Numerische Berechnung von Stickoxiden in turbulenten Flammen mit Transportgleichungs-PDF-Verfahren

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

Andreas Fiolitakis

aus Erlangen

Hauptberichter:	Priv. Doz. Dr.-Ing. Peter Gerlinger
Mitberichter:	Prof. Dr.-Ing. Andreas Kronenburg
Mitberichter:	Prof. Dr. rer. nat. Uwe Riedel

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Oktober 2013

Institut für Verbrennungstechnik der Luft- und Raumfahrt
der Universität Stuttgart

2014

Für meine Eltern

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verbrennungstechnik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR) in Stuttgart.

Daher möchte ich zuerst dem Institutsleiter Herrn Professor Dr.-Ing. Manfred Aigner und dem Leiter der Abteilung "Computer Simulation", Herrn Dr.-Ing. habil. Berthold Noll, meinen Dank aussprechen für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Priv. Doz. Dr.-Ing. Peter Gerlinger, der sehr viel Mühe und Zeit in die Betreuung dieser Arbeit gesteckt hat. Er war jederzeit offen für fachliche Diskussionen, was ich sehr zu schätzen gelernt habe. Seine umfangreiche Erfahrung im Gebiet der turbulenten Verbrennung und der Numerik waren stets eine große Hilfe und haben mir bei der Umsetzung des Transportgleichungs-PDF-Verfahrens sehr geholfen. Die Promotionszeit unter seiner fachlichen Führung war äußerst lehrreich und ist für mich persönlich eine sehr große Bereicherung.

Auch Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Kronenburg und Herrn Prof. Dr. rer. nat. Uwe Riedel möchte ich für die Übernahme des Mitberichtes und für die sehr hilfreichen Korrekturen des Manuskriptes danken.

Des Weiteren bedanke ich mich bei allen Kollegen des Instituts für Verbrennungstechnik, die mich während der Promotionszeit mit Rat und Tat begleitet haben. Namentlich möchte ich Herrn Dr. Peter Ess danken, der das hier verwendete Partikelverfolgungsverfahren für unstrukturierte Gitter entwickelt hat und der auch die hier verwendeten Rechengitter erstellt hat.

Meiner Frau Trupti danke ich für die Geduld und die zeitlichen Opfer, die meine Arbeit von ihr abverlangt hat. Und auch meinen Eltern danke ich, die letztlich die Voraussetzungen geschaffen haben für den Erfolg dieser Arbeit und denen ich daher diese Arbeit widme.

Zum Abschluss danke ich auch dem Jülich Super Computing Centre für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit.

Inhaltsverzeichnis

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis **9**

Abbildungsverzeichnis **19**

Tabellenverzeichnis **21**

Kurzfassung **23**

Abstract **25**

1 Einleitung **27**
1.1 Stand der Forschung . . . 27
1.2 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit . . . 31

2 Theoretische Grundlagen **33**
2.1 Erhaltungs- und Transportgleichungen . . . 33
2.2 Konstitutive Gleichungen . . . 34
2.2.1 Thermische und kalorische Zustandsgleichung . . . 34
2.2.2 Diffusive Flüsse . . . 35
2.2.3 Strahlungsquellterm . . . 39
2.2.4 Chemische Produktionsdichte . . . 40
2.3 Turbulenz: Gemittelte Erhaltungs- und Transportgleichungen . . . 42
2.4 PDF-Transportgleichung . . . 45
2.4.1 Grundlagen der Wahrscheinlichkeitstheorie . . . 45
2.4.2 Herleitung der Transportgleichung für die thermochemische PDF . . . 47
2.4.3 Lagrange'sches Monte-Carlo-Verfahren . . . 52
2.4.4 Modellierung ungeschlossener Terme . . . 56
2.5 Hybrides Verfahren . . . 62

3 Algorithmen **67**
3.1 Integration der stochastischen DGLs . . . 67
3.1.1 Integration des Diffusionschrittes . . . 67
3.1.2 Integration des Mischungschrittes . . . 70
3.1.3 Integration des Reaktionsschrittes . . . 72
3.1.4 Integration des Transportes im physikalischen Raum . . . 74
3.2 Erzeugung normalverteilter Zufallszahlen . . . 75
3.3 Zeitschrittsteuerung . . . 76
3.4 Räumliche und zeitliche Mittelung . . . 76
3.5 Partikellokalisierung und Randbedingungen . . . 77
3.6 Kontrolle der Partikelzahl . . . 81
3.7 Parallelisierung . . . 82

4 Reaktionsmechanismen **83**

4.1 NO_x Bildungspfade . . . 83
4.1.1 Thermisches NO . . . 83
4.1.2 Prompt-NO . . . 84
4.1.3 Distickstoffoxid-(N_2O)-Pfad . . . 85
4.1.4 Stickstoffdioxid-(NO_2)-Pfad . . . 86
4.1.5 NNH-Pfad . . . 86
4.2 Detaillierte Reaktionsmechanismen . . . 86
4.2.1 Laminare Methanflammen . . . 87
4.2.2 Laminare Wasserstoffflammen . . . 89

5 Validierung 95
5.1 Wasserstoff-Luft Flamme ("H3"-Flamme) . . . 95
5.1.1 Testfallbeschreibung und Modellierung . . . 95
5.1.2 Analyse der Flamme . . . 98
5.1.3 Untersuchung des Diffusionsmodells . . . 104
5.1.4 Berechnung der Stickoxide . . . 107
5.2 Methan-Luft Flamme ("Sandia-D"-Flamme) . . . 111
5.2.1 Testfallbeschreibung und Modellierung . . . 111
5.2.2 Analyse der Flamme . . . 114
5.2.3 Berechnung der Stickoxide . . . 123
5.3 Abgehobene Wasserstoffflamme ("Cabra"-Flamme) . . . 125
5.3.1 Testfallbeschreibung und Modellierung . . . 125
5.3.2 Berechnung der Flamme mit Standard-Modellkonstanten . . . 129
5.3.3 Berechnung der Flamme mit korrigierten Modellkonstanten . . . 133

6 Zusammenfassung 139

A Berechnung des Erwartungswertes mit der diskreten MDF 143

B Schließung der turbulenten Konvektion 145

C Einfluss der differentiellen Diffusion auf die MDF 147

D MDF Mischungsterm bei gleichen Diffusionskoeffizienten und Lewiszahl eins 151

E Erzeugung normalverteilter Zufallszahl 153

F Zufallszahlerzeugung gemäß Dreiecksverteilung 157

G San Diego NO Mechanismus 159

Literaturverzeichnis 161

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Bedeutung
Lateinische Symbole	
$a_1, ..., a_7$	Koeffizienten der NASA-Polynome
A	Flächeninhalt
A_{fk}	Stoßfaktor der k-ten Hinreaktion
$A_D, ..., H_D$	Parameter zur Berechnung des reduzierten Stoßintegrals Ω_D
$A_v, ..., F_v$	Parameter zur Berechnung des reduzierten Stoßintegrals Ω_v
B	Diffusionsmatrix im Wiener-Prozess
c_k	Parameter des Troe-Formalismus
c_p	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
c_{pm}	Molare Wärmekapazität bei konstantem Druck
C	Konzentration
C_M	Konzentration des inerten Stoßpartners
$C_{\varepsilon 1}, C_{\varepsilon 2}, C_\mu$	Modellkonstanten des k-ε-Modells
d	Parameter des Troe-Formalismus
D	Durchmesser
D	Diffusionskoeffizient
e_i	Stoßeffektivität der i-ten Spezies
E_{fk}	Aktivierungsenergie der k-ten Hinreaktion
f	Funktion (allgemein)
f_D	Driftvektor im Wiener-Prozess
F	Verteilungsfunktion
$F_{\mathrm{cent}k}$	Parameter des Troe-Formalismus
F_k	Parameter des Troe-Formalismus
F_ϕ	Verteilungsfunktion
$\mathscr{F}_\phi$	Massendichtefunktion
g	Erdbeschleunigung

Symbol	Bedeutung
G	Zerlegung der Diffusionsmatrix im Wiener-Prozess
h	Spezifische Enthalpie
h_m	Molare Enthalpie
H	Heaviside-Funktion
j	Diffusionsmassenfluss
k	Turbulente kinetische Energie
k_{fk}	Geschwindigkeitskoeffizient der k-ten Hinreaktion
k_B	Boltzmann-Konstante
l	Charakteristische Länge
$\dot{m}$	Chemische Produktionsdichte
m^*	Masse eines stochastischen Partikels
m_s	Sollmasse
M	Molare Masse
n_{fk}	Temperaturexponent der k-ten Reaktion
n_F	Normalenvektor der Zellfläche
n_k	Parameter des Troe-Formalismus
N	Anzahl
N_s	Anzahl der Spezies
N_P	Anzahl stochastischer Partikel
N_{Pcell}	Anzahl stochastischer Partikel in Zelle
N_{PF}	Anzahl stochastischer Partikel auf Zellfläche
N_r	Anzahl der Reaktionen
NTA	Gewichtungsparameter für die zeitliche Mittelung
p	Druck
p_0	Standarddruck
P_r	Reduzierter Druck
P_L	Lagrange'sche Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion
P_Ξ	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Poisson'schen Sprunggröße
P_ϕ	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion
$P_{\widehat{\phi}\|\phi}$	Bedingte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion
P'_ϕ	Momentane Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion

Symbol	Bedeutung
$\mathscr{P}$	Turbulente Produktion
q	Diffusiver Wärmefluss
$\dot{q}_r$	Strahlungsquellterm
Q	Variable (allgemein)
r	Normierter Richtungsvektor der Partikeltrajektorie
R	Universelle Gaskonstante
s	Spezifische Entropie
s_m	Molare Entropie
S	Quellterm (allgemein)
$\mathcal{S}$	Parameter
t	Zeit
t_D	Zeit aus Diffusion
t_T	Zeit aus Konvektion
T	Temperatur
T^{***}, T^{**}, T^{*}	Parameter des Troe-Formalismus
T_r	Reduzierte Temperatur
T_∞	Hintergrundstemperatur
u	Strömungsgeschwindigkeit
w_k	Äquivalenzgeschwindigkeit der k-ten Reaktion
w_{kf}	Vorwärtsgeschwindigkeit der k-ten Reaktion
w_{kb}	Rückwärtsgeschwindigkeit der k-ten Reaktion
W	Wiener-Prozess
V	Diffusive Driftgeschwindigkeit
V_{cell}	Volumen einer Finite-Volumen-Zelle
x	Raumkoordinate
x_P	Startpunkt des Partikels
x_M	Mittelpunkt der Zellfläche
X	Molenbruch
Y	Massenbruch
$\mathcal{Z}$	Elementenmassenbruch
Z	Mischungsbruch

Symbol	Bedeutung
Griechische Symbole	
α	Parameter des Troe-Formalismus
α_{pi}	Absorptionskoeffizient
δ	Dirac'sche Pseudofunktion
$\delta_{\alpha\beta}$	Kronecker-Delta
δ^i	Polaritäts-Parameter
ϵ	Lennard-Jones-Potenzial
ε	Turbulente Dissipation
ε_q	Restterm der Wärmeleitung
ε_{Y_i}	Restterm der Diffusion
ζ	Parameter der Ebenendarstellung
η	Normalverteilte Zufallszahl
θ	Gleichverteilte Zufallszahl
ϑ	Zufallszahl
κ	Isentropenexponent
λ	Wärmeleitfähigkeit
μ	Dynamische Viskosität
μ_p	Dipolmoment
ν	Stöchiometrischer Koeffizient
ν'	Stöchiometrischer Koeffizient der Hinreaktion
ν''	Stöchiometrischer Koeffizient der Rückreaktion
ξ	Zustandsraumvariable der Sprunggröße im Poissonprozess
Ξ	Sprunggröße im Poissonprozess
ρ	Dichte
σ	Teilchendurchmesser
$\sigma_k, \sigma_\varepsilon$	Modellkonstanten des k-ε-Modells
σ_{SB}	Stefan-Boltzmann-Konstante
τ	Spannungstensor
τ_P	Zeitmaß des Poissonprozesses
Φ	Korrekturfaktor
Ω_D	Reduziertes Stoßintegral

Symbol	Bedeutung
Ω_v	Reduziertes Stoßintegral

Dimensionslose Kennzahlen

CFL	Courant-Friedrichs-Lewy-Zahl
Le	Lewiszahl
Pr	Prandtlzahl
Re	Reynoldszahl
Sc	Schmidtzahl

Indizes

$*$	Stochastisches System
∞	Hochdruckbereich
$\widetilde{\bullet}$	Favre-Mittel
$\bullet'$	Fluktuation gegenüber Erwartungswert
$\bullet''$	Fluktuation gegenüber Favre-Mittel
0	Niederdrucklimit
B	Brennstoff
cell	Größen einer Finite-Volumen-Zelle
cluster	Größen für das Zusammenfügen von Partikeln
i, j, k, l, n	Summationsindices
max	Maximum
OX	Oxidator
split	Größen für das Teilen von Partikeln
S	Schnittpunkt
T	Turbulent
TA	Time Averaged
α, β, γ	Summationsindices für Raumkoordinaten

Vektoren

$\boldsymbol{n}$	Normalenvektor

Symbol	Bedeutung
$\boldsymbol{x}$	Ortsvektor
$\boldsymbol{\phi}$	Vektor der thermochemischen Variablen
$\boldsymbol{\psi}$	Zustandsraumvektor der thermochemischen Variablen
Operatoren	
$\langle \bullet \rangle$	Erwartungswert
Δ	Differenz
D	Diffusionsoperator
I	Identitätsoperator
M	Mischungsoperator
$Prob$	Wahrscheinlichkeit
R	Reaktionsoperator
T	Operator für den Transport im physikalischen Raum
var	Varianz
Abkürzungen	
BDF	Backwards Differentiation Formula
CD	Coalescence and Dispersion
CIC	Cloud-In-Cell
CMC	Conditional-Moment-Closure
EDC	Eddy Dissipation Concept
EMST	Euclidean-Minimum-Spanning-Trees
FGM	Flamelet-Generated-Manifolds
IEM	Interaction by Exchange with the Mean
LDA	Laser Doppler Anemometrie
LFP	Lagrangian-Fokker-Planck
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
LMSE	Linear Mean-Square Estimation
LTO	Landing Take-Off Zyklus
NOxEI	NO_x Emission Index
MDF	Massendichtefunktion
MP	Mapping Closure

Symbol	Bedeutung
MPI	Massage Passing Interface
MTA	Moving Time Average
PDF	Probability Density Function
PSP	Parameterized-Scalar-Profile
RANS	Reynolds Averaged Navier Stokes
RMS	Root Mean Square
RQL	Rich Burn - Quick Quench - Lean Burn
THETA	Turbulent Heat Release Extension of the TAU Code
TNF	Turbulent Non-premixed Flames

Abbildungsverzeichnis

2.5.1 Interaktion und Datenaustausch zwischen den Lösern im hybriden Verfahren. 63

3.1.1 Temperaturverläufe in einem Kanal für das Transportgleichungs-PDF-Verfahren mit Diffusionmodell (Kurve "TPDF-DIFF"), das Transportgleichungs-PDF-Verfahren mit LMSE-Modell (Kurve "TPDF-LMSE") und das Finite-Volumen-Verfahren (Kurve "FV") nach einer Lauflänge von 0,48 m. 68
3.1.2 Schematische Darstellung der PDF zur Mischungsmodellverifizierung.. 70
3.1.3 Verifizierung des LMSE-Modells. Abb. 3.1.3(a) zeigt den zeitlichen Verlauf des Massenbruchmittels (durchgezogene Linie) und der Massenbruchvarianz (gestrichelte Linie). Symbole bezeichnen die theoretische Abnahme der Varianz. Abb. 3.1.3(b) zeigt die PDF zu verschiedenen Zeiten (durchgezogene Linie: 0 s, gestrichelte Linie: 2 s, gepunktete Linie: 4 s). 71
3.1.4 Zeitlicher Verlauf für Mittelwert (durchgezogene Linie) und Varianz (gestrichelte Linie) nach dem Verfahren von Möbus [121]. Symbole stehen für die theoretische Abnahme der Varianz. 72
3.1.5 Vergleich zwischen entwickeltem Chemielöser und Cantera. Symbole stehen für Canterarechnungen. Durchgezogene Linie: Temperatur. Gestrichelte Linie: O_2. Punkt-gestrichelte Linie: H_2O. Gepunktete Linie: NO-Massenbruch mal 10 (Methan) bzw. NO-Massenbruch mal 10000 (Wasserstoff). 74
3.5.1 Darstellung der Partikellokalisierung im zweidimensionalen Raum [68]. 77
3.5.2 Schnittpunkte einer Partikeltrajektorie mit den Flächen einer Zelle [68]. . . . 78
3.5.3 Geometrische Beziehungen zwischen Einströmfläche und Bewegungsrichtung. 80

4.1.1 Bildungspfade für Prompt-NO nach Miller und Bowman (Quelle: [120]). . . . 84
4.1.2 Bildungspfade für Prompt-NO nach Moskaleva (Quelle: [125]). 85
4.2.1 Brenner für laminare Gegenstromflammen. 87
4.2.2 Berechnungsergebnisse zu laminaren Methanflammen. Punkte repräsentieren Messwerte nach [99]. Die oberste Bildzeile zeigt Rechnungen und Messungen bei einem Äquivalenzverhältnis von 2,5, die untere bei einem Äquivalenzverhältnis von 1,5. 88
4.2.3 Rechnungen von Fiolitakis et al. [54] zu den laminaren Gegenstromflammen 1 bis 4 von Rortveit et al. [161]. 91
4.2.4 Rechnungen von Fiolitakis et al. [54] zu den laminaren Gegenstromflammen 5 und 6 von Rortveit et al. [161]. 93
4.2.5 Rechnungen von Fiolitakis et al. [54] zu den laminaren Gegenstromflammen 7 und 8 von Rortveit et al. [161]. 94

5.1.1 Rechengebiet für "H3"-Flamme. 96
5.1.2 Vergleich des groben (35089 Knoten) und des feinen (71572 Knoten) Rechengitters am Düsenaustritt. 97
5.1.3 Konvergenzverläufe und RMS-Fehler in der Partikelmasse ("H3"-Flamme). Residuen nach [51]. 99

5.1.4 Favre-Mittelwerte verschiedener Variablen entlang der Flammenachse ("H3"-Flamme) [51]. 100
5.1.5 Standardabweichung der thermochemischen Variablen entlang der Flammenachse ("H3"-Flamme) [51]. 102
5.1.6 Radiale Profile von Favre-Mittelwerten und Standardabweichungen ("H3"-Flamme) [51]. 103
5.1.7 Streudiagramme der Hauptspezies über Temperatur ("H3"-Flamme). Daten für $x_1/D = 5$ nach [51]. 105
5.1.8 Streudiagramme der Temperatur über Mischungsbruch ("H3"-Flamme). Daten für $x_1/D = 5$ nach [51]. 106
5.1.9 Vergleich verschiedener Mechanismen zur NO-Bildung ("H3"-Flamme) [52]: Thermisches NO nach Warnatz mit Wasserstoff-Chemie nach Peters und Rogg (Linie "PRW"), GRI 2.11-Mechanismus (Linie "GRI 2.11") sowie NO-Chemie aus dem San Diego-Mechanismus kombiniert mit der Wasserstoff-Chemie nach Peters und Rogg (Linie "PRSD"). 108
5.1.10 Vergleich des Transportgleichungs-PDF-Verfahrens (Linie "TPDF") mit laminarer Chemie ("Linie LCH") und dem "assumed-PDF"-Verfahren (Linie "APDF") für die "H3"-Flamme [52]. 110
5.2.1 Brenner für "Sandia-D"-Flamme (Quelle [108]) 111
5.2.2 Rechengebiet für "Sandia-D"-Flamme. 112
5.2.3 Vergleich der Rechengitter für die "Sandia"-Flamme. 113
5.2.4 Konvergenzverlauf und RMS-Fehler in der Partikelmasse ("Sandia-D"-Flamme). 115
5.2.5 Favre-Mittelwerte entlang der Flammenachse ("Sandia-D"-Flamme) [52]. . . 117
5.2.6 Favre-Mittelwerte der Temperatur und der axialen Geschwindigkeit an verschiedenen radialen Positionen ("Sandia-D"-Flamme) [52]. 118
5.2.7 Standardabweichungen entlang der Flammenachse ("Sandia-D"-Flamme). Temperatur RMS nach [52]. 119
5.2.8 Standardabweichung der Temperatur an verschiedenen radialen Positionen ("Sandia-D"-Flamme). 120
5.2.9 Streudiagramme der Temperatur. Helle Punkte stehen für Messwerte, dunkle Punkte für berechnete Werte. Die helle, durchgezogene Linie sind Referenzwerte aus Rechnungen laminarer Flammen. 122
5.2.10 Vergleich von Temperatur und Stickoxiden, berechnet mit dem Transportgleichungs-PDF-Verfahren (Linie "TPDF"), "laminare Chemie" (Linie "LCH") und "assumed-PDF" (Linie "APDF"). Punkte "Exp." stehen für Messwerte [52]. 124
5.3.1 Brenner für "Cabra"-Flamme (Quelle [24]) 125
5.3.2 Zündverzugszeiten verschiedener Reaktionsmechanismen [53]: "O'Conaire"-Mechanismus (Kurve "CE"); "Peters"-Mechanismus (Kurve "PS"); "GRI 3.0"-Mechanismus (Kurve "GRI 3.0"); Mechanismus nach Li und Williams (Kurve "LI"); "GRI 2.11"-Mechanismus (Kurve "GRI 2.11) 127
5.3.3 Rechengebiet für "Cabra"-Flamme. 127
5.3.4 Gitterauflösungen im Nahbereich der Brennstoffdüse ("Cabra"-Flamme). . . 128
5.3.5 Konvergenzverlauf und RMS Fehler in der Partikelmasse ("Cabra"-Flamme). 130
5.3.6 Favre-Mittelwerte entlang der Flammenachse ("Cabra"-Flamme) [53]. 131
5.3.7 Favre-Mittelwerte der Temperatur an verschiedenen radialen Positionen ("Cabra"-Flamme) [53]. 132

5.3.8 Falschfarbendarstellung des Favre-gemittelten OH Massenbruch ("Cabra"-Flamme). Rechnung mit dem Standardsatz an Modellkonstanten [53]. 133
5.3.9 Konvergenzverlauf und RMS Fehler in der Partikelmasse (Parametervariation "Cabra"-Flamme). 134
5.3.10 Falschfarbendarstellung des Favre-gemittelten OH Massenbruch ("Cabra"-Flamme). Rechnung mit angepassten Modellkonstanten [53]. 134
5.3.11 Favre-Mittelwerte entlang der Flammenachse ("Cabra"-Flamme). Rechnung mit angepassten Modellkonstanten [53]. 135
5.3.12 Favre-Mittelwerte der Temperatur an verschiedenen radialen Positionen ("Cabra"-Flamme). Rechnung mit angepassten Modellkonstanten [53]. 136
5.3.13 Standardabweichungen entlang der Flammenachse ("Cabra"-Flamme). 137

Tabellenverzeichnis

3.1 PDF Parameter für Mischungsmodellverifizierung 71
3.2 Rechenzeitvergleich zwischen CVODES und Trapez-Verfahren 73

4.1 Reaktionsmechanismen für die Methanflammen Untersuchungen. 88
4.2 Brennstoffzusammensetzung in Molenbrüchen. 90
4.3 Reaktionsmechanismen für die Wasserstoffflammen Untersuchungen. 92

5.1 Rechenfälle für die “H3”-Flamme. 97
5.2 Thermochemischer Zustand der Pilotgase [3] (“Sandia-D”-Flamme). 112
5.3 Rechenfälle für die “Sandia-D”-Flamme. 113
5.4 Thermochemischer Zustand der Pilotgase (“Cabra”-Flamme). 126
5.5 Thermochemischer Gaszustand für Zündverzugsuntersuchungen [107]. 126
5.6 Rechenfälle für die “Cabra”-Flamme. 128

G.1 Reaktionsschema der NO Bildung (San Diego Mechanismus [4]). 159

Kurzfassung

Die Vermeidung und Reduktion von Schadstoffen ist ein zentraler Aspekt bei der Entwicklung technischer Verbrennungssysteme. Insbesondere bei Stickoxiden werden auf Grund gesetzlicher Regulierungen große Anstrengungen unternommen, um die Emissionen zu senken. Dank dieser Bemühungen ist es beispielsweise mit dem Konzept der Magerverbrennung gelungen in stationären Gasturbinen Emissionen im "single digit" Bereich zu realisieren, d.h. Emissionen unter 10 vppm NO. Bei der Entwicklung derartiger Technologien spielen Berechnungsmethoden wie etwa die numerische Strömungssimulation (Computational Fluid Dynamics, CFD) eine wichtige Rolle und haben dank verbesserter Modellierungsansätze in den letzten Jahrzehnten immer weiter an Bedeutung gewonnen. Trotz dieser Fortschritte in der Modellierung stoßen Berechnungsmodelle zum Teil an ihre Grenzen, wenn es um die Vorhersage von Stickoxidemissionen im "single digit" Bereich geht. Aus Gründen der Recheneffizienz werden beispielsweise in kommerziellen Programmen zur Stickoxidberechnung häufig einfache chemische Modelle zu Grunde gelegt, die zumeist nur den thermischen Bildungspfad für die NO Bildung berücksichtigen. Die Turbulenz-Chemie-Wechselwirkung wird in den meisten Fällen durch eine angenommene Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Temperatur geschlossen. Auch bei der Modellierung der mittleren chemischen Umsatzraten von Brennstoff- und Oxidator werden aus Gründen der Recheneffizienz häufig vereinfachte Modelle angewendet wie beispielsweise das Eddy-Dissipation-Concept Model (EDC). Letzteres kann unter ungünstigen Bedingungen in einer deutlichen Abweichung der berechneten Temperatur von den tatsächlich vorliegenden Werten resultieren. In der industriellen Praxis zeigt sich dann im Regelfall, dass diese Modelle bei einem temperatursensitiven Schadstoff wie NO nicht die notwendige Genauigkeit aufweisen, um Emissionen im "single digit" Bereich zu berechnen.
Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit ein Transportgleichungs-PDF-Verfahren (PDF: Probabilty Density Function, Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion) als möglicher Ansatz zur Berechnung von Stickoxiden untersucht. Der Transportgleichungs-PDF-Ansatz bietet den Vorteil, dass er unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen den Einfluss turbulenter Fluktuationen auf den chemischen Quellterm exakt darzustellen vermag. Damit verspricht dieser Ansatz bei der Berechnung der kinetisch kontrollierten Stickoxide in turbulenten Strömungen eine hohe Genauigkeit. In der vorliegenden Arbeit wird zu diesem Zweck ein Lagrange'sches Monte-Carlo-Verfahren verwendet, welches die Transportgleichung für die PDF der thermochemischen Variablen numerisch löst. Gekoppelt wird dieser Löser an den Finite-Volumen-Löser THETA des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR). Dieser berechnet in diesem hybriden Ansatz die strömungsmechanischen Größen sowie ein turbulentes Zeit- und Längenmaß.
Entscheidend für die erfolgreiche Anwendung des Transportgleichungs-PDF-Verfahrens ist die geeignete Modellierung ungeschlossener Terme. Dies betrifft insbesondere den ungeschlossenen Mischungsterm, der den Einfluss molekularer Mischung auf die PDF beschreibt. In diesem Punkt leistet die vorliegende Arbeit einen Beitrag durch ein (zum Zeitpunkt dieser Arbeit) neuwertiges Mischungsmodell. Es berücksichtigt in den Erwartungswerten der thermochemischen Variablen einen zusätzlichen Drift, der aus dem Fick'schen Diffusionsansatz und der Fourier'schen Wärmeleitung resultiert. Mit diesem Ansatz ist es möglich, differentielle Diffusion in Transportgleichungs-PDF-Verfahren zu berücksichtigen. Im Gegensatz zu ande-

ren Arbeiten zu dieser Thematik erzeugt dieser Ansatz einen Drift, der von den individuellen Eigenschaften eines stochastischen Partikels abhängt. Mit diesem Ansatz werden hier erstmalig im Rahmen von RANS (Reynolds Averaged Navier Stokes)/PDF Rechnungen Flammen modelliert. Es zeigt sich, dass mit dem Modell diffusionsstabilisierte turbulente Flammen berechnet werden können, deren physikalische Stabilisierung sonst nicht möglich ist. Darüber hinaus belegen Modellrechnungen an einem Kanal, dass dieser Ansatz auch in der Lage ist, Wandwärmeübergänge richtig zu modellieren, was den Anwendungsbereich dieses neuwertigen Modells deutlich erweitert.
Neben einer guten Modellierung der Turbulenz-Chemie-Wechselwirkung, ist für NO-Berechnungen auch die Verwendung genauer Reaktionsmechanismen notwendig. Zu diesem Zweck werden zunächst Stickoxide in laminaren Gegenstromdiffusionsflammen berechnet und die Rechenergebnisse mit Messdaten verglichen. Dieser Vergleich gibt Aufschluss über die Güte eines Mechanismus in Bezug auf dessen Genauigkeit bei der Schadstoffberechnung. Durchgeführt wird dieser Vergleich sowohl für Wasserstoff als auch für Methan. Es zeigt sich dabei, dass zum Teil noch große Defizite in der kinetischen Modellierung von NO vorliegen. Durch Verwendung unterschiedlicher detaillierter und in der Literatur akzeptierter Reaktionsmechanismen ist es möglich, in der gleichen Flamme Emissionen zu berechnen, die im Vergleich zum Experiment um einen Faktor zwei zu hoch oder zu niedrig sind. Untersucht wird auch die Möglichkeit NO Bildung einzig durch den thermischen Bildungspfad kinetisch zu modellieren. Die Untersuchungen hierzu zeigen, dass in einem gewissen Temperaturbereichen dieser Pfad allein nicht in der Lage ist, die NO Emissionen in Flammen genau abzubilden.
Mit Hilfe der Untersuchungen an laminaren Flammen werden Mechanismen ausgewählt, die bei der Oxidation von Wasserstoff und Methan gute Berechnungsergebnisse in den Stickoxiden erzielen. Diese werden anschließend zur Berechnungen von Stickoxiden in turbulenten Wasserstoff- und Methanflammen verwendet. Untersucht werden drei verschiedene Strahlflammen, die sich in ihrer Komplexität unterscheiden. Der einfachste Fall ist eine turbulente Wasserstoff-Luft-Flamme ("H3"-Flamme), die im Hinblick auf die Brennstoffoxidation sehr gleichgewichtsnah ist. Höhere Komplexität weist die zweite Flamme auf, eine pilotierte Methan-Luft-Flamme ("Sandia-D"-Flamme), bei der lokales Verlöschen auftritt. Die höchste Komplexität bietet eine abgehobene Wasserstoffflamme ("Cabra"-Flamme), die als dritte turbulente Flamme untersucht wird. Die Berechnungen werden mit unterschiedlichen Diskretisierungen durchgeführt, um die Rechnungen numerisch abzusichern. Um die Qualität der Rechnungen zu bewerten, werden in allen Testfällen die Rechenergebnisse mit experimentellen Daten der Erwartungswerte sowie der Standardabweichungen verglichen. Insgesamt zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Resultaten des Transportgleichungs-PDF-Verfahrens und den Messungen. Insbesondere belegen Streudiagramme für die Temperatur, dass bei der diffusionskontrollierten "H3"-Flamme das hier eingeführte Diffusionsmodell Effekte differentieller Diffusion zu beschreiben vermag. Vergleiche mit anderen Verbrennungsmodellen, wie etwa einem multivariaten "assumed-PDF"-Ansatz oder der "laminaren Chemie" zeigen, dass der Transportgleichungs-PDF-Ansatz deutlich bessere Ergebnisse im thermochemischen Feld und somit in den Stickoxiden liefert. Somit bewirkt die Verwendung des Transportgleichungs-PDF-Verfahrens eine signifikante Erhöhung in der Genauigkeit. Erwartungsgemäß sind wesentliche Schwachpunkte die Modellierung der Turbulenz der Strömung und die Modellierung turbulenter Mischung, was in dieser Arbeit quantifiziert wird. Insbesondere der Einfluss des Turbulenzmodelles verdient hier Beachtung. Es liefert letztlich das Zeit- und Längenmaß der Turbulenz, welche als Eingangsgrößen in das Mischungsmodell sowie dem räumlichen Transport der PDF dienen. Der Einfluss des Zeit- und Längenmaßes auf die Gesamtlösung kann (für ein gegebenes Mischungsmodell) unter ungünstigen Bedingungen erheblich sein, wie das Beispiel der "Cabra"-Flamme in dieser Arbeit zeigt.

Abstract

The suppression and reduction of pollutants is a central aspect in the design of technical combustion systems. Due to strict legal regulations, great efforts are made to reduce in particular the emissions of nitric oxides. Thanks to such efforts it is possible to reduce for example the emissions of stationary gas turbines to the level of "single digit NO_x", i.e. emissions below 10 vppm NO, by employing lean combustion concepts. In the development of such technologies computational methods like CFD (computational fluid dynamics) play a vital role and have gained in importance during the last decades due to improved modelling capabilities. Despite these improvements, the modelling of nitric oxide remains to some extent still a problem, if "single digit NO_x" emissions have to be predicted. In many commercial CFD programs for example, mostly simple chemical models, based on the thermal NO pathway as the only source of nitric oxides, are used due to their low computational cost. Turbulence chemistry interaction is mainly modeled by an assumed probability density function (PDF) approach for temperature. For modeling the average conversion rate of oxidizer and fuel also simplified models like the Eddy-Dissipation-Concept (EDC) model are employed frequently in order to reduce the computational cost. This may result, however, in a significant deviation of the calculated temperature from its true values. In industrial practice it is then usually found that this methodology lacks the required accuracy to predict a temperature sensitive pollutant like NO, in particular when predictions of "single digit NO_x" emissions are required.
For this reason the transported PDF method is explored in this work as a possible approach for NO prediction. This method offers the advantage, that it is capable to employ detailed chemistry and to treat the effect of turbulence chemistry interaction in closed form. Therefore it promises a high accuracy for the prediction of the kinetically controlled NO formation. In the present work a Lagrangian Monte-Carlo method is implemented which solves numerically the transport equation of the joint thermochemical PDF. This solver is coupled in a hybrid approach to the finite volume solver THETA of the German Aerospace Center (DLR) which provides fluid mechanical quantities as well as turbulence time and length scales.
Decisive for a successful application of the transported PDF method is an appropriate modelling of unclosed terms appearing in the PDF transport equation. Of major importance is the unclosed mixing term, which takes the effect of molecular mixing on the PDF into account. To model this term the present work provides a novel approach. This mixing model takes an additional drift into account in the expectations of the thermochemical variables, which stems from Fickian diffusion and Fourier's law of heat conduction. With this approach it is possible, to include the effect of differential diffusion in the transported PDF method. In contrast to similar models this model results in a drift which depends on the thermochemical state of each individual stochastic particle. In the present work RANS (Reynolds Averaged Navier Stokes)/PDF calculations of flames are performed for the first time using this approach. It turns out that this model enables the computation of diffusion stabilized turbulent flames, which otherwise can not be modeled. Additional computations of flow in a heated channel demonstrate the capability of the model to accurately compute heat fluxes in the near-wall regions of turbulent flows, which significantly extends the area of application for this novel model.
In addition to models, which provide closure for turbulence chemistry interaction, reaction

mechanisms are required for the prediction of NO_x, which model accurately the chemical kinetics of NO formation. To this end the formation of nitric oxides is computed in laminar counterflow diffusion flames and compared to experimental data of NO concentrations. These computations help to assess the quality of NO reaction mechanisms. Comparisons are carried out for both hydrogen and methane flames. With the help of these investigations it is found that (to a certain extent) large deficits still exist in some of the kinetic mechanisms. By using different reaction mechanisms under- and overpredictions in nitric oxides by a factor of two are observed for the same flame. Additionally, the possibility to model NO formation by using solely the thermal NO pathway is investagated, too. For certain temperature ranges it turns out that this pathway alone is not capable to account accurately for nitric oxide formation in flames.

