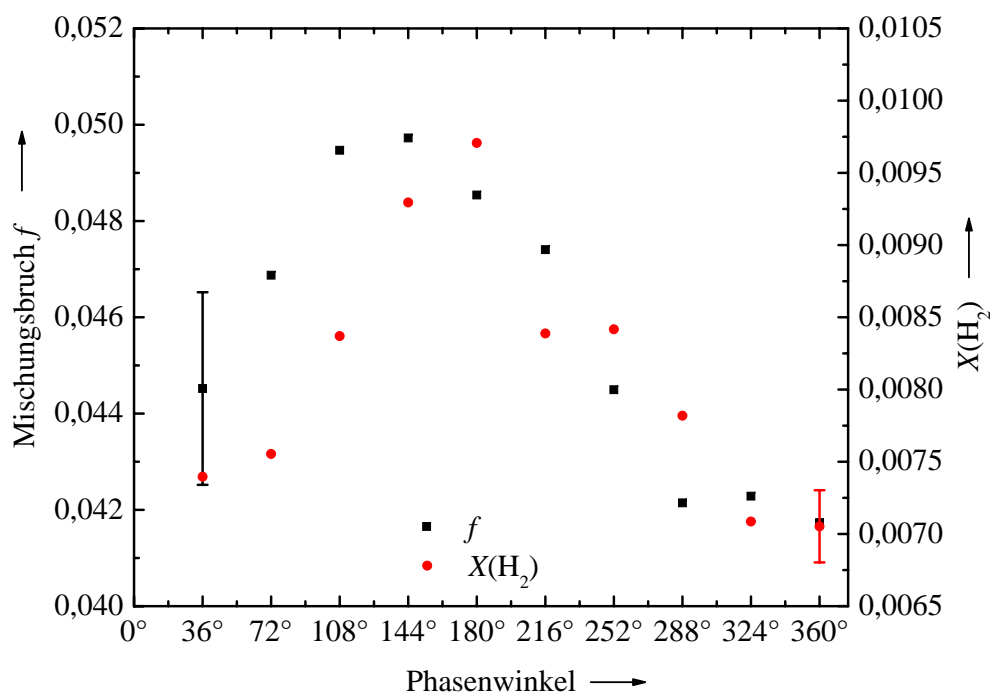


Abbildung 5.28: Phasenverläufe des Mischungsbruchs und der Wasserstoffkonzentration in der Vorwärmzone bei einer Anregungsfrequenz von 40 Hz und einer Pulsstärke von 50 %.

barte Messwerte gemittelt, die des Wasserstoffs über vier Messwerte zwischen 16 mm und 17 mm Höhe über dem Brenner.

Beide Messwerte zeigen einen nahezu sinusförmigen Verlauf über eine Periode. Es fällt jedoch auf, dass die Verläufe gegeneinander phasenverschoben sind, wobei der zeitliche Abstand beim Anstieg etwas größer ist als an der abfallenden Flanke. Der Mischungsbruch erreicht sein Maximum beim Phasenwinkel 144°, die Wasserstoffkonzentration jedoch erst bei 180°. Die relativ niedrige Wasserstoffkonzentration beim Phasenwinkel 216° muss als Ausreißer gewertet werden. Die Minima beider Verläufe fallen zwar beim Phasenwinkel 360° zusammen, was aber auch auf die Messungenauigkeit zurückzuführen ist.

Etwas deutlicher wird die Phasenabhängigkeit der Gemischzusammensetzung, wenn man die Konzentrationen von Methan und Wasserstoff zu Beginn der Vorwärmzone vergleicht, analog zu Abbildung 5.20 bei einer Anregungsfrequenz von 5 Hz. In Abbildung 5.29 sind die Konzentrationsverläufe von Methan und Wasserstoff 4 mm vor dem maximalen OH*-Signal dargestellt. Die Werte sind jeweils über vier Messwerte zwischen 16 mm und 17 mm Höhe über dem Brenner gemittelt.

Sowohl die Maxima als auch die Minima der beiden Konzentrationsverläufe weisen einen deutlichen Phasenversatz gegeneinander auf, wobei der zeitliche Unterschied an der steigenden Flanken wieder größer ist als an der abfallenden Flanke.

Der Grund für die ungleichmäßige Gemischzusammensetzung über die gesamte Periode

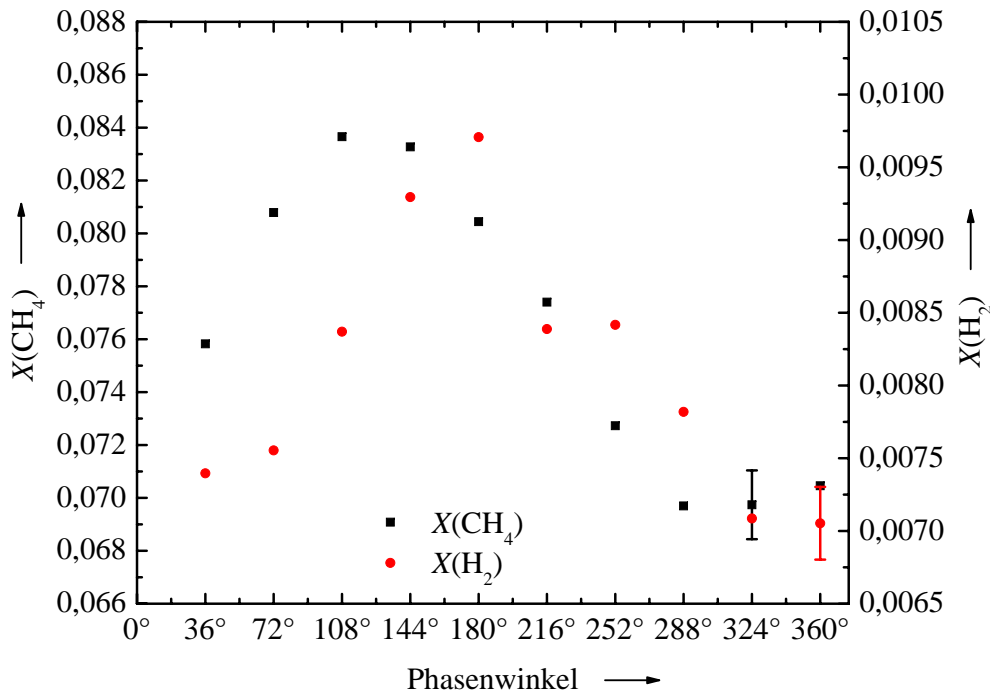


Abbildung 5.29: Phasenverläufe der Methan- und der Wasserstoffkonzentration zu Beginn der Vorwärmzone bei einer Anregungsfrequenz von 40 Hz und einer Pulsstärke von 50%.

liegt zum einen an der kurzen Wellenlänge der Anregung, zum anderen an der Dauer des diffusiven Transports des in der Reaktionszone gebildeten Wasserstoffs in die Vorwärmzone. Die Struktur der Flamme kann sich offensichtlich nicht mehr schnell genug an die aufgeprägte Störung anpassen und ist zu keinem Zeitpunkt der Periode im dynamischen Gleichgewicht. Diese Beobachtung stützt auch die Aussage von Shreekrishna und Lieuwen [38], dass die Flammenfrontstruktur aufgrund der Diffusionsprozesse ab einer Grenzfrequenz, die linear mit dem Druck skaliert (40 Hz bei 100 mbar), nicht mehr durch quasi-stationäre Zustände beschrieben werden kann.

5.3 Instationäre Flammen: Verlöschende Flamme

Nachdem im voranstehenden Kapitel der Fokus der Analyse vor allem auf der Abhängigkeit der Flammenstruktur von der Frequenz stand, soll im Folgenden beispielhaft das Verhalten einer Flamme beschrieben werden, der eine besonders große Schwankung des Mischungsbruchs aufgeprägt wird. Der Brennstoffanteil wird dabei so stark variiert, dass es zum Verlöschen und Wiederezünden der Flamme kommt.

Das Verfahren der Modulation des Brennstoffanteils im Fall der verlöschenden Flamme unterscheidet sich von dem bei der parametrischen Studie im voranstehenden Kapitel. Statt der Hinzugabe zusätzlichen Methans in das Brennstoff/Luft-Gemisch einer statio-

nären Flamme wird bei der verlöschenden Flamme der gesamte Brennstoff durch das Pulsventil geleitet. Im ungeschalteten Zustand des Ventils strömt das Methan in einen konstanten Luftmassenstrom, mit dem es sich bis zum Brenneraustritt vermischt. Bei Schaltung des Pulsventils wird der Brennstoff in den Außenbereich der Brennkammer umgeleitet, sodass kein Brennstoff mehr durch den Brenner strömt. Fällt die Methankonzentration im Frischgasgemisch dadurch unter die Zündgrenze, kommt es zum Verlöschen der Flamme.

Die Halteflamme wird mit demselben konstanten stöchiometrischen Gemisch aus Methan und Sauerstoff betrieben wie in den zuvor beschriebenen Untersuchungen. Durch den kontinuierlichen Betrieb der Halteflamme und den dadurch bedingten Wärmeeintrag kann die Hauptflamme wieder zünden, wenn das Methan nach der Umleitung wieder durch den Brenner strömt und die Methankonzentration wieder über die Zündgrenze steigt.

Im Falle der hier beschriebenen Flamme wird das Pulsventil mit einer Frequenz von 10 Hz geschaltet. Die Dauer des ungeschalteten Zustands beträgt 75 ms; während dieser Dauer strömt ein Methanmassenstrom von 0,21 g/min durch den Brenner, wo er mit einem konstanten Luftmassenstrom von 3,88 g/min ein zündfähiges Gemisch mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,92$ bildet. In den verbleibenden 25 ms der Periodendauer wird der Methanmassenstrom umgeleitet, sodass nur noch Luft durch den Brenner strömt.

Der modulierte Methananteil kann mithilfe der Messungen der Laser-Raman-Streuung bestimmt werden. In Abbildung 5.30 ist der Verlauf der Methankonzentration über eine Periode in einer Höhe von 5 mm über dem Brenner dargestellt. Ein repräsentativer Fehlerbalken ist beim Phasenwinkel 72° eingezeichnet. Die horizontale gestrichelte Linie deutet die Zündgrenze bei einer Methankonzentration von etwa $X(\text{CH}_4) = 0,05$ an [91]. Die Messpunkte zwischen den Phasenwinkeln 162° und 270° weisen demnach eine Methankonzentration unterhalb der Zündgrenze auf.

Beginnend beim Phasenwinkel 18° zeigt die Methankonzentration einen annähernd konstanten Wert von 8,2 % bis zum Phasenwinkel 126° . Danach sinkt die Methankonzentration bis zum Minimum von etwa 1 % beim Phasenwinkel 216° . Über die folgenden fünf gemessenen Phasenintervalle steigt die Konzentration wieder, bis sie bei 306° wieder den maximalen Wert von 8,2 % erreicht. Die Gradienten der Ab- und Zunahme des Methananteils resultieren aus der Massendiffusion über die Strecke von der Brennstoffzumischung bis zum Messort. Die Diffusion führt dazu, dass die Methankonzentration nur für etwa die halbe Periodendauer von 50 ms maximal ist, obwohl der Brennstoff für die Dauer von 75 ms durch den Brenner geleitet wurde, und dass auch im Minimum noch eine Restkonzentration von etwa 1 % vorliegt.

Das Flammenverhalten bei dieser starken Störung lässt sich qualitativ anhand der OH*-Chemilumineszenz beschreiben. In Abbildung 5.31 sind gemittelte und Abel-invertierte

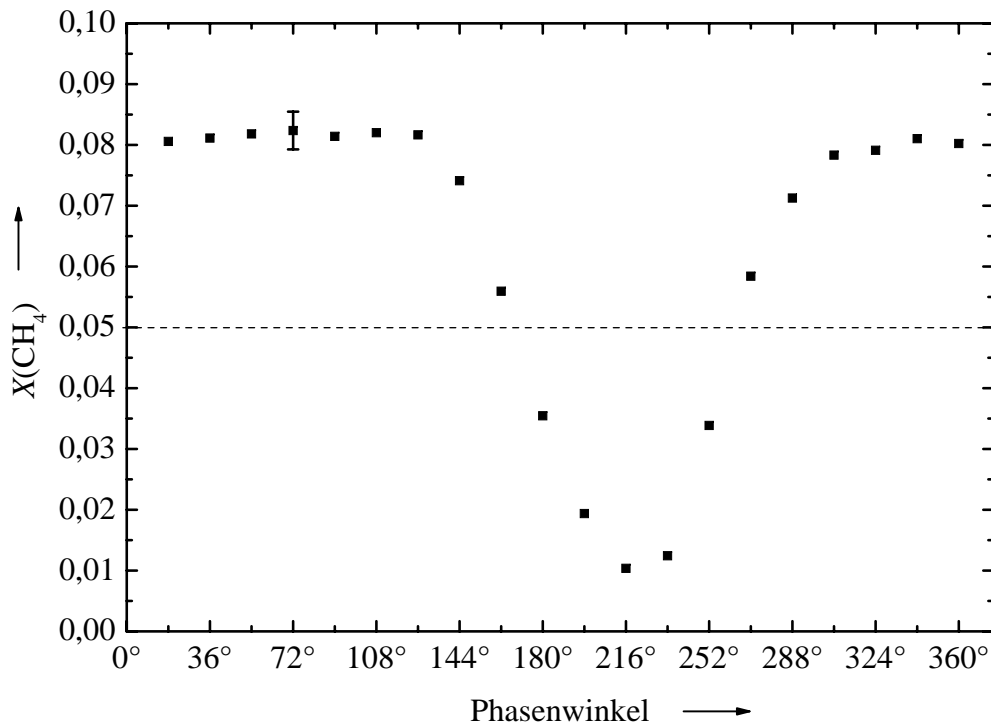


Abbildung 5.30: Periodischer Verlauf der Methankonzentration 5 mm über dem Brenneraustritt bei starker Variation der Gemischzusammensetzung mit einer Frequenz von 10 Hz.

Bilder der detektierten OH*-Chemilumineszenz zu acht Phasenwinkeln dargestellt. Man beachte, dass die Phasenintervalle zwischen den dargestellten Phasenwinkeln nicht gleich groß sind.

Beim Phasenwinkel 18° ist eine ausgeprägte Kegelflamme zu sehen, deren Flanken einen leichten Bogen nach innen aufweisen. Bei 54° befindet sich die Kegelspitze deutlich näher am Brenner, die Flamme ist offensichtlich nicht in einem stationären Zustand. Im weiteren Verlauf wandert die Flamme weiter in Richtung Brenner bis zum Phasenwinkel 162°. Die Flamme ist zu diesem Zeitpunkt sehr flach und befindet sich nur wenige Millimeter über dem Brenneraustritt. Bei genauer Betrachtung sieht man, dass die Signalintensität im Vergleich zu den beiden vorherigen Phasenwinkel leicht abgenommen hat. Ein Vergleich mit Abbildung 5.30 zeigt, dass die Methankonzentration in einer Höhe von 5 mm beim Phasenwinkel 162° bereits abgenommen hat und mit einem Wert von etwa 5,6 % nur noch wenig über der Zündgrenze liegt.

Beim Phasenwinkel 198° in Abbildung 5.31 ist nur noch ein schwaches Signal im mittleren Bereich etwa 10 mm über dem Brenneraustritt zu erkennen. Die Flammengeschwindigkeit hat aufgrund der Abmagerung der Flamme abgenommen, weshalb die Position des OH* auf der Mittelachse bereits wieder weiter vom Brenneraustritt entfernt ist als bei 162°.

Zu den nächsten beiden abgebildeten Phasenwinkeln bei 234° und 252° kann kein OH*-

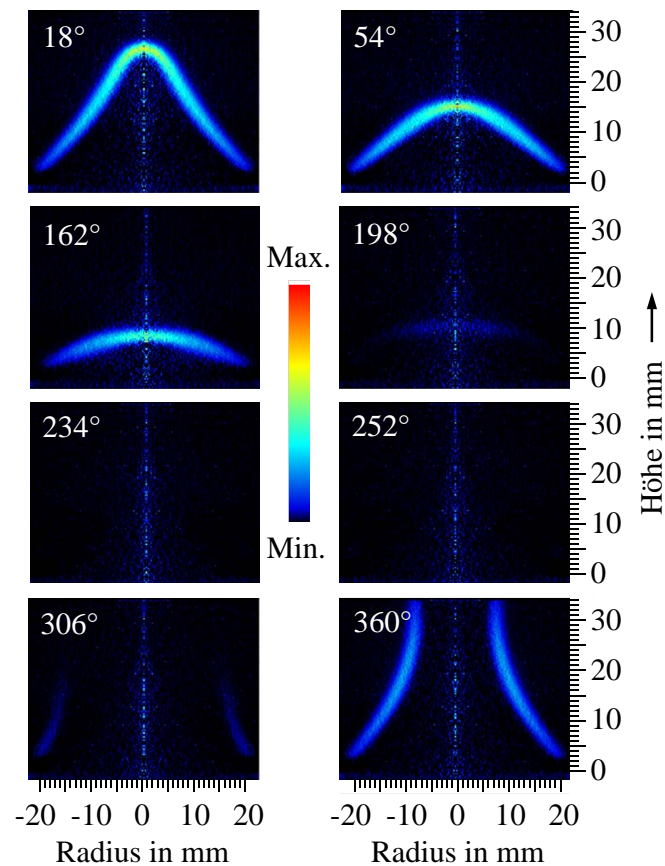


Abbildung 5.31: OH*-Chemilumineszenz zu acht Phasenwinkeln einer Flamme mit starker Variation der Gemischzusammensetzung.

Signal detektiert werden. Das Frischgasgemisch ist offensichtlich so weit abgemagert, dass die Flamme erloschen ist. Erst ab dem Phasenwinkel 306° kann wieder ein schwaches Signal an den Kegelflanken in der Nähe des Brenners detektiert werden. Der Vergleich mit Abbildung 5.30 zeigt, dass zu diesem Zeitpunkt die Methankonzentration in Brennernähe bereits wieder zugenommen hat. Diese Zunahme bewirkt eine Zündung der Flamme am Brennerand durch den Wärmeeintrag von der Halteflamme.

Beim Phasenwinkel 360° erkennt man in Abbildung 5.31, dass sich die Flamme vom Brennerand bis über die maximal detektierte Höhe von 33 mm hinaus trichterförmig ausgebreitet hat. Die Flamme hat trotz ihrer Höhe noch nicht die Form einer typischen Kegelflamme angenommen, sondern ist in der Mitte entlang der Brennerachse geöffnet. Erst ein Phasenintervall später, beim Phasenwinkel 18°, ist die Flamme wieder geschlossen und der periodische Zyklus beginnt von Neuem. Vom Zeitpunkt des ersten OH*-Chemilumineszenzsignals am Brennerand beim Phasenwinkel 306° vergehen etwa 20 ms (entsprechend 72°) bis die Flamme wieder geschlossen ist.

Die Störung der Verbrennung kann anhand der OH*-Chemilumineszenz als Maß für die Wärmefreisetzung genauer untersucht werden. In Abbildung 5.32 sind dazu die Intensi-

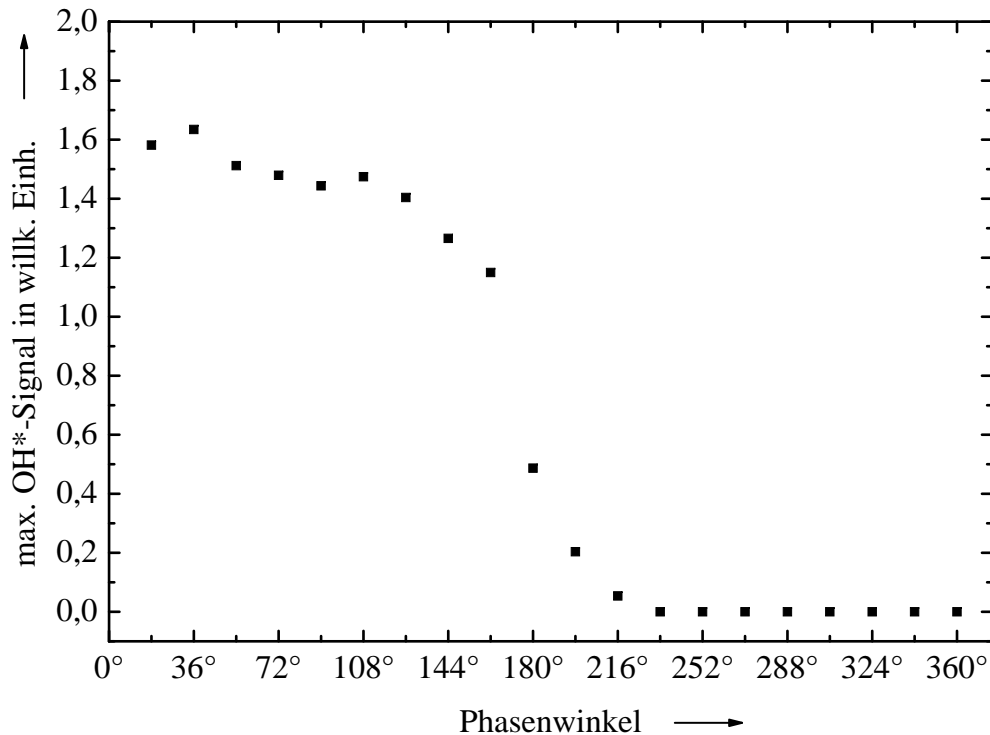


Abbildung 5.32: Maximale OH*-Signalintensität entlang der Mittelachse im Verlauf einer Periode.

täten der detektierten OH*-Signale entlang der Mittelachse zu allen gemessenen Phasenwinkeln in einer Periode aufgetragen.

Im Zeitraum zwischen den Phasenwinkeln 18° und 126° ist die OH*-Intensität auf hohem Niveau. Während dieser Zeit ist die Methankonzentration im Frischgas maximal, wie in Abbildung 5.30 zu erkennen ist, sodass eine kontinuierliche Verbrennung in der Flamme stattfinden kann.

Ab dem Phasenwinkel 144° ist eine Abnahme der OH*-Intensität zu erkennen. Dies ist konform mit der in Abbildung 5.30 gemachten Beobachtung, dass die Methankonzentration zu diesem Zeitpunkt bereits abgenommen hat und somit auch die Wärmefreisetzung in der Reaktionszone geringer ist. Ab dem Phasenwinkel 162° nimmt die OH*-Intensität stark ab, bis bei 216° kein Signal mehr detektiert werden kann. Im weiteren Verlauf bis zum Phasenwinkel 360° kann entlang der Mittelachse kein OH*-Signal entdeckt werden. Es findet demnach keine Verbrennung in diesem Bereich statt. Erst als zum Phasenwinkel 18° der Flammenkegel wieder geschlossen ist, kann wieder ein OH*-Signal aus der Flammenfront detektiert werden.