With the help of these investigations in laminar flames, reaction mechanisms are chosen, which achieve good accuracy in the prediction of nitric oxide concentrations. These mechanisms are used later on to compute nitric oxides in turbulent hydrogen and methane flames. Three flames are investigated which differ in their degree of complexity. The most simple flame considered is a turbulent hydrogen-air jet flame ("H3" flame) which is, with respect to fuel oxidation, close to equilibrium. A higher degree of complexity offers a piloted methane-air jet flame ("Sandia D" flame) which shows a certain amount of local extinction. The highest complexity is given by a lifted hydrogen air flame ("Cabra" flame), which is the third flame investigated in this work. All calculations are performed with different discretizations to ensure the numerical accuracy of all computations. In order to assess the quality of the computational results they are compared to experimental data. Both expectations and standard deviations are compared. In general, a good agreement is observed between calculation and measurement for all flames. Scatterplots of temperature prove in the case of the diffusion controlled "H3" flame the capability of the novel diffusion model presented here to account for differential diffusion effects. Comparisons to other modelling approaches like the "assumed PDF" method or "laminar chemistry" show that the transported PDF method yields an improved accuracy for the prediction of the overall thermochemical field as well as for the prediction of the nitric oxides. Therefore the use of the transported PDF method offers significant improvements in pollutant predictions. As expected, the modeling of turbulence and turbulent mixing turn out to be the weak points in this hybrid approach. The discrepancies in these models are quantified within this work. Attention must be paid in particular to the turbulence model employed. It provides the time and length scales of turbulence which are passed directly to the mixing model and to the spatial transport of the PDF. For a given mixing model the turbulent time and length scales may prove to have a significant influence on the overall solution as the example of the "Cabra" flame in this work illustrates.

1 Einleitung

Die Vermeidung von Schadstoffen, insbesondere von Stickoxiden, ist ein zentraler Aspekt bei der Auslegung von Gasturbinenbrennkammern. Bei stationären Gasturbinen waren bis in die 1980er Jahre hinein Silobrennkammern mit Diffusionsbrenner weit verbreitet, die auf Grund stöchiometrischer Verbrennungsbedingungen Stickoxidemissionen von bis zu 300 vppm bezogen auf 15 % O_2 aufwiesen [95]. Fluggasturbinen der ersten Generation hatten, abhängig von Ihrer Leistungsklasse, NO_x-Emissionsindices (NOxEI) von bis zu 70 g/kg bei Take-Off [124]. Dank verbesserter Brennkammertechnologien, wie etwa dem "Dry Low Emission" (DLE)-Brenner für die Verbrennung gasförmiger Brennstoffe oder dem Konzept der Fett-Magerverbrennung (Rich Burn - Quick Quench - Lean Burn, RQL) für flüssige Brennstoffe, konnten die Emissionen von Fluggasturbinen im Landing Take-Off (LTO) Zyklus um bis zu 50 % reduziert werden, bei stationären Gasturbinen sogar um bis zu 90 % [124]. Dennoch wird auf Grund gesetzlicher Auflagen eine weitere Reduktion angestrebt. Damit gelangt man bei stationären Gasturbinen in den Bereich von "single digit" NO_x, d.h. Emissionen unter 10 vppm bezogen auf 15% O_2.
Neben der Reduktion von Stickoxidemissionen wird auch eine Senkung der "Treibhausgas"-Emission (CO_2) immer wichtiger. Ein möglicher Weg dies zu erreichen ist der Einsatz von "alternativen" Brennstoffen, die sich (je nach Ursprung) stark in ihrer Zusammensetzung unterscheiden. Einen zuverlässigen Betrieb eines Brennersystems bei schwankender Brennstoffzusammensetzung zu gewährleisten ist somit in den letzten Jahren als zusätzlicher Aspekt bei der Brennkammerauslegung hinzugekommen.
Vor diesem Hintergrund ist die numerische Strömungssimulation (Computational Fluid Dynamics, CFD) für die Auslegung von Brennkammern in den letzten Jahrzehnten ein immer wichtigeres Werkzeug geworden. Dies gilt insbesondere für die Berechnung von Stickoxid-Emissionen im "single digit" NO_x-Bereich. Allerdings ist die Modellierung der Stickoxidbildung in turbulenter Verbrennung schwierig, was auf die Wechselwirkung von Turbulenz und chemischer Reaktion (Turbulenz-Chemie-Wechselwirkung) zurückzuführen ist. Ferner erfordert die Berücksichtigung aller bekannter NO-Bildungspfade in einer Schadstoffrechnung die Verwendung großer Reaktionsmechanismen, um die für die Stickoxid-Bildung notwendigen die Radikalkonzentrationen bereitzustellen. Diese Stoffkonzentrationen gehen dann als zusätzliche Unbekannte in das Berechnungsverfahren ein, was je nach Verbrennungsmodell den Aufwand einer Rechnung deutlich erhöhen kann.
Die Modellierung der Stickoxid-Bildung ist daher in den vergangenen Jahrzehnten Gegenstand einer Vielzahl von Arbeiten gewesen. Im folgenden Abschnitt wird daher zu Beginn dieser Arbeit zunächst auf den Stand der Forschung eingegangen.

1.1 Stand der Forschung

Eine der Hauptschwierigkeit bei der Berechnung von Stickoxiden in turbulenten Flammen ist die Modellierung der Turbulenz-Chemie-Wechselwirkung, die aus der Interaktion zwischen Turbulenz und chemischer Reaktion resultiert. Zum Zeitpunkt dieser Arbeit existieren in der Literatur eine Vielzahl von Modellansätzen, die sich mit diesem Problem befassen. Die Hauptschwierigkeit bei der Modellierung von Turbulenz-Chemie-Wechselwirkung liegt in der Schließung des nichtlinearen chemischen Quelltermes in den Transportgleichungen für

Stoffkonzentrationen: Wendet man auf die Transportgleichungen der einzelnen Stoffe in einer reagierenden Mischung die klassische Mittelung nach Reynolds an, so erhält man auf Grund der Nichtlinearität der chemischen Produktionsdichte in Stoffkonzentration und Temperatur ungeschlossene Terme. Diese Korrelationen sind zweiter und höherer Ordnung und können nur in wenigen Fällen modelliert oder vernachlässigt werden [60]. Hilfreich hat sich bisher bei der Berechnung von turbulenter Strömungen die Annahme unendlich schneller bzw. endlich schneller Chemie erwiesen. Erste Verbrennungsmodelle, wie das Eddy Dissipation Concept (EDC)-Modell von Magnussen und Hjertager [104], nutzen diese Annahme und gehen davon aus, dass die Chemie mischungskontrolliert ist, d.h., dass die Bildungsrate im wesentlichen von der Mischungsgeschwindigkeit von Brennstoff und Oxidator bestimmt wird, die dann instantan zu Produkten umgewandelt werden. Dies entspricht einem Verbrennungsprozess, bei dem die Damköhler-Zahl, die definiert ist als das Verhältnis von Mischungszeitskala zu Reaktionszeitskala, unendlich ist [35]. Ein weiteres Beispiel für ein Verbrennungsmodell, welches auf schneller Chemie basiert, ist das Flamelet-Modell für nicht-vorgemischte Verbrennung nach Peters [140]. Hier wird angenommen, dass die Verbrennung schnell in einer schmalen Reaktionszone abläuft, die keine innere Turbulenzstruktur aufweist. Auch hier wird von einer Damköhlerzahl größer als eins ausgegangen. Die Stickoxidbildung ist jedoch ein in erster Linie kinetisch kontrollierter Prozess. Nach Warnatz [182] liegen die Zeitskalen der Stickoxidbildung im Bereich von 1 s bis 0,1 s und damit mindestens eine Größenordnung über den turbulenten Zeitskalen. Die Modellierungsannahme "schnelle Chemie" ist für die Berechnung von Stickoxiden somit nicht geeignet.

Um diesem Problem zu begegnen, wurden obige Ansätze erweitert. Bereits in Ref. [104] schlagen Magnussen und Hjertager einen Ansatz vor, der für die Berechnung von Ruß endliche Reaktionsraten für die Rußbildung berücksichtigt. Diese Reaktionsraten werden aus einem Arrheniusansatz ermittelt, wobei in einer turbulenten Strömung gemittelte Temperatur und Stoffkonzentrationen verwendet werden, was als "laminare Chemie" bekannt ist [60]. Wie im Review zum EDC-Modell [103] dargestellt, ist mit der Berücksichtigung endlicher Reaktionsraten das EDC-Modell auch für die Stickoxidberechnung anwendbar. Jedoch basiert die Herleitung des EDC-Modelles auf "intuitiven Annahmen" [141], so dass die Modellkonstanten des EDC-Modelles bei Bedarf angepasst werden müssen, um gute Ergebnisse zu erzielen [141].

Auch das Flamelet-Modell für nicht-vorgemischte Verbrennung ermöglicht die Berechnung von Schadstoffen, wenn beispielsweise instationäre ("unsteady") Flamelets verwendet werden. Eine erfolgreiche Anwendung von "unsteady Flamelets" für die NO-Berechnung findet sich beispielsweise in den Arbeiten von Pitsch et al. [144], Barths et al. [17], Pitsch und Steiner [145] sowie Coelho und Peters [33]. Eine weitere Abwandlung des Flamelet-Modelles für die Stickoxid Berechnung findet sich bei Ihme und Pitsch [72]. In dieser Arbeit wird eine Transportgleichung für NO gelöst, wobei der Quellterm von NO als Funktion von Mischungsbruch und einer Reaktionsfortschrittsvariablen in einer Flamelet-Tabelle hinterlegt ist. Nachteilig an allen diesen Ansätzen ist jedoch, dass diese nur im Flamelet-Regime nicht-vorgemischter Verbrennung gültig sind.

Im Gegensatz zu den zuvor genannten Modellansätzen findet das Conditional-Moment-Closure (CMC) Modell [83] in der Literatur eine sehr viel breitere Anwendung in der Stickoxidberechnung. Wie der Name des Modelles bereits andeutet, werden bei diesem Modellansatz Transportgleichungen für die bedingten Erwartungswerte von Variablen gelöst. Ein derartiger Ansatz bietet Vorteile, wenn statistische Schwankungen der Variablen gegenüber dem bedingten Erwartungswert vernachlässigt werden können. Dadurch vereinfacht sich die Schließung nichtlinearer Terme, insbesondere die Schließung des chemischen Quelltermes, signifikant. Es zeigt sich für nicht-vorgemischte Verbrennung, dass sich diese Voraussetzungen erfüllen las-

sen, wenn der bedingte Erwartungswert bezüglich des Mischungsbruches gebildet wird [83]. Arbeiten, welche diesen Ansatz für die Stickoxideberechnung anwenden, finden sich u.a. bei Chen et al. [29], Smith et al. [168], Kronenburg et al. [90, 89, 88, 91], Barlow et al. [16], Romina und Bilger [160], Fairweather und Woolley [47, 48] sowie Kim und Huh [82]. Insgesamt liefert das CMC Modell gute Ergebnisse bei der Berechnung von Stickoxid-Emissionen.
Neben diesem Modell findet auch das FGM (Flamelet-Generated-Manifolds) Modell im gewissen Umfang Anwendung bei der Berechnung von Stickoxiden. Dieser Ansatz, der ursprünglich auf Van Oijen und De Goy [176] zurückgeht, parametrisiert den thermochemischen Zustand mittels Mischungsbruch und einer geeigneten Reaktionsfortschrittsvariablen. Der thermochemische Zustand wird als Funktion dieser Größen in vorberechneten Tabellen hinterlegt. Zur Erstellung der Tabellen wird ein Ensemble von laminaren, vorgemischten Flammen verwendet, wie von Van Oijen und De Goy [176] vorgeschlagen (nicht-vorgemischte Flammen finden auch Anwendung, allerdings wird dann an Stelle einer Reaktionsfortschrittsvariablen die Streckungsrate verwendet [179]). Arbeiten mit diesem Ansatz finden sich u.a. bei Vreman et al. [179], Godel et al. [65] und Ketelheun et al. [81]. Dabei wird zur Berechnung von NO in der Regel der Quellterm von NO tabelliert, der in der anschließenden Simulation in die Transportgleichung für die NO-Konzentration eingesetzt wird. Vorteilhaft an diesem Ansatz ist, dass ähnlich wie bei Flamelet-Modell der thermochemische Zustand vortabelliert ist. Somit können mit wenigen unabhängigen Variablen (Mischungsbruch und Reaktionsfortschrittsvariable) große Reaktionsmechanismen "parametrisiert" und in Flammenrechnungen eingesetzt werden. Eine zentrale Schwierigkeit bei Verwendung dieses Ansatzes für die Stickoxidberechnung ist allerdings die Definition einer Reaktionsfortschrittsvariablen, welche die Zeitskalen der Stickoxidbildung berücksichtigt [65]. Zur Behebung diese Problems schlagen beispielsweise Godel et al. [65] die Berücksichtigung der Stickoxidkonzentration in der Definition der Reaktionsfortschrittsvariablen.
In Sonderfällen gelingt es auch die gesamte chemische Kinetik durch eine einzige Mischungsbruch- und Reaktionsfortschrittsvariable zu beschreiben (die Transformation eines Reaktionsschemas auf Reaktions- und Mischungsbruchvariablen ist immer möglich, allerdings erhält man im allgemeinen Fall einen Mischungsbruchvektor sowie mehrere Reaktionsfortschrittsvariablen [56]). In den Arbeiten von Janicka und Kollman [74] sowie bei Neuber et al. [131] wird davon Gebrauch gemacht, indem der chemische Quellterm in den Stofftransportgleichungen zunächst auf diese beiden Variablen zurückgeführt und anschließend mit einer angenommenen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (Probability Density Function, PDF) geschlossen wird. Mit diesem Ansatz wird in [74] und [131] auch NO modelliert. Schwierig gestaltet sich bei diesem Ansatz u.a. die Modellierung der Verbund-Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion von Mischungsbruch und Reaktionfortschrittsvariable. Letztlich wird in diesen Arbeiten nur eine Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion des Mischungsbruches verwendet und der Einfluss von turbulenten Schwankungen in der Reaktionsfortschrittsvariablen vernachlässigt.
Vor dem Hintergrund der Schließungsproblematik für den chemischen Quellterm finden in den letzten Jahrzehnten vermehrt Transportgleichungs-PDF-Verfahren Anwendung, die eine indirekte, numerische Berechnung der thermochemischen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion ermöglichen. Der Grundgedanke beim Transportgleichungs-PDF-Verfahren ist es, die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion zu einem Zeitpunkt an einem Ort aus einer Transportgleichung zu berechnen und aus dieser heraus die statistischen Momente zu ermitteln. In den Arbeiten von Lundgren [101, 102] von 1967 und 1969 wird erstmalig eine Transportgleichung für die Geschwindigkeitskomponenten in einer turbulenten Strömung hergeleitet und beschrieben. Zur Beschreibung chemisch reagierender Strömungen ist die Verbund-PDF der thermochemischen Größen notwendig, für die in den Arbeiten von Dopazo und O'Brien [41, 42] und Pope [146] aus dem Jahr 1976 eine Transportgleichung hergeleitet wird. Die Stärke der

Transportgleichungs-PDF-Verfahren liegt darin, dass im Gegensatz zu allen Momentenverfahren alle räumlich lokalen, nicht linearen Terme geschlossen auftreten. Dies gilt insbesondere für den chemischen Quellterm. Aus diesem Grund verspricht das Transportgleichungs-PDF-Verfahren gute Ergebnisse bei der Berechnung von Stickoxiden, wenn zur Erfassung aller Bildungspfade detaillierte Chemie benutzt wird. Arbeiten mit diesem Modell, die sich mit der Berechnung von Stickoxiden befassen, finden sich u.a. bei Smith et al. [168] (die einen Vergleich zur oben erwähnten CMC Methode durchführen), Lindstedt et al. [97, 96], Tang et al. [175], Raman et al. [154], Wang und Chen [180], Liu et al. [100], Cao et al. [25, 27], Gkagkas et al. [62], Nanduri et al. [129], Juddoo et al. [79], Zhao et al. [186] sowie Ren et al. [159].

Es ist an dieser Stelle interessant näher zu betrachten, in wie Weit die Modelle aus der Literatur in der industriellen Praxis, d.h. in kommerziellen Berechnungsprogrammen, Anwendung finden. Es zeigt sich in einigen weit verbreiteten, kommerziellen CFD-Programmen, wie beispielsweise in ANSYS® CFX oder ANSYS® FLUENT [7, 8], dass trotz der sehr großen Modellvielfalt in der Literatur in der Regel effiziente und damit oft einfache Ansätze für die Stickoxid-Modellierung vorgeschlagen werden. Meist wird der thermische Bildungspfad nach Zeldovich [185] berücksichtigt. Eine Favre- oder Reynoldsgemittelten Transportgleichung für den NO-Massenbruch wird gelöst und der chemische Quellterm der Stickoxidbildung mit einer angenommenen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Temperatur [170, 171] geschlossen. Dieser Ansatz bietet Vorteile in Bezug auf die Rechenzeit. Im Grunde muss neben einer Modellgleichung für die Temperaturvarianz (die zur Parametrisierung der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion notwendig ist) nur eine Transportgleichung für Stickoxid gelöst werden. Für den thermischen Bildungspfad ist eine kinetische Modellierung möglich, die nur stabile Spezies in der chemischen Bildungsrate von NO berücksichtigt. Eine Berechnung von Radikalkonzentrationen ist bei diesem Modell nicht notwendig, so dass auf die Verwendung von detaillierten Reaktionmechanismen verzichtet werden kann. Letzteres kann (in Abhängigkeit vom gewählten Verbrennungsmodell zur Bestimmung der Radikalkonzentrationen) in langen Rechenzeiten resultieren.
Diese Vereinfachung in der chemischen Modellierung birgt natürlich auch Nachteile. Der thermische Bildungspfad für Stickoxide wird nach Correa [35] erst ab Temperaturen über 1800 K relevant, da der äußerst langsame, geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Bildung von thermischen NO eine hohe Aktivierungsenergie aufweist (siehe u.a. Warnatz [182]). Stöchiometrische Verbrennungsbedingungen mit hohen Temperaturen begünstigen daher die Bildung von thermischen NO. In DLE-Brennkammern werden jedoch gezielt unterstöchiometrische Verbrennungstemperaturen (zwischen 1800 K und 2000 K) und niedrige Fluidverweilzeiten realisiert, so dass in modernen Gasturbinenbrennkammern der thermische NO-Bildungspfad als Hauptverursacher der NO_x-Emissionen an Bedeutung verliert [132]. Für eine genaue NO Modellierung müssen daher zusätzliche Bildungspfade berücksichtigt werden. Dazu zählen Stickoxide aus Distickstoffoxid [105], N_2H [20] sowie NCN. Der letzte Bildungspfad wird nach Arbeiten von Moskaleva et al. [125] und Lamoureux et al. [93] zum Zeitpunkt dieser Arbeit als der wahrscheinlichere Bildungspfad für die Bildung des sogenannten “Prompt NO” (Fenimore-NO) [49] vermutet. Bisher wurde für die “Prompt NO” Bildung der Pfad über HCN angenommen. Der Bildungsweg über NCN ist bis heute noch nicht vollständig für alle Kohlenwasserstoffe geklärt. Daher findet sich der HCN-Pfad nach wie vor in den meisten detaillierten Verbrennungsmechanismen. Neben der Bildungschemie ist auch der Abbau von Schadstoffen wichtig. Einige wichtige Pfade finden sich bei Miller und Bowman [120]. Aus dieser Auflistung wird ersichtlich, dass für die Berechnung von “single digit” NO_x die Berücksichtung von thermischem NO als einzigen Bildungspfad vermutlich nicht ausreichend ist. Um eine bessere Genauigkeit zu erzielen, sollten mehrere Stickoxid-Bildungspfade in einer Schadstoffrechnung

eingebunden werden. Einige kommerzielle CFD-Programme versuchen an dieser Stelle Abhilfe zu schaffen, indem man beispielsweise den "Prompt NO"-Pfad durch das De Soete Modell [38] als globale Reaktionen abbildet. Solche Ansätze sind allerdings nur in einem begrenzten Bereich von Temperatur und Äquivalenzverhältnis anwendbar, was sich technischen Verbrennungssystemen mit einem weiten Temperatur- und Äquivalenzverhältnisbereich wiederum als nachteilig herausstellt.
Ein weiterer Schwachpunkt bei dieser NO-Berechnungsmethode ist neben der Modellierung der Reaktionskinetik auch die Modellierung der Turbulenz-Chemie-Wechselwirkung mittels einer angenommenen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion in der Temperatur. Ob einzig die Berücksichtigung von Temperaturschwankung zur Schließung des NO-Quelltermes ausreicht ist nicht klar. Ferner ist die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Temperatur a priori nicht bekannt. Es zeigt sich in der Literatur, dass dieser "Temperatur-PDF" Ansatz nur in sehr wenigen Arbeiten zur NO-Modellierung Anwendung findet, wie etwa bei Stapfe und Leuckel [170, 171].

1.2 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Wie im vorigen Abschnitt erläutert bietet das Transportgleichungs-PDF-Verfahren gegenüber anderen Verbrennungsmodellen den Vorteil, dass der chemische Quellterm geschlossen erscheint. Einschränkungen durch Modellierungsannahmen wie bei einigen der zuvor beschriebenen Modellansätze sind zumindest für die Modellierung von Turbulenz-Chemie-Wechselwirkung nicht notwendig. Der Ansatz bietet somit ein großes Potenzial für die Berechnung von Stickoxidemission im "single digit"-Bereich. Zielsetzung dieser Arbeit ist es daher, dieses Potenzial des Transportgleichungs-PDF-Verfahrens näher zu untersuchen. Dies umfasst neben der Implementierung der Methode die Untersuchung der Stickoxidbildung in turbulenten Flammen. In der vorliegenden Arbeit findet hierzu ein hybrides Verfahren Anwendung. Die Bezeichnung hybrides Verfahren resultiert daraus, dass nur die Verbund-PDF der thermochemische Größen Enthalpie und Gaszusammensetzung im Transportgleichungs-PDF-Verfahren berücksichtigt wird. Das Geschwindigkeitsfeld und Druckfeld wird durch die gemittelten Erhaltungsgleichungen für Impuls und Masse bestimmt, wie bei klassischen Momentenverfahren üblich. Zur numerischen Lösung dieses Gleichungssystems werden hier zwei unterschiedliche Lösungsverfahren verwendet. Während die Lösung der Erhaltungsgleichungen für Impuls und Masse mittels eines Finite-Volumen-Verfahrens erfolgt, wird zur Lösung der PDF-Transportgleichung ein Lagrang'sches Monte-Carlo-Verfahren verwendet. Die Implementierung und Anwendung des letztgenannten Lösers ist der zentrale Gegenstand dieser Arbeit. In Kapitel 2 werden zunächst ausführlich die theoretischen Grundlagen des Transportgleichungs-PDF-Verfahrens dargestellt. Dies betrifft neben der Herleitung und Vorstellung der PDF-Transportgleichung die Modellierung ungeschlossener Terme. In Kapitel 3 werden die numerische Algorithmen besprochen, die im Lagrange'schen Monte-Carlo-Verfahren Anwendung finden. Bevor es dann um die Berechnung von Stickoxiden in turbulenten Flammen geht, werden zunächst in Kapitel 4 verschiedene Reaktionsmechanismen im Hinblick auf ihre Genauigkeit bei der Bestimmung von NO-Konzentrationen untersucht. Zu diesem Zweck werden verschiedene eindimensionale Gegenstromdiffusionsflammen mit detaillierter Chemie berechnet und die berechneten Konzentrationsprofile mit Messdaten verglichen. Mechanismen mit einer guten Genauigkeit werden dann im Kapitel 5 im hybriden Verfahren zur Berechnungen von Stickoxiden in turbulenten Flammen eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden in Kapitel 6 zusammengefasst.

2 Theoretische Grundlagen

Im vorliegenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit behandelt. Ausgehend von den Erhaltungsgleichungen und den notwendigen konstitutiven Gleichungen wird die Verbund-Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der thermochemischen Größen eingeführt und eine Transportgleichung für diese hergeleitet. Dem schließt sich die Darstellung eines effizienten Lösungsverfahrens für die Transportgleichung an, dem Lagrange'schen Monte-Carlo-Verfahren.

2.1 Erhaltungs- und Transportgleichungen

Der Zustand eines inkompressiblen, chemisch reagierenden Gases wird vollständig durch die Erhaltungsgleichungen für Masse (Gl. (2.1.1)), Impuls (Gl. (2.1.2)) und Energie (Gl. (2.1.4)) sowie durch die Transportgleichung für die Komponentenmassen (Gl. (2.1.3)) beschrieben. Diese lauten im einzelnen

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\rho\, u_\alpha) = 0 \quad , \tag{2.1.1}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\, u_\beta) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\rho\, u_\alpha\, u_\beta) = -\frac{\partial p}{\partial x_\beta} + \frac{\partial \tau_{\beta\alpha}}{\partial x_\alpha} + \rho\, g_\beta, \quad \beta = 1, ..., 3 \quad , \tag{2.1.2}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\, Y_i) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\rho\, u_\alpha\, Y_i) = -\frac{\partial j_{i\alpha}}{\partial x_\alpha} + \dot{m}_i, \quad i = 1, ..., N_s - 1 \quad , \tag{2.1.3}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\, h) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\rho\, u_\alpha\, h) = -\frac{\partial q_\alpha}{\partial x_\alpha} + \rho\, \dot{q}_r \quad . \tag{2.1.4}$$

In den obigen Gleichungen wird die Einsteinsche Summationskonvention verwendet, d.h. über sich wiederholende Indices wird summiert. Die Verwendung der Einsteinschen Summationsvereinbarung wird in dieser Arbeit explizit angegeben. Griechische Indices stehen hier für die Raumkoordinaten, während lateinische für Komponenten stehen. Es ist zu beachten, dass bei den Erhaltungsgleichungen der Spezies bei insgesamt N_s Spezies nur $N_s - 1$ Transportgleichungen zu berücksichtigen sind, da eine Spezies durch das Gesetz von Dalton,

$$\sum_{i=1}^{N_s} Y_i = 1 \quad , \tag{2.1.5}$$

linear abhängig ist. Bei der Energiegleichung in der Form von Gl. (2.1.4) werden die Vereinfachungen niedriger Machzahl bereits berücksichtigt, d.h. es werden die Beiträge von Druckschwankungen, die mit dem Quadrat der Machzahl skalieren, vernachlässigt und von einem zeitunabhängigen Druck ausgegangen. Darüber hinaus sind Beiträge von potenzieller und kinetischer Energie sowie viskose Reibungsarbeit nicht enthalten [60]. Auf Grund der Annahme niedriger Machzahl werden Druckschwankungen thermodynamisch vernachlässigt. An dieser Stelle sei auf einen Punkt eingegangen, der häufig eine Quelle von Irrtümern ist. Die Vernachlässigung der Kompressibilität bedeutet nicht, dass Dichteänderungen unzulässig sind. Bei Verbrennung treten auf Grund der Temperaturänderung enorme Dichteunterschiede auf. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich auflösen, wenn man die Ursache der Dichteänderung betrachtet. Als Kompressibilitätseffekte gelten Dichteänderungen, die durch Druckschwan-

kungen verursacht werden [60]. Diese werden in der obigen Form der Erhaltungsgleichungen vernachlässigt. Im Gegensatz dazu spricht man bei Dichteänderung, die durch die Verbrennung verursacht werden, von einem dynamisch inkompressiblen Gas [60], d.h. die zeitliche Änderungsrate der Dichte ist zwar eine Funktion der unabhängigen Variablen zu einem gegebenen Zeitpunkt, sie ist aber keine Funktion der substantiellen Ableitung, d.h. der zeitlichen Änderungsraten, von unabhängigen Variablen. Sie ist somit eine rein kinematische Größe. Eine ausführliche Beschreibung findet sich bei Pope [148]. In diesem Fall ist die Kontinuitätsgleichung in der Form von Gl. (2.1.1) für inkompressible Strömungen auf Grund zunehmender numerischer Steifheit bei niedrigen Machzahlen ohne Präkonditionierung nicht anwendbar. Statt dessen wird eine Poissongleichung für den Druck unter Verwendung der Kontinuitätsgleichung (2.1.1) und den nach dem Ort differenzierten Impulsgleichungen (2.1.2) hergeleitet. Diese hat unter Verwendung der Einsteinschen Summationsvereinbarung die folgende Form [148]

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} = \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} - \frac{\partial \left(\rho \; u_\alpha \; u_\beta\right)}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(\frac{\partial \tau_{\beta\alpha}}{\partial x_\alpha} + \rho \; g_\beta\right) \quad . \tag{2.1.6}$$

Die Gleichungen (2.1.2) bis (2.1.4) sowie Gleichung (2.1.6) liefern Bestimmungsgleichungen für $N_s + 4$ Unbekannte, nämlich Druck p, Strömungsgeschwindigkeit u_β und die thermochemischen Variablen im Vektor $\boldsymbol{\phi} = (h, Y_1, ..., Y_{N_s-1})^T$. Letzterer besteht aus der spezifischen Enthalpie h und den Massenbrüchen Y_i. Um diese Gleichungen zu schließen müssen allerdings noch folgende Größen gegeben werden:

- Die Volumenkraft g_β, die hier durch die Erdschwere gegeben ist.
- Die chemische Produktionsdichte $\dot{m}_i$ der Komponente i.
- Der diffusive Massenfluss $j_{i\alpha}$ der Komponente i.
- Der diffusive Wärmefluss q_α.
- Der Strahlungsquellterm $\dot{q}_r$.

Des weiteren müssen die thermische sowie die kalorische Zustandsgleichungen gegeben sein, um abhängige Variablen wie Dichte und Temperatur berechnen zu können. Auf die konstitutiven Gleichungen dieser Größen wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

2.2 Konstitutive Gleichungen

In diesem Abschnitt werden die konstitutiven Gleichungen vorgestellt, die zur Schließung der Erhaltungs- und Transportgleichungen notwendig sind. Als erstes werden hier die thermische und die kalorische Zustandsgleichung behandelt.

2.2.1 Thermische und kalorische Zustandsgleichung

Bei der Berechnung turbulenter, reaktiver Strömungen wird in dieser Arbeit davon ausgegangen, dass das Fluid sich wie ein thermisch perfektes Gas verhält [60, 6], d.h. es wird von der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes ausgegangen und angenommen, dass die spezifische Wärmekapazität eine reine Temperaturfunktion ist. Die allgemeine Form des idealen Gasgesetzes für ein Gemisch idealer Gase ist gegeben durch

$$\frac{p}{\rho} = R \; T \; \sum_{i=1}^{N_s} \frac{Y_i}{M_i} \quad . \tag{2.2.1}$$

In dieser thermischen Zustandsgleichung bezeichnet M_i die molare Masse der Spezies i und R die molare allgemeine Gaskonstante, die einen Wert von 8,314 J/(mol K) besitzt [18].

Das ideale Gasgesetz für einen Stoff folgt aus dieser Gleichung, wenn der Massenbruch für die Komponente i auf eins gesetzt wird. Für die innere Energie eines idealen Gases gilt nach Bosnjakovic und Knoche [18], dass diese eine reine Funktion der Temperatur und somit unabhängig vom Druck ist. Aus der thermischen Zustandsgleichung (2.2.1) folgt zusammen mit der Definitionsgleichung für die spezifische Enthalpie h_i eines Stoffes i, dass auch diese eine reine Temperaturfunktion ist. Es gilt

$$h_i = h_i(T) \quad .$$

Die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck c_{pi} eines Stoffes i ist somit auch eine reine Temperaturfunktion [18]. Um die Temperaturabhängigkeit zu berücksichtigen, werden NASA-Polynome nach McBride et al. [110] für die molare Wärmekapazität c_{pmi} eines Stoffes i verwendet

$$\frac{c_{pmi}(T)}{R} = a_{1i} + a_{2i}\ T + a_{3i}\ T^2 + a_{4i}\ T^3 + a_{5i}\ T^4 \quad . \tag{2.2.2}$$

Die molare Enthalpie h_{mi} ergibt sich entsprechend als Integral über die Wärmekapazität zu

$$\frac{h_{mi}(T)}{RT} = a_{1i} + \frac{a_{2i}\ T}{2} + \frac{a_{3i}\ T^2}{3} + \frac{a_{4i}\ T^3}{4} + \frac{a_{5i}\ T^4}{5} + \frac{a_{6i}}{T} \quad . \tag{2.2.3}$$

Die Bildungsenthalpie ist in diesem Polynomansatz enthalten. Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante wird die Entropie eines idealen Gases benötigt. Diese lässt sich aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik unter Verwendung des idealen Gasgesetzes ableiten [18]. Nach McBride et al. [110] ergibt sich unter Verwendung von Gl. (2.2.2) die molare Entropie s_{mi} eines Stoffes i beim Standarddruck $p_0 = 1,01325$ bar zu

$$\frac{s_{mi}(p_0, T)}{R} = a_{1i}\ \ln(T) + a_{2i}T + \frac{a_{3i}\ T^2}{2} + \frac{a_{4i}\ T^3}{3} + \frac{a_{5i}\ T^4}{4} + a_{7i} \quad . \tag{2.2.4}$$

Aus den molaren Größen lassen sich die spezifischen durch Multiplikation mit der molaren Masse ermitteln, d.h.

$$c_{pi} = M_i\ c_{pmi},\ \ h_i = M_i\ h_{mi},\ \ s_i = M_i\ s_{mi} \quad .$$

Bisherige Gleichungen gelten nur für Reinstoffe. Um Gasgemische zu behandeln, sind Mischungsregeln für die Wärmekapazität und die Enthalpie notwendig (die Entropie ist hier ausgenommen, da diese nur als Reinstoffentropie zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante benötigt wird). In einem Gemisch idealer Gase gilt

$$c_p = \sum_{i=1}^{N_s} Y_i\ c_{p_i} \quad , \tag{2.2.5}$$

$$h = \sum_{i=1}^{N_s} Y_i\ h_i \quad . \tag{2.2.6}$$

h bezeichnet die Gemischenthalpie, c_p die spezifische Wärmekapazität des Gemisches bei konstantem Druck.