Eine genauere quantitative Analyse des Flammenverhaltens soll wieder anhand der Raman-Messungen entlang der Mittelachse des Brenners erfolgen. Um die Modulation des Methananteils und die daraus resultierende Flammenwanderung besser nachvollzie-

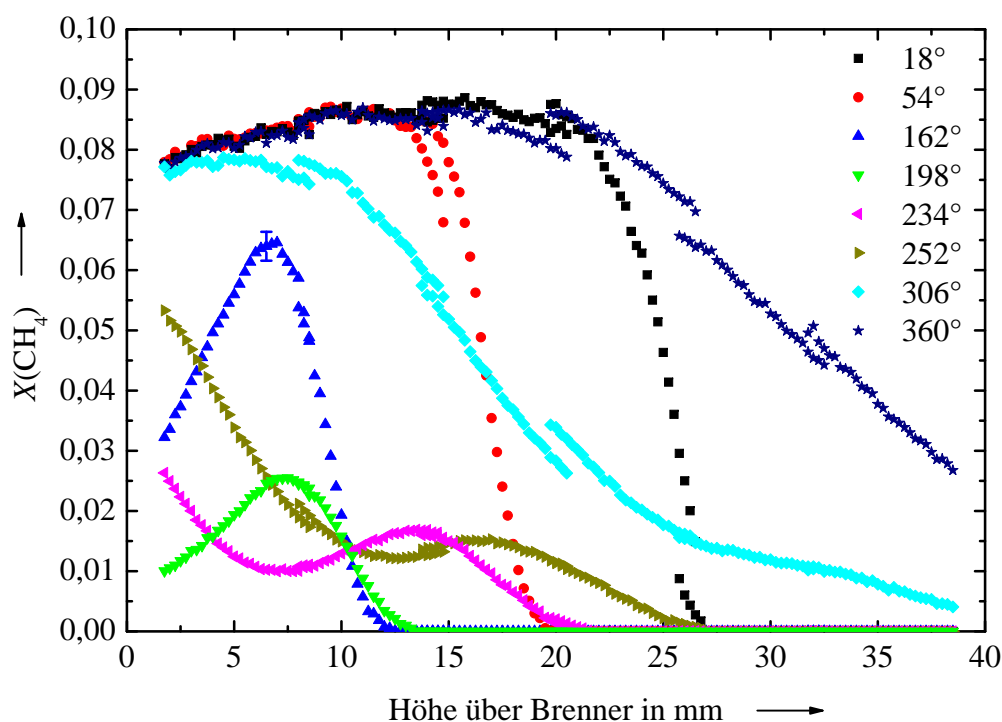


Abbildung 5.33: Methankonzentrationen in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner zu acht verschiedenen Phasenwinkeln bei starker Variation der Gemischzusammensetzung mit einer Anregungsfrequenz von 10 Hz.

hen zu können, sind in Abbildung 5.33 die Verläufe der Methankonzentration zu acht Phasenwinkeln über der Höhe über dem Brenner aufgetragen. Die dargestellten Phasenwinkel sind dieselben wie bei den in Abbildung 5.31 dargestellten OH^* -Messungen. Beim Phasenwinkel 162° ist in einer Höhe von 6,5 mm ein repräsentativer Fehlerbalken eingezeichnet.

Ausgehend vom Phasenwinkel 18° erkennt man, dass die Methankonzentration vom Brenneraustritt bis zur Vorwärmzone in einer Höhe von etwa 20 mm auf maximalem Niveau ist. Der Grund für den beobachteten Konzentrationsanstieg über diese Strecke ist wie bereits bei den Messungen der parametrischen Studie nicht bekannt. Über den anschließenden Bereich der Flammenfront hinweg weist der Verlauf der Methankonzentration einen hohen Gradienten auf. Die Position des vollständigen Methanabbaus in einer Höhe von etwa 27 mm liegt in ähnlicher Höhe wie die in Abbildung 5.31 beobachtete Position des OH^* -Signals.

Beim nächsten abgebildeten Phasenwinkel 54° in Abbildung 5.33 ist die Methankonzentration ebenfalls über die gesamte Höhe maximal. Die Flammenfront ist weiter in Richtung Brenner gewandert, was an der niedrigeren Höhe der Vorwärmzone zwischen 15 und 20 mm zu erkennen ist. Der Gradient der Methankonzentration in der Vorwärmzone ist ähnlich groß wie bei 18° .

Bei 162° ist in der Nähe des Brenneraustritts bereits eine deutlich niedrigere Methan-

konzentration von nur etwas über 3% zu erkennen. Mit zunehmender Höhe nimmt die Konzentration zu diesem Zeitpunkt mit relativ großem Gradienten zu bis zum Beginn der Vorwärmzone bei 6 mm. Unter Berücksichtigung der Flammenhistorie bedeutet das jedoch, dass der Mischungsbruch über die Vorwärmzone weiter zunimmt, auch wenn die Methankonzentration ab 6 mm Höhe aufgrund der Diffusion und der chemischen Umwandlung abnimmt.

Im weiteren Verlauf nimmt die Methankonzentration weiter ab. Beim Phasenwinkel 198° beträgt sie nur noch 1% am Brenneraustritt, was etwa dem Minimum entspricht, das bei dieser Modulation erreicht wird. Beim Eintritt in die Vorwärmzone in einer Höhe von 7 mm liegt die Konzentration mit etwa 2,5% deutlich unter der Zündgrenze. Auffallend ist der deutlich geringere Gradient in der Vorwärmzone im Vergleich zum Phasenwinkel 162° . Dies liegt in der Abmagerung und der damit verbundenen Abnahme der Wärme-freisetzung begründet. Der Vergleich zeigt auch, dass sich die Position des vollständigen Methanabbaus aufgrund der Abnahme der Flammengeschwindigkeit wieder vom Brenner entfernt hat, sofern zu diesem Zeitpunkt noch von einer Flamme gesprochen werden kann.

An den beiden darauffolgenden Konzentrationsprofilen bei den Phasenwinkeln 234° und 252° erkennt man, dass die Methankonzentration am Brenneraustritt wieder zunimmt, bis sie bei 306° das Maximum erreicht hat. Wie an den Bildern der OH^* -Messungen in Abbildung 5.31 beobachtet werden konnte, ist die Flamme in diesem Zeitraum jedoch erloschen. Der Methanpuls wandert mit der Strömung, ohne auf eine Flammenfront zu treffen. Das zeigt sich auch daran, dass der Bereich der ehemaligen Flammenfront, über die das Methan diffundiert ist und abgebaut wurde, in gleicher Weise wie der Methanpuls mit der Strömung von Brenner weggetragen wird. Man erkennt gut, wie der Konzentrationsgradient bei Konzentrationen unterhalb von 1,5% im Zeitintervall zwischen den Phasenwinkeln 198° und 306° durch diffusiven Transport kleiner wird.

An den Messungen der OH^* -Chemilumineszenz in Abbildung 5.31 ist ersichtlich, dass sich die Flamme ab dem Phasenwinkel 306° am Brennerand wieder entzündet hat und bis zum Phasenwinkel 360° trichterförmig nach oben ausbreitet. Entlang der Brennerachse ist jedoch kein OH^* -Signal zu erkennen. Entsprechend diesen Beobachtungen weisen die Profile der Methankonzentrationen zu den Phasenwinkeln 306° und 360° in Abbildung 5.33 keine Anzeichen einer Flammenfront über die abgebildete Höhe auf.

Erst beim Phasenwinkel 18° zeigt das Profil der Methankonzentration zwischen 20 und 27 mm Höhe wieder die typische Konzentrationsabnahme mit großem Gradienten über die Vorwärmzone der Flammenfront. Zu diesem Zeitpunkt ist der Flammenkegel wieder geschlossen, wie aus der OH^* -Messung in Abbildung 5.31 zum gleichen Phasenwinkel hervorgeht.

An einzelnen Profilen der Methankonzentration ist die Unsicherheit in der Reproduzierbarkeit der Flammenposition an verschiedenen Messtagen erkennbar. Die Unsicher-

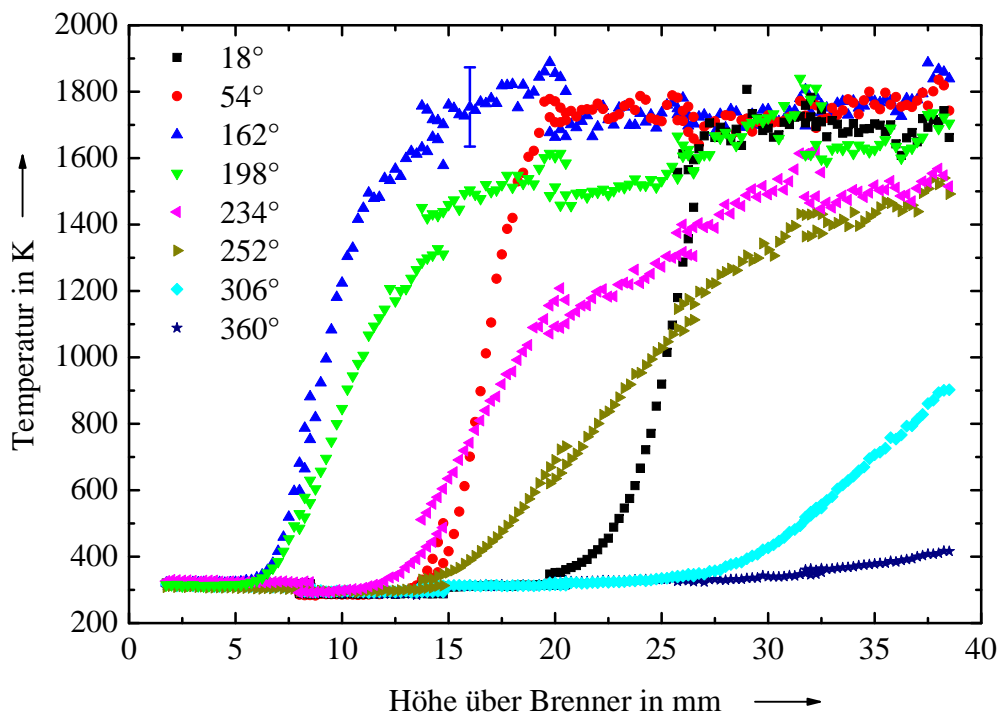


Abbildung 5.34: Temperaturverläufe über der Höhe über dem Brenner zu acht verschiedenen Phasenwinkeln bei starker Variation der Gemischzusammensetzung mit einer Anregungsfrequenz von 10 Hz.

heit ist bei starker Modulation des Brennstoffanteils größer, da die Flammenfront in einem Phasenintervall teilweise relativ große Strecken zurücklegt. Kleine messtechnische Abweichungen können hier bereits zu deutlichen Schwankungen führen. Beispiele dieser Abweichungen im Übergang der Profile von verschiedenen Messtagen finden sich bei den Phasenwinkeln 18° und 360° in einer Höhe zwischen 26 und 27 mm, beim Phasenwinkel 306° in der Höhe um 20 mm oder beim Phasenwinkel 54° um 15 mm.

Um den thermo-chemischen Zustand der Flamme zu den verschiedenen Zeitpunkten einer Periode umfassender beschreiben zu können, sind in Abbildung 5.34 die Temperaturverläufe über der Höhe über dem Brenner zu den acht zuvor beschriebenen Phasenwinkeln dargestellt. Beim Phasenwinkel 162° ist an einem der Messwerte bei etwa 16 mm ein repräsentativer Fehlerbalken eingezeichnet.

Man erkennt, wie die Temperatur über die ausgeprägten Flammenfronten zu den Phasenwinkeln 18° , 54° und 162° mit großem Gradienten zunimmt. Die Temperaturen erreichen zu diesen drei Zeitpunkten Werte zwischen 1700 K und 1800 K im abgebildeten Teil der Oxidationszone. Analog zu den zuvor gemachten Beobachtungen sieht man, wie die Flammenfront über den Zeitraum von 18° bis 162° in Richtung Brenner wandert. Beim Phasenwinkel 162° lässt sich mit der beginnenden Temperaturzunahme der Anfang der Vorwärmzone in einer Höhe von etwa 6 mm ausmachen.

Beim nächsten Phasenwinkel 198° liegt der Beginn der Vorwärmzone praktisch unverändert in einer Höhe von 6 mm. Der Verlauf des anschließenden Temperaturanstiegs ist jedoch deutlich flacher als noch beim Phasenwinkel 162° ; die Temperatur liegt in Höhen zwischen 10 mm und 20 mm fast 300 K unter der, die beim Phasenwinkel 162° erreicht wurde. Dies ist auf die geringere Wärmefreisetzung aufgrund der Abmagerung des Gemisches zurückzuführen. Im Übergangsbereich zwischen der Vorwärmzone mit großem Temperaturgradienten und der Oxidationszone mit deutlich flacherem Gradienten in der Höhe um 15 mm beträgt die Temperatur zwischen 1400 K und 1500 K, was nach den Erkenntnissen aus der Einleitung dem Temperaturbereich der Zündgrenze entspricht. Es ist anhand des Temperaturprofils bei 198° jedoch schwer zu sagen, ob es sich noch um die Flammenfront einer sehr mageren Flamme handelt, oder ob nur noch die Restwärme der bereits erloschenen Flamme detektiert wird, die durch Wärmediffusion entgegen des Temperaturgradienten transportiert wird.

Im weiteren Verlauf der Periode wird der Temperaturanstieg aus der erloschenen Flamme aufgrund des diffusiven Transports immer flacher und wird mit dem Frischgas vom Brenner weg transportiert. Beim Phasenwinkel 360° ist ein leichter Temperaturanstieg ab einer Höhe von etwa 30 mm zu erkennen bis zu einer Temperatur von etwa 400 K in der maximal gemessenen Höhe. Dieser Anstieg liegt wahrscheinlich am Einfluss der Halteflamme, der in dieser Höhe bei Referenzmessungen an Luft mit dem geringeren Luftmassenstrom als im Falle der stationären Flamme und der Parameterstudie beobachtet wurde.

Neben den bei der Analyse der Methankonzentrationen erwähnten Abweichungen der Profile bei demselben Phasenwinkel an verschiedenen Messtagen wird an den Temperaturprofilen die Messunsicherheit durch den täglichen Kalibrierfaktor des Signals deutlich. Da sich dieser auf die Signalintensität des gesamten detektierten Raman-Spektrums auswirkt, sind die ausgewerteten Spezieskonzentrationen davon kaum beeinflusst, da sich die Signalintensitäten der einzelnen Spezies in Relation zueinander nicht ändern. Die Temperatureauswertung wird durch den täglichen Kalibrierfaktor jedoch direkt beeinflusst. Leichte Veränderungen in der Strahlqualität oder der Justierung über die Dauer der Messserien an den einzelnen Messtagen führen dann zu den erkennbaren Sprüngen in den Temperaturprofilen.

Weiteren Aufschluss über die Störung der Verbrennung gibt die Konzentration des Wasserstoffs, der in der Flammenfront gebildet wird. In Abbildung 5.35 ist der Verlauf der Wasserstoffkonzentration über der Höhe über dem Brenner dargestellt. Für eine übersichtlichere Darstellung sind nur fünf der zuvor untersuchten acht Phasenwinkel dargestellt. Am Profil beim Phasenwinkel 162° ist bei etwa 17,5 mm ein repräsentativer Fehlerbalken eingezeichnet.

Zu den Phasenwinkeln 18° , 54° und 162° ist eine deutliche Zu- und Abnahme der Was-

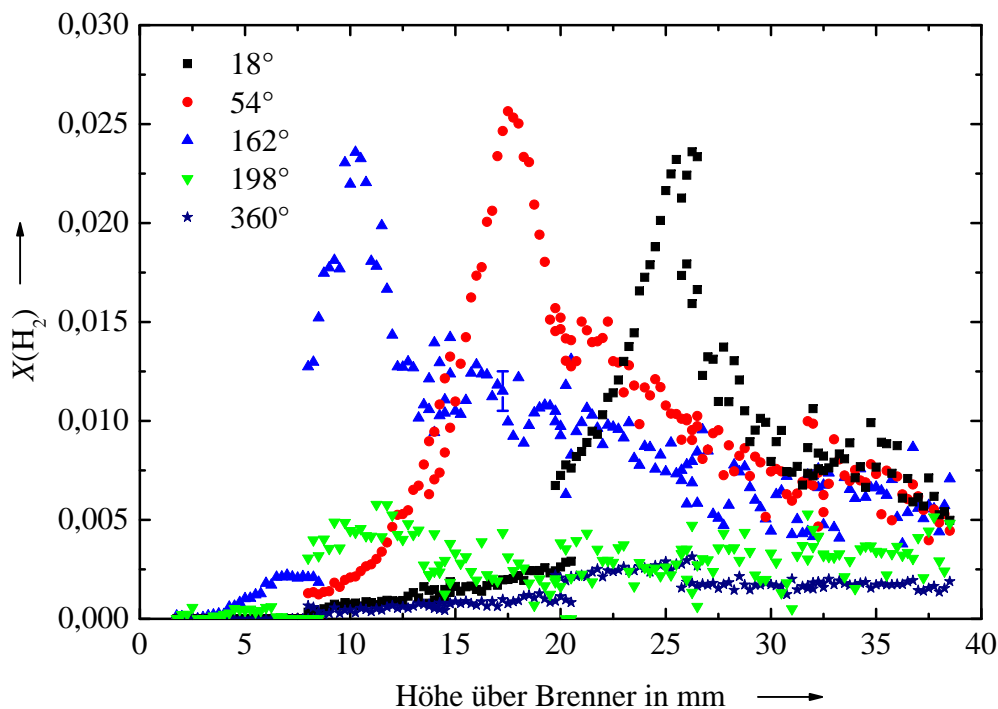


Abbildung 5.35: Wasserstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner zu fünf verschiedenen Phasenwinkeln.

serstoffkonzentration über der Höhe zu erkennen, die in den Höhen 26 mm bei 18° , 17,5 mm bei 54° beziehungsweise 10 mm bei 162° jeweils zu einer maximalen Wasserstoffkonzentration von etwa 2,5 % führt. Dieser für Flammenfronten typische Verlauf der Wasserstoffkonzentration wurde bereits in den vorangegangenen Kapiteln beobachtet.

Beim Phasenwinkel 198° lässt sich diese signifikante Überhöhung der Wasserstoffkonzentration einer Flammenfront nicht mehr deutlich erkennen. Ob das Maximum der Konzentration von etwa 0,6 % in 11 mm Höhe von der Wasserstoffproduktion einer sehr mageren Flamme herrührt, oder nur noch der nach Abbau und Diffusion übrige Wasserstoff aus der erloschenen Flamme detektiert wird, lässt sich anhand der Messergebnisse nicht sagen. Für genauere Aussagen wären detaillierte Modellrechnungen nötig, die jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit sind.

Im weiteren Verlauf bis zum Phasenwinkel 360° verteilt sich auch der aus der erloschenen Flamme übrige Wasserstoff durch Massendiffusion. Da die Diffusionsgeschwindigkeit bei Wasserstoff deutlich größer ist als zum Beispiel bei Methan, lässt sich Wasserstoff in geringer Konzentration noch über einen weiten Höhenbereich detektieren, nachdem die ehemalige Flammenfront von der Strömung des Frischgases aus dem detektierten Bereich wegtransportiert wurde.

Die experimentellen Ergebnisse der hier beschriebenen Untersuchung einer Flamme mit starker Störung der Gemischzusammensetzung gewähren teilweisen Einblick in die

thermo-chemischen Zustände, die zu den Phänomenen des Verlöschens und Zündens führen.

Mit der Abmagerung des Frischgasgemisches sinkt die Wärmefreisetzung in der Reaktionszone. Der kleiner werdende Temperaturgradient führt zu einer verminderten Wärmediffusion in die Vorwärmzone. Es steht somit weniger Wärme für die Aufheizung des Frischgases und den thermischen Zerfall des Brennstoffs zur Verfügung. Ebenso nimmt die Anzahl der Radikale ab, die bei der Verbrennung gebildet werden und die chemische Umwandlung des Brennstoffs begünstigen. Hier führt der geringere Konzentrationsgradient zu einer verminderten Massendiffusion der Radikale in die Vorwärmzone.

Fällt das Äquivalenzverhältnis unter die Zündgrenze, reichen Wärme und Radikale nicht mehr aus, die Verbrennung des ankommenden Frischgases aufrecht zu erhalten. Mit dem Verlöschen der Flamme werden keine Wärme mehr freigesetzt und keine Radikale mehr produziert. Die Flammenfrontstruktur der erloschenen Flamme wird mit der Frischgasströmung vom Brenner weggetragen, während die verbliebenen Temperatur- und Konzentrationsgradienten durch diffusive Transportprozesse geglättet werden.

Wenn der Brennstoffanteil durch die Modulation wieder über die Zündgrenze steigt, beginnt die Flamme am Brennerrand durch den Wärmeeintrag aus der Halteflamme wieder zu brennen. Die Verbrennung setzt sich zunächst vorwiegend in vertikaler Richtung fort, indem die Flamme das Frischgasgemisch einhüllt. Aufgrund der Strömungsgeschwindigkeit des Frischgases kann sich die Flamme nur wenig in horizontaler Richtung zur Mittelachse hin fortsetzen.

Mit steigender Flammengeschwindigkeit durch die zunehmende Brennstoffanreicherung nimmt der Flammenfortschritt in horizontaler Richtung zu, bis sich der Flammentrichter in der Höhe schließt und die Flamme wieder die Form einer geschlossenen Kegelflamme annimmt.

Die weitere Flammenwanderung in Richtung Brenner, die bei der hier untersuchten Flamme beobachtet wurde, ergibt sich aus der Anpassung der Geschwindigkeitsvektoren zwischen der Strömungs- und der Flammgeschwindigkeit.

6 Resümee

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Verhalten laminarer Methan/Luft-Flammen unter Einfluss eines modulierten Äquivalenzverhältnisses experimentell untersucht. Die Ziele der Arbeit waren zum einen die detaillierte Charakterisierung des Flammenverhaltens bei periodischer Variation der Gemischzusammensetzung und zum anderen die Erstellung eines experimentellen Datensatzes, der sich für die Validierung numerischer Modelle zur Beschreibung von Verbrennungsvorgängen eignet.

Brenner und Flammen

Für die experimentelle Umsetzung wurde eine einzigartige Brennerkonfiguration konzipiert, die sowohl den Betrieb stabiler Flammen bei niedrigem Druck gewährleistet als auch eine weitgehend definierte Modulation des Äquivalenzverhältnisses ermöglicht. Die Flammen wurden als vorgemischte Bunsenflammen bei reduziertem Druck betrieben. Durch die Verwendung der ringförmigen Halteflamme können laminare Bunsenflammen in einem weiten Druckbereich bis 20 mbar und über einen weiten Bereich des Äquivalenzverhältnisses stabil betrieben werden.

Mit der Reduktion des Drucks sollten zum einen durch eine Verbreiterung der Flammenfront die Struktur der Flammenfront messtechnisch zugänglich gemacht werden und zum anderen eine Annäherung der Zeit- beziehungsweise Längenskalen der Brennstoffmodulation und der Flammenfront ermöglicht werden.