2.2.2 Diffusive Flüsse

Diffusive Flüsse treten in den Erhaltungsgleichungen für Masse, Energie und Impuls auf. Sie werden durch räumliche Gradienten einer Größe verursacht [60]. So steht der Spannungstensor $\tau_{\alpha\beta}$, der für den diffusiven Transport von Impuls verantwortlich ist, für Newton'sche Fluide

mit der Scherung $\frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha}$ in folgender Beziehung [60]

$$\tau_{\alpha\beta} \;=\; \mu \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} \;+\; \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} \;-\; \frac{2}{3}\, \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma=1}^{3} \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\gamma} \right) \quad . \tag{2.2.7}$$

$\delta_{\alpha\beta}$ in obiger Gleichung bezeichnet das Kronecker-Delta, welches definiert ist zu

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1, & \alpha = \beta \\ 0, & \alpha \neq \beta \end{cases} \quad . \tag{2.2.8}$$

μ bezeichnet die dynamische Viskosität des Fluides, in diesem Fall eines idealen Gases, die eine Funktion der Temperatur und der Zusammensetzung ist. In dieser Arbeit wird eine Beziehung aus der kinetischen Gastheorie nach [158] verwendet, um die Viskosität μ_i eines reinen idealen Gases zu berechnen. Es gilt folgende Zahlenwertgleichung (keine Summation über den Index i)

$$\mu_i = 2,669 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\sqrt{M_i \cdot T}}{\sigma_i^2 \Omega_{vi}} \quad . \tag{2.2.9}$$

Gleichung (2.2.9) liefert die dynamische Viskosität in kg/(m s), wenn die Temperatur T in K, die molare Masse M_i in g/mol und der Lennard-Jones-Teilchendurchmesser σ_i in Ångström eingesetzt wird. Die Berücksichtigung von Realgaseffekten erfolgt durch das reduzierte Stoßintegral, das eine Temperaturfunktion ist. In [158] wird folgende Beziehung dafür gegeben

$$\begin{aligned} \Omega_{vi} &= \frac{A_v}{{T_{ri}}^{B_v}} + \frac{C_v}{e^{D_v\ T_{ri}}} + \frac{E_v}{e^{F_v\ T_{ri}}} + \frac{0,2\ {\delta^i}^2}{T_{ri}}, \\ A_v &= 1,16145;\ B_v = 0,14874;\ C_v = 0,52487; \\ D_v &= 0,77320;\ E_v = 2,16178;\ F_v = 2,43787 \quad . \end{aligned} \tag{2.2.10}$$

Hier steht T_r für die reduzierte Temperatur, die sich mit Hilfe der Boltzmann-Konstante k_B und des Lennard-Jones-Potenziales ϵ_i errechnen lässt [158]

$$T_{ri} = T\ \frac{k_B}{\epsilon_i} \quad . \tag{2.2.11}$$

Der letzte Summand in Gl. (2.2.10) geht auf Brakow [21] zurück und wird in [158] als Korrekturterm vorgeschlagen, um den Einfluss der Polarität eines Gases auf das reduzierte Stoßintegral zu berücksichtigen. In dieser Gleichung ergibt sich der Polaritäts-Parameter δ^i aus dem Dipolmoment μ_p^i zu

$$\delta^i = \frac{\mu_p^i}{2\ \epsilon_i\ \sigma_i^3} \quad . \tag{2.2.12}$$

Aus den Reinstoffviskositäten lässt sich nun die in Gl. (2.2.7) benötigte Gemischviskosität ermitteln. In [158] wird dafür folgende Gleichung angegeben

$$\mu = \sum_{i=1}^{N_s} \frac{X_i\ \mu_i}{\sum_{j=1}^{N_s} X_j\ \Phi_{ij}} \quad . \tag{2.2.13}$$

X_i bezeichnet die Molenbrüche und Φ_{ij} einen weiteren Korrekturfaktor, der nach [158] definiert ist zu

$$\Phi_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ \dfrac{\left(1+\sqrt{\frac{\mu_i}{\mu_j}}\ \sqrt[4]{\frac{M_j}{M_i}}\right)^2}{\sqrt{8\ \left(1+\frac{M_i}{M_j}\right)}}, & i \neq j \end{cases} \quad . \tag{2.2.14}$$

Damit sind alle notwendigen Gleichungen zur Berechnung des diffusiven Impulsflusses gegeben. Als nächstes sei auf den diffusiven Massenfluss eingegangen. Dieser ergibt ich nach einem vereinfachten, recheneffizienten Fick'schen Gesetz zu [60]

$$j_{i\alpha} = -\rho\ D_i\ \frac{\partial Y_i}{\partial x_\alpha} + Y_i\ \sum_{j=1}^{N_s} \rho\ D_j\ \frac{\partial Y_j}{\partial x_\alpha} \quad . \tag{2.2.15}$$

Dieser Ansatz ist eine Vereinfachung der Fick'schen Diffusion und beinhaltet nicht den Effekt von Multi-Komponenten-Diffusion. Er ist aber in der Lage, differentielle Diffusion abzubilden. Diffusionsflüsse durch Thermo-, Druck- und Massenkraftdiffusion sind bei turbulenten Flammen von untergeordneter Rolle und werden hier nicht berücksichtigt [60]. In obiger Gleichung ist bereits ein Korrekturterm nach Coffee und Heimerl [34] eingebunden, der dafür sorgt, dass bei unterschiedlichen Spezies Diffusionskoeffizienten die Summe der diffusiven Massenflüsse verschwindet. Dies ist notwendig, damit die Schwerpunktsgeschwindigkeit des Gasgemisches gewahrt bleibt. Es bleibt noch der Diffusionskoeffizient zu definieren. Eine Möglichkeit ist es, für alle Komponenten eines Gasgemisches den gleichen Diffusionskoeffizienten anzunehmen. Dies ist gerechtfertigt, falls die involvierten Stoffe sich nicht zu sehr in den molaren Massen und in ihren Teilchendurchmessern unterscheiden. In diesem Fall kann man aus der Gemischviskostät μ aus Gl. (2.2.13) die Diffusionskoeffizienten über die Schmidtzahl Sc abschätzen

$$D = D_i = \frac{\mu}{Sc\ \rho} \quad . \tag{2.2.16}$$

Dieser Ansatz ist aber ungenau, sobald differentielle Diffusion wichtig wird, wie etwa bei der Verbrennung von Wasserstoff. In diesem Fall wird in der vorliegenden Arbeit ein Ansatz nach [163] verwendet. Der Diffusionskoeffizient der Komponente i lässt sich aus den binären Diffusionskoeffizienten D_{ij} wie folgt errechnen

$$D_i = \frac{1 - X_i}{\sum_{j=1, j\neq i}^{N_s} \frac{X_j}{D_{ij}}} \quad . \tag{2.2.17}$$

Die benötigten binären Diffusionskoeffizienten lassen sich, wie zuvor die dynamische Viskosität, aus der kinetischen Gastheorie ermitteln. Es gilt nach [158]

$$D_{ij} = 1,883 \cdot 10^{-7} \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{\sqrt{\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}}}{p \cdot \sigma_{ij}^2 \cdot \Omega_{Dij}} \quad . \tag{2.2.18}$$

Obige Gleichung ist wie Gl. (2.2.9) eine Zahlenwertgleichung, die den Diffusionskoeffizienten in der Einheit m^2/s liefert, wenn die Temperatur T in K, der Druck p in bar, die molaren Massen M in g/mol und der mittlere Teilchendurchmesser σ_{ij} in Ångström eingesetzt werden. Ω_{Dij} ist auch hier wieder ein reduziertes Stoßintegral zur Berücksichtigung von Realgaseffek-

ten. Analog zu Gl. (2.2.10) ist in [158] das reduzierte Stoßintegral in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur gegeben

$$\Omega_{Dij} = \frac{A_D}{{T_{rij}}^{B_D}} + \frac{C_D}{e^{D_D\ T_{rij}}} + \frac{E_D}{e^{F_D\ T_{rij}}} + \frac{G_D}{e^{H_D\ T_{rij}}} + \frac{0,19\ \delta^i\ \delta^j}{T_{rij}}, \tag{2.2.19}$$

$$A_D = 1,06036;\ B_D = 0,15610;\ C_D = 0,19300;\ D_D = 0,47635;$$
$$E_D = 1,03587;\ F_D = 1,52996;\ G_D = 1,76474;\ H_D = 3,89411\ .$$

Des Weiteren werden in Gl. (2.2.18) der mittlere Lennard-Jones-Teilchendurchmesser σ_{ij} und in Gl. (2.2.19) die reduzierte Temperatur benötigt. Diese sind definiert zu

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}\ , \tag{2.2.20}$$

$$T_{rij} = T\ \frac{k_B}{\sqrt{\epsilon_i\ \epsilon_j}}\ . \tag{2.2.21}$$

In Gl. (2.2.19) berücksichtigt der letzte Summand nach [21] den Einfluss der Polarität auf das reduzierte Stoßintegral. Die Polaritätsparameter δ^i und δ^j sind nach Gl. (2.2.12) für jeden Stoff individuell zu ermitteln. Als letztes gilt es hier den diffusiven Energiefluss q_α zu behandeln. Für diesen gilt [60]

$$q_\alpha = -\lambda\ \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} + \sum_{i=1}^{N_s} h_i\ j_{i\alpha}\ . \tag{2.2.22}$$

Der diffusive Energiefluss ergibt sich somit anteilig aus Enthalpiefluss durch die diffusiven Massenflüsse sowie aus Fourier'scher Wärmeleitung, verursacht durch Temperaturgradienten. Hier wird zur Berechnung die Wärmeleitfähigkeit λ des Gasgemisches benötigt. Diese kann analog zum Diffusionskoeffizienten aus der Prandtlzahl Pr ermittelt werden

$$\lambda = \frac{\mu\ c_p}{Pr}\ . \tag{2.2.23}$$

Unter der Annahme gleicher Diffusionskoeffizienten für alle Spezies und unter Zuhilfenahme der Schmidt- und Prandtlzahl sowie des totalen Differentials der Gemischenthalpie lässt sich folgende vereinfachte Gleichung für den Wärmestrom angeben [60]

$$q_\alpha = -\frac{\mu}{Pr}\ \frac{\partial h}{\partial x_\alpha} + \sum_{i=1}^{N_s} h_i\ \frac{\partial Y_i}{\partial x_\alpha}\ \left(\frac{\mu}{Pr} - \frac{\mu}{Sc}\right)\ . \tag{2.2.24}$$

Der zweite Term verschwindet für eine Lewiszahl $Le = Sc/Pr$ von eins, womit sich eine sehr einfache Beziehung für den diffusiven Wärmestrom ergibt

$$q_\alpha = -\frac{\mu}{Pr}\ \frac{\partial h}{\partial x_\alpha}\ . \tag{2.2.25}$$

Genauer ist jedoch Gl. (2.2.22), da diese den Effekt differentieller Diffusion berücksichtigt. In diesem Fall ist es sinnvoll auch einen genaueren Ansatz aus der kinetische Gastheorie zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit zu verwenden. Für ein reines Gas gilt [158]

$$\lambda_i = \left(\frac{9}{4}\ R + \frac{c_p\ M}{\kappa}\right)\ \frac{\mu_i}{M_i}\ . \tag{2.2.26}$$

Gleichung (2.2.26) ist als Eucken Modell bekannt, wobei κ für den Isentropenexponent steht, der hier zu 1,4 angenommen wird [18]. Die Wärmeleitfähigkeit eines Gemisches ergibt sich nach dem Ansatz von Mason und Saxena mit Hilfe dieser Reinstoffwärmeleitfähigkeiten in analoger Weise zur Gemischviskosität zu [158]

$$\lambda = \sum_{i=1}^{N_s} \frac{X_i \; \lambda_i}{\sum_{j=1}^{N_s} X_j \; \Phi_{ij}} \quad . \tag{2.2.27}$$

2.2.3 Strahlungsquellterm

Der Strahlungsquellterm $\dot{q}_r$ in Gl. (2.1.4) für Wärmestrahlung kann bei der Stickoxidbildung eine große Rolle spielen. Modelliert wird der Strahlungsquellterm hier nach dem Ansatz von Barlow et al. [15], die folgende Modellgleichung für den Strahlungsquellterm vorschlagen (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$\dot{q}_r = -4 \; \sigma_{SB} \; \frac{p}{\rho} \; X_i \; \alpha_{pi} \; \left(T^4 - T_\infty^4\right) \quad . \tag{2.2.28}$$

σ_{SB} bezeichnet die Stefan-Boltzmann-Konstante mit einem Wert von $5,669 \cdot 10^{-8}$ J/(s m^2 K^4), X_i den Molenbruch der strahlenden Stoffe und α_{pi} deren Absorptionskoeffzienten. Als strahlende Stoffe werden hier Wasser, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid sowie Methan berücksichtigt. Gleichung (2.2.28) kann aus einer Bilanz der Strahlungsenergie an einem infinitesimalen Volumen hergeleitet werden [123], wobei von einer kleinen optischen Dicke sowie von grauen Strahlern ausgegangen wird. Der Hintergrundstemperatur T_∞ wird von Barlow et al. [15] als zusätzlicher Korrekturterm eingeführt und folgt nicht aus der Energiebilanz. Durch Einführung dieses Terms wird ein Absinken der Temperatur auf Werte unterhalb der Hintergrundstemperatur vermieden. Um diese Modellgleichung in Rechnungen zu verwenden, müssen die Absorptionskoeffizienten bekannt sein. In [15] werden dazu Polynome der Temperatur angegeben. Es gilt

$$\begin{aligned}
\alpha_{p\mathrm{H_2O}} &= -0,23093 - 1,12390 \cdot \left(\frac{1000}{T}\right) + 9,4153 \cdot \left(\frac{1000}{T}\right)^2 - 2,9988 \cdot \left(\frac{1000}{T}\right)^3 \\
&\quad + 0,51382 \cdot \left(\frac{1000}{T}\right)^4 - 1,8684 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{1000}{T}\right)^5 \quad , \\
\alpha_{p\mathrm{CO_2}} &= 18,741 - 121,31 \cdot \left(\frac{1000}{T}\right) + 273,5 \cdot \left(\frac{1000}{T}\right)^2 - 194,05 \cdot \left(\frac{1000}{T}\right)^3 \\
&\quad + 57,31 \cdot \left(\frac{1000}{T}\right)^4 - 5,8169 \cdot \left(\frac{1000}{T}\right)^5 \quad , \\
\alpha_{p\mathrm{CH_4}} &= 6,6334 - 0,0035686 \cdot T + 1,6682 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 2,5611 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 \\
&\quad - 2,6558 \cdot 10^{-14} \cdot T^4 \quad ,
\end{aligned}$$

$$\alpha_{p\mathrm{CO}} = \begin{cases} = 4,7869 - 0,06953 \cdot T + 2,9577 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 4,25732 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 \\ \quad +2,02894 \cdot 10^{-10} \cdot T^4, \qquad T \leq 750 \text{ K} \\ = 10,09 - 0,01183 \cdot T + 4,7753 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 5,87209 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 \\ \quad -2,5334 \cdot 10^{-14} \cdot T^4, \qquad T > 750 \text{ K} \end{cases} \quad .$$

Obige Gleichungen sind Zahlenwertgleichungen, in denen die Temperatur in der Einheit Kelvin einzusetzen ist und die den Absorptionskoeffizienten in der Einheit (Pa m)$^{-1}$ liefern. Damit sind alle Größen zur Berechnung des Strahlungsquelltermes gegeben.

2.2.4 Chemische Produktionsdichte

Als letztes sei hier auf die chemische Produktionsdichte $\dot{m}_i$ eingegangen, die in der Transportgleichung (2.1.3) benötigt wird. Die chemische Produktionsdichte berücksichtigt die Bildung und den Abbau einer Spezies i durch chemische Reaktionen und ist somit eine Quelle bzw. Senke in der Transportgleichung. Ausgangspunkt für die mathematische Formulierung der Produktionsdichte ist die allgemeine Form einer Reaktionsgleichung. Diese kann für eine einzelne Elementarreaktion k in der folgenden Form wiedergegeben werden [60]

$$\sum_{i=1}^{N_s} \nu'_{ik} \; [C_i] \; \underset{k_{bk}}{\overset{k_{fk}}{\rightleftharpoons}} \; \sum_{i=1}^{N_s} \nu''_{ik} \; [C_i] \quad . \tag{2.2.29}$$

$[C_i]$ bezeichnet eine Spezies, z.B. Wasserstoff H_2, ν'_{ik} den stöchiometrischen Koeffizienten der Spezies i in der Hinreaktion k und entsprechend ν''_{ik} den stöchiometrischen Koeffizienten in der Rückreaktion. Gleichung (2.2.29) ist somit die Verallgemeinerung der Reaktionsgleichung für eine reversible chemische Reaktion, die in der Vorwärtsrichtung mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_{fk} abläuft und in der Rückwärtsrichtung mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_{bk}. Mit diesen Geschwindigkeitskoeffizienten und mittels der molaren Konzentrationen $C_l = \rho \; Y_l/M_l$ lassen sich für die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktionen, w_{kf} und w_{kb}, folgende Gleichungen angeben

$$w_{kf} \;=\; k_{fk} \prod_{l=1}^{N_s} C_M^{\nu_{mk}} C_l^{\nu'_{lk}} \quad , \tag{2.2.30}$$

$$w_{kb} \;=\; k_{bk} \prod_{l=1}^{N_s} C_M^{\nu_{mk}} C_l^{\nu''_{lk}} \quad . \tag{2.2.31}$$

C_M berücksichtigt den Einfluss eines inerten Stoßpartners in der Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeiten (ν_{mk} ist eins, wenn der inerte Stoßpartner berücksichtigt wird, ansonsten null). Die Konzentration C_M definiert sich zu

$$C_M = e_{N_s} \; \frac{\rho}{M_{N_s}} + \sum_{i=1}^{N_s-1} \left(\frac{e_i}{M_i} - \frac{e_{N_s}}{M_{N_s}} \right) \; Y_i \; \rho \quad . \tag{2.2.32}$$

e_i bezeichnet dabei die Effektivität der Spezies i, wodurch berücksichtigt wird, dass unterschiedliche Spezies eine unterschiedlichen Einfluss auf den Reaktionsablauf haben [60]. In obiger Gleichung wird das Gesetz von Dalton nach Gl. (2.1.5) berücksichtigt. Mit Hilfe von Gln. (2.2.30) und (2.2.31) lässt sich nun die Äquivalenzgeschwindigkeit w_k formulieren

$$w_k = w_{kf} - w_{kb} \quad . \tag{2.2.33}$$

Durch Multiplikation dieser Äquivalenzgeschwindigkeit mit dem stöchiometrische Koeffizienten $\nu_{ik} = \nu''_{ik} \; - \; \nu'_{ik}$ und durch abschließende Summation über alle N_r Elementarreaktionen

erhält man letztlich die gesuchte chemische Produktionsdichte

$$\dot{m}_i \;=\; M_i \sum_{k=1}^{N_r} \nu_{ik}\; w_k \quad . \tag{2.2.34}$$

Um den Satz an Gleichungen zu vervollständigen bedarf es noch der Bestimmungsgleichungen für die Geschwindigkeitskoeffizienten. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Hinreaktion bestimmt sich aus dem Arrheniusansatz

$$k_{fk} \;=\; A_{fk}\; T^{n_{fk}}\; \exp\left(-\frac{E_{fk}}{R\,T}\right) \quad . \tag{2.2.35}$$

Dabei bezeichnet A_{fk} den Stoßfaktor, n_{fk} den Temperaturexponenten und E_{fk} die Aktivierungsenergie der k-ten Reaktion. In der vorliegenden Arbeit wird darüber hinaus die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten nach Lindemann und Troe mit berücksichtigt. Dies erfolgt durch einen zusätzlichen Faktor der stetig zwischen dem Geschwindigkeitskoeffizienten im Niederdrucklimit, k_{fk0}, und dem Geschwindigkeitskoeffizienten im Hochdrucklimit, $k_{fk\infty}$, überblendet. Für die Geschwindigkeitskoeffizienten gelten wiederum individuelle Arrhenius-Ausdrücke, d.h.

$$\begin{aligned} k_{fk\infty} &= A_{fk\infty}\; T^{n_{fk\infty}}\; e^{-\frac{E_{fk\infty}}{R\;T}} \quad , \\ k_{fk0} &= A_{fk0}\; T^{n_{fk0}}\; e^{-\frac{E_{fk0}}{R\;T}} \quad . \end{aligned}$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient in einem beliebigen Zustand ergibt sich dann durch

$$k_{fk} = k_{fk0}\; C_M\; \frac{F_k}{1+P_{rk}} \quad , \tag{2.2.36}$$

wobei C_M wiederum die Konzentration der inerten Stoßpartner und P_{rk} den reduzierten Druck darstellt

$$P_{rk} = \frac{C_M\; k_{fk0}}{k_{fk\infty}} \quad . \tag{2.2.37}$$

In den reduzierten Druck gehen beide Geschwindigkeitskoeffizienten ein und man erhält aus Gl. (2.2.36) für $P_{rk} << 1$, d.h. bei sehr niedrigem Druck und bei sehr kleinem C_M, die Reaktionsgeschwindigkeit im Niederdrucklimit. Hier verhält sich die Reaktion wie eine Dreierstoßreaktion, da sehr niedrige Konzentrationen vorliegen und Stöße mit inerten Molekülen wichtig zur Aktivierung der Reaktion sind. Im umgekehrten Fall, bei sehr hohen Drücken und somit bei hohen Stoffkonzentrationen und großen Stoßwahrscheinlichkeiten, sind die Stöße mit inerten Molekülen zweitrangig und die Reaktion verhält sich wie eine Zweierstoßreaktion. In diesem Fall ist C_M sehr groß und folglich $P_{rk} >> 1$, was im Zusammenspiel mit Gl. (2.2.36) die Geschwindigkeit im Hochdrucklimit liefert. Der Faktor F_k in Gl. (2.2.36) ist abhängig vom verwendeten Formalismus: In der Lindemann-Form ist F_k eins, wohingegen in der Troe-Form folgender Zusammenhang gilt

$$\log_{10} F_k = \frac{\log_{10} F_{\mathrm{cent}k}}{1+\left[\frac{\log_{10} P_{rk}+c_k}{n_k - d\;(\log_{10} P_{rk}+c_k)}\right]^2} \quad . \tag{2.2.38}$$

Dabei ist $d = 0.14$ die einzige Konstante in Gl. (2.2.38). Die Parameter n_k, c_k und $F_{\text{cent}k}$ ergeben sich wie folgt

$$c_k = -0,4 - 0,67 \cdot \log_{10} F_{\text{cent}k} \quad , \tag{2.2.39}$$

$$n_k = 0,75 - 1,27 \cdot \log_{10} F_{\text{cent}k} \quad , \tag{2.2.40}$$

$$F_{\text{cent}k} = (1-\alpha)\ e^{-\frac{T}{T^{***}}} + \alpha\ e^{-\frac{T}{T^{*}}} + e^{-\frac{T^{**}}{T}} \quad . \tag{2.2.41}$$

Die Parameter T^{***}, T^{**}, T^{*} und α sind reaktionsabhängig und bestimmen letztlich die Form des Druckabfalls. Mit Hilfe des Geschwindigkeitskoeffizienten der Hinreaktion lässt sich nun der Geschwindigkeitskoeffizient der Rückreaktion ermitteln. Im chemischen Gleichgewicht, wenn die beiden Geschwindigkeiten betragsmäßig gleich sind, muss das Massenwirkungsgesetz gelten. Daraus folgt für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktion k_{bk}

$$k_{bk} = \frac{k_{fk}}{K_{Ck}} \quad . \tag{2.2.42}$$

Die auf die Konzentrationen bezogene Gleichgewichtskonstante ergibt sich zu

$$K_{Ck} = \exp\left(-\sum_{l=1}^{N_s} \nu_{lk} \left[\frac{h_{ml}(T)}{R\,T} - \frac{s_{ml}(p_0,T)}{R}\right]\right) \left(\frac{R\,T}{p_0}\right)^{-\sum_{i=1}^{N_s} \nu_{ik}} \quad . \tag{2.2.43}$$

Die zur Bestimmung der freien Gibbschen Energie benötigten molare Enthalpien und Entropien werden nach Gl. (2.2.3) und (2.2.4) ermittelt.

2.3 Turbulenz: Gemittelte Erhaltungs- und Transportgleichungen

Als Turbulenz wird der Bewegungszustand eine Fluides bezeichnet, in dem sich das Fluid nicht mehr in einem wohlgeordneten Zustand befindet, sondern scheinbar chaotischen, höchst instationären Bewegungen folgt. Alle thermodynamischen und mechanischen Größen, die den Zustand eines Fluidelementes beschreiben, sind in einer turbulenten Strömung Zufallsgrößen. Dieses Verhalten ist auf den ersten Blick erstaunlich, da das Verhalten durch die deterministischen Gleichungen der Impuls-, Energie- und Massenerhaltung sowie durch die Komponenten-Transportgleichungen diktiert wird. Entscheidend für das Verhalten der Strömung ist jedoch die parametrische Sensitivtät der nichtlinearen Impulsgleichung gegenüber der Reynoldszahl. Diese ist definiert zu

$$Re = \frac{u\ \rho\ l}{\mu}, \tag{2.3.1}$$

wobei l eine für die Strömung charakteristische Länge definiert. Physikalisch lässt sich die Reynoldszahl als das Verhältnis der nichtlinearen Trägheitskräfte zu den dämpfenden viskosen Kräften interpretieren. Eine hohe Reynoldszahl entspricht somit einer Dominanz der Trägheitskräfte bei einem schwachen Einfluss der Viskosität, die in der Lage ist, Störungen abzuschwächen. Das Nachlassen dieser Dämpfung begünstigt die Anfälligkeit der Strömung gegenüber Störungen, die unter ungünstigen Bedingungen durch die Nichtlinearität des Systems verstärkt werden. Dies erklärt weshalb Strömungen bei einer Erhöhung der Reynoldszahl vom laminaren, wohlgeordneten Zustand in den turbulenten Zustand umschlagen. Eine anschauliche Diskussion zu der Thematik findet sich bei Pope [151]. Gleichungen (2.1.1), (2.1.2), (2.1.3) und (2.1.4) sind prinzipiell in der Lage, turbulente Strömungen zu beschreiben, allerdings skaliert der numerische Rechenaufwand einer direkten Lösung dieser Glei-

chungen mit der dritten Potenz der Reynoldszahl. Auf Grund des hohen Rechenaufwandes werden auch heute noch überwiegend bei der Berechnung turbulenter Strömungen Reynolds-gemittelte Gleichungen verwendet. Diese Mittelung basiert auf der Zerlegung einer zufälligen Strömungsgröße Q in ihren Mittel- und Schwankungswert, d.h.

$$Q = \langle Q \rangle + Q' \quad . \tag{2.3.2}$$

$\langle Q \rangle$ bezeichnet den mathematischen Erwartungswert, der bei statistisch stationären Strömungen mit dem zeitlichen Mittelwert nach Reynolds identisch ist, wenn das Zeitintervall für die Mittelung gegen unendlich strebt [60]. Für die Behandlung turbulenter, reaktiver Strömungen hat sich bei der Mehrzahl der Variablen die dichtegewichtete Mittelung nach Favre durchgesetzt. Diese definiert sich zu

$$\widetilde{Q} = \frac{\langle \rho \; Q \rangle}{\langle \rho \rangle}, \tag{2.3.3}$$

so dass sich für die Zufallsvariable folgende Zerlegung ergibt

$$Q = \widetilde{Q} + Q'' \quad . \tag{2.3.4}$$

Setzt man die Favre- und Reynolds-Zerlegungen in die Erhaltung- und Transportgleichungen ein und führt eine Mittelung dieser Gleichungen durch, so erhält man folgenden Satz gemittelter Gleichungen [60]

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\left(\langle \rho \rangle \; \widetilde{u}_\beta\right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\langle \rho \rangle \; \widetilde{u}_\alpha \; \widetilde{u}_\beta + \langle \rho \rangle \; \widetilde{u''_\alpha \; u''_\beta}\right) = -\frac{\partial \langle p \rangle}{\partial x_\beta} + \\ \frac{\partial \langle \tau_{\beta\alpha} \rangle}{\partial x_\alpha} + \langle \rho \rangle \; g_\beta, \quad \beta = 1, ..., 3 \quad , \end{aligned} \tag{2.3.5}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\langle \rho \rangle \; \widetilde{Y}_i\right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\langle \rho \rangle \; \left(\widetilde{u}_\alpha \; \widetilde{Y}_i + \widetilde{u''_\alpha \; Y''_i}\right)\right) = -\frac{\partial \langle j_{i\alpha} \rangle}{\partial x_\alpha} + \langle \dot{m}_i \rangle \, , \quad i = 1, ..., N_s - 1 \quad , \tag{2.3.6}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\langle \rho \rangle \; \widetilde{h}\right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\langle \rho \rangle \; \left(\widetilde{u}_\alpha \; \widetilde{h} + \widetilde{u''_\alpha \; h''}\right)\right) = -\frac{\partial \langle q_\alpha \rangle}{\partial x_\alpha} + \langle \rho \; \dot{q}_r \rangle \quad , \tag{2.3.7}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \langle p \rangle}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} = & \frac{\partial^2 \langle \rho \rangle}{\partial t^2} - \frac{\partial}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\left(\langle \rho \rangle \; \widetilde{u}_\alpha \; \widetilde{u}_\beta + \langle \rho \rangle \; \widetilde{u''_\alpha \; u''_\beta}\right) + \\ & \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(\frac{\partial \langle \tau_{\beta\alpha} \rangle}{\partial x_\alpha} + \langle \rho \rangle \; g_\beta\right) \quad . \end{aligned} \tag{2.3.8}$$

Man spricht in diesem Zusammenhang von Reynolds-gemittelten Navier-Stokes-Gleichungen (englisch: Reynolds Averaged Navier Stokes) was dem Verfahren den Namen RANS gibt. Nachteilig an diesem Ansatz ist das Auftreten neuer, ungeschlossener Terme, was als das Schließungsproblem der Turbulenz in der Literatur bekannt ist. Dies betrifft:

- Die Reynold'schen Spannungen $\langle \rho \rangle \; \widetilde{u''_\alpha \; u''_\beta}$.
- Die Reynold'schen Flüsse $\langle \rho \rangle \; \widetilde{u''_\alpha \; Y''_i}$, $\langle \rho \rangle \; \widetilde{u''_\alpha \; h''}$.
- Die chemische Produktionsdichte $\langle \dot{m}_i \rangle$ und den Strahlungsterm $\langle \rho \; \dot{q}_r \rangle$.

- Die diffusiven gemittelten Flüsse $\langle j_{i\alpha}\rangle$, $\langle q_\alpha\rangle$ und $\langle \tau_{\beta\alpha}\rangle$.

Zur Schließung der Reynoldsspannung und der Reynoldsflüsse bedarf es zusätzlicher Modellgleichungen. In der vorliegenden Arbeit wird für die Rechnungen in Kap. 5 das k-ε-Modell nach Jones und Launder [77] verwendet, welches auf zwei Modellgleichungen für die turbulente kinetische Energie k und die Dissipation ε basiert [60]

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\langle\rho\rangle\ k\right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(u_\alpha\ \langle\rho\rangle\ k\right) = \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\left(\frac{\mu_t}{\sigma_k}+\mu\right)\frac{\partial k}{\partial x_\alpha}\right) + \mathscr{P} - \langle\rho\rangle\ \varepsilon\ , \tag{2.3.9}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\langle\rho\rangle\ \varepsilon\right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(u_\alpha\ \langle\rho\rangle\ \varepsilon\right) = \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\left(\frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon}+\mu\right)\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_\alpha}\right) + C_{\varepsilon 1}\ \langle\rho\rangle\ \frac{\mathscr{P}\,\varepsilon}{k} - C_{\varepsilon 2}\ \langle\rho\rangle\ \frac{\varepsilon^2}{k}\ , \tag{2.3.10}$$

$$\mathscr{P} = \langle\rho\rangle\ \widetilde{u''_\alpha\ u''_\beta}\ \frac{\partial \widetilde{u}_\beta}{\partial x_\alpha}\ . \tag{2.3.11}$$

In den Gln. (2.3.9), (2.3.10) und (2.3.11) wird die Einsteinsche Summationsvereinbarung verwendet. μ_T bezeichnet die turbulente Scheinviskosität, die sich aus k und ε zu

$$\mu_T\ = \langle\rho\rangle\, C_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \tag{2.3.12}$$

errechnet. Mit Hilfe der turbulenten Dissipation und der turbulenten kinetischen Energie lassen sich die unbekannten Terme modellieren. Die Reynold'schen Spannungen ergeben sich aus einem Boussinesq Ansatz [60]

$$-\langle\rho\rangle\ \widetilde{u''_\alpha\ u''_\beta}\ =\ \mu_T\ \left(\frac{\partial \widetilde{u_\alpha}}{\partial x_\beta}\ +\ \frac{\partial \widetilde{u_\beta}}{\partial x_\alpha}\ -\ \frac{2}{3}\delta_{\alpha\beta}\sum_{\gamma=1}^{3}\frac{\partial \widetilde{u_\gamma}}{\partial x_\gamma}\right) - \frac{2}{3}\langle\rho\rangle\,\delta_{\alpha\beta}\ k,\ \alpha,\beta\ =\ 1,2,3\ . \tag{2.3.13}$$

Die Modellkonstanten $C_{\varepsilon 1}$, $C_{\varepsilon 2}$, σ_k, σ_ε und C_μ in obigen Gleichungen nehmen nach Launder und Sharma [94] folgende Werte an

$$C_{\varepsilon 1} = 1,44;\ C_{\varepsilon 2} = 1,92;\ \sigma_k = 1,0;\ \sigma_\varepsilon = 1,3;\ C_\mu = 0.09\ . \tag{2.3.14}$$

Um die Impulsgleichung (2.3.5) vollständig zu schließen, bedarf es noch des gemittelten Spannungstensor. Ein üblicher Ansatz ist die Verwendung von Gl. (2.2.7) mit gemittelten Größen, obwohl dies mathematisch nicht korrekt ist. Nach dieser Methode wird auch mit den mittleren diffusiven Flüssen von Energie und Masse in Gln. (2.3.7) bzw. (2.3.6) verfahren. Viel problematischer ist die Bestimmung der mittleren chemischen Produktionsdichte, wo ein solches Vorgehen, das als "laminare Chemie" bezeichnet wird [60], zu sehr großen Fehlern führen kann. Führt man eine rigorose mathematische Mittelung durch, so erhält man sehr schnell in Abhängigkeit von der Reaktionsordnung Momente zweiter und höherer Ordnung, die sich nur sehr schwer sauber modellieren lassen [60]. Besondere Schwierigkeiten bereitet der Geschwindigkeitskoeffizient nach Gl. (2.2.35) mit seiner exponentiellen Temperaturabhängigkeit. Die Behandlung dieses Problem, des Schließungsproblems der Verbrennung, ist Gegenstand der Verbrennungsmodellierung. In den letzten Jahrzehnten hat es in diesem Bereich eine rasante Entwicklung gegeben, die zu einer großen Vielzahl an Verbrennungsmodellen und Modellvarianten geführt hat. Eine grobe Übersicht über gängige Modellansätze zur Stickoxidmodellierung wird in Kapitel 1 gegeben. Die vollständige Aufzählung aller Verbrennungsmodelle würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Zu diesem Zweck sei an Grundlagenliteratur verwiesen, wie etwa Joos [78]. Ähnliche Probleme wie beim chemischen Quellterm stellen

sich auch beim Strahlungsquellterm, der ebenfalls eine nichtlineare Funktion der thermochemischen Variablen ist. Eine Übersicht über mögliche Modellierungsansätze zur Schließung des Strahlungsterms finden sich in Coelho [32]. Die vorliegende Arbeit nutzt zur Berechnung des thermochemischen Gaszustandes an Stelle der Gln. (2.3.7) und (2.3.6) eine thermochemische Verbund-PDF von Zusammensetzung und Enthalpie, deren Transport durch die PDF-Transportgleichung beschrieben wird. Auf diese wird im nachfolgenden Abschnitt eingegangen.

2.4 PDF-Transportgleichung

Dieser Abschnitt behandelt die Grundlagen des Transportgleichungs-PDF-Verfahrens und stellt somit von der theoretischen Seite einen wichtigen Bestandteil dieser Arbeit dar. Der Abschnitt ist wie folgt untergliedert: Nach einer Einführung in wahrscheinlichkeitstheoretische Grundlagen wird die Herleitung der Transportgleichung für die thermochemische PDF kurz skizziert und das Lösungsverfahren mittels eines Lagrange'schen Monte-Carlo-Verfahrens beschrieben. Dem schließt sich eine Diskussion verschiedener Ansätze zur Schließung unbekannter Terme an. Zum Abschluss wird das hybride Gesamtverfahren umrissen.