Die Zugabe zusätzlichen Methans für die Modulation der Gemischzusammensetzung kann reproduzierbar gesteuert werden. Lediglich der Gradient der Brennstoffzu- und -abnahme bei der Modulation kann mit dem gewählten Ventil und aufgrund des Effekts der Massendiffusion infolge des induzierten Konzentrationsgradienten nicht beliebig eingestellt werden. Bei niedrigen Frequenzen unterhalb von 10 Hz ergibt sich eine Modulation des Brennstoffanteils, bei der die Methankonzentration im Verlauf einer Periode zwischen einem Minimalwert und Maximalwert wechselt und jeweils für eine gewisse Dauer konstant bleibt. Bei höheren Frequenzen nimmt die Methankonzentration durch zunehmenden Einfluss der Massendiffusion einen annähernd sinusförmigen Verlauf an. Aus demselben Grund nimmt die effektive Pulsstärke, die die Flamme erreicht, mit zunehmender Frequenz ab.

Messtechnik

Die gewählten Messtechniken ergänzen sich in den gewonnenen Informationen und ermöglichen eine umfassende und detaillierte Beschreibung der Struktur der Flammenfront und der Reaktion der Flamme auf die aufgeprägte Störung.

Die Detektion der OH*-Chemilumineszenz lässt Aussagen über Form und Position der Flamme mit hoher räumlicher Auflösung über den gesamten Flammenkegel zu. Aufgrund der Achsensymmetrie der Bunsenflammen kann mithilfe der Abel-Inversion der Verlauf der Flammenfront zweidimensional dargestellt werden. Die zeitliche Auflösung von 250 μ s ist bei den vorherrschenden Strömungsgeschwindigkeiten und der Geschwindigkeit, mit der sich die Flamme in Form und Position der geänderten Gemischzusammensetzung anpasst, ausreichend hoch für phasenaufgelöste Messungen zu einzelnen Phasenwinkeln der periodischen Modulation. Dadurch können Veränderungen der Form und der Position der gesamten Flamme sichtbar gemacht werden.

Die Detektion der eindimensionalen Laser-Raman-Streuung ermöglicht die quantitative Beschreibung der Gemischzusammensetzung entlang der Brennerachse. Mit der zuvor durchgeführten Kalibrierung der temperaturabhängigen Raman-Signale können die Konzentrationen der Hauptspezies und die Temperatur simultan über eine Strecke von 7 mm entlang des Laserstrahls bestimmt werden. In Kombination mit der vertikalen Verschiebung des Brenners können so die Konzentrationsverläufe und das Temperaturprofil über die gesamte Flammenhöhe gemessen werden. Mit einer räumlichen Auflösung von 0,25 mm in Strömungsrichtung sind bei niedrigem Druck orts aufgelöste Messungen innerhalb der Flammenfront möglich. Der besondere Vorteil der Laser-Raman-Messtechnik ist, dass der lokale Mischungsbruch unabhängig vom Reaktionsfortschritt und somit räumlich und zeitlich aufgelöst innerhalb der Flammenfront bestimmt werden kann. Dadurch können die verschiedenen Transportprozesse der Strömung und der Diffusion getrennt untersucht und in Beziehung zueinander gesetzt werden. Daher wurde dieses Messverfahren trotz seiner Komplexität für die Experimente in dieser Arbeit gewählt.

Um die geringe Signalstärke der Raman-Streuung bei den vorherrschenden niedrigen Dichten aufgrund des reduzierten Drucks und der teilweise hohen Temperaturen zu kompensieren, werden die gemessenen Raman-Spektren über 300 Einzelmessungen gemittelt. Auf diese Weise werden Spektren gewonnen, die über die gesamte Flammenfront hinweg quantitative Ergebnisse mit zufriedenstellenden statistischen Unsicherheiten liefern. Die Mittelung phasenaufgelöster Messungen wird durch die Stabilität und Reproduzierbarkeit der Flammen gewährleistet, auch unter Einfluss der aufgeprägten Variation des Brennstoffanteils.

Entgegen der Aussagen in der Fachliteratur können in den Raman-Spektren auch bei mageren Methan/Luft-Flammen im Bereich der Reaktionszone deutliche Signale von laserinduzierter Fluoreszenz von C₂ und PAH beobachtet werden, die bei der Bildverarbei-

tung berücksichtigt werden müssen. Die zunehmende Signalstärke dieser Fluoreszenz mit steigendem Äquivalenzverhältnis erschwert die Anwendung der Laser-Raman-Streuung in brennstoffreichen Flammen, weshalb sich die vorliegende Arbeit auf die Untersuchung technisch relevanterer magerer Flammen beschränkt.

Ergebnisse

Die vorgestellten Ergebnisse der gemessenen Konzentrations- und Temperaturprofile belegen die räumliche Auflösung der Flammenfront mittels der Laser-Raman-Streuung. Die Dicke der Flammenfront beträgt mehrere Millimeter; die einzelnen Zonen der Flammenfront, die von unterschiedlichen Transportprozessen dominiert werden, sind deutlich erkennbar. Mit der simultanen Messung der Hauptspezies und der Temperatur können Effekte differentieller Diffusion und der Lewis-Zahl untersucht werden. Bei der untersuchten Methan/Luft-Flamme mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,66$ zeigt sich, dass für das Verhältnis der Diffusivitäten von Temperatur und Methan $Le_{CH_4} = \alpha/D_{CH_4}$ im Rahmen der Messgenauigkeit annähernd $Le_{CH_4} = 1$ gilt. Beim leichteren Molekül Wasserstoff wurde jedoch beobachtet, dass dieser aus der Reaktionszone über die Vorwärmzone hinaus in den Frischgasbereich diffundiert, sodass gilt $Le_{H_2} < 1$.

Die Reaktion laminarer vorgemischter Methan/Luft-Flammen auf Variationen der Gemischzusammensetzung wurde in einer parametrischen Studie umfassend untersucht. Dabei wurden sowohl die Menge an zusätzlichem Methan als auch die Frequenz variiert.

Bei ausreichend niedrigen Frequenzen (5 Hz bei 70 mbar) ist die Wellenlänge der Modulation lang im Vergleich zu den Ausmaßen der Flamme. Die Flamme folgt der Störung mit einem gewissen Phasenverzug, kann sich jedoch dem geänderten thermo-chemischen Zustand anpassen und erreicht dadurch quasi-stationäre Zustände mit den jeweiligen Extremwerten des Äquivalenzverhältnisses.

Mit zunehmender Frequenz nähert sich die Wellenlänge der Brennstoffvariation der Flammenhöhe an. Dadurch ergibt sich über den Flammenkegel eine ungleichmäßige Verteilung des Äquivalenzverhältnisses ähnlich einer geschichteten Flamme. Da sich dadurch die laminare Flammgeschwindigkeit über die Höhe der Flamme ändert, erreicht die Flamme zu keinem Zeitpunkt einer Periode eine stabile Form oder Position.

Bei genügend hoher Frequenz (40 Hz bei 70 mbar) ist die Wellenlänge der Modulation so kurz, dass das Äquivalenzverhältnis über die Dicke der Flammenfront nicht mehr als konstant angesehen werden kann. In diesem Fall konnte gezeigt werden, dass bei Annäherung der Zeitskalen der Modulation und der diffusiven Transportraten in der Flammenfront auch die innere Struktur der Flamme nicht mehr als quasi-stationär beschrieben werden kann. Aufgrund der Dauer der Diffusion von Edukten vom Frischgas zur Reaktionszone und von Produkten von der Reaktionszone in umgekehrter Richtung zum Frischgas er-

geben sich bei hohen Frequenzen der Brennstoffmodulation Phasenverschiebungen in den Verläufen der Spezieskonzentrationen. Eine strukturelle Veränderung der Reaktionszone, wie zum Beispiel ein Phasenverzug zwischen der Radikalbildung und einem Anstieg der Wärmefreisetzung, kann mit der räumlichen und zeitlichen Auflösung der angewandten Messmethoden nicht beobachtet werden.

Des Weiteren wurde die Möglichkeit aufgezeigt, mit dem beschriebenen experimentellen Aufbau Flammen zu untersuchen, bei denen es zu periodischem Verlöschen und Zünden kommt. Durch besonders starke Variation des Brennstoffanteils kommt es zum Verlöschen der Flamme bei Unterschreitung der mageren Zündgrenze. Durch den kontinuierlichen Betrieb der Halteflamme zündet die Flamme wieder, wenn der Brennstoffanteil wieder ausreichend hoch ist. Dadurch können kontinuierlich phasenaufgelöste Messungen durchgeführt werden und die Ereignisse des Verlöschens und Zündens detailliert untersucht werden. Die aus der Theorie erwartete Abnahme der Flammentemperatur mit Annäherung an die magere Zündgrenze konnte beobachtet werden; die Angabe der Temperatur an der Zündgrenze ist jedoch aufgrund der Unsicherheit der Temperaturmessung nur eingeschränkt möglich.

Ausblick

Mit den gewonnenen Ergebnissen steht ein einzigartiger experimenteller Datensatz für die Validierung numerischer Modelle zur Verfügung. Dazu dient sowohl die detaillierte Beschreibung der Flammenstruktur einer stationären laminaren Flamme bei 70 mbar als auch das parametrisch untersuchte Flammenverhalten bei periodischer Variation des Äquivalenzverhältnisses.

Für weitergehende Untersuchungen könnten laminare vorgemischte Bunsenflammen mit verschiedenen Brennstoffen betrieben werden, um den Einfluss der Lewis-Zahl näher zu untersuchen. Dabei könnten aufgrund der Krümmung an der Kegelspitze und ungleicher Transportraten Phänomene wie Öffnung der Flamme oder eine Intensivierung der Verbrennung messtechnisch zugänglich gemacht werden.

Die Wellenlänge der Schichtung entlang des Flammenkegels könnte weiter verkürzt werden, indem man zum Beispiel noch mehr Röhrchen für die Brennstoffmodulation verwendet und deren Öffnungen dadurch näher an den Brenneraustritt positionieren könnte.

Zündung und Verlöschen von Flammen sind aufgrund ihrer Komplexität eigene Forschungsgebiete, die nicht im Fokus dieser Arbeit standen. Die hier beschriebene Brennerkonfiguration könnte sich jedoch für weitergehende Untersuchungen dieser Phänomene eignen. Möglich sind auch Untersuchungen an Flammen mit schwachen Variationen des Äquivalenzverhältnisses in der Nähe der mageren Zündgrenze.

Literaturverzeichnis

- [1] LAW, C. K.: *Combustion physics*. Cambridge : Cambridge Univ. Press, 2006
- [2] DUNN-RANKIN, D.: *Lean combustion - technology and control*. Amsterdam [u.a.] : Elsevier/Academic Press, 2008
- [3] LEFEBVRE, A. H.: *Gas turbine combustion*. 2. Auflage. Philadelphia : Taylor & Francis, 1999
- [4] CORREA, S. M.: Power generation and aeropropulsion gas turbines: from combustion science to combustion technology. In: *Proceedings of the Combustion Institute 27* (1998), S. 1793–1807
- [5] CANDEL, S.: Combustion dynamics and control: progress and challenges. In: *Proceedings of the Combustion Institute 29* (2002), S. 1–28
- [6] DOCQUIER, N. ; CANDEL, S.: Combustion control and sensors: a review. In: *Progress in Energy and Combustion Science 28* (2002), S. 107–150
- [7] ZAJADATZ, M. ; BERNERO, S. ; LACHNER, R. ; MOTZ, C. ; FLOHR, P.: Development and design of Alstom's staged fuel gas injection EV burner for NO_x reduction. In: *Proceedings of the ASME Turbo Expo 2007: Power for Land, Sea and Air*. Montreal, CA, 2007. – Paper # GT2007-27730
- [8] LEE, J. G. ; SANTAVICCA, D. A.: Experimental diagnostics for the study of combustion instabilities in lean premixed combustors. In: *Journal of Propulsion and Power 19* (2003), S. 735–750
- [9] KELSALL, G. ; TROGER, C.: Prediction and control of combustion instabilities in industrial gas turbines. In: *Applied Thermal Engineering 24* (2004), S. 1571–1582
- [10] MEIER, W. ; WEIGAND, P. ; DUAN, X. R. ; GIEZENDANNER-THOBEN, R.: Detailed characterization of the dynamics of thermoacoustic pulsations in a lean premixed swirl flame. In: *Combustion and Flame 150* (2007), S. 2–26
- [11] ALTAY, H. M. ; SPETH, R. L. ; HUDGINS, D. E. ; GHONIEM, A. F.: The impact of equivalence ratio oscillations on combustion dynamics in a backward-facing step combustor. In: *Combustion and Flame 156* (2009), S. 2106–2116

- [12] LIEUWEN, T. ; ZINN, B. T.: The role of equivalence ratio oscillations in driving combustion instabilities in low NO_x gas turbines. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 27 (1998), S. 1809–1816
- [13] DOWLING, A. P. ; HUBBARD, S: Instability in lean premixed combustors. In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part A, Journal of power engineering* 214 (1999), S. 317–332
- [14] SWEENEY, M. S. ; HOCHGREB, S. ; DUNN, M. J. ; BARLOW, R. S.: The structure of turbulent stratified and premixed methane/air flames I: Non-swirling flows. In: *Combustion and Flame* 159 (2012), S. 2896–2911
- [15] CLASS, A. G. ; MATKOWSKY, B. J. ; KLIMENKO, A. Y.: Stability of planar flames as gasdynamic discontinuities. In: *Journal of Fluid Mechanics* 491 (2003), S. 51–63
- [16] CLASS, A. G. ; BRUZZESE, C.: A hierarchical model of premixed flames. In: *33rd International Symposium on Combustion*. Peking, CN, 2010
- [17] BRUZZESE, C. ; CLASS, A. G.: Simulation of premixed flames as gasdynamic discontinuities in OPENFOAM. In: *5th European Combustion Meeting*. Cardiff, GB, 2011. – Paper # 319
- [18] BYCHKOV, V. V. ; LIBERMAN, M. A.: Dynamics and stability of premixed flames. In: *Physics Reports* 325 (2000), S. 115–237
- [19] DE GOEY, L. P. H. ; VAN OIJEN, J. A. ; KORNILOV, V. N. ; TEN THIJE BOONKAMP, J. H. M.: Propagation, dynamics and control of laminar premixed flames. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011), S. 863–886
- [20] PREETHAM, T. S. K. ; LIEUWEN, T.: Response of premixed flames to flow oscillations: unsteady curvature effects. In: *44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. Reno, US, 2006. – Paper # AIAA 2006-960
- [21] SUN, C. J. ; LAW, C. K.: On the nonlinear response of stretched premixed flames. In: *Combustion and Flame* 121 (2000), S. 236–248
- [22] JOULIN, G.: On the response of premixed flames to time-dependent stretch and curvature. In: *Combustion Science and Technology* 97 (1994), S. 219–229
- [23] KADOWAKI, S. ; HASEGAWA, T.: Numerical simulation of dynamics of premixed flames: flame instability and vortex-flame interaction. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 31 (2005), S. 193–241

-
- [24] GUTMARK, E. J. ; PARR, T. P. ; PARR, D. M. ; CRUMP, J. E. ; SCHADOW, K. C.: On the role of large and small-scale structures in combustion control. In: *Combustion Science and Technology* 66 (1989), S. 107–126
- [25] FLEIFIL, M. ; ANNASWAMY, A. M. ; GHONEIM, Z. A. ; GHONIEM, A. F.: Response of a laminar premixed flame to flow Oscillations: a kinematic model and thermoacoustic instability results. In: *Combustion and Flame* 106 (1996), S. 487–510
- [26] DUCRUIX, S. ; DUROX, D. ; CANDEL, S.: Theoretical and experimental determinations of the transfer function of a laminar premixed flame. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 28 (2000), S. 765–773
- [27] RICHARDS, G. A. ; JANUS, M. C.: Characterization of oscillations during premix gas turbine combustion. In: *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 120 (1998), S. 294–302
- [28] SATTELMAYER, T.: Influence of the combustor aerodynamics on combustion instabilities from equivalence ratio fluctuations. In: *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 125 (2003), S. 11–19
- [29] KELLER, J. J.: Thermoacoustic oscillations in combustion chambers of gas turbines. In: *AIAA Journal* 33 (1995), S. 2280–2287
- [30] SCHULLER, T. ; DUROX, D. ; CANDEL, S.: Dynamics of and noise radiated by a perturbed impinging premixed jet flame. In: *Combustion and Flame* 128 (2002), S. 88–110
- [31] KOHSE-HÖINGHAUS, K. ; BARLOW, R. S. ; ALDÉN, M. ; WOLFRUM, J.: Combustion at the focus: laser diagnostics and control. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), S. 89–123
- [32] BARLOW, R. S. ; CARTER, C. D. ; PITZ, R. W.: Applied combustion diagnostics. In: KOHSE-HÖINGHAUS, K. (Hrsg.) ; JEFFRIES, J. B. (Hrsg.): *Applied Combustion Diagnostics*. New York : Taylor & Francis, 2002, S. 384–407
- [33] HASSEL, E. P. ; LINOW, S.: Laser diagnostics for studies of turbulent combustion. In: *Measurement Science and Technology* 11 (2000), S. R37–R57
- [34] PUTNAM, A. A.: *Combustion-driven oscillations in industry*. New York : American Elsevier Pub. Co., 1971
- [35] KREBS, W. ; FLOHR, P. ; PRADE, B. ; HOFFMANN, S.: Thermoacoustic stability chart for high-intensity gas turbine combustion systems. In: *Combustion Science and Technology* 174 (2002), S. 99–128

- [36] CHO, J. H. ; LIEUWEN, T. C.: Modeling the response of premixed flames to mixture ratio perturbations. In: *Proceedings of the ASME Turbo Expo 2003: Power for Land, Sea and Air*. Atlanta, US, 2003. – Paper # GT2003-38089
- [37] CHO, J. H. ; LIEUWEN, T.: Laminar premixed flame response to equivalence ratio oscillations. In: *Combustion and Flame* 140 (2005), S. 116–129
- [38] SHREEKRISHNA, S. H. ; LIEUWEN, T.: Premixed flame response to equivalence ratio perturbations. In: *Combustion Theory and Modelling* 14 (2010), S. 681–714
- [39] MARZOUK, Y. M. ; GHONIEM, A. F. ; NAJM, H. N.: Dynamic response of strained premixed flames to equivalence ratio gradients. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 28 (2000), S. 1859–1866
- [40] LAUVERGNE, R. ; EGOLFOPOULOS, F. N.: Unsteady response of C₃H₈/air laminar premixed flames submitted to mixture composition oscillations. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 28 (2000), S. 1841–1850
- [41] SANKARAN, R. ; IM, H. G.: Dynamic flammability limits of methane/air premixed flames with mixture composition fluctuations. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 29 (2002), S. 77–84
- [42] KÖNIG, K. ; MAAS, U.: Investigation of the dynamics of periodically perturbed counterflow flames. In: *Proceedings of the European Combustion Meeting* (2005)
- [43] KÖNIG, K. ; BYKOV, V. ; MAAS, U.: Investigation of the dynamical response of methane-air counterflow flames to inflow mixture composition and flow field perturbations. In: *Flow, Turbulence and Combustion* 83 (2009), S. 105–129
- [44] BIRBAUD, A. L. ; DUCRUIX, S. ; DUROX, D. ; CANDEL, S.: The nonlinear response of inverted “V” flames to equivalence ratio nonuniformities. In: *Combustion and Flame* 154 (2008), S. 356–367
- [45] WU, R. ; HEMCHANDRA, S.: Premixed flame response to equivalence ratio perturbations : Lean flammability cross-over. In: *7th US National Technical Meeting of the Combustion Institute*. Atlanta, US, 2011, S. 1285–1297
- [46] MONGIA, R. ; DIBBLE, R. ; LOVETT, J.: Measurement of air-fuel ratio fluctuations caused by combustor driven oscillations. In: *International Gas Turbine & Aeroengine Congress & Exhibition*. Stockholm, SE, 1998. – Paper # 98-GT-304
- [47] LEE, J. G. ; KIM, K. ; SANTAVICCA, D. A.: Measurement of equivalence ratio fluctuation and its effect on heat release during unstable combustion. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 28 (2000), S. 415–421

-
- [48] SCHILDMACHER, K.-U. ; KOCH, R. ; BAUER, H.-J.: Experimental characterization of premixed flame instabilities of a model gas turbine burner. In: *Flow, Turbulence and Combustion* 76 (2006), S. 177–197
- [49] KANG, D. M. ; FERNANDEZ, V. ; RATNER, A. ; CULICK, F. E. C.: Measurements of fuel mixture fraction oscillations of a turbulent jet non-premixed flame. In: *Combustion and Flame* 156 (2009), S. 214–220
- [50] SCHWARZ, H. ; ZIMMER, L. ; DUROX, D. ; CANDEL, S.: Detailed measurements of equivalence ratio modulations in premixed flames using laser Rayleigh scattering and absorption spectroscopy. In: *Experiments in Fluids* 49 (2010), S. 809–821
- [51] SWEENEY, M. S. ; HOCHGREB, S. ; BARLOW, R. S.: The structure of premixed and stratified low turbulence flames. In: *Combustion and Flame* 158 (2011), S. 935–948
- [52] NGUYEN, Q. V. ; DIBBLE, R. W. ; CARTER, C. D. ; FIECHTNER, G. J. ; BARLOW, R. S.: Raman-LIF measurements of temperature, major species, OH, and NO in a methane-air Bunsen flame. In: *Combustion and Flame* 105 (1996), S. 499–510
- [53] MASRI, A. R. ; DIBBLE, R. W. ; BARLOW, R. S.: The structure of turbulent nonpremixed flames revealed by Raman-Rayleigh-LIF measurements. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 22 (1996), S. 307–362
- [54] MEIER, W. ; BARLOW, R. S. ; CHEN, Y.-L. ; CHEN, J.-Y.: Raman/Rayleigh/LIF measurements in a turbulent CH₄/H₂/N₂ jet diffusion flame: experimental techniques and turbulence-chemistry interaction. In: *Combustion and Flame* 123 (2000), S. 326–343
- [55] MANSOUR, M. S. ; CHEN, Y.-C.: Line Raman, Rayleigh, and laser-induced predissociation fluorescence technique for combustion with a tunable KrF excimer laser. In: *Applied Optics* 35 (1996), S. 4252–4260
- [56] CABRA, R. ; MYHRVOLD, T. ; CHEN, J. Y. ; DIBBLE, R. W. ; KARPETIS, A. N. ; BARLOW, R. S.: Simultaneous laser Raman-Rayleigh-LIF measurements and numerical modeling results of a lifted turbulent H₂/N₂ jet flame in a vitiated coflow. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 29 (2002), S. 1881–1888
- [57] NOOREN, P. A. ; VERSLUIS, M. ; VAN DER MEER, T. H. ; BARLOW, R. S. ; FRANK, J. H.: Raman-Rayleigh-LIF measurements of temperature and species concentrations in the Delft piloted turbulent jet diffusion flame. In: *Applied Physics B* 71 (2000), S. 95–111