2.4.1 Grundlagen der Wahrscheinlichkeitstheorie

In diesen Abschnitt sollen die für das Verständnis des Transportgleichungs-PDF-Verfahrens notwendigen Grundlagen der Wahrscheinlichkeitstheorie zusammengefasst werden. Die Grundaufgabe der Wahrscheinlichkeitstheorie als Disziplin der Mathematik ist die Herleitung mathematischer Modelle für Zufallsprozesse [9]. Ziel der Statistik ist es, ein Wahrscheinlichkeitsmaß dafür anzugeben, dass eine Zufallsvariable ϕ einen bestimmten Wert ψ annimmt. Sie vermag allerdings nicht den genauen Werte einer Zufallsvariablen vorherzusagen [9, 148]. Die Menge aller möglichen Werte wird als Zustandsraum der Variablen ϕ bezeichnet, die Variable ψ ist die entsprechende Zustandsraumvariable. Wahrscheinlichkeiten sind mathematisch normierte Maße, d.h. der Wertebereich des Wahrscheinlichkeitsmaßes ist auf das Intervall von null bis eins beschränkt [9]. Jedem Ereignis ordnet dieses Wahrscheinlichkeitsmaß einen Wert aus diesem Intervall zu. Das sichere Ereignis hat dabei ein Wahrscheinlichkeitsmaß von eins, während das unmögliche Ereignis ein Wahrscheinlichkeitsmaß von null hat. Wahrscheinlichkeitsmaß und Wahrscheinlichkeit sind synonyme Begriffe. Im folgenden wird der Begriff Wahrscheinlichkeit weiter benutzt [9]. Ein "bequemes Werkzeug" [9] zur Beschreibung der Verteilung einer Zufallsvariablen ϕ ist die Verteilungsfunktion F. Diese gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der die Zufallsvariable ϕ einen Wert kleiner als ψ annimmt, d.h.

$$F_\phi(\psi) \equiv Prob[\phi < \psi]. \tag{2.4.1}$$

Die Verteilungsfunktion ist eine monotone Funktion von ψ [9]. Das Ereignis $\phi < -\infty$ ist unmöglich, während das Ereignis $\psi < \infty$ sicher ist, d.h.

$$\lim_{\psi \to -\infty} F_\phi(\psi) = 0 \quad , \tag{2.4.2}$$

$$\lim_{\psi \to +\infty} F_\phi(\psi) = 1 \quad . \tag{2.4.3}$$

Entsprechend lässt sich eine Verteilungsfunktion von vektoriellen Zufallsvariablen definieren, was relevant ist für die Behandlung chemisch reagierender Strömungen. Dort beschreiben beispielsweise die Zufallsvariablen Enthalpie und Zusammensetzung als Vektor von Zufallsgrößen den augenblicklichen thermochemischen Zustand der Strömung. Die gemeinsame Verteilungs-

funktion einer n-dimensionalen, vektoriellen Zufallsvariablen ist definiert zu [9]

$$F_\phi(\boldsymbol{\psi}) \equiv Prob[\phi_1 < \psi_1, \phi_2 < \psi_2, .., \phi_n < \psi_n] \quad . \tag{2.4.4}$$

F enthält alle für Beschreibung der Verteilung von $\boldsymbol{\psi}$ notwendigen Informationen. Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (englisch: Probability-Density-Function, PDF) P ist nun definiert als die Ableitung der Verteilungsfunktion

$$P_\phi(\boldsymbol{\psi}) \equiv \frac{\partial^n F_\phi}{\partial\psi_1 \partial\psi_2 ... \partial\psi_n} \quad . \tag{2.4.5}$$

Die PDF P_ϕ ist auf Grund der Monotonie der Verteilungsfunktion größer oder gleich null. Darüber hinaus erfüllt sie die Normierungsbedingung

$$\int_{\psi_1=-\infty}^{\infty} \int_{\psi_2=-\infty}^{\infty} ... \int_{\psi_n=-\infty}^{\infty} P_\phi(\boldsymbol{\psi})\ d\psi_1\ d\psi_2 ...\ d\psi_n = 1 \quad . \tag{2.4.6}$$

Im Folgenden wird für das obige Mehrfachintegral folgende Abkürzung verwendet

$$\int_{\psi_1=-\infty}^{\infty} \int_{\psi_2=-\infty}^{\infty} ... \int_{\psi_n=-\infty}^{\infty} \bullet\ d\psi_1\ d\psi_2 ...\ d\psi_n = \int_{-\infty}^{\infty} \bullet\ d\boldsymbol{\psi} \quad . \tag{2.4.7}$$

Mit Hilfe der PDF lässt sich der mathematische Erwartungswert $\langle\phi_i\rangle$ einer Zufallsvariablen ϕ_i definieren. Es gilt

$$\langle\phi_i\rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} P_\phi(\boldsymbol{\psi})\ \psi_i\ d\boldsymbol{\psi} \quad . \tag{2.4.8}$$

Eine weitere, wichtige Größe ist die Varianz, welche definiert ist zu

$$\mathrm{var}(\phi_i) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} P_\phi(\boldsymbol{\psi})\ (\psi_i - \langle\phi_i\rangle)^2\ d\boldsymbol{\psi} \quad . \tag{2.4.9}$$

Im allgemeinen ergibt sich der Erwartungswert einer Funktion f der Zufallsvariablen $\boldsymbol{\phi}$ zu

$$\langle f(\boldsymbol{\phi})\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} P_\phi(\boldsymbol{\psi})\ f(\boldsymbol{\psi})\ d\boldsymbol{\psi} \quad . \tag{2.4.10}$$

Neben dem Erwartungswert ist bei mehrdimensionalen Verteilungen der bedingte Erwartungswert von Bedeutung. Dieser gibt den Erwartungswert einer Zufallsgrößen wieder, unter der Bedingung, dass die Zufallsvariable $\boldsymbol{\phi}$ den Wert $\boldsymbol{\psi}$ annimmt. Es gilt folgende Definition

$$\langle f|\boldsymbol{\psi}\rangle = \left\langle f(\boldsymbol{\phi}, \widehat{\boldsymbol{\phi}}) \middle| \boldsymbol{\phi} = \boldsymbol{\psi} \right\rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} P_{\widehat{\phi}|\phi}(\boldsymbol{\psi}, \widehat{\boldsymbol{\psi}})\ f(\boldsymbol{\psi}, \widehat{\boldsymbol{\psi}})\ d\widehat{\boldsymbol{\psi}} \quad . \tag{2.4.11}$$

Gleichung (2.4.11) setzt voraus, dass die Funktion f abhängig ist von den Zufallsvariablen Vektoren $\boldsymbol{\phi}$ und $\widehat{\boldsymbol{\phi}}$. Die bedingte PDF der Zufallsvariablenvektoren $\boldsymbol{\phi}$ und $\widehat{\boldsymbol{\phi}}$ ergibt sich zu

$$P_{\widehat{\phi}|\phi}(\boldsymbol{\psi}, \widehat{\boldsymbol{\psi}}) = \frac{P_{\phi\widehat{\phi}}(\boldsymbol{\psi}, \widehat{\boldsymbol{\psi}})}{P_\phi(\boldsymbol{\psi})}, \tag{2.4.12}$$

wobei $P_{\widehat{\phi}\phi}$ die Verbund PDF dieser beiden Vektoren bezeichnet. An dieser Stelle seien zwei Sonderfälle der bedingten Erwartungswerte erwähnt. Der erste ergibt sich, wenn die Funktion f unabhängig von $\boldsymbol{\psi}$ ist. In diesem Fall sind auch die beiden Zufallsvektoren $\boldsymbol{\phi}$ und $\widehat{\boldsymbol{\phi}}$

voneinander unabhängig, so dass sich für deren Verbund PDF ergibt

$$P_{\phi\widehat{\phi}}(\boldsymbol{\psi}, \widehat{\boldsymbol{\psi}}) = P_{\widehat{\phi}}(\widehat{\boldsymbol{\psi}})\ P_{\phi}(\boldsymbol{\psi}) \quad . \tag{2.4.13}$$

Im Zusammenspiel mit den Gln. (2.4.12) und (2.4.11) ergibt dies

$$\langle f | \boldsymbol{\psi} \rangle = \left\langle f(\widehat{\boldsymbol{\phi}}) \right\rangle \quad . \tag{2.4.14}$$

Nimmt man hingegen umgekehrt an, dass f unabhängig von $\widehat{\boldsymbol{\phi}}$ ist, so gilt weiterhin die statistische Unabhängigkeit und unter Verwendung der Gln. (2.4.13), (2.4.12) und (2.4.11) sowie der Normierungsbedingung (2.4.6) ergibt sich

$$\langle f | \boldsymbol{\psi} \rangle = f(\boldsymbol{\psi}) \quad . \tag{2.4.15}$$

Diese beiden Grenzfälle werden noch in den weiteren Betrachtungen eine wichtige Rolle spielen. Zum Abschluss sei noch die Definition des Ensemble-Mittelwertes betrachtet. Der Ensemble-Mittelwert definiert sich aus einer Stichprobe der Größe N einer Zufallsfunktion $f(\phi)$ zu

$$\langle f(\boldsymbol{\phi}) \rangle_N = \frac{\sum_{n=1}^{N} f(\boldsymbol{\phi_n})}{N} \tag{2.4.16}$$

und ist somit ein erwartungstreuer Schätzwert vom mathematischen Erwartungswert nach Gl. (2.4.10). Der Ensemble Mittelwert ist selbst eine Zufallsvariable und konvergiert nach dem zentralen Grenzwertsatz [169] gegen den mathematischen Erwartungswert, wenn N gegen unendlich strebt. Für endliche N ergibt sich ein endlicher statistischer Fehler, der umgekehrt proportional zu $\sqrt{N}$ und proportional zu $\mathrm{var}(f)$ ist.

2.4.2 Herleitung der Transportgleichung für die thermochemische PDF

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die wahrscheinlichkeitstheoretischen Grundlagen für diese Arbeit umrissen wurden, soll nun auf das Transportgleichungs-PDF-Verfahren eingegangen werden. Wie im Abschn. 2.3 diskutiert, ist man bei der Berechnung turbulenter Strömungen an dem Erwartungswert der Strömungsgrößen interessiert, da eine vollständige Lösung der Transport- und Erhaltungsgleichungen nur in Sonderfällen möglich ist. Leitet man nun Transportgleichungen für die Erwartungswerte her, so läuft man in das Problem der turbulenten Schließung, was gerade bei reagierenden Strömungen auf Grund der Nichtlinearität der chemischen Produktionsdichte große Schwierigkeiten bereitet. An dieser Stelle greift nun das Transportgleichungs-PDF-Verfahren an. Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, kann der Erwartungswert einer Zufallsgröße sowie jeder beliebigen Funktion dieser Zufallsgröße nach Gln. (2.4.8) und (2.4.10) berechnet werden, wenn die PDF der Zufallsvariablen bekannt ist. Ziel des Transportgleichungs-PDF-Verfahrens ist es nun, die PDF der Variablen einer turbulenten, reaktiven Strömung für einen Zeitpunkt und Ort zu ermitteln. Dies wird durch die Notation $P_\phi(\boldsymbol{\psi}; \boldsymbol{x}, t)$ ausgedrückt, die besagt, dass P_ϕ eine PDF bezüglich der Variable $\boldsymbol{\psi}$ ist und eine Funktion des Ortes $\boldsymbol{x}$ und der Zeit t. Man spricht daher von einer "ein-Punkt-eine-Zeit-PDF" [60], die nicht zu verwechseln ist mit dem Wahrscheinlichkeitsdichtfunktional nach Hopf [71]. Im Rahmen des Transportgleichungs-PDF-Verfahrens wird nun eine Transportgleichung für eben diese PDF hergeleitet, unbekannte Terme modelliert und die Gleichung numerisch gelöst. Das Transportgleichungs-PDF-Verfahren geht zurück auf die Arbeiten von Lundgren 1967 und 1969 [101, 102], der in diesen Arbeiten erstmalig eine Transportgleichung für die PDF der Strömungsgeschwindigkeiten u_i herleitet. Basierend auf den Arbeiten von Lundgren leiten Dopazo und O'Brien [41, 42] und Pope [146] die Transportgleichung für die

thermochemische-PDF her. Der zentrale Gedanke von Lundgren zur Herleitung einer (in erster Linie beliebigen) PDF-Transportgleichung ist die Erkenntnis, dass eine PDF ausgedrückt werden kann, als der Erwartungswert der Dirac'schen Delta-Funktion δ, d.h.

$$\begin{aligned} P_\phi(\boldsymbol{\psi};\boldsymbol{x},t) &= \langle \delta(\psi_1-\phi_1(\boldsymbol{x},t))\ \delta(\psi_2-\phi_2(\boldsymbol{x},t))\ ...\ \delta(\psi_n-\phi_n(\boldsymbol{x},t))\rangle \\ &= \langle \delta(\boldsymbol{\psi}-\boldsymbol{\phi}(\boldsymbol{x},t))\rangle \quad . \end{aligned} \tag{2.4.17}$$

Hier wird die Schreibweise $\delta(\boldsymbol{\psi}-\boldsymbol{\phi}(\boldsymbol{x},t))$ verkürzend für das Produkt der Delta-Funktionen verwendet. Gleichung (2.4.17) scheint auf dem ersten Blick trivial aus den Eigenschaften der Dirac'schen Funktion in Zusammenspiel mit der Definition des Erwartungswertes, Gl. (2.4.10), zu folgen. Tatsächlich lässt sich dieser Zusammenhang nach [148] aus der Definitionsgleichung der PDF, Gl. (2.4.5), herleiten. Betrachtet sei zu diesem Zweck nach Pope [151] folgender Zufallsprozess: Wenn für eine Zufallsvariable ϕ das Ereignis $\phi < \psi$ eintritt, so sei diesem Ereignis der Wert eins zugewiesen. Im umgekehrten Fall, d.h. $\phi \geq \psi$, nehme das Ereignis den Wert null an. Mathematisch lässt sich dieser Zufallsprozess mit der Heaviside-Funktion H ausdrücken, die eins annimmt, sobald ihr Argument größer oder gleich null ist und ansonsten null ist, d.h.

$$H(\psi-\phi) = \begin{cases} 1, & \phi < \psi \\ 0, & \phi \geq \psi \end{cases} \quad . \tag{2.4.18}$$

Dieser diskrete Modell-Zufallsprozess ist analog zum Werfen einer Münze zu sehen, bei dem nur zwei Ergebnisse möglich sind, nämlich Kopf oder Zahl. Allerdings sind bei einem perfekten Münzwurf die beiden Ausgänge vom Zufallsexperiment gleich wahrscheinlich. Beide Ereignisse haben die gleich Wahrscheinlichkeit 0,5. Im vorliegenden Experiment hängt die Wahrscheinlichkeit des Ausgangs, nämlich null oder eins, von der Wahrscheinlichkeitsverteilung der zugrundeliegenden Zufallsvariablen ϕ ab. Aus elementarer Wahrscheinlichkeitstheorie ist bekannt, dass der Erwartungswert eines derartigen diskreten Zufallsprozesses gleich der Summe der mit ihren Wahrscheinlichkeiten gewichteten möglichen Werte ist [169], d.h.

$$\begin{aligned} \langle H(\psi-\phi)\rangle &= Prob[H(\psi-\phi>0)]\ \underbrace{H[\psi-\phi>0]}_{=1} + Prob(H[\psi-\phi\leq 0])\ \underbrace{H(\psi-\phi\leq 0)}_{=0} \\ &= Prob[H(\psi-\phi>0)] \\ &= Prob[\psi-\phi>0] \\ &= Prob[\phi<\psi] \\ &= F_\phi(\psi) \quad . \end{aligned} \tag{2.4.19}$$

Der letzte Schritt in Gl. (2.4.19) folgt aus Gl. (2.4.1). Differenziert man den so erhaltenen Ausdruck nach ψ und berücksichtigt ferner, dass die Ableitung der Heaviside-Funktion die Dirac'sche Funktion ist, so lautet das Endergebnis unter Berücksichtigung von Gl. (2.4.5)

$$\begin{aligned} \frac{d\,\langle H(\psi-\phi)\rangle}{d\psi} &= \frac{dF_\phi(\psi)}{d\psi} \\ \Rightarrow \langle \delta(\psi-\phi)\rangle &= P_\phi(\psi) \quad . \end{aligned} \tag{2.4.20}$$

Somit erhält man aus der wahrscheinlichkeitstheoretischen Betrachtung heraus die Beziehung zwischen der Dirac'schen Delta-Funktion und der PDF. Gleichung (2.4.17) ist letztlich die Verallgemeinerung für eine n-dimensionale Zufallsvariable. Die Größe $\delta(\boldsymbol{\psi}-\boldsymbol{\phi}(\boldsymbol{x},t))$ wird als

momentane Verbund-PDF (fine grained PDF) $P'_\phi(\boldsymbol{\psi})$ [60] bezeichnet

$$P'_\phi(\boldsymbol{\psi};\boldsymbol{x},t) \equiv \delta(\boldsymbol{\psi}-\boldsymbol{\phi}(\boldsymbol{x},t)) \quad . \tag{2.4.21}$$

Der Name rührt daher, dass Lundgren in seiner Herleitung den umgekehrten Weg einschlägt und die PDF nach Gl. (2.4.17) definiert [148]: $P'_\phi(\boldsymbol{\psi})$ ist demnach die PDF einer einzigen, "momentanen" Realisierung der turbulenten Strömung. Beides führt zum gleichen Ergebnis. Zur Herleitung einer zunächst beliebigen PDF-Transportgleichung wird das totale Differential eben dieser momentanen Verbund-PDF betrachtet. $P'_\phi(\boldsymbol{\psi})$ ist eine Funktion des Zustandsraumsvektors $\boldsymbol{\psi}$, daher wäre es zunächst naheliegend, das totale Differential bezüglich dieses Variablenvektors zu formulieren. Allerdings ist der Zustandsraumvektor unabhängig vom Ort, die Ortsabhängigkeit fließt nur durch den Zufallsvektor $\boldsymbol{\phi}(\boldsymbol{x},t)$ ein [60], von dem die momentane PDF nach Gl. (2.4.21) ebenfalls abhängt. Um nun die differentielle Änderung der PDF im physikalischen Raum und in der Zeit darzustellen, wird das totale Differential bezüglich der Zufallsvariable $\boldsymbol{\phi}(\boldsymbol{x},t)$ formuliert. Es gilt unter Verwendung der Einsteinschen Summationsvereinbarung

$$\begin{aligned}
dP'_\phi(\boldsymbol{\psi};\boldsymbol{x},t) &= \frac{\partial P'_\phi(\boldsymbol{\psi})}{\partial \phi_i}\, d\phi_i \\
\Rightarrow dP'_\phi(\boldsymbol{\psi};\boldsymbol{x},t) &= \frac{\partial \delta(\boldsymbol{\psi}-\boldsymbol{\phi}(\boldsymbol{x},t))}{\partial \phi_i}\, d\phi_i \\
\Rightarrow dP'_\phi(\boldsymbol{\psi};\boldsymbol{x},t) &= -\frac{\partial \delta(\boldsymbol{\psi}-\boldsymbol{\phi}(\boldsymbol{x},t))}{\partial \psi_i}\, d\phi_i \\
\Rightarrow dP'_\phi(\boldsymbol{\psi};\boldsymbol{x},t) &= -\frac{\partial P'_\phi(\boldsymbol{\psi};\boldsymbol{x},t)}{\partial \psi_i}\, d\phi_i \quad .
\end{aligned} \tag{2.4.22}$$

Die Umformung von Zeile 2 nach Zeile 3 folgt aus den Eigenschaften der Dirac'schen Funktion [60]. Aus dem totalen Differential lässt sich nun die substantielle Änderung der PDF ermitteln. Diese ergibt sich zu (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial P'_\phi}{\partial t} + u_\alpha\, \frac{\partial P'_\phi}{\partial x_\alpha} = -\frac{\partial P'_\phi}{\partial \psi_i}\, \left(\frac{\partial \phi_i}{\partial t} + u_\alpha\, \frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha}\right) \\
\Rightarrow &\rho\, \frac{\partial P'_\phi}{\partial t} + \rho\, u_\alpha\, \frac{\partial P'_\phi}{\partial x_\alpha} = -\frac{\partial}{\partial \psi_i}\left(P'_\phi\, \left(\rho\, \frac{\partial \phi_i}{\partial t} + \rho\, u_\alpha\, \frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha}\right)\right) \\
\Rightarrow &\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho\, P'_\phi\right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\rho\, u_\alpha\, P'_\phi\right) = -\frac{\partial}{\partial \psi_i}\left(P'_\phi\, \left(\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho\, \phi_i\right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\rho\, u_\alpha\, \phi_i\right)\right)\right) \quad .
\end{aligned} \tag{2.4.23}$$

Dabei wird bei der Umformung von Zeile 2 zu Zeile 3 die Kontinuitätsgleichung (2.1.1) verwendet. Es bleibt nun nur noch die Mittelung nach (2.4.17) durchzuführen, um von der momentanen PDF zur ein-Punkt-eine-Zeit-PDF zu gelangen. Berücksichtigt man, dass Differentiation und Mittelung in der Reihenfolge vertauschbar sind, so lautet die gemittelte Form von Gl. (2.4.23) (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\langle \rho\, P'_\phi \rangle\right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\langle \rho\, u_\alpha\, P'_\phi \rangle\right) = -\frac{\partial}{\partial \psi_i}\left(\left\langle P'_\phi\, \left(\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho\, \phi_i\right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\rho\, u_\alpha\, \phi_i\right)\right)\right\rangle\right) \quad . \tag{2.4.24}$$

Um nun zur vorläufigen Form der PDF-Transportgleichung zu gelangen, bedarf es noch einer weiteren Umformung. Wie von Pope gezeigt [148], kann der Erwartungswert vom Produkt der momentanen PDF mit einer beliebigen Funktion auf die ein-Punkt-eine-Zeit-PDF

zurückgeführt werden. Es gilt

$$\left\langle P'_\phi \; f(\boldsymbol{\phi}) \right\rangle = \langle f(\boldsymbol{\phi}) | \, \psi \rangle \;\; P_\phi(\boldsymbol{\psi}; \boldsymbol{x}, t) \quad . \tag{2.4.25}$$

Mit Hilfe dieser Beziehung gelangt man schließlich zur vorläufigen, allgemeinen Form der Transportgleichung der ein-Punkt-eine-Zeit-PDF. Diese lautet (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial t} \left(\langle \rho | \boldsymbol{\psi} \rangle \;\; P_\phi \right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\langle \rho \; u_\alpha | \boldsymbol{\psi} \rangle \;\; P_\phi \right) = \\
&- \frac{\partial}{\partial \psi_i} \left(P_\phi \; \left\langle \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho \; \phi_i) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\rho \; u_\alpha \; \phi_i) \right) \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle \right) \\
\Rightarrow &\frac{\partial}{\partial t} (\rho \; P_\phi) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\langle u_\alpha | \boldsymbol{\psi} \rangle \;\; \rho \; P_\phi \right) = \\
&- \frac{\partial}{\partial \psi_i} \left(\rho \; P_\phi \; \left\langle \frac{1}{\rho} \; \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho \; \phi_i) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\rho \; u_\alpha \; \phi_i) \right) \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle \right) \quad .
\end{aligned} \tag{2.4.26}$$

Dabei wird berücksichtig, dass die Dichte bei inkompressiblen Strömungen nach dem idealen Gasgesetz, Gl. (2.2.1), eine Funktion der unabhängigen Zufallsvariablen ist und daher sich der bedingte Erwartungswert nach Gl. (2.4.15) zu $\langle \rho(\boldsymbol{\phi}) | \boldsymbol{\psi} \rangle = \rho(\boldsymbol{\psi})$ vereinfacht. In dieser Form ist die PDF-Transportgleichung eine reine mathematische Identität. Sie wird aus der Definition des totalen Differentials gewonnen, enthält allerdings noch keine physikalische Informationen. Die Physik wird erst dann berücksichtigt, wenn die substantielle Änderung der Variablen ϕ auf der rechten Seite von Gl. (2.4.26) durch die entsprechenden Änderungen auf Grund von Flüssen und Quellen berücksichtigt wird. Diese folgen aus den Erhaltungs- und Transportgleichungen, die im Abschn. 2.1 beschrieben werden. Zur Behandlung von turbulenten reaktiven Strömung führt Pope die Massendichtefunktion (MDF) $\mathscr{F}_\phi$ und die Favre-gemittelte PDF $\tilde{P}_\phi$ ein. Diese definieren sich jeweils zu

$$\tilde{P}_\phi(\boldsymbol{\psi}; \boldsymbol{x}, t) = \frac{\rho(\boldsymbol{\psi}) \;\; P_\phi(\boldsymbol{\psi}; \boldsymbol{x}, t)}{\langle \rho \rangle} \quad , \tag{2.4.27}$$

$$\mathscr{F}_\phi(\boldsymbol{\psi}, \boldsymbol{x}; t) = \rho(\boldsymbol{\psi}) \;\; P_\phi(\boldsymbol{\psi}; \boldsymbol{x}, t) \quad . \tag{2.4.28}$$

Beide PDF's erlauben eine bequeme Berechnung der Favre-Mittelwerte nach Gl. (2.3.3), die sich aus der Definition des Mittelwertes, Gl. (2.4.10) ergibt

$$\begin{aligned}
\widetilde{f(\boldsymbol{\phi})} &= \frac{1}{\langle \rho \rangle} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\boldsymbol{\psi}) \;\; P_\phi(\boldsymbol{\psi}) \;\; f(\boldsymbol{\psi}) \;\; d\boldsymbol{\psi} \\
\Rightarrow \widetilde{f(\boldsymbol{\phi})} &= \frac{1}{\langle \rho \rangle} \int_{-\infty}^{\infty} \mathscr{F}_\phi(\boldsymbol{\psi}) \;\; f(\boldsymbol{\psi}) \;\; d\boldsymbol{\psi} \qquad (2.4.29) \\
\Rightarrow \widetilde{f(\boldsymbol{\phi})} &= \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{P}_\phi(\boldsymbol{\psi}) \;\; f(\boldsymbol{\psi}) \;\; d\boldsymbol{\psi} \quad . \qquad (2.4.30)
\end{aligned}$$

Mit diesen Definitionen lautet schließlich die Transportgleichung der Massendichtefunktion (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$\frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\langle u_\alpha | \boldsymbol{\psi} \rangle \;\; \mathscr{F}_\phi \right) = - \frac{\partial}{\partial \psi_i} \left(\mathscr{F}_\phi \; \left\langle \frac{1}{\rho} \; \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho \; \phi_i) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\rho \; u_\alpha \; \phi_i) \right) \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle \right) \quad . \tag{2.4.31}$$

Diese Gleichung ist wie Gl. (2.4.26) eine mathematische Identität, die erst durch die Wahl der substantiellen Ableitungen auf der rechten Seite mit physikalischen Inhalt gefüllt wird. Dazu muss der noch offen gehaltene Variablenvektor $\boldsymbol{\phi}$ festgelegt werden. Ziel dieser Arbeit ist es, allein den thermochemischen Zustand mittels eines Transportgleichungs-PDF-Verfahrens zu berechnen und für die mechanischen Größen wie Impuls und Druck gemittelte Gleichungen zu lösen, wie sie in Abschn. 2.3 beschrieben werden. In diesem Fall lautet der Variablenvektor

$$\boldsymbol{\phi} = (h, Y_1, Y_2, ..., Y_{N_s-1}) \quad . \tag{2.4.32}$$

Durch diese Größen ist der thermodynamische Zustand eines idealen Gases vollständig beschrieben, wenn, wie Eingangs erwähnt, Druckschwankungen bei niedrigen Machzahlen vernachlässigbar werden. Die substantiellen Ableitungen der spezifischen Enthalpie h und der Massenbrüche Y_i ergeben sich aus der Energieerhaltungsgleichung (2.1.4) und den Transportgleichungen für die Komponenten (2.1.3). Einsetzen in die Transportgleichung für die Massendichtefunktion liefert (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\langle u_\alpha | \boldsymbol{\psi}\rangle \ \mathscr{F}_\phi\right) = \\
&\quad \frac{\partial}{\partial h}\left(\mathscr{F}_\phi \left\langle \frac{1}{\rho}\frac{\partial q_\alpha}{\partial x_\alpha} - \dot{q}_r \middle| \boldsymbol{\psi}\right\rangle\right) + \frac{\partial}{\partial Y_i}\left(\mathscr{F}_\phi \left\langle \frac{1}{\rho}\frac{\partial j_{i\alpha}}{\partial x_\alpha} - \frac{\dot{m}_i}{\rho} \middle| \boldsymbol{\psi}\right\rangle\right),
\end{aligned}$$

was sich weiter vereinfachen lässt zu (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\langle u_\alpha | \boldsymbol{\psi}\rangle \ \mathscr{F}_\phi\right) &= \frac{\partial}{\partial h}\left(\mathscr{F}_\phi \left\langle \frac{1}{\rho}\frac{\partial q_\alpha}{\partial x_\alpha} \middle| \boldsymbol{\psi}\right\rangle\right) \\
&+ \frac{\partial}{\partial Y_i}\left(\mathscr{F}_\phi \left\langle \frac{1}{\rho}\frac{\partial j_{i\alpha}}{\partial x_\alpha} \middle| \boldsymbol{\psi}\right\rangle\right) - \frac{\partial}{\partial Y_i}\left(\mathscr{F}_\phi \frac{\dot{m}_i}{\rho}\right) - \frac{\partial}{\partial h}\left(\mathscr{F}_\phi \ \dot{q}_r\right) \quad .
\end{aligned} \tag{2.4.33}$$

Gleichung (2.4.33) ist die Transportgleichung für die Massendichtefunktion. Bemerkenswert sind die letzten beiden Terme, welche die Änderung der PDF durch chemische Reaktion sowie durch Strahlung beschreiben: Der konditionierte Erwartungswert dieser Terme vereinfacht sich auf Grund von Gl. (2.4.15) zu

$$\left\langle \frac{\dot{m}_i(\boldsymbol{\phi})}{\rho(\boldsymbol{\phi})} \middle| \boldsymbol{\phi} = \boldsymbol{\psi}\right\rangle = \frac{\dot{m}_i(\boldsymbol{\psi})}{\rho(\boldsymbol{\psi})} \tag{2.4.34}$$

sowie

$$\langle \dot{q}_r(\boldsymbol{\phi}) | \boldsymbol{\phi} = \boldsymbol{\psi}\rangle = \dot{q}_r(\boldsymbol{\psi}). \tag{2.4.35}$$

Die chemische Produktionsdichte und der Strahlungsquellterm sind nach den Ausführungen in den Abschnitten 2.2.3 und 2.2.4 Funktionen der thermochemischen Variablen. Somit sind deren konditionierte Erwartungswerte algebraische Funktionen eben dieser Variablen. Dass der chemische Quellterm hier geschlossen auftritt, ist von zentraler Bedeutung. Das Transportgleichungs-PDF-Verfahren ist das einzige, numerisch anwendbare Berechnungsverfahren, das für turbulente reagierende Strömungen den chemischen Quellterm geschlossen darstellen kann. Darin liegt gerade die Stärke des Berechnungsverfahrens. Bei "klassischen", auf den Mittelwerten der thermochemischen Größen basierenden Verfahren, tritt der chemische Quellterm ungeschlossen auf und muss modelliert werden. Die Modellierung des chemischen Quelltermes ist Gegenstand der Verbrennungsmodellierung, die seit den 1990er Jahren mit dem Aufkommen leistungsfähiger Rechner eine rasante Entwicklung durchläuft. Allen diesen Modellen ist jedoch gemein, dass physikalisch, zuweilen auch pragmatisch mo-

tivierte Einschränkungen bezüglich der Chemie gemacht werden müssen, um die Modelle handhabbar und numerisch lösbar zu halten. Besonders häufig trifft man auf die Annahme großer Damköhlerzahlen, d.h. die Annahme "schneller Chemie". Dies ist jedoch gerade in Bezug auf die Schadstoffchemie von NO_x physikalisch falsch. Der Versuch, diese Modelle ohne Modifikation auf die Stickoxidbildung anzuwenden führt dann in letzter Konsequenz zu falschen Ergebnissen. Versuche, die Effekte "langsamer" Chemie wieder einzuführen, erhöhen im Gegenzug die Komplexität, was dem ursprünglichen Gedanken eines möglichst einfachen, schnell zu lösenden und physikalisch allgemeingültigen Modelles wiederspricht. Daher ist das Transportgleichungs-PDF-Verfahren das einzige Verfahren, das ohne physikalische Näherungen bezüglich der Verbrennung auskommt. Dennoch soll nicht verschwiegen werden, dass auch das Transportgleichungs-PDF-Verfahren Schwächen hat. Dies betrifft insbesondere die Modellierung der ungeschlossenen Mischungsterme, d.h. die konditionierten Erwartungswerte der diffusiven Flüsse. Auf die Problematik der Schließung dieser Terme wird detaillierter in Abschn. 2.4.4 eingegangen. Ein weiterer Problempunkt bei den Transportgleichungs-PDF-Verfahren ist die numerische Lösung der PDF-Transportgleichung. Die PDF hängt zum einen von den drei Raumkoordinaten und der Zeit ab, zum anderen von der Enthalpie und den $N_s - 1$ unabhängigen Spezies, d.h. insgesamt von maximal $N_s + 4$ unabhängigen Variablen. Eine numerische Lösung mit Differenzen-Verfahren ist in nur einfachen Fällen, z.B. in zwei Raumdimensionen und bei sehr wenigen Spezies, möglich (siehe Möbus [122]). Im allgemeinen Fall sind jedoch andere Lösungsverfahren notwendig. Auf diese wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

2.4.3 Lagrange'sches Monte-Carlo-Verfahren

In diesem Abschnitt soll das Lösungsverfahren für die Transportgleichung der thermochemischen Massendichtefunktion nach Gl. (2.4.33) beschrieben werden. Ausgangspunkt für die Herleitung eines Lösungsverfahrens ist, wie zuvor bei der Herleitung der PDF-Transportgleichung, die momentane PDF nach Gl. (2.4.21). Analog zu dieser Gleichung wird die Ensemblegemittelte, diskrete PDF $P_{N\phi}$ definiert zu [148]

$$P_{N\phi} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} \delta(\boldsymbol{\psi} - \boldsymbol{\phi}^{(n)}(\boldsymbol{x}, t)) \quad . \tag{2.4.36}$$

Dass diese Definition einer diskreten PDF für $N \to \infty$ konsistent zur kontinuierlichen PDF ist, die in Abschn. 2.4.1 eingeführt wird, zeigt Pope [148], indem er den Erwartungswert einer Funktion $f(\boldsymbol{\phi})$ nach Gl. (2.4.10) mit Hilfe der diskreten PDF ermittelt. Es zeigt sich, dass dieser dem Ensemblemittelwert nach Gl. (2.4.16) entspricht. Somit strebt der Erwartungswert der diskreten PDF gegen den mathematischen Erwartungswert, sobald N gegen unendlich strebt. Um den Unterschied zwischen der kontinuierlichen PDF und der diskreten PDF näher zu verstehen ist es hilfreich, jeden Punkt $\boldsymbol{\phi}^{(n)}$ als eine Stichprobe der Zufallsvariable $\boldsymbol{\phi}$ im Zustandsraum $\boldsymbol{\psi}$ aufzufassen [148]. Die diskrete PDF lässt sich dann als "normalisierte Anzahldichte" [148] der Stichproben im $\boldsymbol{\psi}$-Zustandsraum auffassen. Der Erwartungswert dieser normalisierten Anzahldichte an Proben entspricht der kontinuierlichen PDF nach Abschn. 2.4.1

$$\langle P_{N\phi} \rangle = P_{\phi} \quad . \tag{2.4.37}$$

Eine hohe Wahrscheinlichkeitsdichte in einem "Bereich" des Zustandsraums entspricht somit einer hohen Anzahl an Stichproben in eben diesem "Bereich" und somit einer hohen Anzahldichte. Jede dieser Stichproben kann als ein "fiktives Partikel" ("notional particle", [148]) im $\boldsymbol{\psi}$ Zustandsraum aufgefasst werden. Pope [148] nimmt diesen Grundgedanken auf, um ein Verfahren zur Lösung der PDF-Transportgleichung zu entwickeln. Demnach kann man

die Änderung der PDF durch Transport im physikalischen Raum sowie im Zustandsraum auf eine Änderung der fiktiven Partikel zurückführen, welche in ihrer normierten Anzahldichte die PDF abbilden. Somit lässt sich durch ein Lagrange'sches Verfahren der Partikelverfolgung die Evolution einer PDF darstellen. Für reaktive Strömungen bedarf es jedoch zuvor einer diskreten Darstellung der Massendichtefunktion, da wir an der Lösung der MDF-Transportgleichung (2.4.33) interessiert sind. Pope [148] definiert dazu analog zur diskreten PDF die diskrete MDF zu

$$\mathscr{F}_{N\phi}\left(\boldsymbol{\psi},\boldsymbol{x};t\right)=\sum_{n=1}^{N_P} m_n\ \delta\left(\boldsymbol{\psi}-\boldsymbol{\phi}^{(n)}\right)\ \delta\left(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}^{(n)}\right)\quad . \tag{2.4.38}$$

Die diskrete MDF definiert sich somit aus einem Ensemble N_P fiktiver Partikel im $\boldsymbol{x}$-$\boldsymbol{\psi}$-Raum, mit der individuellen Masse m_n. Gleichung (2.4.38) ist zunächst eine reine Definition. Um den Zusammenhang zur kontinuierlichen MDF nach Gl. (2.4.28) herzustellen, wird folgende Identität von Pope [148] eingefordert

$$\mathscr{F}_{\phi}\left(\boldsymbol{\psi},\boldsymbol{x};t\right)=\left\langle\mathscr{F}_{N\phi}\left(\boldsymbol{\psi},\boldsymbol{x};t\right)\right\rangle\quad . \tag{2.4.39}$$

Nach Pope gilt diese Identität nur, wenn folgende Konsistenzbedingung eingehalten wird [148]

$$\left\langle\rho(\boldsymbol{x})\right\rangle=\left\langle\sum_{n=1}^{N_P} m_n\ \delta\left(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}^{(n)}\right)\right\rangle\quad . \tag{2.4.40}$$

Gleichung (2.4.40) bedeutet in Worten, dass die Partikelzahldichte im physikalischen Raum proportional zur Dichte des Fluides sein muß, damit die diskrete MDF nach Gl. (2.4.38) der kontinuierlichen MDF entspricht. Unter Verwendung der diskreten MDF und der Konsistenzbedingung lässt sich auch der Erwartungswert nach Gl. (2.4.10) bestimmen. Es gilt

$$\widetilde{f(\boldsymbol{\phi})}\approx\frac{\sum_{n=1}^{N_{Pcell}} m_n\ f\left(\boldsymbol{\phi}^{(n)}\right)}{\sum_{n=1}^{N_{Pcell}} m_n}\quad . \tag{2.4.41}$$

Der Favre-Mittelwert wird somit für eine begrenzte Zahl fiktiver Partikel N_{Pcell} durch den massengewichteten Ensemblemittelwert approximiert. Die Herleitung ist in Anhang A beschrieben. Mit diesen Ausführungen ist der Zusammenhang zwischen der gesuchten MDF und der diskreten MDF gegeben. Als nächstes gilt es, die Evolution der fiktiven Partikel derart zu gestalten, dass die Änderung der Stichproben $\boldsymbol{\phi}$ in der Zeit, im physikalischen Raum sowie im Zustandsraum genau die MDF-Transportgleichung (2.4.33) nachbildet. Nach Pope [148] kann die Massendichtefunktion theoretisch durch sogenannte "konditionierte Partikel" (englisch: "conditional particles") direkt diskret approximiert werden. Allerdings sind die Änderungsraten der Partikeleigenschaften schwierig zu modellieren und zu berechnen [148]. Daher greift Pope auf das Konzept "stochastisch äquivalenter Systeme" zurück, d.h. dass verschiedene stochastische Systeme durch die gleiche PDF beschrieben werden können. In letzter Konsequenz bedeutet dies, dass es möglich ist, die MDF eines Fluides mit Hilfe eines einfach zu berechnenden stochastischen Modells indirekt zu simulieren, d.h. durch die Simulation eines Systems von stochastischen Partikeln, statt der schwierig zu modellierenden konditionierten Partikeln. Pope spricht in seiner Arbeit [148] daher von einer indirekten Monte-Carlo-Simulation, da das stochastische System nur in seinen Momenten und in seiner MDF eine physikalische Bedeutung hat. Die Evolution der individuellen stochastische Partikel hat keine direkte physikalische Entsprechung. Die Änderung der Eigenschaften stochastischer Partikel ist nicht immer differenzierbar, ja nicht einmal stetig in der Zeit, son-

dern wird durch stochastische Prozesse beschrieben. Im Rahmen der Transportgleichungs-PDF-Verfahren werden dazu Markov-Prozesse verwendet, die dadurch definiert sind, dass der zukünftige Zustand nur vom gegenwärtigen abhängt, nicht aber von den vergangenen Zuständen. Der Prozess hat somit "kein Gedächtnis", "vergangene und zukünftige Zustände sind statistisch unabhängig" [9]. Beispiele für derartige Prozesse sind Poissonprozesse sowie Diffusionsprozessen, die von Pope zur Modellierung vorgeschlagen werden. Der Poissonprozess ist ein stochastischer Sprungprozess der Zufallsvariablen ϕ_i^* im stochastischen System, der durch folgende Gleichung beschrieben wird [61]

$$\phi_i^*(t+dt) = \phi_i^*(t) + \Xi_i(dt; \phi_j^*(t), t) \quad . \tag{2.4.42}$$

$\Xi_i(dt; \boldsymbol{\psi}, t)$ bezeichnet eine zufällige, endliche, sprunghafte Änderung der Variablen ϕ_i^* über ein infinitesimales Zeitintervall dt. Die Wahrscheinlichkeit, dass in diesem Zeitintervall eine Änderung auftritt ist gegeben durch

$$Prob[\ \phi_i^*(t+dt) - \phi_i^*(t) = \Xi_i(dt; \phi_j^*(t), t)\ ] = \frac{dt}{\tau_P(t)}, \tag{2.4.43}$$

während die Variable mit der Wahrscheinlichkeit $1 - dt/\tau_P$ unverändert bleibt [61]

$$Prob[\ \phi_i^*(t+dt) - \phi_i^*(t) = 0\ ] = 1 - \frac{dt}{\tau_P(t)} \quad . \tag{2.4.44}$$

Wie in [61] gezeigt wird, gehorcht die Verteilung der Zeitpunkte von Sprungereignissen einer Poissonverteilung, was dem Prozess letztlich seinen Namen gibt. Das Zeitmaß $\tau_P(t)$ gibt die mittlere Zeitspanne an, die für einen Sprung zum Zeitpunkt t notwendig ist, die inverse dieser Größe ist die Intensität der Poissonverteilung. Zur vollständigen Charakterisierung des Sprungprozesses ist neben $\tau_P(t)$ noch die Angabe der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Sprunggröße Ξ notwendig [61]. Diese ist bei einem Markov-Prozess nur abhängig von Größen zum Zeitpunkt t und sei hier durch die PDF $P_{\boldsymbol{\Xi}}(\boldsymbol{\xi}|\boldsymbol{\psi}; t)$ gegeben. Mit diesen beiden Größen lässt sich nun die Übergangsdichte P^* für einen Poissonprozess wie folgt angeben [61]

$$P^*(\boldsymbol{\xi}|\boldsymbol{\psi}^*; t) = \left(1 - \frac{dt}{\tau_P(t)}\right)\ \delta(\boldsymbol{\xi}) + \frac{dt}{\tau_P(t)}\ P_{\boldsymbol{\Xi}}(\boldsymbol{\xi}|\boldsymbol{\psi}^*; t), \tag{2.4.45}$$

womit sich nach Gillespie [61] unter Verwendung der Chapman-Kolmogorov-Vorwärtsgleichung folgende Transportgleichung für die PDF P_L^* des Poissonprozesses ergibt

$$\frac{\partial P_L^*(\boldsymbol{\psi}^*; t)}{\partial t} = \frac{1}{\tau_P(t)} \int_{-\infty}^{\infty} P_{\boldsymbol{\Xi}}(\boldsymbol{\xi}|\boldsymbol{\psi}^* - \boldsymbol{\xi}; t)\ P_L^*(\boldsymbol{\psi}^* - \boldsymbol{\xi}; t)\ d\boldsymbol{\xi} - \frac{P_L^*(\boldsymbol{\psi}^*; t)}{\tau_P(t)} \quad . \tag{2.4.46}$$

Eine andere Transportgleichung ergibt sich, wenn man statt Poissonprozessen Diffusionsprozesse betrachtet. Diese sind nach Arnold [9] gegeben durch folgende stochastische Differentialgleichung

$$d\phi_i^* = f_{Di}(\boldsymbol{\phi}^*, t)\ dt + G_{ij}(\boldsymbol{\phi}^*, t)\ dW_j \quad . \tag{2.4.47}$$

In Gl. (2.4.47) wird die Einsteinsche Summationsvereinbarung verwendet. f_{Di} bezeichnet den Driftvektor des Diffusionsprozesses, während die Matrix G_{ij} zur Diffusionsmatrix B_{ij} wie folgt in Beziehung steht (Verwendung Einsteinscher Summationsvereinbarung)

$$G_{ik}\ G_{kj} = B_{ij} \quad .$$

Die Variable W_i ist ein Wiener-Prozess, der durch den Zuwachs dW_i in die stochastische DGL (2.4.47) einfließt. Die Zuwächse eines Wiener-Prozesses sind definitionsgemäß normalverteilt und statistisch unabhängig mit Erwartungswert null und der Kovarianzmatrix $\Delta t\ \delta_{ij}$, d.h. [9]

$$\langle W_i(t+\Delta t) - W_i(t)\rangle = 0 \quad , \tag{2.4.48}$$

$$\langle (W_i(t+\Delta t) - W_i(t))\ (W_j(t+\Delta t) - W_j(t))\rangle = \Delta t\ \delta_{ij} \quad . \tag{2.4.49}$$

Diese Normalverteilung ist bei einem Wiener-Prozess stationär. Diffusionsprozesse führen zu einer Änderung der Lagrange'schen PDF P_L^* des stochastischen Systems gemäß der Chapman-Kolmogorov-Vorwärtsgleichung bzw. Fokker-Planck-Gleichung [9] (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$\frac{\partial P_L^*(\boldsymbol{\psi};t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \psi_i^*}\left(f_{Di}(\boldsymbol{\psi}^*,t)\ P_L^*(\boldsymbol{\psi}^*;t)\right) + \frac{\partial}{\partial \psi_i^* \partial \psi_j^*}\left(B_{ij}(\boldsymbol{\psi}^*,t)\ P_L^*(\boldsymbol{\psi}^*;t)\right) \quad . \tag{2.4.50}$$

Zur Modellierung der thermochemischen PDF werden üblicherweise Diffusionsprozesse für den Transport im physikalischen Raum verwendet, während zur Abbildung von Mischungsprozessen Poissonprozesse in Form von Partikelinteraktionsmodellen Anwendung finden. Verallgemeinert lässt sich für die stochastischen Partikel folgendes System stochastischer Differentialgleichungen angeben (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$x_\alpha^*(t+dt) = x_\alpha^*(t) + u_\alpha(\boldsymbol{x}^*(t),t)\ dt + G_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x}^*(t),t)\ dW_\beta \quad , \tag{2.4.51}$$

$$\phi_i^*(t+dt) = \phi_i^*(t) + S_i(\boldsymbol{\phi}^*(t),t)\ dt + \Xi_i(dt;\boldsymbol{\phi}^*(t),t) \quad . \tag{2.4.52}$$

Überlagert man diese stochastischen Prozesse so gelangt man zur folgenden Modellgleichung für die Änderung der PDF des Lagrange'schen Partikelsystems (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$\begin{aligned}\frac{\partial P_L^*(\boldsymbol{\psi}^*,\boldsymbol{x}^*;t)}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x_\alpha^*}\left(u_\alpha(\boldsymbol{x}^*,t)\ P_L^*(\boldsymbol{\psi}^*,\boldsymbol{x}^*;t)\right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha^* \partial x_\beta^*}\left(B_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x}^*,t)\ P_L^*(\boldsymbol{\psi}^*,\boldsymbol{x}^*;t)\right)\\ &+ \frac{1}{\tau_P(t)}\int_{-\infty}^{\infty} P_{\boldsymbol{\Xi}}(\boldsymbol{\xi}|\boldsymbol{\psi}^*-\boldsymbol{\xi};t)\ P_L^*(\boldsymbol{\psi}^*-\boldsymbol{\xi},\boldsymbol{x}^*;t)\ d\boldsymbol{\xi} - \frac{P_L^*(\boldsymbol{\psi}^*,\boldsymbol{x}^*;t)}{\tau_P(t)}\\ &- \frac{\partial}{\partial \psi_i^*}\left(S_i(\boldsymbol{\psi}^*,t)\ P_L^*(\boldsymbol{\psi}^*,\boldsymbol{x}^*;t)\right) \quad .\end{aligned} \tag{2.4.53}$$

Mit Gl. (2.4.53) ist die Transportgleichung der Lagrange'schen PDF des stochastischen Systems gemäß Gl. (2.4.51) und Gl. (2.4.52) gegeben. Benötigt wird allerdings die Transportgleichung für die MDF des stochastischen Systems, $\mathscr{F}_\phi^*$, da diese indirekt die MDF des Fluides nachbilden soll. Der Übergang von der Lagrange'schen PDF zur MDF stellt Pope in seiner Arbeit von 1985 her. Er zeigt, dass die auf die Anfangswerte konditionierte Lagrange'sche-PDF die Übergangsdichte der MDF ist [148]

$$\mathscr{F}_\phi(\boldsymbol{\psi},\boldsymbol{x};t) = \int_{-\infty}^{\infty} P_L\left(\boldsymbol{\psi},\boldsymbol{x};t|\,\boldsymbol{\psi}_0,\boldsymbol{x}_0\right)\ \mathscr{F}_\phi(\boldsymbol{\psi}_0,\boldsymbol{x}_0;t_0)\ d\boldsymbol{\psi}_0\ d\boldsymbol{x}_0 \quad . \tag{2.4.54}$$

Im stochastischen System handelt es sich bei den betrachteten Prozessen um Markov-Prozesse, d.h. der zukünftige Wert der Zufallsvariablen ist nur vom aktuellen Wert, nicht aber von der Vergangenheit der Zufallsvariablen abhängig. Daher sind die Lagrange'sche-PDF und die

konditioniert Lagrange'sche-PDF identisch und es gilt

$$P_L^*(\boldsymbol{\psi}, \boldsymbol{x}; t|\boldsymbol{\psi}_0, \boldsymbol{x}_0) = P_L^*(\boldsymbol{\psi}, \boldsymbol{x}; t) \quad . \tag{2.4.55}$$

Im stochastischen System ist die Lagrange'sche-PDF somit die Übergangsdichte für die Massendichtefunktion in Gl. (2.4.54). Damit ist letztlich der erforderliche Zusammenhang zwischen der zu modellierenden MDF und dem System stochastischer Partikel gegeben: Setzt man nun die Lagrange'sche-PDF $P_L^*(\boldsymbol{\psi}, \boldsymbol{x}; t)$ in Gl. (2.4.54) ein und differenziert diese nach der Zeit, so kann man in einem weiteren Schritt die zeitliche Ableitung $P_L^*(\boldsymbol{\psi}, \boldsymbol{x}; t)$ durch Gl. (2.4.53) substituieren. Anschließende Integration liefert die gesuchte Transportgleichung für $\mathscr{F}_\phi^*$ (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mathscr{F}_\phi^*(\boldsymbol{\psi}^*, \boldsymbol{x}^*; t)}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x_\alpha^*}\left(u_\alpha(\boldsymbol{x}^*, t)\ \mathscr{F}_\phi^*(\boldsymbol{\psi}^*, \boldsymbol{x}^*; t)\right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha^* \partial x_\beta^*}\left(B_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x}^*, t)\ \mathscr{F}_\phi^*(\boldsymbol{\psi}^*, \boldsymbol{x}^*; t)\right) \\ &+ \frac{1}{\tau_P(t)} \int_{-\infty}^{\infty} P_{\boldsymbol{\Xi}}(\boldsymbol{\xi}|\boldsymbol{\psi}^* - \boldsymbol{\xi}; t)\ \mathscr{F}_\phi^*(\boldsymbol{\psi}^* - \boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{x}^*; t)\ d\boldsymbol{\xi} - \frac{\mathscr{F}_\phi^*(\boldsymbol{\psi}^*, \boldsymbol{x}^*; t)}{\tau_P(t)} \\ &- \frac{\partial}{\partial \psi_i^*}\left(S_i(\boldsymbol{\psi}^*, t)\ \mathscr{F}_\phi^*(\boldsymbol{\psi}^*, \boldsymbol{x}^*; t)\right) \quad .\end{aligned} \tag{2.4.56}$$

Durch Vergleich der Koeffizienten in der modellierten Gleichung mit der MDF Transportgleichung (2.4.33) ergeben sich schlussendlich die Koeffizienten in den stochastischen Differentialgleichungen. Um dieses Berechnungsverfahren anzuwenden, müssen die konditionierten diffusiven Flüsse sowie der konditionierte konvektive räumliche Transport modelliert werden. Dies wird im Folgenden Abschnitt beschrieben.

2.4.4 Modellierung ungeschlossener Terme

Im folgenden wird auf die Modellierung der ungeschlossenen Terme eingegangen. Dies betrifft zum einen den konvektiven räumlichen Transport, der hier durch einen Gradientendiffusionsansatz geschlossen wird, wie im nächsten Unterabschnitt dargestellt. Beim zweiten Term handelt es sich um die konditionierten diffusiven Flüsse, deren Modellierung bei Transportgleichungs-PDF-Verfahren die meisten Schwierigkeiten bereitet. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Ansatz eingeführt, der die Darstellung differentieller Diffusion erlaubt.

2.4.4.1 Konvektiver räumlicher Transport

Der konvektive räumliche Transport der MDF ist in der MDF-Transportgleichung (2.4.33) durch den Term $\langle u_\alpha | \boldsymbol{\psi} \rangle\ \mathscr{F}_\phi$ gegeben. Zur Modellierung dieses Termes wird die Geschwindigkeit u_α zunächst gemäß Gl. (2.3.4) in eine Mittelwert und eine Fluktuation aufgespalten, d.h.

$$u_\alpha = \widetilde{u}_\alpha + u_\alpha''. \tag{2.4.57}$$

Wendet man diese Zerlegung auf den konvektiven räumlichen Transport an, so erhält man folgenden Beitrag zur zeitlichen Änderungsrate der MDF

$$\begin{aligned}\langle u_\alpha | \boldsymbol{\psi} \rangle\ \mathscr{F}_\phi &= \left(\langle \widetilde{u}_\alpha | \boldsymbol{\psi} \rangle + \langle u_\alpha'' | \boldsymbol{\psi} \rangle\right) \mathscr{F}_\phi \\ &= \widetilde{u}_\alpha\ \mathscr{F}_\phi + \langle u_\alpha'' | \boldsymbol{\psi} \rangle\ \mathscr{F}_\phi \quad .\end{aligned} \tag{2.4.58}$$

Dabei wird genutzt, dass nach Gl. (2.4.14) die Favre gemittelte Geschwindigkeit identisch ist mit ihrem konditionierten Mittelwert. Es verbleibt noch die konditionierte Fluktuation zu modellieren, die verantwortlich ist für die turbulente Konvektion der PDF. Im Rahmen von

RANS-Rechnungen wird üblicherweise wie von Pope [146] vorgeschlagen ein Gradientendiffusionsansatz verwendet

$$\langle u''_\alpha | \boldsymbol{\psi} \rangle \ \mathscr{F}_\phi \ \approx \ - \langle \rho \rangle \ D_T \ \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\frac{\mathscr{F}_\phi}{\langle \rho \rangle} \right) . \tag{2.4.59}$$

Der turbulente Diffusionskoeffizient D_T ergibt sich aus der turbulenten Viskosität μ_T über $D_T = \mu_T / Sc_T$. Sc_T ist die turbulente Schmidtzahl, die in dieser Arbeit zu 0,7 gesetzt wird, falls nicht anders angegeben. Somit ergibt sich aus dem gesamten konvektiven Transport folgender Modellbeitrag zur Änderungsrate (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$\frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\mathscr{F}_\phi \ \left(\widetilde{u}_\alpha + \frac{1}{\langle \rho \rangle} \ \frac{\partial \left(\langle \rho \rangle \ D_T \right)}{\partial x_\alpha} \right) \right) - \frac{\partial^2 \left(D_T \ \mathscr{F}_\phi \right)}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} = 0 \ . \tag{2.4.60}$$

Die Umformung der Modellgleichung wird genauer in Anhang B beschrieben.

2.4.4.2 Modellierung der konditionierten diffusiven Flüsse

Die größte Herausforderung in der Modellierung stellt bei Transportgleichungs-PDF-Verfahren die Behandlung der konditionierten diffusiven Stoffströme $\left\langle \frac{1}{\rho} \frac{\partial j_{i\alpha}}{\partial x_\alpha} \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle$ und des konditionierten diffusiven Wärmestroms $\left\langle \frac{1}{\rho} \frac{\partial q_\alpha}{\partial x_\alpha} \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle$ dar. Diese Terme beinhalten den Einfluss der Mischung auf die MDF und sind daher gerade bei der Berechnung von turbulenter Verbrennung von zentraler Bedeutung. Sie lassen sich umformen und weiter zusammenfassen, wenn für die diffusiven Stoffströme gleiche Diffusionskoeffizienten verwendet werden und die Lewiszahl zu eins gesetzt wird. In diesem Fall lassen sich alle konditionierte diffusive Flüsse nach Gl. (2.2.15) bzw. Gl. (2.2.25) durch $- \left\langle \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\rho \ D \ \frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha} \right) \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle$ zusammenfassen, wobei ϕ stellvertretend für die Enthalpie h und den Massenbruch Y_i und $\rho D = \mu / Sc$ für den Transportkoeffizienten steht. Dieser Ausdruck lässt sich nach Janicka et al. [73] bzw. Pope [151] weiter umformen zu (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$-\frac{\partial}{\partial \psi_i} \left(\left\langle \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\rho D \frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha} \right) \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle \mathscr{F}_\phi \right) \approx -\frac{\partial}{\partial \psi_i} \frac{\partial}{\partial \psi_j} \left(\left\langle D \frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha} \frac{\partial \phi_j}{\partial x_\alpha} \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle \mathscr{F}_\phi \right) + \frac{\partial^2 (\mathscr{F}_\phi D)}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} \ , \tag{2.4.61}$$

wobei der Dichteterm vernachlässigt und der Diffusionskoeffizient als räumlich konstant angesehen wird. Eine Herleitung dieser Beziehung ist in Anhang D gegeben. Der konditionierte Erwartungswert auf der rechten Seite beschreibt die "turbulente (molekulare) Mischung" [60] und muss modelliert werden. Zur Modellierung dieses Termes gibt es eine Vielzahl von Modellen. Nach Pope müssen die Modelle folgenden Kriterien genügen [148]:

- Dimensionale Konsistenz muss eingehalten, d.h. das Modell muss die gleichen Einheiten aufweisen wie der zu modellierende Term.
- Da physikalische Gesetze nicht vom Koordinatensystem abhängen in dem sie mathematisch beschrieben werden, muss ein Modell, welches der Beschreibung eines physikalischen Vorgangs dient, ebenfalls invariant gegenüber Änderungen des Koordinatensystemes sein. Dies geschieht nach Pope [148] automatisch, wenn die Gesetzmäßigkeit "durch kartesische Tensoren" beschrieben wird.
- Es muß gallileische Invarianz gelten, d.h. der durch das Modell beschriebene Vorgang bleibt von der Wahl Inertialsystems unberührt.
- Realisierbarkeit der physikalischen Zustände muß gewahrt bleiben. Wenn dies von einem Modell gewährleistet wird, spricht man von "schwacher Realisierbarkeit". Erlaubt ein

Modell darüber hinaus das Erreichen extremer physikalischer Zustände, so erfüllt das Modell "das Prinzip der Erreichbarkeit extremer Zustände". Verschwindet in einem solchen extremen Zustand die Änderungsrate einer Variablen, so erfüllt das Modell "starke Realisierbarkeit".

- Die Linearität und Unabhängigkeit konservierter passiver Skalare muß im Modell gewahrt bleiben.
- Die Beschränktheit von Variablen muß gesichert sein.

In der Literatur gibt es zum Zeitpunkt dieser Arbeit bereits eine große Vielzahl an Modellen, die diesen Modellierungspunkten Rechnung tragen. Frühe Beispiele für Mischungsmodelle sind das "Coalescence and Dispersion" Modell nach Curl [37] von 1963, das "Interaction by Exchange with the Mean" (IEM) Modell nach Villermaux and Devillon [177] von 1972 und das "Linear Mean-Square Estimation" (LMSE) Modell nach Dopazo und O'Brien [41] von 1974. Weitere Verbesserung des Curl Models werden von Janicka et al. [73] 1979, von Pope [147] 1982 und von Nooren et al. [134] 1997 eingeführt. Neuere Mischungsmodelle sind das "Mapping Closure" (MP) Modell von Pope [149] und Gao et al. [57], welches auf der Arbeit von Chen et al. [31] basiert, das "Euclidean-Minimum-Spanning-Trees" (EMST) Modell von Subramaniam und Pope [172], das "Lagrangian-Fokker-Planck" (LFP) Model von Fox [55] sowie das "Parameterized-Scalar-Profile" (PSP) Modell von Meyer und Jenny [119, 116, 118, 117].

In der vorliegenden Arbeit wird das "Linear Mean-Square Estimation" (LMSE) Modell nach Dopazo [40] genutzt, das auch als "Interaction by Exchange with the Mean" (IEM) Modell nach Villermaux und Devillon [177] bekannt ist. Nach diesem Modellansatz gilt für den Dissipationsterm (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$-\frac{\partial}{\partial\psi_i}\frac{\partial}{\partial\psi_j}\left(\left\langle \frac{D}{\rho}\,\frac{\partial\phi_i}{\partial x_\alpha}\,\frac{\partial\phi_j}{\partial x_\alpha}\middle|\boldsymbol{\psi}\right\rangle\,\mathscr{F}_\phi\right) \approx \frac{\partial}{\partial\psi_k}\left(\frac{1}{2}\,C_\phi\,\frac{\varepsilon}{k}\,\left(\psi_k-\widetilde{\phi}_k\right)\,\mathscr{F}_\phi\right)\quad . \tag{2.4.62}$$

Die Modellkonstante C_ϕ hat den Standardwert zwei, um in homogener isotroper Turbulenz die korrekte Abklingrate der Varianz einzustellen [76]. Mit diesem Modell ergibt sich aus dem konditionierten diffusiven Fluss folgende Änderungsrate in der MDF (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$\frac{\partial\mathscr{F}_\phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial\psi_k}\left(\frac{1}{2}\,C_\phi\,\frac{\varepsilon}{k}\,\left(\psi_k-\widetilde{\phi}_k\right)\,\mathscr{F}_\phi\right) + \frac{\partial^2(\mathscr{F}_\phi\,D)}{\partial x_\alpha\partial x_\alpha}\quad . \tag{2.4.63}$$

Ein alternativer Ansatz, der auch die Einbindung differentieller Diffusion erlaubt, ergibt sich, wenn man den konditionierten diffusiven Wärme- und Stoffstrom zunächst mittels Gl. (2.4.15) vereinfacht. Es ergibt sich nach Gl. (2.2.15) für den diffusiven konditionierten diffusiven Stoffstrom

$$\begin{aligned}
&-\sum_{\alpha=1}^{3}\left\langle \frac{1}{\rho}\,\frac{\partial j_{i\alpha}}{\partial x_\alpha}\middle|\boldsymbol{\psi}\right\rangle = \\
&\quad=\sum_{\alpha=1}^{3}\left\langle \frac{1}{\rho(\boldsymbol{\phi})}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\rho(\boldsymbol{\phi})D_i(\boldsymbol{\phi})\frac{\partial Y_i}{\partial x_\alpha} - Y_i(\boldsymbol{\phi})\sum_{j=1}^{N_s}\rho(\boldsymbol{\phi})D_j(\boldsymbol{\phi})\frac{\partial Y_j}{\partial x_\alpha}\right)\middle|\boldsymbol{\phi}=\boldsymbol{\psi}\right\rangle \\
&\quad=\sum_{\alpha=1}^{3}\left[\left\langle D_i(\boldsymbol{\phi})\frac{\partial^2 Y_i}{\partial x_\alpha\partial x_\alpha} - Y_i(\boldsymbol{\phi})\sum_{j=1}^{N_s}D_j(\boldsymbol{\phi})\frac{\partial^2 Y_j}{\partial x_\alpha\partial x_\alpha}\middle|\boldsymbol{\psi}\right\rangle\right] + \langle\varepsilon_{Y_i}|\,\boldsymbol{\psi}\rangle
\end{aligned}$$

$$= \sum_{\alpha=1}^{3} \left[D_i(\boldsymbol{\psi}) \left\langle \frac{\partial^2 Y_i}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle - Y_i(\boldsymbol{\psi}) \sum_{j=1}^{N_s} D_j(\boldsymbol{\psi}) \left\langle \frac{\partial^2 Y_j}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle \right] + \langle \varepsilon_{Y_i} | \boldsymbol{\psi} \rangle \,, \tag{2.4.64}$$

während man mit diesem Ergebnis und Gl. (2.2.22) folgende Gleichung für den konditionierten diffusiven Wärmestrom erhält

$$\begin{aligned}
-\sum_{\alpha=1}^{3} \left\langle \frac{1}{\rho} \frac{\partial q_\alpha}{\partial x_\alpha} \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle &= \\
&= \sum_{\alpha=1}^{3} \left\langle \frac{1}{\rho(\boldsymbol{\phi})} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\lambda(\boldsymbol{\phi}) \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} \right) - \sum_{i=1}^{N_s} \frac{1}{\rho(\boldsymbol{\phi})} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(h_i(\boldsymbol{\phi}) j_{i\alpha} \right) \middle| \boldsymbol{\phi} = \boldsymbol{\psi} \right\rangle \\
&= \sum_{\alpha=1}^{3} \left[\sum_{i=1}^{N_s} h_i(\boldsymbol{\psi}) \left(D_i(\boldsymbol{\psi}) \left\langle \frac{\partial^2 Y_i}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle - Y_i(\boldsymbol{\psi}) \sum_{j=1}^{N_s} D_j(\boldsymbol{\psi}) \left\langle \frac{\partial^2 Y_j}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle \right) \right. \\
&\quad \left. + \frac{\lambda(\boldsymbol{\psi})}{\rho(\boldsymbol{\psi})} \left\langle \frac{\partial^2 T}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle \right] + \langle \varepsilon_q | \boldsymbol{\psi} \rangle \quad .
\end{aligned} \tag{2.4.65}$$

Die Terme $\langle \varepsilon_{Y_i} | \boldsymbol{\psi} \rangle$ und $\langle \varepsilon_q | \boldsymbol{\psi} \rangle$ berücksichtigen die räumlichen Ableitungen der Transportkoeffizienten bzw. der Reinstoffenthalpien im Falle der Wärmeleitung, d.h.

$$\langle \varepsilon_{Y_i} | \boldsymbol{\psi} \rangle = \sum_{\alpha=1}^{N_s} \left\langle \frac{1}{\rho} \frac{\partial \left(\rho D_i \right)}{\partial x_\alpha} \frac{\partial Y_i}{\partial x_\alpha} - \sum_{j=1}^{N_s} D_j \frac{\partial Y_j}{\partial x_\alpha} \frac{\partial Y_i}{\partial x_\alpha} - Y_i \sum_{j=1}^{N_s} \frac{1}{\rho} \frac{\partial \left(\rho D_j \right)}{\partial x_\alpha} \frac{\partial Y_j}{\partial x_\alpha} \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle \quad , \tag{2.4.66}$$

$$\langle \varepsilon_q | \boldsymbol{\psi} \rangle = \sum_{\alpha=1}^{3} \left\langle \frac{1}{\rho} \frac{\partial \lambda}{\partial x_\alpha} \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} - \sum_{i=1}^{N_s} \frac{1}{\rho} \frac{\partial h_i}{\partial x_\alpha} j_{i\alpha} \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle + \left\langle \sum_{i=1}^{N_s} h_i \varepsilon_{Y_i} \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle \quad , \tag{2.4.67}$$

die sich aus der Kettenregel der Differentialrechnung ergeben. Zerlegt man im Weiteren nun den Massenbruch und die Temperatur in ihren Mittelwert und ihre Fluktuation,

$$\begin{aligned}
T &= \widetilde{T} + T'' \quad , \\
Y_i &= \widetilde{Y}_i + Y_i''
\end{aligned}$$

dann lassen sich die konditionierten Erwartungswerte der Laplace-Operatoren in Gln. (2.4.64) und (2.4.65) nach Fox [56] wie folgt vereinfachen

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{\partial^2 T}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle &= \frac{\partial^2 \widetilde{T}}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} + \left\langle \frac{\partial^2 T''}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle \quad , \\
\left\langle \frac{\partial^2 Y_i}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle &= \frac{\partial^2 \widetilde{Y}_i}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} + \left\langle \frac{\partial^2 Y_i''}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle \quad .
\end{aligned}$$

Führt man diese Zerlegung in Gln. (2.4.64) und (2.4.65) ein, so gilt

$$\begin{aligned}
-\sum_{\alpha=1}^{3} \left\langle \frac{1}{\rho} \frac{\partial j_{i\alpha}}{\partial x_\alpha} \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle \approx \sum_{\alpha=1}^{3} \Bigg[& D_i(\boldsymbol{\psi}) \frac{\partial^2 \widetilde{Y}_i}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} - Y_i(\boldsymbol{\psi}) \sum_{j=1}^{N_s} D_j(\boldsymbol{\psi}) \frac{\partial^2 \widetilde{Y}_j}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} \\
& + D_i(\boldsymbol{\psi}) \left\langle \frac{\partial^2 Y_i''}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle - Y_i(\boldsymbol{\psi}) \sum_{j=1}^{N_s} D_j(\boldsymbol{\psi}) \left\langle \frac{\partial^2 Y_j''}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} \middle| \boldsymbol{\psi} \right\rangle \Bigg] \quad ,
\end{aligned} \tag{2.4.68}$$

$$
\begin{aligned}
-\sum_{\alpha=1}^{3}\left\langle \frac{1}{\rho}\,\frac{\partial q_\alpha}{\partial x_\alpha}\middle|\boldsymbol{\psi}\right\rangle \approx \sum_{\alpha=1}^{3}\Bigg[&\sum_{i=1}^{N_s} h_i(\boldsymbol{\psi})\left(D_i(\boldsymbol{\psi})\frac{\partial^2\widetilde{Y}_i}{\partial x_\alpha\partial x_\alpha} - Y_i(\boldsymbol{\psi})\sum_{j=1}^{N_s} D_j(\boldsymbol{\psi})\frac{\partial^2\widetilde{Y}_i}{\partial x_\alpha\partial x_\alpha}\right)\\
&+\sum_{i=1}^{N_s} h_i(\boldsymbol{\psi})\left(D_i(\boldsymbol{\psi})\left\langle\frac{\partial^2 Y_i''}{\partial x_\alpha\partial x_\alpha}\middle|\boldsymbol{\psi}\right\rangle - Y_i(\boldsymbol{\psi})\sum_{j=1}^{N_s} D_j(\boldsymbol{\psi})\left\langle\frac{\partial^2 Y_i''}{\partial x_\alpha\partial x_\alpha}\middle|\boldsymbol{\psi}\right\rangle\right)\\
&+\frac{\lambda(\boldsymbol{\psi})}{\rho(\boldsymbol{\psi})}\frac{\partial^2\widetilde{T}}{\partial x_\alpha\partial x_\alpha} + \frac{\lambda(\boldsymbol{\psi})}{\rho(\boldsymbol{\psi})}\left\langle\frac{\partial^2 T''}{\partial x_\alpha\partial x_\alpha}\middle|\boldsymbol{\psi}\right\rangle\Bigg] \quad . \qquad (2.4.69)
\end{aligned}
$$

Die Terme $\langle\varepsilon_{Y_i}|\boldsymbol{\psi}\rangle$ und $\langle\varepsilon_q|\boldsymbol{\psi}\rangle$ werden in den obigen Gleichungen vernachlässigt in Analogie zu Fox [56], was allerdings nicht unproblematisch ist. Diese Terme sind, wie aus den Gln. (2.4.66) und (2.4.67) ersichtlich wird, ungeschlossen und bedürfen einer Modellierung. Prinzipiell ist es auch hier möglich, zusätzlich zur Zerlegung vom Massenbruch- und Temperaturfeld in Mittel- und Schwankungswert eine Zerlegung der Transportkoeffizienten vorzunehmen. Man erhält auf diese Weise geschlossene Terme in den Mittelwerten, die im Transportgleichungs-PDF Verfahren berücksichtigt werden können. Allerdings erhöht dies den Rechen- und Speicheraufwand deutlich (so muss beispielsweise für jeden Stoff die räumliche Ableitung des Diffusionskoeffizienten ermittelt werden), weswegen in erster Näherung die Ableitungen der Transportkoeffizienten vernachlässigt werden. Die ungeschlossenen konditionierten Fluktuationsterme werden nach Fox [56] durch ein Mischungsmodell modelliert. Verwendet man auch hier das LMSE-Modell und führt die mittleren diffusiven Driftgeschwindigkeiten $V_{Yi}(\boldsymbol{\psi})$ und $V_h(\boldsymbol{\psi})$ für die Komponenentmassen und Energie gemäß

$$
V_{Yi}(\boldsymbol{\psi}) = \sum_{\alpha=1}^{3}\left[D_i(\boldsymbol{\psi})\frac{\partial^2\widetilde{Y}_i}{\partial x_\alpha\partial x_\alpha} - Y_i(\boldsymbol{\psi})\sum_{j=1}^{N_s} D_j(\boldsymbol{\psi})\frac{\partial^2\widetilde{Y}_i}{\partial x_\alpha\partial x_\alpha}\right] \quad , \qquad (2.4.70)
$$

$$
V_h(\boldsymbol{\psi}) = \sum_{\alpha=1}^{3}\frac{\lambda(\boldsymbol{\psi})}{\rho(\boldsymbol{\psi})}\frac{\partial^2\widetilde{T}}{\partial x_\alpha\partial x_\alpha} + \sum_{i=1}^{N_s} h_i(\boldsymbol{\psi})V_{Yi}(\boldsymbol{\psi}) \qquad (2.4.71)
$$

ein, so erhält man letztlich folgenden Satz an Modellgleichungen

$$
-\sum_{\alpha=1}^{3}\left\langle\frac{1}{\rho}\,\frac{\partial j_{i\alpha}}{\partial x_\alpha}\middle|\boldsymbol{\psi}\right\rangle \approx V_{Yi}(\boldsymbol{\psi}) - \frac{1}{2}\,C_\phi\,\frac{\varepsilon}{k}\,\left(Y_i - \widetilde{Y}_i\right) \quad , \qquad (2.4.72)
$$

$$
-\sum_{\alpha=1}^{3}\left\langle\frac{1}{\rho}\,\frac{\partial q_\alpha}{\partial x_\alpha}\middle|\boldsymbol{\psi}\right\rangle \approx V_h(\boldsymbol{\psi}) - \frac{1}{2}\,C_\phi\,\frac{\varepsilon}{k}\,\left(h - \widetilde{h}\right) \qquad (2.4.73)
$$

was letztlich auf der Ebene der MDF-Transporgleichung zu folgenden Termen führt (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$
\frac{\partial\mathscr{F}_\phi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial\psi_k}\left(V_{\phi k}(\boldsymbol{\psi}) - \frac{1}{2}\,C_\phi\,\frac{\varepsilon}{k}\,\left(\phi_k - \widetilde{\phi}_k\right)\right) = 0 \quad . \qquad (2.4.74)
$$

Auch hier steht der Variablenvektor $\boldsymbol{\phi}$ stellvertretend für die Enthalpie und den Massenbruch. Im Vergleich zu Gl. (2.4.63) entsteht durch die Berücksichtigung von differentieller Diffusion kein zusätzlicher Transport im physikalischen Raum sondern ein zusätzlicher Drift im thermochemischen Zustandsraum. Eine ähnliches Vorgehen wird in den Arbeiten von McDermott et al. [111] für LES/FDF-Verfahren entwickelt und von Viswanathan et al. [178] auf

LES/PDF-Methoden erweitert. Im Unterschied zum vorliegenden Verfahren werden jedoch in beiden Arbeiten vereinfachend gemittelte Transportkoeffizienten $\langle D_i \rangle$ sowie $\langle \lambda \rangle$ angenommen, was dazu führt, dass die diffusive Driftgeschwindigkeit V unabhängig von $\boldsymbol{\psi}$ wird. Dafür sind Gradienten in der Dichte berücksichtigt. Des Weiteren zielen die Arbeiten von McDermott et al. [111] und Viswanathan et al. [178] in erster Linie darauf ab, den Übergang der LES in eine DNS zu modellieren. Verschwindet beim LES-Modell darüber hinaus der Tensor der Feinstrukturspannungen beim Übergang von einer turbulenten Strömung in eine laminare, so vermag der Modellansatz von McDermott et al. [111] und Viswanathan et al. [178] auch den Übergang einer von der Turbulenz dominierten Mischung in eine molekulare Mischung abzubilden. Das hier entwickelte Modell, welches in einem RANS Kontext angewendet wird, vermag nur den letzt genannten Vorgang zu modellieren. Durch die mittleren Diffusionsterme wird eine laminare Lösung für den Mischungsschritt in RANS/PDF Verfahren "eingebettet". Der Einfluss dieser unterschiedlichen Modellierungen sei im folgenden näher untersucht: Nimmt man in erster Näherung die Laplace-Operatoren in den Gln. (2.4.70) und (2.4.71) als konstant an, so lässt sich für die Evolution der MDF unter dem Einfluss einer diffusiven Driftgeschwindigkeit, was durch die DGL (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$\frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \psi_k} \left(V_{\phi k}(\boldsymbol{\psi}) \mathscr{F}_\phi \right) = 0 \tag{2.4.75}$$

beschrieben wird, folgende analytische Lösung längs der Charakteristik $\boldsymbol{\psi}(t; \boldsymbol{\psi}_0)$ angeben (siehe Anhang C)

$$\mathscr{F}_\phi \left(\boldsymbol{\psi}(t; \boldsymbol{\psi}_0), t \right) = \mathscr{F}_{\phi 0} \ \exp \left(- \int_{t_0}^{t} \frac{\partial V_{\phi k}}{\partial \psi_k} (\boldsymbol{\psi}(t'; \boldsymbol{\psi}_0)) \ dt' \right) \quad . \tag{2.4.76}$$

Dabei ist $\mathscr{F}_{\phi 0} = \mathscr{F}_\phi(\boldsymbol{\psi}_0, t_0)$ die MDF zum Zeitpunkt t_0 und $\boldsymbol{\psi}_0$ der Startpunkt der Charakteristik zum Zeitpunkt t_0. Die MDF wird entlang der Charakteristik im thermochemischen Zustandsraum verschoben. Nimmt man dagegen wie in [111, 178] eine von $\boldsymbol{\psi}$ unabhängige diffusive Driftgeschwindigkeit an, bleibt die ursprüngliche Form der MDF, $\mathscr{F}_{\phi 0}$, entlang der Charakteristik über der Zeit erhalten. Aus der DGL (2.4.75) ergibt sich für die Änderung des Mittelwertes

$$\frac{\partial \widetilde{\phi}_i}{\partial t} = \widetilde{V}_{\phi i} \tag{2.4.77}$$

sowie

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\widetilde{\phi_i'' \phi_j''} \right) = \widetilde{\phi_i'' V_{\phi j}} + \widetilde{\phi_j'' V_{\phi i}} \tag{2.4.78}$$

für die Kovarianzen (siehe Anhang C). Im Vergleich zur klassischen Modellierung, die auf der Annahme gleicher Diffusionskoeffizienten beruht, führt die Berücksichtigung differentieller Diffusion zu einer direkten Änderung in den ersten und zweiten Momenten. Zwar kann eine derartige Beeinflussung auch nach Gl. (2.4.63) indirekt auch durch die Diffusion der MDF im physikalischen Raum zustande kommen, allerdings berücksichtigt dieser Ansatz keine differentielle Diffusion. Darüber hinaus bietet das Modell auch Vorteile gegenüber Ansätzen, bei denen die molekulare Mischung nur durch das Mischungsmodell abgebildet wird. In diesen Fällen werden, wie beispielsweise beim LMSE-Modell, zur Wahrung der Konservativität die ersten Momente konstant belassen. Doch zeigt gerade Gl. (2.4.77), dass Diffusion eine Änderung in den ersten Momenten bewirkt. Daher ist dieser Ansatz hier bei der Mischungsmodellierung zu bevorzugen: Dies gilt insbesondere in Fällen, bei denen eine Relaminari-

sierung der Strömung auftritt, wie etwa an der Flammenwurzel von einigen turbulenten, nicht-vorgemischten Flammen oder in Wandnähe bei Wandwärmeübergängen.