- [58] KECK, O.: *Untersuchungen zur Chemie-Turbulenz-Wechselwirkung an eingeschlossenen verdrallten Erdgas/Luft- Diffusionsflammen - Laserspektroskopische Bestimmung der Temperatur- und Speziesverteilungen mit Einzelpulsanregung*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Diss., 2002
- [59] LAPP, M. ; GOLDMAN, L. M. ; PENNEY, C. M.: Raman scattering from flames. In: *Science* 175 (1972), Nr. 4026, S. 1112–1115
- [60] DRAKE, M. C. ; ROSENBLATT, G. M.: Flame temperatures from Raman scattering. In: *Chemical Physics Letters* 44 (1976), S. 313–316
- [61] STRICKER, W.: Local temperature measurements in flames by laser Raman spectroscopy. In: *Combustion and Flame* 27 (1976), S. 133–136
- [62] SETCHELL, R. E. ; MILLER, J. A.: Raman scattering measurements of nitric oxide in ammonia/oxygen flames. In: *Combustion and Flame* 33 (1978), S. 23–32
- [63] AESCHLIMAN, D. P. ; CUMMINGS, J. C. ; HILL, R. A.: Raman spectroscopic study of a laminar hydrogen diffusion flame in air. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 21 (1979), S. 293–307
- [64] LAPP, M. ; PENNEY, C. M. ; GOLDMAN, L. M.: Vibrational Raman scattering temperature measurements. In: *Optics Communications* 9 (1973), S. 195–200
- [65] DIBBLE, R. W. ; MASRI, A. R. ; BILGER, R. W.: The spontaneous Raman scattering technique applied to nonpremixed flames of methane. In: *Combustion and Flame* 67 (1987), S. 189–206
- [66] MASRI, A. R. ; BILGER, R. W. ; DIBBLE, R. W.: “Fluorescence” interference with Raman measurements in nonpremixed flames of methane. In: *Combustion and Flame* 68 (1987), S. 109–119
- [67] SMITH, L. L. ; DIBBLE, R. W. ; TALBOT, L. ; BARLOW, R. S. ; CARTER, C. D.: Laser Raman scattering measurements of differential molecular diffusion in turbulent nonpremixed jet flames of H₂/CO₂ fuel. In: *Combustion and Flame* 100 (1995), S. 153–160
- [68] MEIER, W. ; PRUCKER, S. ; CAO, M.-H. ; STRICKER, W.: Characterization of turbulent H₂/N₂/air jet diffusion flames by single-pulse spontaneous Raman scattering. In: *Combustion Science and Technology* 118 (1996), S. 293–312
- [69] BERGMANN, V. ; MEIER, W. ; WOLFF, D. ; STRICKER, W.: Application of spontaneous Raman and Rayleigh scattering and 2D LIF for the characterization of

-
- a turbulent CH₄/H₂/N₂ jet diffusion flame. In: *Applied Physics B* 66 (1998), S. 489–502
- [70] PITZ, R. W. ; WEHRMEYER, J. A. ; BOWLING, J. M. ; CHENG, T. S.: Single pulse vibrational Raman scattering by a broadband KrF excimer laser in a hydrogen-air flame. In: *Applied Optics* 29 (1990), S. 2325–2332
- [71] CHENG, T. S. ; YUAN, T. ; CHAO, Y. C. ; LU, C. C. ; WU, D. C.: Premixed methane-air flame spectra measurements using UV Raman scattering. In: *Combustion Science and Technology* 135 (1998), S. 65–84
- [72] LEDERMAN, S. ; CELENTANO, A. ; GLASER, J.: Temperature, concentration, and velocity in jets, flames, and shock tubes. In: *Physics of Fluids* 22 (1979), S. 1065–1072
- [73] STEPHENSON, D. A. ; AIMAN, W. R.: A laser Raman probe of a premixed laminar flame. In: *Combustion and Flame* 31 (1978), S. 85–88
- [74] SUNG, C. J. ; LIU, J. B. ; LAW, C. K.: Structural response of counterflow diffusion flames to strain rate variations. In: *Combustion and Flame* 102 (1995), S. 481–492
- [75] 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
- [76] EGERMANN, J. ; SEEGER, T. ; LEIPERTZ, A.: Application of 266-nm and 355-nm Nd:YAG laser radiation for the investigation of fuel-rich sooting hydrocarbon flames by Raman scattering. In: *Applied Optics* 43 (2004), S. 5564–5574
- [77] RABENSTEIN, F. ; LEIPERTZ, A.: One-dimensional, time-resolved Raman measurements in a sooting flame made with 355-nm excitation. In: *Applied Physics B* 37 (1998), S. 4937–4943
- [78] GEYER, D. ; KEMPF, A. ; DREIZLER, A. ; JANICKA, J.: Scalar dissipation rates in isothermal and reactive turbulent opposed-jets: 1-D-Raman/Rayleigh experiments supported by LES. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), S. 681–689
- [79] BARLOW, R. S. ; KARPETIS, A. N.: Measurements of scalar variance, scalar dissipation, and length scales in turbulent piloted methane/air jet flames. In: *Flow, Turbulence and Combustion* 72 (2004), S. 427–448
- [80] BARLOW, R. S. ; DUNN, M. J. ; SWEENEY, M. S. ; HOCHGREB, S.: Unexpected effects of preferential transport in turbulent premixed flames. In: *7th US National Combustion Meeting*. Atlanta, US, 2011. – Paper # 2C03

- [81] WILLIAMS, W. D. ; LEWIS, W. L. ; JONES, J. H.: *Measurements of temperature and N_2 number density in the combustion cylinder of a compression ignition engine utilizing laser-Raman diagnostics*. 1981. – Report # AEDC-TR-80-55
- [82] WITZE, P. O. ; DYER, T. M.: Laser measurement techniques applied to turbulent combustion in piston engines. In: *Experiments in Fluids* 4 (1986), S. 81–92
- [83] GU, Y. ; ROTHE, E. W. ; RECK, G. P. ; LOCKE, R. J. ; ANDERSON, R. C. ; HICKS, Y. R. ; NGUYEN, Q.-V.: One-dimensional UV-Raman imaging of a jet-A-fueled aircraft combustor in a high temperature and pressure test cell: a feasibility study. In: *Combustion Science and Technology* 174 (2002), S. 199–215
- [84] KOJIMA, J. ; NGUYEN, Q.-V.: Measurement and simulation of spontaneous Raman scattering in high-pressure fuel-rich H_2 -air flames. In: *Measurement Science and Technology* 15 (2004), S. 565–580
- [85] KOJIMA, J. ; NGUYEN, Q.-V.: Quantitative analysis of spectral interference of spontaneous Raman scattering in high-pressure fuel-rich H_2 -air combustion. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 94 (2005), S. 439–466
- [86] WEHR, L. ; MEIER, W. ; KUTNE, P. ; HASSA, C.: Single-pulse 1D laser Raman scattering applied in a gas turbine model combustor at elevated pressure. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007), S. 3099–3106
- [87] STOPPER, U. ; AIGNER, M. ; AX, H. ; MEIER, W. ; SADANANDAN, R. ; STÖHR, M. ; BONALDO, A.: PIV, 2D-LIF and 1D-Raman measurements of flow field, composition and temperature in premixed gas turbine flames. In: *Experimental Thermal and Fluid Science* 34 (2010), S. 396–403
- [88] AX, H. ; STOPPER, U. ; MEIER, W. ; AIGNER, M. ; GÜTHE, F.: Experimental analysis of the combustion behavior of a gas turbine burner by laser measurement techniques. In: *Proceedings of ASME Turbo Expo 2009: Power for Land, Sea and Air*. Orlando, US, 2009. – Paper # GT2009-59171
- [89] BOIARSKI, A. A. ; BARNES, R. H. ; KIRCHER, J. F.: Flame measurements utilizing raman scattering. In: *Combustion and Flame* 32 (1978), S. 111–114
- [90] AX, H. ; KUTNE, P. ; MEIER, W. ; KÖNIG, K. ; MAAS, U. ; CLASS, A. ; AIGNER, M.: Low pressure premixed CH_4 /air flames with forced periodic mixture fraction oscillations: experimental approach. In: *Applied Physics B* 94 (2009), S. 705–714
- [91] ZABETAKIS, M. G.: Flammability characteristics of combustible gases and vapors. In: *U.S. Bureau of Mines Bulletin* 627 (1965), S. 1–129

-
- [92] WARNATZ, J. ; MAAS, U. ; DIBBLE, R. W.: *Combustion - physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation*. 3. Auflage. Berlin [u.a.] : Springer, 2001
- [93] POPE, C. J. ; SHANDROSS, R. A. ; HOWARD, J. B.: Variation of equivalence ratio and element ratios with distance from burner in premixed one-dimensional flames. In: *Combustion and Flame* 116 (1999), S. 605–614
- [94] ZAMASHCHIKOV, V. V. ; NAMYATOV, I. G. ; BUNEV, V. A. ; BABKIN, V. S.: On the nature of superadiabatic temperatures in premixed rich hydrocarbon flames. In: *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 40 (2004), S. 32–35
- [95] LIU, F. ; GÜLDER, Ö. L.: Effects of H₂ and H preferential diffusion and unity Lewis number on superadiabatic flame temperatures in rich premixed methane flames. In: *Combustion and Flame* 143 (2005), S. 264–281
- [96] BILGER, R. W.: The structure of turbulent nonpremixed flames. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 22 (1988), S. 475–488
- [97] HIRSCHFELDER, J. O. ; CURTISS, C. F. ; BIRD, R. B.: *Molecular theory of gases and liquids*. 3. Auflage. New York [u.a.] : John Wiley & Sons, Inc., 1966
- [98] FAIRBANKS, D. F. ; WILKE, C. R.: Diffusion coefficients in multicomponent gas mixtures. In: *Industrial and Engineering Chemistry* 42 (1950), S. 471–475
- [99] SUTHERLAND, B. P. ; MAASS, O.: Measurement of the viscosity of gases over a large temperature range. In: *Canadian Journal of Research* 6 (1932), S. 428–443
- [100] LIDE, D. R.: *CRC handbook of chemistry and physics - a ready-reference book of chemical and physical data*. 87. Auflage. Boca Raton [u.a.] : CRC, Taylor and Francis, 2006
- [101] JOST, W.: *Diffusion - in solids, liquids, gases*. 3. Auflage. New York : Academic Press Inc., 1960
- [102] ZELDOVICH, Y. B. ; BARENBLATT, G. I. ; LIBROVICH, V. B. ; MAKHVILADZE, G. M.: *The mathematical theory of combustion and explosions*. New York [u.a.] : Consultants Bureau, 1985
- [103] PETERS, N. ; WILLIAMS, F. A.: The asymptotic structure of stoichiometric methane-air flames. In: *Combustion and Flame* 68 (1987), S. 185–207
- [104] COFFEE, T. P.: Kinetic mechanisms for premixed, laminar, steady state methane/air flames. In: *Combustion and Flame* 55 (1984), S. 161–170