2.5 Hybrides Verfahren

Mit den im vorigen Abschnitt diskutierten Modellen liegen nun alle notwendigen Gleichungen vor, um die MDF-Transportgleichung zu schließen. In der vorliegenden Arbeit werden zwei Modellierungsansätze verfolgt, die sich in der Berücksichtigung der molekularen Diffusion unterscheiden. Bei der Annahme gleicher Diffusionskoeffizienten erhält man nach Gl. (2.4.33) unter Verwendung der Modelle (2.4.59) und (2.4.62) folgende MDF-Modellgleichung (Einsteinsche Summationsvereinbarung),

$$\begin{aligned}&\frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\left(\widetilde{u}_\alpha + \frac{1}{\langle\rho\rangle}\frac{\partial\left(\langle\rho\rangle D_T\right)}{\partial x_\alpha}\right)\mathscr{F}_\phi\right) - \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha}\left((D_T + D)\mathscr{F}_\phi\right)\\ &+ \frac{\partial}{\partial h}\left(\left(\dot{q}_r - \frac{C_\phi}{2}\,\frac{\varepsilon}{k}\left(h - \widetilde{h}\right)\right)\mathscr{F}_\phi\right) + \frac{\partial}{\partial Y_i}\left(\left(\frac{\dot{m}_i}{\rho} - \frac{C_\phi}{2}\,\frac{\varepsilon}{k}\left(Y_i - \widetilde{Y}_i\right)\right)\,\mathscr{F}_\phi\right) = 0 \quad , \end{aligned} \tag{2.5.1}$$

während man bei Verwendung des Modells für differentielle Diffusion folgende MDF-Transportgleichung erhält (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$\begin{aligned}&\frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\left(\widetilde{u}_\alpha + \frac{1}{\langle\rho\rangle}\frac{\partial\left(\langle\rho\rangle D_T\right)}{\partial x_\alpha}\right)\mathscr{F}_\phi\right) - \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha}\left(D_T\mathscr{F}_\phi\right)\\ &+ \frac{\partial}{\partial h}\left(\left(\dot{q}_r - \frac{C_\phi}{2}\,\frac{\varepsilon}{k}\left(h - \widetilde{h}\right) + V_h\right)\mathscr{F}_\phi\right) + \frac{\partial}{\partial Y_i}\left(\left(\frac{\dot{m}_i}{\rho} - \frac{C_\phi}{2}\,\frac{\varepsilon}{k}\left(Y_i - \widetilde{Y}_i\right) + V_{Yi}\right)\,\mathscr{F}_\phi\right) = 0. \end{aligned} \tag{2.5.2}$$

Zur Lösung beider MDF-Transportgleichungen müssen die Koeffizienten der stochastischen DGL des Lagrange'schen Monte-Carlo-Verfahrens, Gl. (2.4.51) und (2.4.52), angepasst werden. Dies erfolgt durch Koeffizientenvergleich der modellierten MDF-Gleichungen mit der MDF-Transportgleichung des stochastischen Systems, Gl. (2.4.56). Man erhält dadurch folgenden Satz an stochastischen Differentialgleichungen

$$x_\alpha^*(t+dt) = x_\alpha^*(t) + \left(\widetilde{u}_\alpha + \frac{1}{\langle\rho\rangle}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\langle\rho\rangle D_T\right)\right)\,dt + \sqrt{2(D_T + D)}\,dW_\alpha \quad , \tag{2.5.3}$$

$$h^*(t+dt) = h^*(t) + \left(\dot{q}_r - \frac{C_\phi}{2}\,\frac{\varepsilon}{k}\left(h^*(t) - \widetilde{h}\right)\right)\,dt \quad , \tag{2.5.4}$$

$$Y_i^*(t+dt) = Y_i^*(t) + \left(\frac{\dot{m}_i}{\rho} - \frac{C_\phi}{2}\,\frac{\varepsilon}{k}\left(Y_i^*(t) - \widetilde{Y}_i\right)\right)\,dt \quad , \tag{2.5.5}$$

bzw.

$$x_\alpha^*(t+dt) = x_\alpha^*(t) + \left(\widetilde{u}_\alpha + \frac{1}{\langle\rho\rangle}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\langle\rho\rangle D_T\right)\right)\,dt + \sqrt{2D_T}\,dW_\alpha \quad , \tag{2.5.6}$$

$$h^*(t+dt) = h^*(t) + \left(\dot{q}_r - \frac{C_\phi}{2}\,\frac{\varepsilon}{k}\left(h^*(t) - \widetilde{h}\right) + V_h\right)\,dt \quad , \tag{2.5.7}$$

$$Y_i^*(t+dt) = Y_i^*(t) + \left(\frac{\dot{m}_i}{\rho} - \frac{C_\phi}{2}\,\frac{\varepsilon}{k}\left(Y_i^*(t) - \widetilde{Y}_i\right) + V_{Yi}\right)\,dt \quad . \tag{2.5.8}$$

Gleichungen (2.5.3) bis (2.5.5) gelten bei $Le = 1$, während in den Gln. (2.5.6) bis (2.5.8) differentielle Diffusion berücksichtigt wird. Zur Lösung des Systems stochastischer DGLs sind

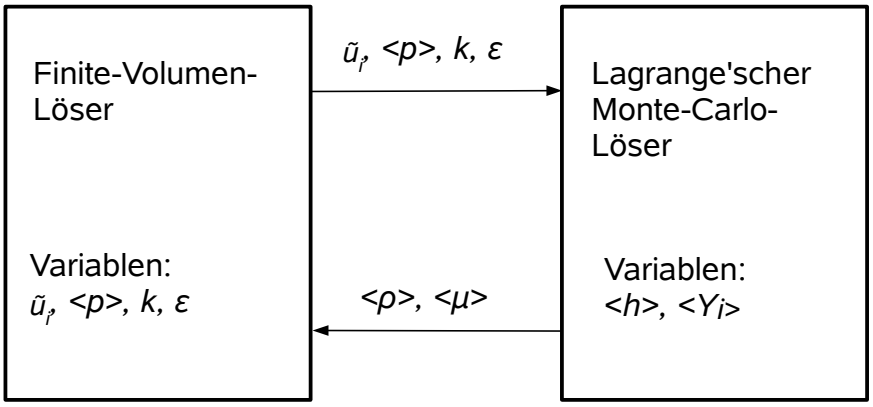


Abbildung 2.5.1: Interaktion und Datenaustausch zwischen den Lösern im hybriden Verfahren.

die Favre-gemittelte Strömungsgeschwindigkeit, die turbulente Viskosität sowie die turbulente Dissipation und kinetische Energie notwendig, die nicht durch die thermochemische MDF-Transportgleichung bereitgestellt werden. Prinzipiell ist es möglich, eine Verbund-MDF aller mechanischen und thermochemischen Größen zu formulieren und das System vollständig durch ein Lagrange'sches Monte-Carlo-Verfahren zu lösen. Solche Ansätze werden in [148] diskutiert. Numerische Schwierigkeiten [184] haben jedoch dazu geführt, dass sich hybride Verfahren durchgesetzt haben [127, 75], wie sie auch in dieser Arbeit verwendet werden. Bei hybriden, inkompressiblen Verfahren werden Druck und Strömungsgeschwindigkeiten mit einem Finite-Volumen-Löser numerisch ermittelt. Darüber hinaus löst der Finite-Volumen-Löser Modellgleichungen der Turbulenz, wie beispielsweise die Gln. (2.3.9) und (2.3.10) des k-ε-Modells. Der Finite-Volumen-Löser übergibt die notwendigen Größen an das Lagrange'sche Monte-Carlo-Verfahren und erhält im Gegenzug die mittlere Dichte und molekulare Viskosität vom MDF-Verfahren. Diese errechnen sich nach Gl. (2.4.41) zu

$$\langle \rho \rangle = \left(\frac{\sum_{i=1}^{N_{Pcell}} \frac{m_i^*}{\rho_i^*}}{\sum_{i=1}^{N_{Pcell}} m_i^*} \right)^{-1} , \tag{2.5.9}$$

$$\langle \mu \rangle = \langle \rho \rangle \; \frac{\sum_{i=1}^{N_{Pcell}} \frac{m_i^*}{\rho_i^*} \; \mu_i^*}{\sum_{i=1}^{N_{Pcell}} m_i^*} \; . \tag{2.5.10}$$

Es ist hier wichtig, den Erwartungswert dieser Größen zu berechnen und nicht, wie es häufig irrtümlich geschieht, entsprechende Favre-Mittel. Aus softwaretechnischer Sicht sind somit der Finite-Volumen-Löser und das Lagrange'sche Monte-Carlo-Verfahren zwei separate Programmpakete. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit das Lagrange'sche Monte-Carlo Verfahren als alleinstehendes Programm in der Programmiersprache Fortran implementiert und an den inkompressiblen Finite-Volumen-Lösers THETA (Turbulent Heat Release Extension of the TAU Code) des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) gekoppelt. Dieser löst neben den Impulsgleichungen und Turbulenzgleichungen eine Druck-Korrekturgleichung. Im Gegenzug löst das Lagrange'sche Monte-Carlo-Verfahren die stochastischen DGLs für N_{Pcell} stochastische Partikel, welche die MDF in jeder Zelle des Finite-Volumen-Gitters diskret repräsentieren. Mit den N_{Pcell} Partikel in einer Zelle werden die Favre-Mittel der thermochemischen Größen nach Gl. (2.4.41) ermittelt. Der Datenaustausch zwischen den beiden Lösern erfolgt wie in Abb. 2.5.1 dargestellt. Je nachdem, ob der Austausch nach jeder Iteration oder erst nach mehreren Iteration innerhalb eines Teilprogrammes erfolgt, spricht

man nach [127] von starker bzw. schwacher Koppelung. Zur numerischen Lösung der MDF-Transportgleichungen werden diese nach Pope [148] durch ein Faktorisierungsverfahren zeitlich diskretisiert. Die Faktorisierung erfolgt durch Operatoren, die eine zeitliche Änderung der MDF bewirken, was dem Verfahren den Namen "Operatorsplitting" gibt. Grundsätzlich lassen sich in den MDF Transportgleichungen folgende Operatoren identifizieren: Der Diffusionsoperator D, der Mischungsoperator M, der Reaktionsoperator R und der Operator für den Transport im physikalischen Raum T. Je nach betrachteter MDF nehmen die Operatoren folgende Form an (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$
\begin{aligned}
\mathrm{T} &= \begin{cases} -\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\left(\widetilde{u}_\alpha + \frac{1}{\langle\rho\rangle}\frac{\partial(\langle\rho\rangle D_T)}{\partial x_\alpha}\right)\mathrm{I}\right) + \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha}\left(D_T \mathrm{I}\right), & \text{mit differentieller Diffusion} \\ -\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\left(\widetilde{u}_\alpha + \frac{1}{\langle\rho\rangle}\frac{\partial(\langle\rho\rangle D_T)}{\partial x_\alpha}\right)\mathrm{I}\right) + \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha}\left((D_T + D)\mathrm{I}\right), & \text{ohne differentielle Diffusion} \end{cases} \\
\mathrm{M} &= \frac{\partial}{\partial Y_k}\left(\frac{C_\phi}{2}\,\frac{\varepsilon}{k}\left(Y_k - \widetilde{Y}_k\right)\mathrm{I}\right) + \frac{\partial}{\partial h}\left(\frac{C_\phi}{2}\,\frac{\varepsilon}{k}\left(h - \widetilde{h}\right)\mathrm{I}\right) \quad , \\
\mathrm{D} &= \begin{cases} -\frac{\partial}{\partial Y_k}\left(V_{Yk}\mathrm{I}\right) - \frac{\partial}{\partial h}\left(V_h \mathrm{I}\right), & \text{mit differentieller Diffusion} \\ 0, & \text{ohne differentielle Diffusion} \end{cases} \\
\mathrm{R} &= -\frac{\partial}{\partial Y_i}\left(\frac{\dot{m}_i}{\rho}\,\mathrm{I}\right) - \frac{\partial}{\partial h}\left(\dot{q}_r\,\mathrm{I}\right) \quad .
\end{aligned}
\tag{2.5.11}
$$

I bezeichnet dabei den Identitätsoperator. Mit diesen Operatoren lässt sich die MDF-Transportgleichung wie folgt faktorisieren [148]:

$$
\mathscr{F}_\phi(t + \Delta t) = (\mathrm{I} + \Delta t \mathrm{D})\,(\mathrm{I} + \Delta t \mathrm{M})\,(\mathrm{I} + \Delta t \mathrm{R})\,(\mathrm{I} + \Delta t \mathrm{T})\,\mathscr{F}_\phi(t) + \mathscr{O}(\Delta t^2) \tag{2.5.12}
$$

Es zeigt sich, dass der Diskretisierungsfehler vom Zeitschritt abhängt und selbst im stationären Zustand nicht verschwindet. Diese Art der Faktorisierung erlaubt es nun, die MDF-Transportgleichung sequentiell zu lösen [148]. Jeder Operator entspricht dabei einem Schritt in der Lösungssequenz, d.h.

$$
\begin{aligned}
\mathscr{F}_\phi(t)^{(1)} &= (\mathrm{I} + \Delta t \mathrm{D})\,\mathscr{F}_\phi(t) \quad , \\
\mathscr{F}_\phi(t)^{(2)} &= (\mathrm{I} + \Delta t \mathrm{M})\,\mathscr{F}_\phi(t)^{(1)} \quad , \\
\mathscr{F}_\phi(t)^{(3)} &= (\mathrm{I} + \Delta t \mathrm{R})\,\mathscr{F}_\phi(t)^{(2)} \quad , \\
\mathscr{F}_\phi(t + \Delta t) &= (\mathrm{I} + \Delta t \mathrm{T})\,\mathscr{F}_\phi(t)^{(3)} \quad .
\end{aligned}
$$

Auf der Ebene der stochastischen Differentialgleichungen führt dieses Faktorisierungsverfahren zu folgender Berechnungsvorschrift:

Mit differentieller Diffusion

1. Schritt: Diffusion

$$
\begin{aligned}
x_\alpha^{*(1)} &= x_\alpha^*(t) \\
Y_i^{*(1)} &= Y_i^*(t) + V_{Yi}\ \Delta t \\
h^{*(1)} &= h^*(t) + V_h\ \Delta t
\end{aligned}
$$

2. Schritt: Mischung

$$
\begin{aligned}
x_\alpha^{*(2)} &= x_\alpha^{*(1)} \\
Y_i^{*(2)} &= Y_i^{*(1)} - \frac{C_\phi}{2}\ \frac{\varepsilon}{k}\left(Y_k^{*(1)} - \widetilde{Y}_k^{(1)}\right)\ \Delta t \\
h^{*(2)} &= h^{*(1)} - \frac{C_\phi}{2}\ \frac{\varepsilon}{k}\left(h^{*(1)} - \widetilde{h}^{(1)}\right)\ \Delta t
\end{aligned}
$$

3. Schritt: Reaktion

$$
\begin{aligned}
x_\alpha^{*(3)} &= x_\alpha^{*(2)} \\
Y_i^{*(3)} &= Y_i^{*(2)} + \frac{\dot{m}}{\rho}\ \Delta t \\
h^{*(3)} &= h^{*(2)} + \dot{q}_r\ \Delta t
\end{aligned}
$$

4. Schritt: Räumlicher Transport

$$
\begin{aligned}
x_\alpha^*(t+\Delta t) &= x_\alpha^{*(3)} + \frac{1}{\langle\rho\rangle}\frac{\partial(\langle\rho\rangle\, D_T)}{\partial x_\alpha}\ \Delta t \\
&\quad + \widetilde{u}_\alpha\ \Delta t + \sqrt{2D_T}\ \Delta W_\alpha \\
Y_i^*(t+\Delta t) &= Y_i^{*(3)} \\
h^*(t+\Delta t) &= h^{*(3)}
\end{aligned}
$$

Ohne differentielle Diffusion

1. Schritt: Diffusion

$$
\begin{aligned}
x_\alpha^{*(1)} &= x_\alpha^*(t) \\
Y_i^{*(1)} &= Y_i^*(t) \\
h^{*(1)} &= h^*(t)
\end{aligned}
$$

2. Schritt: Mischung

$$
\begin{aligned}
x_\alpha^{*(2)} &= x_\alpha^{*(1)} \\
Y_i^{*(2)} &= Y_i^{*(1)} - \frac{C_\phi}{2}\ \frac{\varepsilon}{k}\left(Y_k^{*(1)} - \widetilde{Y}_k^{(1)}\right)\ \Delta t \\
h^{*(2)} &= h^{*(1)} - \frac{C_\phi}{2}\ \frac{\varepsilon}{k}\left(h^{*(1)} - \widetilde{h}^{(1)}\right)\ \Delta t
\end{aligned}
$$

3. Schritt: Reaktion

$$
\begin{aligned}
x_\alpha^{*(3)} &= x_\alpha^{*(2)} \\
Y_i^{*(3)} &= Y_i^{*(2)} + \frac{\dot{m}}{\rho}\ \Delta t \\
h^{*(3)} &= h^{*(2)} + \dot{q}_r\ \Delta t
\end{aligned}
$$

4. Schritt: Räumlicher Transport

$$
\begin{aligned}
x_\alpha^*(t+\Delta t) &= x_\alpha^{*(3)} + \frac{1}{\langle\rho\rangle}\frac{\partial(\langle\rho\rangle\, D_T)}{\partial x_\alpha}\ \Delta t \\
&\quad + \widetilde{u}_\alpha\ \Delta t + \sqrt{2(D_T + D)}\ \Delta W_\alpha \\
Y_i^*(t+\Delta t) &= Y_i^{*(3)} \\
h^*(t+\Delta t) &= h^{*(3)}
\end{aligned}
$$

Diese Diskretisierung ist erster Ordnung in der Zeit, wie aus Gl. 2.5.12 ersichtlich ist. Obige explizite Schreibweise ist symbolisch zu verstehen. Beispielsweise lässt sich die Integration in der Zusammensetzung im Teilschritt “Reaktion” auf Grund der Steifheit des Systems nur schwer explizit lösen. Die numerische Implementierung wird im nächsten Kapitel genauer besprochen.

3 Algorithmen

Der vorliegende Abschnitt befasst sich mit der Implementierung des Lagrange'schen Monte-Carlo-Verfahrens. Dies umfasst neben der Implementierung von Verfahren zur Integration der stochastischen Differentialgleichungen auch die Umsetzung von Algorithmen für die Erzeugung von Zufallszahlen, für die Zeitschrittsteuerung und Mittelung sowie zur Partikellokalisierung und Kontrolle der Partikelzahl. Abschließend wird auf die Parallelisierung des Verfahrens eingegangen.

3.1 Integration der stochastischen DGLs

In diesem Abschnitt wird genauer auf die numerische Integration des Systems stochastischer Differentialgleichungen, Gln. (2.5.3) bis (2.5.5) bzw. Gln. (2.5.6) bis (2.5.8), eingegangen. Wie im vorangegangen Kapitel beschrieben, werden die MDF-Transportgleichungen durch eine Faktorisierung approximiert, was eine separate Behandlung jedes Teilprozesses erlaubt. Die numerische Integration der sich ergebenden Teilprozessgleichungen wird nun im Folgenden genauer beschrieben.

3.1.1 Integration des Diffusionschrittes

Zur Integration des diffusiven Transportes der MDF gibt es mehrere Möglichkeiten. McDermott et al. [111] und Viswanathan et al. [178] lösen zu diesem Zweck numerisch auf dem finiten-Volumen-Gitter Diffusionsgleichungen der ersten Momente, Gl. (2.4.77), und ermitteln daraus in jeder Zelle die Änderung im Mittelwert der thermochemischen Variablen über einen Zeitschritt Δt. Diese Änderung wird auf die Enthalpie und die Massenbrüche der stochastischen Partikel, die sich in der Zelle befinden, addiert. Auf diese Weise wird der Drift der MDF im thermochemischen Zustandsraum berechnet. Hier wird jedoch ein anderer Weg eingeschlagen: Nach Gl. (2.4.70) und Gl. (2.4.71) wird für jedes stochastische Partikel in einer Finiten-Volumen-Zelle zum Zeitpunkt $t^{(n)}$ eine individuelle diffusive Driftgeschwindigkeit ermittelt, d.h.

$$
\begin{aligned}
V_{Yi}^{*(n)} \equiv & V_{Yi}(\boldsymbol{\psi}^{*(n)}) = D_i(\boldsymbol{\psi}^{*(n)}) \frac{\partial^2 \widetilde{Y}_i^{(n)}}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} - Y_i^{*(n)} \sum_{j=1}^{N_s} D_j(\boldsymbol{\psi}^{*(n)}) \frac{\partial^2 \widetilde{Y}_i^{(n)}}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} \\
V_h^{*(n)} \equiv & V_h(\boldsymbol{\psi}^{*(n)}) = \frac{\lambda(\boldsymbol{\psi}^{*(n)})}{\rho(\boldsymbol{\psi}^{*(n)})} \frac{\partial^2 \widetilde{T}^{(n)}}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} + \sum_{i=1}^{N_s} h_i(\boldsymbol{\psi}^{*(n)}) V_{Yi}^{(n)}
\end{aligned}
$$

Mit diesen diffusiven Driftgeschwindigkeiten werden dann die Zusammensetzung und die Enthalpie mittels eines expliziten Euler-Verfahrens in der Zeit integriert. Es gilt

$$
\begin{aligned}
Y_i^{*(n+1)} &= Y_i^{*(n)} + \Delta t \; V_{Yi}^{*(n)} \quad , \\
h^{*(n+1)} &= h^{*(n)} + \Delta t \; V_h^{*(n)} \quad .
\end{aligned}
$$

Die für die Auswertung notwendigen Laplace-Operatoren der mittleren Temperatur und Zusammensetzung werden auf dem Rechengitter des Finite-Volumen-Lösers numerisch durch Anwendung des Satzes von Gauß ermittelt. Entscheidend für die Stabilität ist die Wahl des

Zeitschrittes: Um die Stabilität des expliziten Verfahrens zu gewährleisten, muß nach Ferziger [50] der Zeitschritt so gewählt werden, dass die Beziehung

$$\Delta t = \frac{1}{2}\left(\left(\sum_{\alpha=1}^{3}\frac{1}{\Delta x_\alpha^2}\right)\max(\lambda_k/(\rho_k\ c_{p,k}), D_{i,k})\right)^{-1}, \quad k = 1,..,N_{\text{cell}};\ i = 1,...,N_s \quad (3.1.1)$$

erfüllt wird. Zur Zeitschrittbestimmung wird hier das Maximum des mittleren Transportkoeffizienten über alle Zellen ermittelt, da bei Verwendung der Zellwerte auf Grund des statistischen Fehlers "verrauschte" Zeitschritte entstehen. Die benötigen Transportkoeffizienten sowie die Wärmekapazität werden aus Gründen der Recheneffizienz nicht aus den Partikeldaten ermittelt sondern mit den mittleren Zellwerten für Zusammensetzung und Temperatur errechnet. Im Rahmen dieser Arbeit wird dann der Zeitschritt zur Sicherheit um einen Faktor von 0,2 reduziert. Δx_α bezeichnet die Zellabmessungen der Finite-Volumen-Zelle in jeder Raumrichtung. Da in dieser Arbeit unstrukturierte Gitter verwendet werden, werden diese Abstände dadurch bestimmt, dass man das Minimum und Maximum aller Mittelpunktskoordinaten der Zellflächen ermittelt und dann die Differenz des Minimums und des Maximums nimmt.

Um die vorliegende Implementierung auf ihre Richtigkeit zu überprüfen, wird mit dem Diffusionsmodell der Wandwärmeübergang in einem turbulent durchströmten, zweidimensionalen Kanal mit 10 cm Höhe berechnet. Bei diesem Testfall durchströmt Luft (ein Gemisch aus Sauerstoff und Stickstoff mit einem O_2-Massenanteil von 23,3 %) bei einer Temperatur von 20° C und einem Druck von 100 kPa einen Kanal mit einer Reynoldszahls von 10.000. Die untere Wand wird auf eine konstante Temperatur von 100° C gesetzt, so dass ein stetiges Aufheizen der Strömung erfolgt. Entscheidend für die Temperaturverteilung ist die genaue Berechnung der Wärmeströme. Nahe der Wand relaminarisiert die Strömung, so dass dort der Einfluss turbulenter Mischung auf Null zurückgeht, während der molekulare Wärmetransport an Bedeutung gewinnt. Ein physikalisch korrektes Modell muss somit den Wärmeübergang in Wandnähe richtig modellieren können.
Um dies zu überprüfen, werden in einem numerischen Experiment Rechnungen mit dem Transportgleichungs-PDF-Verfahren mit Ergebnissen des Finite-Volumen-Lösers THETA ver-

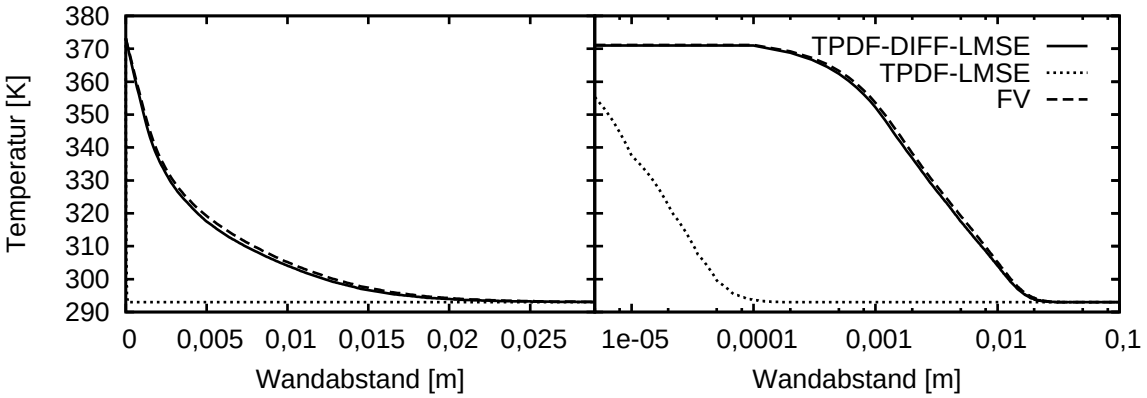


Abbildung 3.1.1: Temperaturverläufe in einem Kanal für das Transportgleichungs-PDF-Verfahren mit Diffusionmodell (Kurve "TPDF-DIFF"), das Transportgleichungs-PDF-Verfahren mit LMSE-Modell (Kurve "TPDF-LMSE") und das Finite-Volumen-Verfahren (Kurve "FV") nach einer Lauflänge von 0,48 m.

glichen. In diesen Rechnungen wird zur Modellierung der Turbulenz das k-ω-Modell von Wilcox verwendet [183]. Ein Vergleich der Ergebnisse beider Modelle ist in Abb. 3.1.1 dargestellt. Hier sind berechnete Temperaturverläufe über dem Wandabstand bei einer Lauflänge von 0,48 m aufgetragen. Die Kurve "FV" stellt Ergebnisse des Finite-Volumen-Verfahrens dar, während die mit dem Transportgleichungs-PDF-Verfahren erzielten Ergebnisse durch die Kurve "TPDF-DIFF-LMSE" gegeben sind. Um den Temperaturverlauf in Wandnähe herauszustellen, ist im rechten Diagramm der Wandabstand logarithmisch skaliert. Zwischen den Kurven "FV" und "TPDF-DIFF-LMSE" sind leichte Unterschiede zu beobachten, die auf die Modellierung des molekularen, diffusiven Wärmestromes nach Gl. (2.4.73) zurückzuführen sind. Hier wird die örtliche Ableitung der Wärmeleitfähigkeit vernachlässigt, wohingegen sie im Finite-Volumen-Verfahren berücksichtigt wird. Hinzu kommt, dass im Finite-Volumen-Löser andere Ansätze zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit benutzt werden [39]. Trotz dieser Unterschiede stimmen die Berechnungen beider Modelle sehr gut überein. Wertet man zusätzlich den Wandwärmestrom aus, so ergeben sich 651 W/m^2 für das Transportgleichungs-PDF-Verfahren und 607 W/m^2 im Finite-Volumen-Löser. Damit weicht das Transportgleichungs-PDF-Verfahren um 7,2 % von den Berechnungen des Finite-Volumen-Lösers ab, was ein sehr gutes Ergebniss darstellt. Zusätzlich sind mit der Kurve "TPDF-LMSE" Berechnungsergebnisse ohne Verwendung des Diffusionsmodell dargestellt, d.h. die konditionierten diffusiven Stoff- und Wärmeströme in Gl. (2.4.33) werden alleine durch das LMSE-Modell modelliert (zur Integration siehe Unterabschnitt 3.1.2). Es zeigt sich, dass sich in diesem Fall ein falsches Ergebnis einstellt. Die errechnete Temperatur bleibt über dem gesamten Kanalquerschnitt konstant und steigt nahezu sprungartig an der Wand auf den Wandwert an. Dies hat zweierlei Gründe. Erstens ist die Strömung an der Wand laminar und die turbulenten Fluktuationen verschwinden in diesem Bereich, womit die MDF zu einem Dirac-Puls entartet. Damit besitzen alle stochastischen Partikel an der Wand den gleichen thermochemischen Zustand, der im vorliegenden Fall dem Luftzustand bei 100° C entspricht. Zum zweiten kann bei diesem Ansatz kein Wärmetransport normal zur Wand erfolgen. Die einzige Möglichkeit einen Wärmetransport auf der Ebene der stochastischen Partikel zu bewerkstelligen, besteht in einem räumlichen Transport erwärmter Partikel von der Wand hin zur Kernströmung. Dies findet hier allerdings nicht statt, da die konvektive Geschwindigkeit normal zur Wand gegen null strebt und auch die turbulente Diffusivität, welche die Intensität des Wiener-Prozesses bestimmt, an der Wand verschwindet. Somit bleiben die erwärmten Partikel in einer dünnen Schicht in Wandnähe konzentriert. Dieses numerische Experiment bestätigt somit die Richtigkeit des Diffusionsmodells und es zeigt die Möglichkeiten, die es zur Modellierung von Wandwärmeübergängen bietet. Letzteres ist insbesondere bei der Schadstoffberechnung in geschlossenen Brennräumen von großer Bedeutung, wenn Wärmeverluste die lokalen Temperaturen absenken. Es sei an dieser Stelle auch hervorgehoben, dass der Modellansatz nach Janicka et al. [73] bzw. Pope [151] gemäß Gl. (2.4.63) ebenfalls die Möglichkeit bietet, Wandwärmeströme zu modellieren. Die Voraussetzung dazu liefert hier der Wiener-Prozess in Gl. (2.4.63), der neben dem turbulenten auch den molekularen Diffusionskoeffizienten beinhaltet. Der molekulare Diffusionskoeffizient erhält dann den Partikeltransport senkrecht zur Wand aufrecht, während wie zuvor beschrieben, der turbulente Diffusionskoeffizient an der Wand verschwindet und nicht zum Partikeltransport beiträgt. Auf diese Weise kann ein Eintrag von "heißen" Partikeln in die kalte Kernströmung bewerkstelligt werden. Dieser Ansatz stellt eine alternative zur Wandwärmemodellierung dar, wenn die Annahme einer Lewis-Zahl von eins gerechtfertigt ist.

3.1.2 Integration des Mischungschrittes

Zur Modellierung der molekularen Mischung bei einer Lewiszahl von eins und zur Schließung der fluktuierenden Anteile aus dem Diffusionsmodell wird ein Mischungsmodell benötigt. In der vorliegenden Arbeit wird das im vorigen Kapitel vorgestellte LMSE-Modell verwendet. Die Integration der Modellgleichung erfolgt wie in [148] analytisch. Die Lösungen dieser gewöhnlichen DGLs sind durch

$$h^{*(n+1)} = \widetilde{h}^{(n)} + \left(h^{*(n)} - \widetilde{h}^{(n)}\right) \exp\left(-\frac{C_\phi\ \varepsilon}{2k}\ \Delta t\right) \quad , \tag{3.1.2}$$

$$Y_i^{*(n+1)} = \widetilde{Y}_i^{(n)} + \left(Y_i^{*(n)} - \widetilde{Y}_i^{(n)}\right) \exp\left(-\frac{C_\phi\ \varepsilon}{2k}\ \Delta t\right) \quad . \tag{3.1.3}$$

gegeben. Die Favre-Mittelwerte werden über den Mischungszeitschritt als konstant angenommen. Die Berechnung dieser Mittelwerte erfolgt nach Gl. (2.4.41), wobei bei der Mittelung die Partikelwerte im aktuellen Teilschritt n verwendet werden. Verwendet wird das "Cloud-in-Cell" (CIC) Mittelungsverfahren [56], d.h. es wird über die Partikeldaten einer finiten-Volumen-Zelle gemittelt ohne das Partikelfeld am Partikelort durch geeignete Interpolationsverfahren zu rekonstruieren. Auch für die turbulente Dissipation und die turbulente kinetische Energie werden Zellmittelwerte verwendet, anstatt diese Werte an den Partikelort zu interpolieren. Das Verfahren in dieser Form hat den Vorteil, dass das LMSE-Modell konservativ im Erwartungswert ist und bei homogener isotroper Turbulenz die korrekte Abnahme der Varianz sicher stellt. Zur Verifizierung des Verfahrens wird das implementierte Modell auf einen Testfall mit 1.000.000 Partikeln in einer einzigen Zelle angewendet. Die Partikelzahl ist so gewählt, dass eine Auswertung der PDF zu jedem Zeitpunkt möglich ist. Masse, Enthalpie, sowie Zusammensetzung eines willkürlichen Zweistoffgemisches (Stoffe A und B) werden für jedes stochastische Partikel zufällig ausgewählt. Die zufällige Zuweisung unterliegt dabei einer PDF wie sie in Abb. 3.1.2 dargestellt ist. Diese ist durch den Minimal-, Maximal- und Mittelwert parametrisiert und wird abschnittsweise durch folgende Gleichung beschrieben

$$P_\phi(\psi) = \begin{cases} \frac{2(\psi-\phi_L)}{(\phi_R-\phi_L)(\phi_M-\phi_L)}, & \phi_L \leq \psi < \phi_M \quad , \\ \frac{2}{\phi_R-\phi_L} - \frac{2(\psi-\phi_M)}{(\phi_R-\phi_L)(\phi_R-\phi_M)}, & \phi_M \leq \psi \leq \phi_R \quad , \\ 0, & \text{sonst} \quad . \end{cases} \tag{3.1.4}$$

Um eine Zufallszahl ϑ gemäß der Verteilung nach Gl. (3.1.4) aus einer zwischen 0 und 1 gleichverteilten Zufallszahl η zu erzeugen, wird aus dem in [153] beschriebenen Ansatz folgende

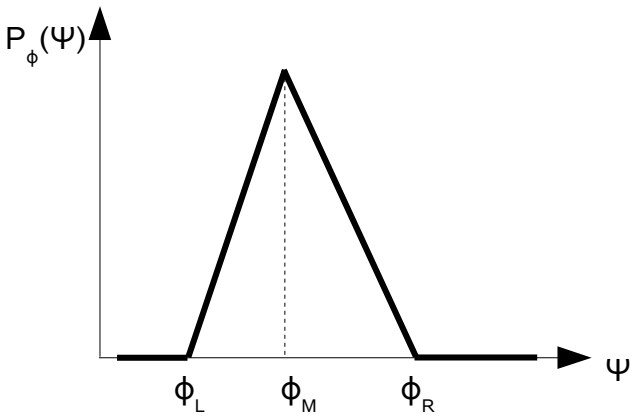
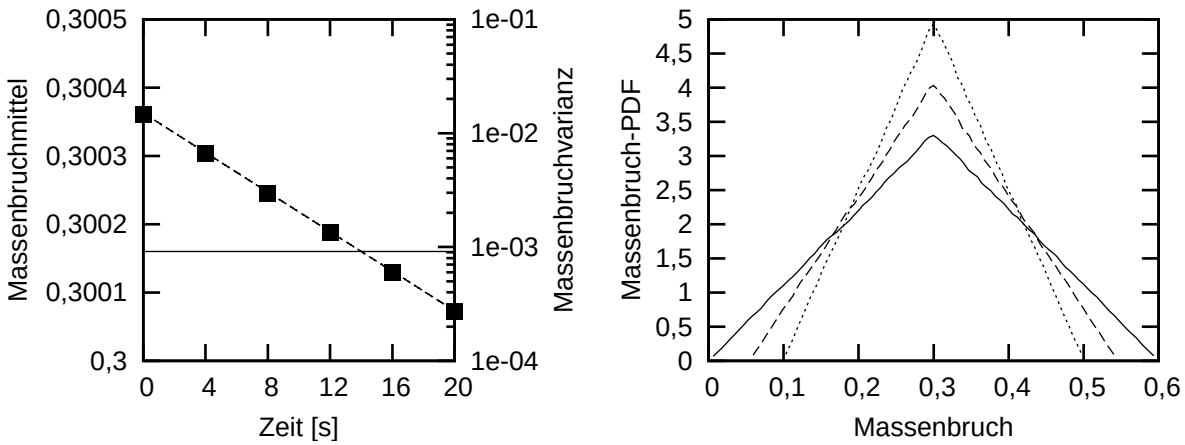


Abbildung 3.1.2: Schematische Darstellung der PDF zur Mischungsmodellverifizierung..



(a) Zeitlicher Verlauf von Mittelwert und Varianz (b) Zeitliche Evolution der Massenbruch-PDF

Abbildung 3.1.3: Verifizierung des LMSE-Modells. Abb. 3.1.3(a) zeigt den zeitlichen Verlauf des Massenbruchmittels (durchgezogene Linie) und der Massenbruchvarianz (gestrichelte Linie). Symbole bezeichnen die theoretische Abnahme der Varianz. Abb. 3.1.3(b) zeigt die PDF zu verschiedenen Zeiten (durchgezogene Linie: 0 s, gestrichelte Linie: 2 s, gepunktete Linie: 4 s).

Transformationsregel hergeleitet (siehe Anhang F)

$$\vartheta = \begin{cases} \phi_L + \sqrt{(\phi_M - \phi_L)(\phi_R - \phi_L)\eta}, & \eta < \frac{\phi_M - \phi_L}{\phi_R - \phi_L} \quad , \\ \phi_R - \sqrt{(\phi_R - \phi_L)(\phi_R - \phi_M)(1-\eta)}, & \eta \geq \frac{\phi_M - \phi_L}{\phi_R - \phi_L} \quad . \end{cases} \tag{3.1.5}$$

Mittels dieser Zufallszahl lassen sich Masse, Enthalpie und Zusammensetzung zufällig gemäß der PDF (3.1.4) verteilen. Die Parameter für die Berechnung dieser Verteilungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Für die Verifizierungsrechnung werden turbulente kinetische Energie und Dissipation so gewählt, dass sich ein turbulentes Zeitmaß von $k/\varepsilon = 10$ s ergibt. Insgesamt wird die Mischung über einen Zeitraum von 20 s mit einer Zeitschrittweite von 1 ms integriert, was 20.000 Iterationen entspricht. Die Dichte der Zelle ist auf 1 kg/m^3 gesetzt und wird zeitlich konstant gehalten, da die Abhängigkeit der Dichte von Zusammensetzung und Enthalpie für die Verifizierung des Mischungsmodelles keine Rolle spielt. Ergebnisse dieser Verifizierungsrechnung sind beispielhaft für den Massenbruch der Komponente A in Abb. 3.1.3(a) zusammengefasst. Wie erwartet bleibt das Favre-Mittel über der Zeit konstant, während die Varianz exponentiell abklingt, was in logarithmischer Auftragung einem linearem Abfall mit Steigung 0,2 1/s entspricht. Darüber hinaus bleibt, wie in Abb. 3.1.3(b) dargestellt, auch die PDF selbstähnlich [148].
Dass bei der Implementierung des LMSE-Modells Vorsicht geboten ist, zeigt Abb. 3.1.4, für die das LMSE-Modell nach Möbus et al. [121] in der oben beschriebenen Verifizierungsrech-

Tabelle 3.1: PDF Parameter für Mischungsmodellverifizierung

Variable	Minimalwert	Mittelwert	Maximalwert
Masse	10^{-11} kg	10^{-9} kg	10^{-8} kg
Enthalpie	$2 \cdot 10^5$J/kg	$6 \cdot 10^6$ J/kg	10^7 J/kg
Stoff A	0	0,3	0,6

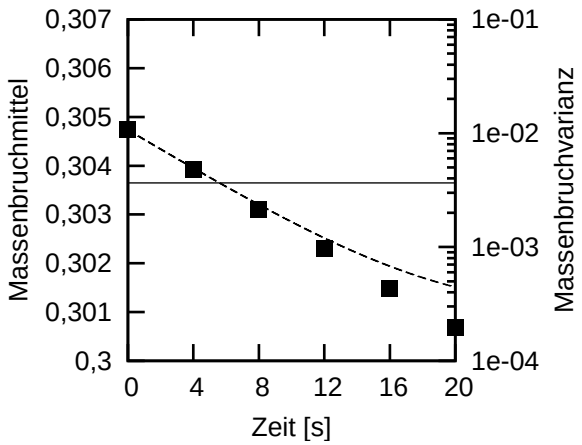


Abbildung 3.1.4: Zeitlicher Verlauf für Mittelwert (durchgezogene Linie) und Varianz (gestrichelte Linie) nach dem Verfahren von Möbus [121]. Symbole stehen für die theoretische Abnahme der Varianz.

nung mit 50 Partikeln verwendet wird. Hier werden die Mittelwerte am Partikelort rekonstruiert, indem im physikalischen Raum eine bilineare Funktion mittels Least-Square-Fits an die Partikeleigenschaften am individuellen Partikelort angepasst wird. Die Partikel werden dazu beim vorliegenden Testfall in einer würfelförmigen Zelle mit einer Kantenlänge von 1 mm räumlich gleichverteilt. Auf diese Weise erhält jedes Partikel zusätzlich einen individuellen Aufenthaltsort in der Zelle. Der Favre-Mittelwert für das LMSE-Modell wird dann am Partikelort mittels dieser bilinearen Funktion errechnet. Zur Vereinfachung erhalten bei der Testrechnung in Abb. 3.1.4 alle Partikel die gleiche Masse. Wie aus Abb. 3.1.4 ersichtlich wird, gelingt es mit dem Verfahren bei einer geringen Partikelzahl nicht, die konstante Abklingrate der Varianz einzuhalten. Die Varianz läuft asymptotisch in einen Grenzwert anstatt weiter gegen Null zu streben. Dies wird durch die endliche Anzahl an stochastischen Partikel (die hier mit 50 Partikeln pro Zelle nicht untypisch ist für Transportgleichungs-PDF Rechnungen) verursacht. Auf Grund der endlichen Partikelzahl gelingt es nicht, statistische Homogenität in der Zelle einzustellen. Als Folge kann nicht in jedem Punkt der Zelle der gleiche Mittelwert eingehalten werden, was sich letztlich in einer Abweichung der Varianzabnahme vom theoretischen Verlauf wiederspiegelt.

3.1.3 Integration des Reaktionsschrittes

Die Integration des Reaktionsschrittes ist der teuerste Teilschritt im Transportgleichungs-PDF-Verfahren und kann, je nach verwendetem Reaktionsmechanismus, bis zu 80% der Gesamtrechenzeit ausmachen. Verursacht werden die hohen Rechenkosten durch das implizite numerische Verfahren zur Integration der gewöhnlichen Differentialgleichungen, welches auf Grund der Steifheit des Gleichungssystems notwendig ist. Physikalisch wird die Steifheit durch die unterschiedlichen Zeitskalen verursacht, mit denen die Umwandlungsprozesse der einzelnen Stoffe ablaufen. Diese Zeitskalen können sich um mehrere Größenordnungen unterscheiden [60]. Berücksichtigt man im Reaktionsschritt den Einfluss der Strahlung so erhält man folgenden Satz gewöhnlicher Differentialgleichungen

$$\frac{dY_i}{dt} = \frac{\dot{m}_i}{\rho} \quad , \tag{3.1.6}$$

$$\frac{dh}{dt} = \dot{q}_r \quad . \tag{3.1.7}$$

Die chemische Produktionsdichte $\dot{m}_i$ ist durch Gl. (2.2.34) gegeben. Zu deren Berechnung

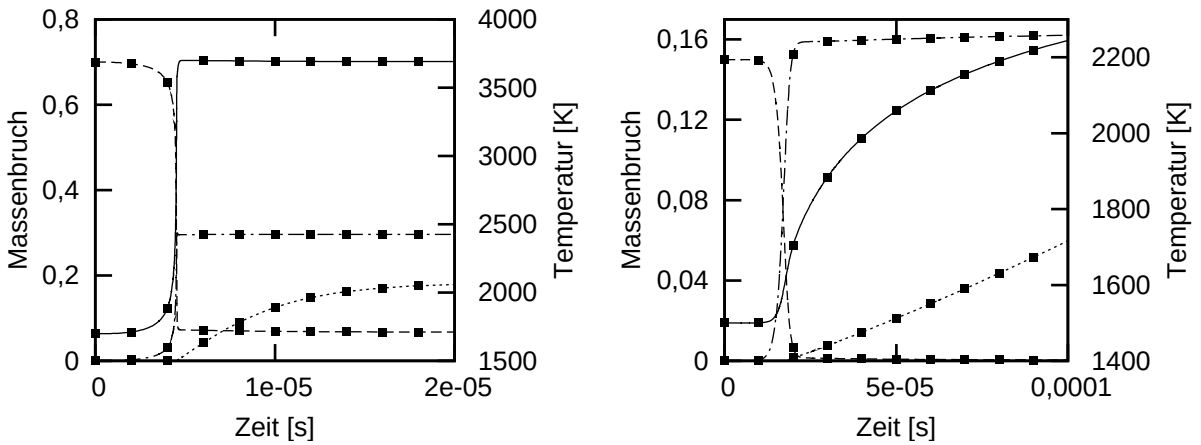
wird die Temperatur benötigt, die im obigen Gleichungssystem nicht explizit auftaucht. Möbus [122] berechnet die Temperatur iterativ aus Enthalpie und Zusammensetzung. Um diese teure Iteration zu umgehen, wird hier stattdessen eine Temperaturgleichung aus der Enthalpiegleichung abgeleitet (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$\begin{aligned} dh =& c_p\ dT + h_i\ dY_i \\ \Rightarrow dT =& -\frac{h_i}{c_p} dY_i + \frac{dh}{c_p} \\ \Rightarrow \frac{dT}{dt} =& -\frac{h_i}{c_p}\frac{dY_i}{dt} + \frac{1}{c_p}\frac{dh}{dt} \\ \Rightarrow \frac{dT}{dt} =& -\frac{h_i}{c_p}\frac{\dot{m}_i}{\rho} + \frac{\dot{q}_r}{c_p} \quad . \end{aligned}$$

Diese Beziehung gilt nur unter der Annahme zeitlich konstanten Druckes für thermisch perfekte Gase, bei denen die Enthalpie eine Funktion von Zusammensetzung und Temperatur ist. Letzte Gleichung wird zusammen mit den Gleichung für den Massenbruch gelöst. In der vorliegenden Arbeit wird zur Lösung ein eigener Chemielöser entwickelt. Dieser beinhaltet neben der Berechnung der chemischen Quellterme für Massenbruch und Temperatur auch die analytische Berechnung der Jacobimatrix der chemischen Quellterme, die für das implizite Verfahren benötigt wird. Die Quellterm-Jacobimatrix wird zusammen mit dem chemischen Quellterm an den numerischen Löser übergeben; hier kommt das Softwarepaket CVODES zum Einsatz [70]. Dieser Löser basiert auf einer Abschätzung des Diskretisierungsfehlers und steuert in Abhängigkeit vom Fehler sowohl die Ordnung als auch die Integrationszeitschrittweite. Für die Diskretisierung der zeitlichen Ableitung wird das Rückwärtsdifferentiationsverfahren (Backwards Differentiation Formula, BDF) verwendet, dessen Ordnung zwischen zwei und fünf variiert wird. Eine genaue Herleitung und Beschreibung des Verfahrens findet sich in der Arbeit von Byrne und Hindmarsh [23]. Der Vorteil des Verfahrens zeigt sich beim Vergleich zu einem Trapez-Verfahren zweiter Ordnung, wie es etwa in der Arbeit von Möbus [122] verwendet wird. In Tabelle 3.2 sind die Rechenzeiten für zwei Vergleichsrechnungen zwischen dem Trapez-Verfahren und CVODES dargestellt. Beim ersten Fall handelt es sich um ein Sauerstoff, Stickstoff, Methan Gemisch (Massenanteile: O_2 0,70; CH_4 0,20; N_2 0,10), das bei einer Temperatur von 1700 K und einem Druck von 2.500.000 Pa gezündet wird, beim zweiten um ein Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff Gemisch (Massenanteile: O_2 0,15; H_2 0,05; N_2 0,80) mit einer Temperatur von 1500 K und einem Druck von 100.000 Pa. Beide Systeme sind adiabat, d.h. der Strahlungsquellterm in der Temperaturgleichung verschwindet. Zur Berechnung der Methanzündung wird hier der GRI 3.0-Reaktionsmechanismus [167] verwendet, für die Wasserstoffzündung eine Kombination aus dem Mechanismus nach Peters und Rogg [139] sowie dem San Diego-Mechanismus [4], wie in [54] diskutiert. Als Integrationsdauer ist für beide Rechnung eine Zeit von 0,1 ms angenommen, was für die später vorgestellten Rechnungen einen realistischen Wert darstellt. Der Integrationszeitschritt im Eulerverfahren wird so gewählt, dass sich gerade noch eine vom Zeitschritt unabhängige Lösung ergibt. Dies entspricht für Methan einer Zeitschrittweite von 0,01 μs, für Wasserstoff einer Zeitschrittweite

Tabelle 3.2: Rechenzeitvergleich zwischen CVODES und Trapez-Verfahren

Brennstoff	Anzahl der Unbekannten	Rechenzeit CVODES [s]	Rechenzeit Trapez [s]
Methan	53	0,288	34,15
Wasserstoff	19	0,020	0,248



(a) Methanzündung (b) Wasserstoffzündung

Abbildung 3.1.5: Vergleich zwischen entwickeltem Chemielöser und Cantera. Symbole stehen für Canterarechnungen. Durchgezogene Linie: Temperatur. Gestrichelte Linie: O_2. Punkt-gestrichelte Linie: H_2O. Gepunktete Linie: NO-Massenbruch mal 10 (Methan) bzw. NO-Massenbruch mal 10000 (Wasserstoff).

von 0,1 μs. Die Ergebnisse sind für Rechnungen auf einer Intel® Core™ Duo CPU E8400 (3 GHz) in Tablle 3.2 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass CVODES im Fall von Wasserstoff eine Beschleunigung um Faktor 12 bewirkt, im Falle von Methan sogar um Faktor 118. Es ist somit ersichtlich, dass erst die Verwendung von CVODES realistische Rechnungen mit dem Transportgleichungs-PDF-Verfahren möglich macht.
Abschließend sei hier auf die Validierung des Chemielösers eingegangen. Zu diesem Zweck werden die Rechnungen für Methan und Wasserstoff mit dem Chemielöser Cantera [66] wiederholt und die Ergebnisse mit der Rechnung des hier entwickelten Chemielösers verglichen. Der Vergleich ist Abb. 3.1.5 dargestellt. Linien stehen für die Rechnung mit dem hier entwickelten Chemielöser, Symbole für Canterarechnungen. Beide Programme liefern identische Ergebnisse, was die Richtigkeit der Implementierung bestätigt.

3.1.4 Integration des Transportes im physikalischen Raum

Im Teilschritt "Transport im physikalischen Raum" ändert sich die Position x_α^* eines stochastischen Partikels gemäß der stochastischen DGL

$$x_\alpha^*(t+dt) = x_\alpha^*(t) + \left(\frac{1}{\langle\rho\rangle} \frac{\partial(\langle\rho\rangle D_T)}{\partial x_\alpha} + \widetilde{u}_\alpha \right) dt + \sqrt{2D_T}\, dW_\alpha$$

bzw.

$$x_\alpha^*(t+dt) = x_\alpha^*(t) + \left(\frac{1}{\langle\rho\rangle} \frac{\partial(\langle\rho\rangle D_T)}{\partial x_\alpha} + \widetilde{u}_\alpha \right) dt + \sqrt{2(D_T+D)}\, dW_\alpha$$

je nachdem, ob differentielle Diffusion berücksichtig wird oder nicht. Die Integration über einen Zeitschritt $\Delta t = t^{(n+1)} - t^{(n)}$ erfolgt mittels eines expliziten Euler-Maruyama Verfahrens [84], d.h.

$$x_\alpha^{*(n+1)} = x_\alpha^{*(n)} + \left(\frac{1}{\langle\rho\rangle^{(n)}} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\langle\rho\rangle^{(n)} D_T^{(n)} \right) + \widetilde{u}_\alpha^{(n)} \right) \Delta t + \sqrt{2D_T^{(n)}}\, \Delta W_\alpha$$

bzw.

$$x_\alpha^{*(n+1)} = x_\alpha^{*(n)} + \left(\frac{1}{\langle\rho\rangle^{(n)}} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\langle\rho\rangle^{(n)} D_T^{(n)} \right) + \widetilde{u}_\alpha^{(n)} \right) \Delta t + \sqrt{2(D_T^{(n)} + D^{(n)})}\, \Delta W_\alpha \quad .$$

Das Inkrement des Wienerprozesses, ΔW_α wird nach [84] aus dem Zeitschritt Δt und einer normalverteilten Zufallszahl η_α errechnet

$$\Delta W_\alpha = \sqrt{\Delta t}\, \eta_\alpha \quad ,$$

womit die Eigenschaften eines Wiener-Prozesses nach Gln. (2.4.48) und (2.4.49) gewährleistet werden. Dieses Schema konvergiert nach Kloeden und Platen [84] mit der Ordnung 1/2 gegen den exakten stochastischen Prozess $x_\alpha(t)^*$ und mit Ordnung 1 im Erwartungswert $\langle x_\alpha(t)^* \rangle$. Während dieses Teilprozesses werden alle Koeffizienten der stochastischen DGL als konstant angenommen. Es werden jeweils die Werte von Geschwindigkeit, Dichte und Diffusionskoeffizient der Zelle verwendet, in der sich das Partikel zum Zeitpunkt $t^{(n)}$ befindet. Der Zeitschritt für den räumlichen Transport wird nach Möbus [122] derart bestimmt, dass das stochastische Partikel im Mittel höchstens um eine Zelle des Rechengitters voranschreitet. Es gilt [122]

$$\Delta t = \left(\sum_{\alpha=1}^{3} \frac{1}{\Delta x_\alpha} \left| \widetilde{u}_\alpha + \frac{1}{\langle\rho\rangle} \frac{\partial(\langle\rho\rangle D_T)}{\partial x_\alpha} \right| + \sum_{\beta=1}^{3} \frac{2(D_T + D)}{\Delta x_\beta^2} \right)^{-1} CFL \quad . \tag{3.1.8}$$

Wird differentielle Diffusion berücksichtig, so erscheint in der obigen Gleichung der molekulare Diffusionskoeffizient D nicht. CFL bezeichnet die Courant-Friedrichs-Lewy-Zahl, die hier auf einen Wert von 0,7 gesetzt wird. Δx_α steht wie in Abschn. 3.1.1 für die Zellabmessungen.

3.2 Erzeugung normalverteilter Zufallszahlen

Zur Berechnung des Wiener-Prozesses während des räumlichen Transports werden drei statistisch unabhängige, normalverteilte Zufallszahlen benötigt. Auf Rechnern werden üblicherweise jedoch nur gleichverteilte Zufallszahlen zwischen 0 und 1 bereitgestellt. Die Erzeugung von normalverteilten Zufallszahlen erfolgt hier mittels des Box-Mueller-Verfahrens [153], welches es erlaubt, durch Kombination zweier gleichverteilter Zufallszahlen eine normalverteilte zu erzeugen. Die Berechnungsvorschrift lautet

$$\eta_\alpha = \sqrt{-2\ln(\theta_{1\alpha})} \cos(2\pi\theta_{2\alpha}) \quad . \tag{3.2.1}$$

Dabei bezeichnen $\theta_{1\alpha}$ und $\theta_{2\alpha}$ zwei gleichverteilten Zufallszahlen und η_α die sich ergebende normalverteilte Zufallszahl. Das in der Literatur beschriebene Verfahren bezieht sich üblicherweise auf die Erzeugung zweier statistisch unabhängiger, normalverteilter Zufallszahlen aus zwei gegebenen gleichverteilten [153]. Die zweite normalverteilte folgt aus einer zweiten Bestimmungsgleichung, die ähnlich aufgebaut ist wie Gl. (3.2.1) und den Sinus statt dem Kosinus verwendet. Dieses Verfahren wird beispielsweise von Möbus [122] bei Berechnungen in zwei Raumdimensionen verwendet. In der vorliegenden Arbeit werden drei normalverteilte, statistisch unabhängige Zufallszahlen benötigt. Dazu wird Gl. (3.2.1) drei mal hintereinander ausgeführt mit verschiedenen Sätzen gleichverteilter Zufallszahlen. Der Beweis, dass dieses Vorgehen drei statistisch unabhängige arrays normalverteilter Zufallszahlen liefert, wird in Anhang E geführt. Somit werden zur Erzeugung dreier arrays normalverteilte Zufallszahlen sechs arrays gleichverteilter Zufallszahlen verwendet. Diese werden in Fortran durch den Aufruf der intrinsischen Prozedur RANDOM_NUMBER [28] berechnet.

3.3 Zeitschrittsteuerung

Zur Beschleunigung der Konvergenz bei stationären Rechnungen wird, wie von Möbus [122] vorgeschlagen, ein lokaler Zeitschritt verwendet. Möbus weist jeder Zelle dazu einen individuellen Zeitschritt zu, so dass in Gl. (3.1.8) die CFL-Zahl konstant ist. Darüber hinaus muss die Partikelmasse wie folgt skaliert werden, um den Fehler in der Massenerhaltung auszugleichen

$$m^*(t+\Delta t) = \frac{\Delta t(x^*(t+\Delta t))}{\Delta t(x^*(t))} m^*(t) \quad . \tag{3.3.1}$$

Bei Verwendung des Modells für differentielle Diffusion muss allerdings auch die diffusive Zeitskala berücksichtigt werden, um die Stabilität des expliziten Verfahrens zu wahren. Bezeichnet Δt_D den Zeitschritt aus der Diffusion nach Gl. (3.1.1) und Δt_T den Zeitschritt aus dem CFL-Kriterium beim räumlichen Transport, Gl. (3.1.8), dann wird der Zeitschritt nach Ferziger [50] wie folgt bestimmt

$$\Delta t = \left(\frac{1}{\Delta t_D} + \frac{1}{\Delta t_T} \right)^{-1} \quad . \tag{3.3.2}$$

Auf diese Weise erhält man ein glattes Feld an Zeitschritten und nach Gl. (3.3.1) eine stetige Verteilung der Partikelmassen. Dies spielt eine wichtige Rolle bei der Entwicklung robuster Algorithmen zur Kontrolle der Partikelzahl. Wird differentielle Diffusion nicht berücksichtigt, so entspricht nach Gl. (3.3.2) der lokale Zeitschritt wie in der Arbeit von Möbus [122] dem Zeitschritt aus dem räumlichen Transport.

3.4 Räumliche und zeitliche Mittelung

Räumliche Mittelwerte werden in der vorliegenden Arbeit nach Gl. (2.4.41) als "Cloud-in-Cell" (CIC) Mittelwerte berechnet, wobei für die Berechnung eines Zellmittelwertes nur die in einer Zelle vorhandenen Partikel berücksichtigt werden. Diese gitterzellenbasierte Auswahl der Partikel für die Mittelwertsberechnung wird in der Literatur als "grid-cell kernel" bezeichnet [56]. Auf Grund der endlichen Zahl an Partikeln in einer Zelle ist dieser Mittelwert in der Regel mit einem hohen statistischen Fehler behaftet. Zur Reduzierung des statistischen Fehlers wird im statistisch stationären Zustand der Zellmittelwert mit zeitlich zurückliegenden Zellmittelwerten gemittelt. Diese zeitliche Mittelung ist nur bei stationären Rechnungen anwendbar. Es existieren mehrere Verfahren zur zeitlichen Mittelung. In der vorliegenden Arbeit wird vornehmlich das Verfahren nach Wang et al. [181] benutzt, das im allgemeinsten Fall durch folgende Beziehung gegeben ist

$$\tilde{\boldsymbol{\phi}}_{TA}^{(n)} = \left(1 - \frac{1}{NTA}\right) \tilde{\boldsymbol{\phi}}_{TA}^{(n-1)} + \frac{1}{NTA} \tilde{\boldsymbol{\phi}}^{(n)} \quad . \tag{3.4.1}$$

$\tilde{\boldsymbol{\phi}}_{TA}$ bezeichnet dabei die zeitlich gemittelte Variable. Entscheidend ist hier die Wahl des Gewichtungsparameters NTA. Wang et al. [181] führen eine dynamische Mittelung ("Moving Time Average", MTA) ein, bei der der Gewichtungsparameter NTA wie folgt berechnet wird

$$NTA = \min\left(1 + 0,25 \cdot (n - n_0), NTA_{max}\right) \quad . \tag{3.4.2}$$

n bezeichnet den Iterationszähler, während n_0 für diejenige Iteration steht, in der die zeitliche Mittelung aktiviert wird. Diese Wahl des Gewichtungsparameters sorgt dafür, dass mit fortschreitender Mittelung der Anteil zurückliegender Lösungen gegenüber neueren Lösungsanteilen begrenzt bleibt. Der Maximalwert NTA_{max} ist dabei nach Wang et al. [181] so zu

wählen, dass die Zeitskala der zeitlichen Mittelung, $\Delta t \cdot NTA_{max}$, klein genug ist, um noch Änderungen in der Lösung zuzulassen.
Ein weiteres Mittelungsverfahren ist die gleichförmige Mittelung, bei der NTA in Gl. (3.4.1) auf einen konstanten Wert gesetzt wird. Auch hier gilt es den Wert so zu bemessen, dass Änderungen in der Lösung durch die zeitliche Mittelung nicht unterdrückt werden. Im Gegensatz zur Arbeit von Wang et al. wird allerdings hier die Lösung aus dem Finite-Volumen-Löser nicht zeitlich gemittelt. Motiviert ist dieser Ansatz durch die Tatsache, dass bei einer hinreichend gemittelten Dichte und Viskosität auch das Geschwindigkeitsfeld glatt ist. Ein anderer Ansatz zur zeitliche Mittelung geht auf Möbus [122] zurück, der in seiner Arbeit über die letzten NTA-Zeitschritte mittelt. Begrenzt wird dieses Verfahren durch die Anzahl der Lösungen, die im Hauptspeicher gehalten werden können. Um dieses Problem zu umgehen, lagert Möbus die Daten in Paketen auf die Festplatte aus. Diese Möglichkeit ist allerdings hier nicht implementiert, da Schreiben und Lesen auf der Festplatte viel Zeit erfordern.

3.5 Partikellokalisierung und Randbedingungen

Die Kenntnis der Aufenthaltszelle eines Partikels im Rechengitter des Finite-Volumen-Lösers ist bei mehreren Berechnungsschritten notwendig. So müssen zum einen bei der räumlichen Mittelung die zu einer Zelle zugehörigen Partikel bekannt sein, zum anderen müssen beim räumlichen Transport und beim Mischen dem Partikel Zellgrößen aus dem Finite-Volumen-Löser zugewiesen werden. Auch bei der Zuweisung eines Zeitschrittes ist die Kenntnis der Aufenthaltszelle notwendig. Durch den räumlichen Transport erfährt ein Partikel eine Änderung des Aufenthaltsortes und unter Umständen auch eine Änderung der Aufenthaltszelle. Die Bestimmung der neuen Aufenthaltszelle bei bekannter Anfangszelle und -position ist Aufgabe der Partikellokalisierung. In der vorliegenden Arbeit kommt zur Partikellokalisierung ein Algorithmus nach Haselbacher et al. [68] zur Anwendung, der für dreidimensionale, unstrukturierte Rechengitter entwickelt wurde. Das Verfahren ist am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt von Ess [46] in FORTRAN 90 implementiert worden. Das Lokalisierungsverfahren basiert auf der Verfolgung eines Partikels entlang seiner Trajektorie im physikalischen Raum. Wenn ein Partikel während seiner Bewegung mehrere Zellen durchläuft, so durchsticht die Trajektorie die Flächen der durchlaufenen Zellen, wie in Abb. 3.5.1 dargestellt. Das Verfahren von Haselbacher et al. [68] beruht darauf, dass man sich zur Partikellokalisierung von Durchstichpunkt zu Durchstichpunkt weiterbewegt. Ausgehend vom Startpunkt P eines Partikels wird dieses bis zum Schnittpunkt S_1 seiner Trajektorie mit der Zellfläche verfolgt (siehe Abb. 3.5.1). Am Schnittpunkt S_1 verlässt das Partikel seine Aufenthaltszelle c_1 und

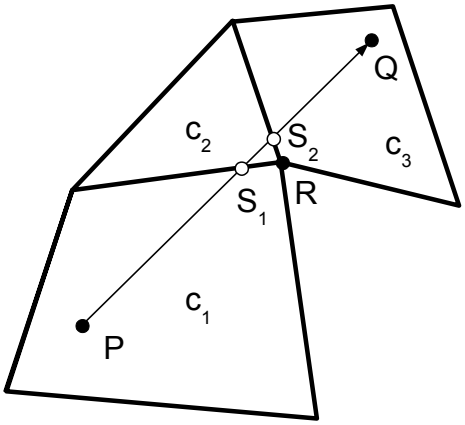


Abbildung 3.5.1: Darstellung der Partikellokalisierung im zweidimensionalen Raum [68].