- [105] WESTBROOK, C. K. ; DRYER, F. L.: Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 10 (1984), S. 1–57
- [106] GLASSMAN, I. ; YETTER, R. A.: *Combustion*. 4. Auflage. Amsterdam : Elsevier/Acad. Press, 2008
- [107] LEWIS, B. ; VON ELBE, G.: *Combustion, flames and explosions of gases*. 2. Auflage. New York : Academic Press Inc., 1951
- [108] DAHOE, A. E. ; DE GOEY, L. P. H.: On the determination of the laminar burning velocity from closed vessel gas explosions. In: *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 16 (2003), S. 457–478
- [109] WILLIAMS, F. A.: Progress in knowledge of flamelet structure and extinction. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 26 (2000), S. 657–682
- [110] AGGARWAL, S. K.: Extinction of laminar partially premixed flames. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 35 (2009), S. 528–570
- [111] LAW, C. K.: Propagation, structure, and limit phenomena of laminar flames at elevated pressures. In: *Combustion Science and Technology* 178 (2006), S. 335–360
- [112] PETERS, N.: *Turbulent combustion*. Cambridge [u.a.] : Cambridge University Press, 2000
- [113] LAW, C. K. ; SUNG, C. J.: Structure, aerodynamics, and geometry of premixed flamelets. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 26 (2000), S. 459–505
- [114] BELL, J. B. ; CHENG, R. K. ; DAY, M. S. ; SHEPHERD, I. G.: Numerical simulation of Lewis number effects on lean premixed turbulent flames. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007), S. 1309–1317
- [115] CHOI, C. W. ; PURI, I. K.: Contribution of curvature to flame-stretch effects on premixed flames. In: *Combustion and Flame* 126 (2001), S. 1640–1654
- [116] IDELCHIK, I. E.: *Handbook of hydraulic resistance*. 3. Auflage. Boca Raton : CRC Press, 1994
- [117] RAMAN, C. V. ; KRISHNAN, K. S.: A new type of secondary radiation. In: *Nature* 121 (1928), S. 501–502
- [118] ECKBRETH, A. C.: *Laser diagnostics for combustion temperature and species*. 2. Auflage. New York : Taylor & Francis, 1996
- [119] LONG, D. A.: *Raman spectroscopy*. London : McGraw-Hill, 1977

-
- [120] DEMTRÖDER, W.: *Laserspektroskopie - Grundlagen und Techniken*. 3. Auflage. Berlin : Springer, 1993
- [121] HERZBERG, G.: *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*. New York : van Nostrand, 1987
- [122] SCHRÖTTER, H. W. ; BERNSTEIN, H. J.: Intensity in the Raman effect - IX. Absolute intensities for some gases and vapors. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 12 (1964), S. 1–17
- [123] SCHRÖTTER, H. W. ; KLÖCKNER, H. W.: Raman scattering cross sections in gases and liquids. In: WEBER, A. (Hrsg.): *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*. Berlin [u.a.] : Springer, 1979
- [124] PRUCKER, S. ; MEIER, W. ; STRICKER, W.: A flat flame burner as calibration source for combustion research: temperatures and species concentrations of premixed H₂/air flames. In: *Review of Scientific Instruments* 65 (1994), S. 2908–2911
- [125] WEIGAND, P. ; LÜCKERATH, R. ; MEIER, W.: Documentation of flat premixed laminar CH₄/air standard flames: temperatures and species concentrations. <http://www.dlr.de/vt/datenarchiv/>
- [126] MORLEY, C.: Gaseq, Vers. 0.79. <http://www.arcl02.dsl.pipex.com/>
- [127] TAMURA, M. ; BERG, P. A. ; HARRINGTON, J. E. ; LUQUE, J. ; JEFFRIES, J. B. ; SMITH, G. P. ; CROSLY, D. R.: Collisional quenching of CH(A), OH(A), and NO(A) in low pressure hydrocarbon flames. In: *Combustion and Flame* 114 (1998), S. 502–514
- [128] GAYDON, A. G. ; WOLFARD, H. G.: *Flames - their structure, radiation and temperature*. 4. Auflage. London : Chapman and Hall, 1979
- [129] GAYDON, A. G.: *The spectroscopy of flames*. London : Chapman & Hall Ltd., 1957
- [130] NORI, V. N. ; SEITZMAN, J. M.: Chemiluminescence measurements and modeling in syngas, methane and jet-A fueled combustors. In: *45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. Reno, US, 2007. – Paper # AIAA 2007-466
- [131] DASCH, C. J.: One-dimensional tomography: a comparison of Abel, onion-peeling, and filtered backprojection methods. In: *Applied Optics* 31 (1992), S. 1146–1152
- [132] BEVINGTON, P. R.: *Data reduction and error analysis for the physical sciences*. New York [u.a.] : McGraw-Hill, 1969

- [133] LEVY, A.: The accuracy of the bubble meter method for gas flow measurements. In: *Journal of Scientific Instruments* 41 (1964), S. 449–453
- [134] BROOKS INSTRUMENTS: *Installation and operating manual - mass flow controllers*. 2001
- [135] ELECTRONIC SENSOR GMBH: *Technische Daten für Thermoelemente IEC 584-3*. 2011
- [136] MKS INSTRUMENTS INC.: *Analog 600 series selection guide - BARATRON[®] absolute capacitance manometers*. 2009
- [137] ANDREWS, G. E. ; BRADLEY, D.: Determination of burning velocities: a critical review. In: *Combustion and Flame* 18 (1972), S. 133–153
- [138] GARNER, F. H. ; LONG, R. ; THORLEY, B.: A comparison of schlieren, shadow and luminous methods of determining burning velocities. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 4 (1953)
- [139] CALDWELL, F. R. ; BROIDA, H. P. ; DOVER, J. J.: Combustion in Bunsen flames. In: *Industrial and Engineering Chemistry* 43 (1951), S. 2731–2739
- [140] SIEMENS AG: *Handbuch SITRANS FC MASSFLO*. 2001
- [141] GENTEC ELECTRO-OPTICS, INC.: *Laser power detectors instruction manual*. 2001
- [142] PAUWELS, J. F. ; CARLIER, M. ; DEVOLDER, P. ; SOCHET, L. R.: Experimental and numerical analysis of a low pressure stoichiometric methanol-air flame. In: *Combustion Science and Technology* 64 (1989), S. 97–117
- [143] GASNOT, L. ; DESGROUX, P. ; PAUWELS, J. F. ; SOCHET, L. R.: Detailed analysis of low-pressure premixed flames of $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{N}_2$: a study of prompt-NO. In: *Combustion and Flame* 117 (1999), S. 291–306
- [144] DIXON-LEWIS, G.: Structure of laminar flames. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 23 (1991), S. 305–324
- [145] LARKIN, P. J.: *IR and Raman spectroscopy*. Sudbury [u.a.] : Jones and Bartlett, 2005
- [146] PEARSE, R. W. B. ; GAYDON, A. G.: *The identification of molecular spectra*. London : Chapman & Hall, 1941

-
- [147] SMITH, G. P. ; LUQUE, J. ; PARK, C. ; JEFFRIES, J. B. ; CROSLLEY, D. R.: Low pressure flame determinations of rate constants for OH(A) and CH(A) chemiluminescence. In: *Combustion and Flame* 131 (2002), S. 59–69
- [148] KOJIMA, J. ; IKEDA, Y. ; NAKAJIMA, T.: Basic aspects of OH(A), CH(A), and C₂(d) chemiluminescence in the reaction zone of laminar methane-air premixed flames. In: *Combustion and Flame* 140 (2005), S. 34–45
- [149] MEIER, W. ; KECK, O.: Laser Raman scattering in fuel-rich flames: background levels at different excitation wavelengths. In: *Measurement Science and Technology* 13 (2002), S. 741–749
- [150] SOCHET, L.-R. ; LUCQUIN, M. ; BRIDOUX, M. ; CRUNELLE-CRAS, M. ; GRASE, F. ; DELHAYE, M.: Use of multichannel pulsed Raman spectroscopy as a diagnostic technique in flames. In: *Combustion and Flame* 36 (1979), S. 109–116
- [151] IKEDA, Y. ; KOJIMA, J. ; NAKAJIMA, T. ; AKAMATSU, F. ; KATSUKI, M.: Measurement of the local flamefront structure of turbulent premixed flames by local chemiluminescence. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 28 (2000), S. 343–350
- [152] DIMPFL, W. L. ; KINSEY, J. L.: Radiative lifetimes of OH($A^2\Sigma$) and Einstein coefficients for the $A-X$ system of OH and OD. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 21 (1979), S. 233–241
- [153] CLASS, A. G. ; MATKOWSKY, B. J. ; KLIMENKO, A. Y.: A unified model of flames as gasdynamic discontinuities. In: *Journal of Fluid Mechanics* 491 (2003), S. 11–49

Danksagung

Die beschriebenen Experimente wurden während meiner Zeit am Institut für Verbrennungstechnik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt in Stuttgart durchgeführt. Die Anwendung der Laser-Raman-Streuung in eingeschlossenen Flammen erfordert einen großen messtechnischen Aufwand sowie spezialisiertes Wissen bei der Durchführung des Experiments und der Auswertung der Daten. Ohne die Hilfe und den Rat von Kolleginnen und Kollegen wäre diese Arbeit nicht derart erfolgreich verlaufen. Ich möchte daher einigen Personen meinen Dank aussprechen, die auf unterschiedliche Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Vor allem danke ich meinem Doktorvater Professor Dr. Aigner, Leiter des Instituts für Verbrennungstechnik, für die Möglichkeit, eine Doktorarbeit auf dem Gebiet der Raman-Spektroskopie durchzuführen. Ohne die am Institut vorhandene Infrastruktur, die messtechnische Ausstattung und die kompetenten Wissensträger wäre diese Arbeit in Umfang und Qualität nicht möglich gewesen.

Herrn Professor Dr. Atakan danke ich für die Übernahme des Mitberichts und die damit verbundenen Mühen.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Wolfgang Meier für die fachliche Betreuung dieser Arbeit in freundschaftlich kollegialer Weise. Mit seinem umfassenden Fachwissen war er stets ein hilfreicher Ratgeber und Diskussionspartner, sowohl im Labor als auch bei der Interpretation der Ergebnisse.

Den Projektpartnern im Sonderforschungsbereich 606 um Professor Dr. Maas und Dr. Class vom KIT danke ich für die erfolgreiche und angenehme Zusammenarbeit bei der Definition und Zielrichtung der Experimente.

Meinen Kollegen Dr. Lorin Wehr, Dr. Peter Kutne, Ulrich Stopper, Jan Zanger sowie meinen studentischen Hilfskräften bin ich dankbar für ein angenehmes und produktives Umfeld bei der täglichen Arbeit im Labor und im Büro. Ihre Unterstützung bei der Vorbereitung und Durchführung der Experimente sowie im Umgang mit der Raman-Auswertesoftware war mir stets eine große Hilfe. Meiner Schwester Karin danke ich für ihre bereitwillige redaktionelle Hilfe bei dieser Dissertation.

Abschließend möchte ich mich bei allen, die nicht namentlich erwähnt sind, mich jedoch während meiner Zeit am Institut fachlich oder privat begleitet haben, für die schöne und erfolgreiche Zeit bedanken.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Holger Ax
Geburtsdatum	12.5.1978
Geburtsort	76437 Rastatt

Schulbildung

1984–1988	Grundschule in 77704 Oberkirch
1988–1997	Gymnasium in 77880 Sasbach

Studium

1998–2004	Studium der Luft- und Raumfahrttechnik an der Universität Stuttgart
– Studienarbeit	Aufbau und Inbetriebnahme eines Versuchsstandes für Niederdruckflammen beim Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V. (DLR) in Stuttgart
– Diplomarbeit	Test und Modellierung von Klebverbindungen zwischen Aluminiumbauteilen an der Universität Cranfield, UK

Berufliche Tätigkeit

2004–2011 und seit 2013	Wissenschaftlicher Mitarbeiter beim DLR in Stuttgart, Institut für Verbrennungstechnik
	Anwendung eindimensionaler Laser-Raman-Streuung in eingeschlossenen Flammen