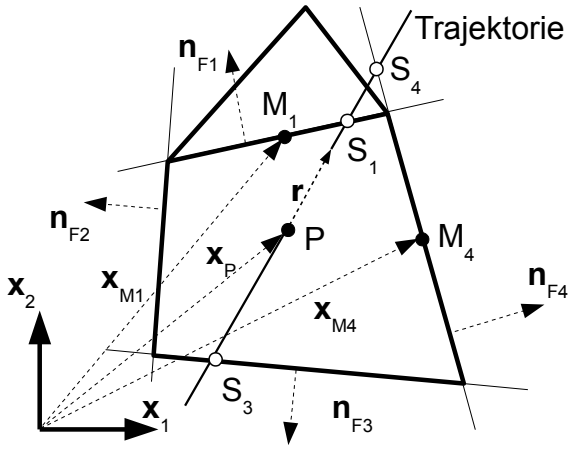


Abbildung 3.5.2: Schnittpunkte einer Partikeltrajektorie mit den Flächen einer Zelle [68].

gelangt in die neue Zelle c_2. Ist für jede Zellfläche hinterlegt, welche zwei Zellen an der Fläche angrenzen, so lässt sich bei bekannter Durchstichsfläche immer die neue Aufenthaltszelle ermitteln. Wiederholt man dieses Grundprinzip so lange bis die Summe der von Schnittpunkt zu Schnittpunkt zurückgelegten Wege der Strecke $\overline{PQ}$ entspricht, so lässt sich ein Partikel problemlos in einem unstrukturierten Gitter mit beliebigen Polyedern verfolgen. Zur Umsetzung des Lokalisierungsverfahrens ist die Bestimmung derjenigen Zellfläche notwendig, über die das Partikel die Zelle verlässt. Im Prinzip kann die Trajektorie des Partikels mehrere Berandungsflächen der Zelle schneiden, etwa in den Schnittpunkten S_1 und S_3 wie in Abb. 3.5.2 dargestellt. Als Schnittflächen kommen allerdings nur diejenigen Flächen in Betracht, deren nach außen gerichteten, normierten Normalenvektoren $\boldsymbol{n}_F$ in Richtung der Partikelbewegung orientiert sind, d.h. (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$r_\alpha \, n_{F\alpha} > 0 \quad . \tag{3.5.1}$$

Dabei steht r_α für den normierten Richtungsvektor der Trajektorie. Von diesen Flächen ist die Austrittsfläche diejenige, deren Schnittpunkt den geringsten Abstand zum Startpunkt des Partikels aufweist. Für den in Abb. 3.5.2 skizzierten Fall trifft dies auf die Fläche 1 zu mit dem Schnittpunkt S_1. Das Verfahren ist auch dann anwendbar, wenn die Trajektorie durch den Knotenpunkt R in Abb 3.5.1 verläuft. Der Knotenpunkt R ist in diesem Fall der Schnittpunkt der Trajektorie mit der Zellfläche zwischen den Zellen c_1 und c_2. Als neue Aufenthaltszelle ergibt sich somit c_2. Verfolgt man nun das Partikel weiter vom Punkt R auf dem Rand der Zelle c_2, so ergibt sich als neue Schnittfläche die Zellfläche zwischen den Zellen c_2 und c_3, da nur diese eine Orientierung in Richtung der Partikeltrajektorie aufweist (die Zellfläche zwischen den Zellen c_1 und c_2 ergibt sich nicht als nächste Fläche, da deren Normalen von der Zelle c_2 aus gesehen entgegen der Bewegungsrichtung des Partikels orientiert ist). Somit wird das Partikel an die Zelle c_3 übergeben, wo der Algorithmus normal weiter arbeitet [68]. Für die Umsetzung des Verfahrens bedarf es somit der mathematischen Darstellung der Zellflächen, um deren Schnittpunkte mit der Partikeltrajektorie zu ermitteln. In unstrukturierten Gittern, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, treten drei- und viereckige Berandungsflächen auf. Dreiecke stellen immer planare Flächen dar, während viereckige Berandungsflächen auch nicht planar sein können. Um mit planaren Flächen arbeiten zu können, werden hier alle viereckigen Flächen entlang einer ihrer Diagonalen geteilt, so dass man zwei neue dreieckige, planare Flächen erhält. Mit Hilfe dieser Triangulierung lassen sich nun alle Punkte in einer Randfläche mathematisch durch folgende Ebenengleichung

darstellen (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$(x_\alpha - x_{M\alpha})\ n_{F\alpha} = 0 \quad . \tag{3.5.2}$$

$x_{M\alpha}$ bezeichnet den geometrischen Mittelpunkt der Zellfläche. Die Trajektorie des Partikels ist durch die folgende Parameterdarstellung einer Geraden gegeben

$$x_\alpha = x_{P\alpha} + \Delta x\ r_\alpha \quad , \tag{3.5.3}$$

wobei $x_{P\alpha}$ für den Startpunkt des Partikels steht. Δx entspricht der Strecke, welche das Partikel zurücklegt. Um die Strecke Δx_S bis zum Schnittpunkt mit der Zellrandfläche zu bestimmen, wird Gl. (3.5.3) in Gl. (3.5.2) eingesetzt. Es ergibt sich unter Verwendung Einsteinscher Summationsvereinbarung folgende Bestimmungsgleichung für Δx_S

$$\Delta x_S = \frac{(x_{M\alpha} - x_{P\alpha})\ n_{F\alpha}}{r_\beta\ n_{F\beta}} \quad . \tag{3.5.4}$$

Gleichung (3.5.4) wird sukzessive auf alle Zellflächen angewandt, deren Normalenvektoren der Bedingung (3.5.1) genügen, und es wird die Fläche mit der kleinsten Strecke Δx_S bestimmt. Diese Fläche wird durchschnitten und aus den Flächenmetriken wird der Zellindex der neuen Aufenthaltszelle bestimmt. $\boldsymbol{x}_P$ wird dann auf den Schnittpunkt der Trajektorie mit der Zellfläche gesetzt und der Vorgang wiederholt. Wenn die Summe der zurückgelegten Teilstrecken der Gesamtstrecke $\overline{\mathrm{PQ}}$ entspricht, ist die Verfolgung abgeschlossen. Trifft das Partikel auf eine Berandungsfläche so wird es reflektiert, wobei Ein- und Ausfallswinkel identisch sind. Im Auftreffpunkt wird dazu folgenden Transformation auf die Partikelrichtung angewendet (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$r'_\alpha = r_\beta\ (\delta_{\alpha\beta} - 2\ n_{F\alpha}\ n_{F\beta}) \quad , \tag{3.5.5}$$

wobei r'_α für den Richtungsvektor nach der Reflexion steht [68]. Reflexionen treten an Symmetrierändern, Wänden und sowie Einlässen auf. Um die Einströmung zu behandeln wird der Grundgedanke von Haselbacher et al. [68] aufgegriffen und die Partikel werden auf den Einlassflächen initialisiert. Die Partikel werden auf dem Einströmflächen zweidimensional gleich verteilt und von der Fläche aus in das Rechengebiet geschoben. Um in der dritten Raumdimension, der Richtung der Partikelbewegung, eine Gleichverteilung einzustellen, werden die Strecken, um welche die Partikel während des Einströmungvorgangs in das Rechengebiet geschoben werden, ebenfalls gleichverteilt. Für ein solches Vorgehen muss zunächst die Anzahl der Partikel gewählt werden, die von einer Einströmfläche starten sollen. Dazu wird angenommen, dass am Einströmrand die Masse der einströmenden Partikel gleich der Sollmasse der Partikel der angrenzenden Zelle sein soll. Mit dieser Annahme ergibt sich (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$\frac{\rho V_{cell}}{N_{Pcell}} = \frac{-n_{F\alpha}\ u_\alpha\ A\ \Delta t\ \rho}{N_{PF}} \tag{3.5.6}$$

$$\Rightarrow N_{PF} = \frac{-n_{F\alpha}\ u_\alpha\ A\ \Delta t}{V_{cell}}\ N_{Pcell} \quad , \tag{3.5.7}$$

für die Anzahl der Partikel N_{PF}, die über ein Zeitintervall Δt von der Einströmfläche mit Flächeninhalt A in das Rechengebiet fließen. Die stochastischen Partikel werden mit den thermochemischen Eigenschaften belegt, die an dem Einströmrändern vorherrschen. In der vorliegenden Arbeit sind die Einströmränder homogen, so dass alle einströmenden Partikel

die gleichen thermochemischen Eigenschaften aufweisen. Es ist mit diesem Vorgehen aber auch möglich, den N_{PF} Partikeln thermochemische Eigenschaften entsprechend einer Verteilung zuzuweisen. Es verbleibt jetzt im dreidimensionalen Raum eine Gleichverteilung der Partikelpositionen und somit der Partikelmassen einzustellen, um die Konsistenzbedingung (2.4.40) einzuhalten. Dazu müssen die Partikel senkrecht zu ihrer Bewegungsrichtung $\boldsymbol{r}$ zweidimensional gleichverteilt werden. Zu diesem Zweck werden alle Einströmflächen trianguliert. Die Projektion der triangulierten Flächen auf eine Ebene durch den Punkt 1 senkrecht zur Bewegungsrichtung der Partikel ist erneut ein Dreieck (siehe Abb. 3.5.3). In dieser Ebene werden auf dem projizierten Dreieck die Partikelkoordinaten x'_α zunächst gemäß der Gleichung (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$x'_\alpha = x_\alpha^{(1)} + \left(\Delta x_\alpha^{(12)} - \Delta x_\beta^{(12)} r_\beta r_\alpha\right) \zeta_1 + \left(\Delta x_\alpha^{(13)} - \Delta x_\gamma^{(13)} r_\gamma r_\alpha\right) \zeta_2 \tag{3.5.8}$$

zweidimensional gleichverteilt und dann mit der Beziehung

$$x_\alpha = x'_\alpha - \frac{\left(x'_\beta - x_\beta^{(1)}\right) n_{F\beta}}{r_\gamma n_{F\gamma}} r_\alpha \tag{3.5.9}$$

auf die Einströmfläche zurückprojiziert, womit man die Startpunkte für die stochastischen Partikel erhält. Um in einer Dreiecksfläche eine zweidimensionale Gleichverteilung zu erzielen, werden die Parameter der Fläche ζ_1 und ζ_2 wie folgt aus zwei unabhängigen, gleichverteilten Zufallszahlen errechnet

$$\zeta_1 = \min(\theta_1, \theta_2), \tag{3.5.10}$$

$$\zeta_2 = 1 - \max(\theta_1, \theta_2). \tag{3.5.11}$$

θ_1 und θ_2 werden auch hier mittels der Prozedur RANDOM_NUMBER [28] für Pseudozufallszahlen berechnet, welche gleichverteilte Zufallszahlen zwischen 0 und 1 liefert. Wenn die Bewegungsrichtung und die Flächennormale kollinear sind, dann vereinfacht sich Gl. (3.5.8) zu

$$x_\alpha = x_\alpha^{(1)} + \Delta x_\alpha^{(13)}\ \zeta_1 + \Delta x_\alpha^{(12)}\ \zeta_2. \tag{3.5.12}$$

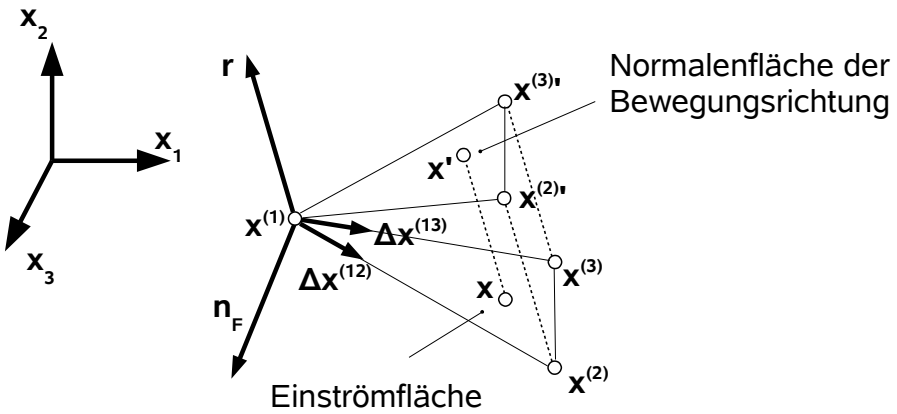


Abbildung 3.5.3: Geometrische Beziehungen zwischen Einströmfläche und Bewegungsrichtung.

Zur Einstellung einer Gleichverteilung in der dritten Raumdimension werden die Koordinaten der Verschiebung Δx_α, die ein Partikel auf Grund der Einströmungsgeschwindigkeit u_α über einem Zeitschritt Δt erfahren würde, mit einer weiteren Zufallszahl θ_3 skaliert, d.h.

$$\Delta x_\alpha = u_\alpha \; \Delta t \; \theta_3. \tag{3.5.13}$$

Die Partikel werden somit vom Einströmrand gleichverteilt in das Rechengebiet eingeschoben, womit man wie gewünscht eine konstante Stromdichte an Partikeln gleicher Masse erhält.

3.6 Kontrolle der Partikelzahl

Zur Kontrolle des stochastischen Fehlers, aber auch um die Rechnung im Hauptspeicher des Rechners halten zu können, ist es erforderlich Algorithmen zu entwickeln, welche eine Kontrolle der Partikelzahl ermöglichen. Haworth und El Thary [69] schlagen zu diesem Zweck vor die Partikelmasse mit einer Partikelsollmasse zu vergleichen und schwere Partikel in mehrere leichte Partikel mit der Sollmasse aufzuspalten und zu leichte Partikel zu löschen. Die Überlebenswahrscheinlichkeit beim Löschen ist dabei proportional zum Verhältnis von Partikelmasse zur Sollmasse, d.h. leichte Partikel haben eine geringe Überlebenswahrscheinlichkeit. Das Verfahren wird u.a. von Möbus [122] verwendet. In der vorliegenden Arbeit werden mit diesem Vorgehen keine gute Erfahrungen gemacht. Daher wird hier ein Verfahren nach Fox [56] implementiert. Dieses Verfahren verfährt ähnlich wie das Verfahren von Howarth und El Thary, allerdings werden Partikel leichter als eine Sollmasse nicht gelöscht, sondern kombiniert. Um eine bessere Kontrolle der Partikelzahl zu erzielen werden zwei Sollpartikelmassen eingeführt, nämlich die Sollpartikelmasse für das zusammenfügen, $m_{s,\text{cluster}}$ und für das Teilen $m_{s,\text{split}}$. Diese Sollmassen werden aus der aktuellen Fluiddichte in einer Zelle, dem Zellvolumen V_{cell} und der angestrebten Partikelzahl N_{Pcell} wie folgt ermittelt

$$m_{s,\text{cluster}} = \frac{\langle\rho\rangle \; V_{cell}}{N_{Pcell}} \; f_{\text{cluster}} \quad , \tag{3.6.1}$$

$$m_{s,\text{split}} = \frac{\langle\rho\rangle \; V_{cell}}{N_{Pcell}} \; f_{\text{split}} \quad . \tag{3.6.2}$$

Die Faktoren f_{cluster} und f_{split} sind Skalierungsfaktoren für die Sollmassen, die so gewählt werden, dass die Partikelzahl konstant bleibt. Dabei muß die Ungleichung $f_{\text{split}} \geq f_{\text{cluster}}$ gewahrt werden, damit die Sollmasse für das Zusammenfügen immer kleiner oder gleich der Sollmasse für das Aufteilen ist. Fox [56] setzt diese auf die Werte $f_{\text{split}} = 2$ bzw. $f_{\text{cluster}} = 0,5$. Falls nun ein stochastisches Partikel der Masse m^* schwerer als die Sollmasse für das Teilen ist, so wird es gemäß der Gleichung

$$N = \frac{m^*}{m_s} \tag{3.6.3}$$

in N neue Partikel aufgeteilt, wobei sich die Sollmasse m_s aus der Masse in der Zelle und der gewünschten Zielpartikelzahl N_{Pcell} zu

$$m_s = \frac{\langle\rho\rangle \; V_{cell}}{N_{Pcell}} \tag{3.6.4}$$

errechnet. Die durch das Teilen neu entstehenden Partikel behalten die Eigenschaften des geteilten Partikel bei. Die Partikel, deren Massen leichter als die Sollmasse für das Zusammenfügen sind, werden hingegen zufällig zu Partikelpaaren kombiniert. Die Massen der Partikel in einem solchen Paar seien durch die Indices i und j gekennzeichnet. Mit einer Wahr-

scheinlichkeit von $m_i^*/(m_i^* + m_j^*)$ wird nun die Masse des Partikels i auf die Summe der Partikelmassen $(m_i^* + m_j^*)$ gesetzt und es behält seine thermochemischen und mechanischen Eigenschaften sowie seine Position bei. Das j-te Partikel wird in diesem Fall gelöscht. Umgekehrt überlebt das j-te Partikel mit einer Wahrscheinlichkeit $m_j^*/(m_i^* + m_j^*)$ und es wird analog zum i-ten Partikel verfahren. Durch dieses Vorgehen wird sichergestellt, dass trotz des Löschens von Partikeln die Gesamtmasse erhalten bleibt. Es zeigt sich auch, dass durch geeignete Wahl der Skalierungsfaktoren die Partikelzahl sehr genau eingestellt werden kann.

3.7 Parallelisierung

Abschließend sei hier auf die Parallelisierung des Monte-Carlo-Lösers eingegangen. Zur Berechnung realistischer Probleme mittels des Transportgleichungs-PDF-Verfahrens ist neben dem Einsatz eines hocheffizienten Chemielösers die Parallelisierung des Programmes zwingend notwendig. Erst durch die parallele Abarbeitung der Programmteile lassen sich Rechnungen und Parameterstudien mit akzeptablen Rechenzeiten realisieren. Wie bereits in [60] diskutiert, eignen sich das Transportgleichungs-PDF-Verfahren hervorragend für die Parallelisierung. Der teuerste und die Rechenzeit dominierende Schritt ist die Lösung der Chemie, deren Lösung keinen Datenaustausch zwischen Prozessoren erfordert und sehr gut auf massiv parallelen Systemen gelöst werden kann. Realisiert wird die Parallelisierung durch Partikelpartitionierung ("Particle Partitioning" [150]), d.h. jeder Prozessor führt eine volle Monte-Carlo Rechnung durch mit einer geringen Partikelzahl und anschließend wird über alle Prozessoren gemittelt. Der große Vorteil des Verfahrens liegt in der Einfachheit der Implementierung und in der guten Lastverteilung, die sich automatisch aus dem Ansatz ergibt. Nachteilig ist jedoch, dass die Problemgröße durch den vorhandenen Arbeitsspeicher begrenzt ist, da jeder Prozessor das vollen Gitter im Hauptspeicher halten muss. Darüber hinaus verschlechtert sich auch die Skalierung des Programmes bei großen Rechengitter, da bei der Mittelung mehr Zelldaten verschickt werden müssen. Die programmiertechnische Realisierung des Konzeptes erfolgt in dieser Arbeit unter Verwendung von Programmbibliotheken gemäß des MPI-Standards [115].

4 Reaktionsmechanismen

Im vorliegenden Kapitel wird auf die chemischen Vorgänge eingegangen, die zur Bildung von Stickoxiden (NO_x) führen. In Abschn. 4.1 werden die gängigen Bildungspfade von NO_x vorgestellt und erläutert, während sich die Abschnitte 4.2.1 und 4.2.2 mit der reaktionskinetischen Modellierung von NO bei der Verbrennung von Methan und Wasserstoff befassen. Diese Abschnitte konzentrieren sich auf einen Vergleich unterschiedlicher Reaktionsmechanismen unter Flammenbedingungen, die Formulierung eines eigenständigen Mechanismus wird hier nicht vorgenommen.

4.1 NO_x Bildungspfade

Die bekannten chemischen Routen für die Bildung und den Abbau von NO_x sind nach Warnatz [182], Miller und Bowman [120], Kuo [92] sowie Bozzelli und Dean [20] folgende Reaktionspfade:

- Thermisches NO
- Prompt-NO
- Distickstoffoxid-(N_2O)-Pfad
- Stickstoffdioxid-(NO_2)-Pfad
- NNH-Pfad
- Brennstoff-NO

Im Folgenden werden alle Bildungspfade bis auf den "Brennstoff-NO" Pfad, welcher bei den hier untersuchten gasförmigen Brennstoffen keine Rolle spielt, kurz erläutert.

4.1.1 Thermisches NO

Thermisches NO spielt, wie der Name bereits andeutet, erst bei hohen Temperaturen, d.h. über 1800 K [35], eine Rolle bei der Bildung von Stickoxiden. Der Bildungspfad wurde erstmalig 1946 von Y.A. Zeldovich [185] als NO-Bildungspfad erkannt, der durch die folgende Reaktionskette gegeben ist [182]:

$$\begin{aligned}
\mathrm{O} + \mathrm{N_2} &\rightarrow \mathrm{NO} + \mathrm{N}, \quad k_f = 1,8 \cdot 10^{18}\ \exp(-318\ [\mathrm{kJ/mol}]\ /(RT))\ [\mathrm{cm^3/(mol\ s)}] \\
\mathrm{N} + \mathrm{O_2} &\rightarrow \mathrm{NO} + \mathrm{O}, \quad k_f = 9,0 \cdot 10^{9}\ \exp(-27\ [\mathrm{kJ/mol}]\ /(RT))\ [\mathrm{cm^3/(mol\ s)}] \\
\mathrm{N} + \mathrm{OH} &\rightarrow \mathrm{NO} + \mathrm{H}, \quad k_f = 2,8 \cdot 10^{13}\ [\mathrm{cm^3/(mol\ s)}]
\end{aligned}$$

Die Reaktionskette wird durch den Angriff des O-Radikales auf das N_2-Molekül eingeleitet, wodurch neben NO ein N-Radikal entsteht. Dieses kann in weiteren Schritten mit O_2 oder OH-Radikalen zu NO reagieren. Der erste Schritt ist in dieser Kette geschwindigkeitsbestimmend, da diese Reaktion am langsamsten abläuft. Die Aufspaltung des stabilen N_2-Moleküls (Stickstoff weist eine dreifache Bindung auf [182]) erfordert eine hohe Energie, was sich in der hohen Aktivierungsenergie von 318 kJ/mol wiederspiegelt. Dies ist die Ursache für die starke Temperaturabhängigkeit des thermischen NO: Eine Erhöhung der Temperatur um 100 K von beispielsweise 1800 K auf 1900 K erhöht den Geschwindigkeitskoeffizienten um Faktor drei. Diese extreme Temperatursensitivität ist mit eine der Hauptschwierigkeiten bei der Berechnung von Stickoxiden in Flammen. Die Temperatur muss mit einer Genauigkeit

von wenigen Kelvin bekannt sein. Darüber hinaus müssen auch alle beteiligten Zwischenprodukte, insbesondere die Radikale O und OH, mit hoher Genauigkeit berechnet werden, was gerade bei reduzierten Reaktionsmechanismen nicht automatisch sicher gestellt ist, da diese in erster Linie im Hinblick auf Zündverzugszeiten und Flammengeschwindigkeiten optimiert werden, nicht jedoch anhand von Absolutwerten von Zwischenprodukten der Verbrennung. Zuweilen sind in Ingenieursrechnungen Radikalkonzentrationen gar nicht bekannt. In diesem Fall kann die obige Reaktionskette vereinfacht werden [170], indem man Rückreaktionen vernachlässigt, da unter Flammenbedingungen NO weit vom Gleichgewicht entfernt ist, und darüber hinaus die Stationaritätsannahme für das N-Radikal zutrifft. Letzteres ist gerechtfertigt, da die Bildung von N sehr viel langsamer abläuft als der Verbrauch. Unter diesen Umständen ist der erste Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend und es ergibt sich für dessen Reaktionsrate

$$w_{\mathrm{NO}} = 2 \cdot k_{f1} \cdot \mathrm{C_O} \cdot \mathrm{C_{N_2}},$$

wobei k_{f1} der Geschwindigkeitskoeffizient der ersten Reaktion ist. Es verbleibt lediglich die Konzentration des O-Radikales abzuschätzen. Hier haben sich verschieden Ansätze durchgesetzt. Nach Warnatz [182] lässt sich diese unter Annahme eines partiellen Gleichgewichtes im O und H Reaktionssystem aus den Konzentrationen stabiler Komponenten wie O_2, H_2 und H_2O abschätzen. Eine andere Möglichkeit wird in der kommerziellen Software ANSYS® CFX verfolgt [8], wo diese Konzentration über eine Dissoziationsannahme für Sauerstoff aus der O_2 Konzentration ermittelt wird. Beide Ansätze sind erst bei hohen Temperaturen (oberhalb 1800 K gültig), weswegen diese Ansätze nur im Temperaturbereich über 2000 K erfolgreich eingesetzt werden (siehe u.a. [67]). Allerdings unterdrücken moderne Verbrennungskonzepte durch Vermeidung von Temperaturspitzen gerade diesen Bildungspfad, so dass die alleinige Beschreibung der NO-Bildung durch den thermischen Bildungspfad als fragwürdig erscheint.

4.1.2 Prompt-NO

Im Gegensatz zum thermischen NO wurde das prompt-NO sehr viel später (1971 von Fenimore [49]) als möglicher Bildungspfad von NO erkannt [182], der unter brennstoffreichen Mischungsbedingungen zum Tragen kommt. Der Mechanismus der prompt-NO-Bildung ist im Vergleich zum thermischen NO viel verwickelter und ist bis zum Zeitpunkt dieser Arbeit nicht völlig geklärt. Die gängige Lehrbuch-Meinung [182, 92] geht davon aus, dass der Einleitungsschritt zur Bildung von prompt-NO über den Angriff des CH-Radikals auf den Luftstickstoff beginnt. Dabei wird unter der Bildung von Blausäure (HCN) ein N-Radikal abgespalten, welches über weitere Schritte entweder zu Stickoxiden reagiert oder wieder zurück

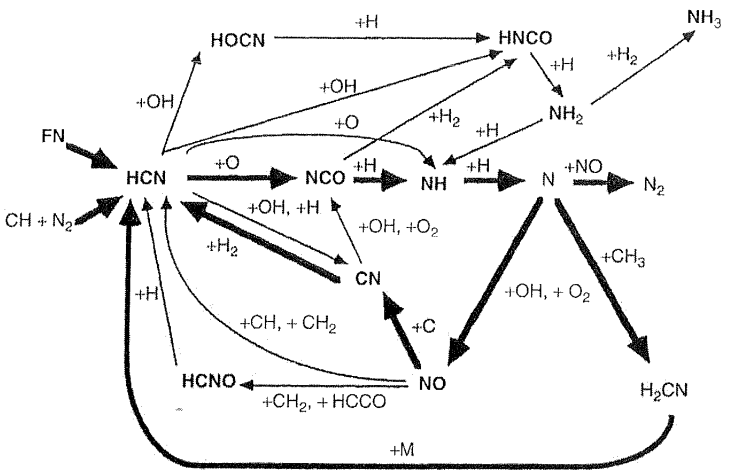


Abbildung 4.1.1: Bildungspfade für Prompt-NO nach Miller und Bowman (Quelle: [120]).

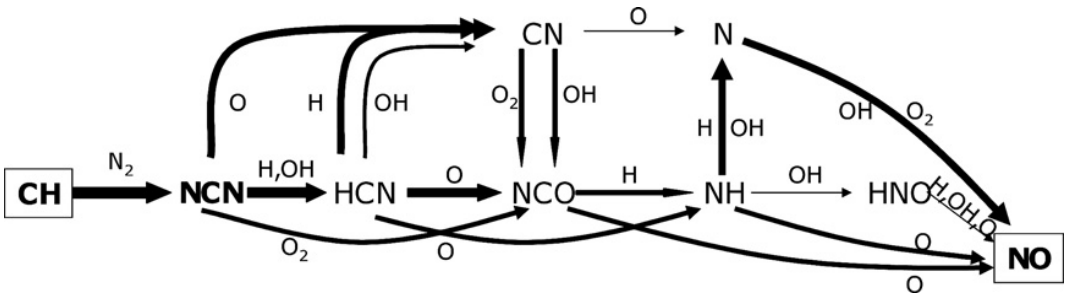


Abbildung 4.1.2: Bildungspfade für Prompt-NO nach Moskaleva (Quelle: [125]).

zu molekularen Stickstoff rekombiniert. Die Reaktion

$$CH + N_2 \rightarrow N + HCN$$

gilt bisher als geschwindigkeitsbestimmend, allerdings sind genaue kinetische Daten bis heute nicht verfügbar. Die Reaktionsschritte, die bei der Annahme eines HCN-Pfades zur Bildung von NO führen, sind im Detail im Reaktionsflussdiagramm in Abb. 4.1.1 dargestellt. Die Linienstärke ist in dieser Darstellung proportional zur Selektivität der dargestellten Pfade. Von HCN ausgehend würde dem entsprechend ein großer Teil über NCO und NH zu N-Radikalen reagieren, die dann über die Zeldovich-Reaktionen NO bilden. Wie jedoch von Moskaleva und Lin diskutiert [125], ist die Reaktion von CH und N_2 zu HCN nicht zulässig, da dieser Pfad die Erhaltung des quantenmechanischen Drehimpulses verletzen würde. Statt dessen wird in dieser neueren Arbeit folgende Schlüsselreaktion für den prompt-NO-Pfad vorgeschlagen

$$CH + N_2 \rightarrow H + NCN \quad .$$

Seit der Veröffentlichung dieses Pfades im Jahr 2000 sind Arbeiten durchgeführt worden, welche die obige Bildung von NCN experimentell bestätigen (siehe u.a. [173, 93, 22]). Berücksichtigt wird diese Reaktion als NO-Bildungspfad in einem Kohlenwasserstoffmechanismus erstmalig in der Arbeit von El Bakali et al. [44]. Um NO zu bilden, reagiert das NCN in einem Folgeschritt erst zu HCN, welches dann wie oben beschrieben zu N-Radikalen und schlussendlich zu NO führt. Abbildung 4.1.2 veranschaulicht diesen Sachverhalt. Seit der Postulierung dieser alternativen Route wurde dieser Pfad in mehreren Kohlenwasserstoff-Mechanismen eingebunden und für Rechnungen verwendet (siehe u.a. Konnov [86] und Sutton et al. [173, 174]). Dennoch ist die Untersuchung des NCN-Bildungspfades zum Zeitpunkt dieser Arbeit ein Feld aktiver Forschung und die Klärung des prompt-NO-Pfades eine noch offene Frage. Insbesondere ist für höhere Kohlenwasserstoffe noch nicht vollständig geklärt, ob weitere Vorläufer für die Bildung von prompt-NO existieren [93]. An diesem Beispiel wird besonders deutlich, dass die Chemie der Stickoxidbildung noch nicht vollständig verstanden ist.

4.1.3 Distickstoffoxid-(N_2O)-Pfad

Unter mageren Bedingungen, etwa ab einem Äquivalenzverhältnis von 0,8, wird folgende Reaktion für die Stickoxidbildung relevant [182, 92]

$$O + N_2 + M \rightarrow N_2O + M \quad .$$

Das in dieser Reaktion gebildete N_2O reagiert in Folgereaktionen weiter zu NO

$$O + N_2O \rightarrow NO + NO,$$

$$H + N_2O \rightarrow NO + NH.$$

Nach Warnatz [182] ist vor allem dieser Pfad hauptverantwortlich für die Bildung von Stickoxiden in modernen, mageren Gasturbinenbrennkammern, wo der prompt-NO-Pfad durch die Magerverbrennung unterdrückt wird. Im Gegensatz zu den thermischen Stickoxiden ist dieser Weg nicht stark temperaturabhängig weswegen er auch bei den unterstöchiometrischen Temperaturen der Magerverbrennung noch Stickoxide zu bilden vermag.

4.1.4 Stickstoffdioxid-(NO_2)-Pfad

Zusätzlich zu NO kann auch NO_2 im größeren Umfang gebildet werden, insbesondere in der Nähe der Flammzone [92]. Nach Kuo [92] ist der Hauptschritt, der zur Bildung von NO_2 führt, durch die Reaktion von HO_2 mit NO gegeben

$$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH.$$

Diese Reaktion läuft bevorzugt in Niedertemperaturbereichen der Flamme ab, wo hohe HO_2 Konzentrationen vorliegen. In der Flammzone gebildetes NO wird durch Diffusion in diese Bereiche transportiert und bildet Stickstoffdioxid. Als wesentlicher Abbaupfad von NO_2 gilt die Reaktion zwischen Stickstoffdioxid und dem Wasserstoffradikal [92]

$$H + NO_2 \rightarrow NO + OH.$$

4.1.5 NNH-Pfad

Abschließend sei hier auf den Bildungspfad über NNH eingegangen. Dieser Pfad wird erstmalig in der Arbeit von Bozzelli und Dean [20] vorgeschlagen und stellt insbesondere bei der Verbrennung von Wasserstoff einen zusätzlichen Bildungspfad für NO dar [85]. Der Hauptschritt zur NO-Bildung erfolgt durch die Reaktion von NNH mit dem Sauerstoffradikal

$$NNH + O \rightarrow NO + NH.$$

Nach Bozelli und Dean führt insbesondere die Reaktion

$$NNH \rightarrow N_2 + H$$

zu NNH Konzentrationen, die hoch genug sind, um gemäß der NNH-O Reaktion Stickoxide zu bilden. Diese Reaktion befindet sich unter Verbrennungsbedingungen im partiellen Gleichgewicht [20], was erst nennenswerte Konzentrationen für die obige bi-molekulare Reaktion ermöglicht. Konnov unterstreicht in seinem Beitrag von 2002 noch mal die Bedeutung dieses Pfades bei der Wasserstoffverbrennung. Die NO-Bildung wird durch brennstoffreichen Bedingungen und Temperaturen um 1500 K begünstigt [85].

4.2 Detaillierte Reaktionsmechanismen

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die grundlegenden Pfade der NO-Bildung beschrieben worden sind, sollen nun verschiedene Reaktionsmechanismen im Hinblick auf ihre Genauigkeit untersucht werden. Zu diesem Zweck werden Rechnungen laminarer Gegenstromflammen vorgestellt. Dieses Verbrennungssystem ist in Abb. 4.2.1 schematisch dargestellt. Aus zwei gegenüberliegenden Düsen werden Brennstoff und Oxidator in einer Gegenstromkonfiguration in die Verbrennungszone eingebracht, wo sich eine Staupunktströmung ausbildet. Die Vermischung der Stoffströme erfolgt durch Diffusion, so dass oxidatorseitig eine flache Flamme entsteht. Diese Flamme bietet den Vorteil, dass sie durch (in Bezug auf die

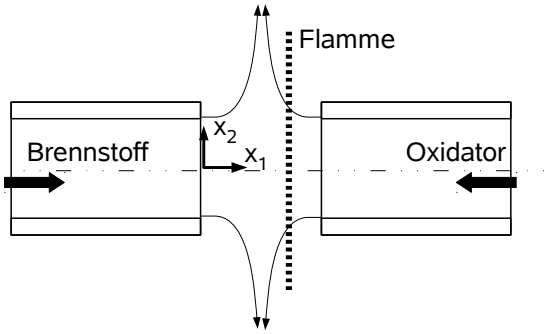


Abbildung 4.2.1: Brenner für laminare Gegenstromflammen.

x_1-Koordinate) eindimensionale Gleichungsmodelle mathematisch beschrieben werden kann (siehe [139]), so dass selbst Rechnungen mit großen Reaktionsmechanismen in kurzer Zeit durchgeführt werden können. Somit ist es möglich, Reaktionsmechanismen unter realistischen Flammenbedingungen quantitativ im Hinblick auf die Genauigkeit von berechneten Stoffkonzentrationen und Temperaturen zu beurteilen. Im Folgenden werden nun sowohl Rechnungen von Wasserstoff- als auch von Methanflammen mit unterschiedlichen Reaktionsmechanismen vorgestellt und diskutiert. Für die Berechnung kommt hier das Softwarepaket Cantera in der Version 1.7 zur Anwendung [66]. Nachteilig an diesen Programm ist allerdings, dass eine Berücksichtigung von Strahlung nicht möglich ist.

4.2.1 Laminare Methanflammen

Da die Untersuchung der Stickoxidbildung in Methanflammen von hoher technischer Relevanz ist, existiert zur NO-Bildung in laminaren Gegenstrom-Diffusionsflammen bereits eine Vielzahl an numerischen Untersuchungen [165, 99, 157, 156, 15, 155, 96, 128, 164, 43, 126, 10]. Eine zusammenfassende Gegenüberstellung findet sich auf der Seite des fünften TNF (Turbulent Non-premixed Flames) Workshops [109]. Ergänzend zu diesen Daten werden hier zwei Methanflammen von Li und Williams untersucht [99], die Messdaten für verschiedene Flammen bereitstellen. Bei den hier untersuchten Flammen wird der Brennstoff mit Luft vorvermischt, wobei zwei verschieden Äquivalenzverhältnisse (1,5 und 2,5) eingestellt werden. Die luftseitige Streckungsrate wird während der Versuche konstant auf einem Wert von 50 1/s gehalten. Unter anderem werden Messdaten für die Stickoxidkonzentrationen sowie für die Temperatur entlang der x_1-Koordinate (siehe Abb. 4.2.1) zur Verfügung gestellt. Die Flammen werden hier mit vier verschiedenen Reaktionsmechanismen berechnet, die in Tabelle 4.1 aufgeführt sind. Neben dem GRI 3.0 [167], werden der GRI 2.11 [19] sowie der Mechanismus nach Li und Williams [99] eingesetzt. Zusätzlich wird eine Rechnung mit dem GRI 2.11 durchgeführt, bei der im Reaktionsmechanismus die ursprüngliche Stickoxidchemie durch den in Abschn. 4.1 beschriebenen thermischen Bildungspfad ersetzt wird. Die Reaktionsraten für das thermische NO werden dazu aus Warnatz [182] entnommen ("WGRI 2.11" in Tab. 4.1). Um an dieser Stelle eine mögliche Beeinflussung des Ergebnisses durch die Änderung der Reaktionsraten im thermischen NO Bildungspfad auszuschließen, wird zur Gegenprobe letztere Rechnung wiederholt, wobei für das thermische NO diesmal die Bildungsraten aus dem dem GRI 2.11 Mechanismus verwendet werden ("TGRI 2.11" in Tab. 4.1). Ergebnisse für die zwei Flammen sind in Abb. 4.2.2 zusammengefasst. Die oberen beiden Abbildungen beziehen sich auf die brennstoffreichere Flamme mit einem Äquivalenzverhältnis von 2,5, die unteren Abbildungen auf die brennstoffärmere bei einem Äquivalenzverhältnis von 1,5. In beiden Flammen zeigt sich in den berechneten Temperaturen kein nennenswerter Unterschied zwischen den Reaktionsmechanismen. Zu den Messungen bestehen Abweichungen, die

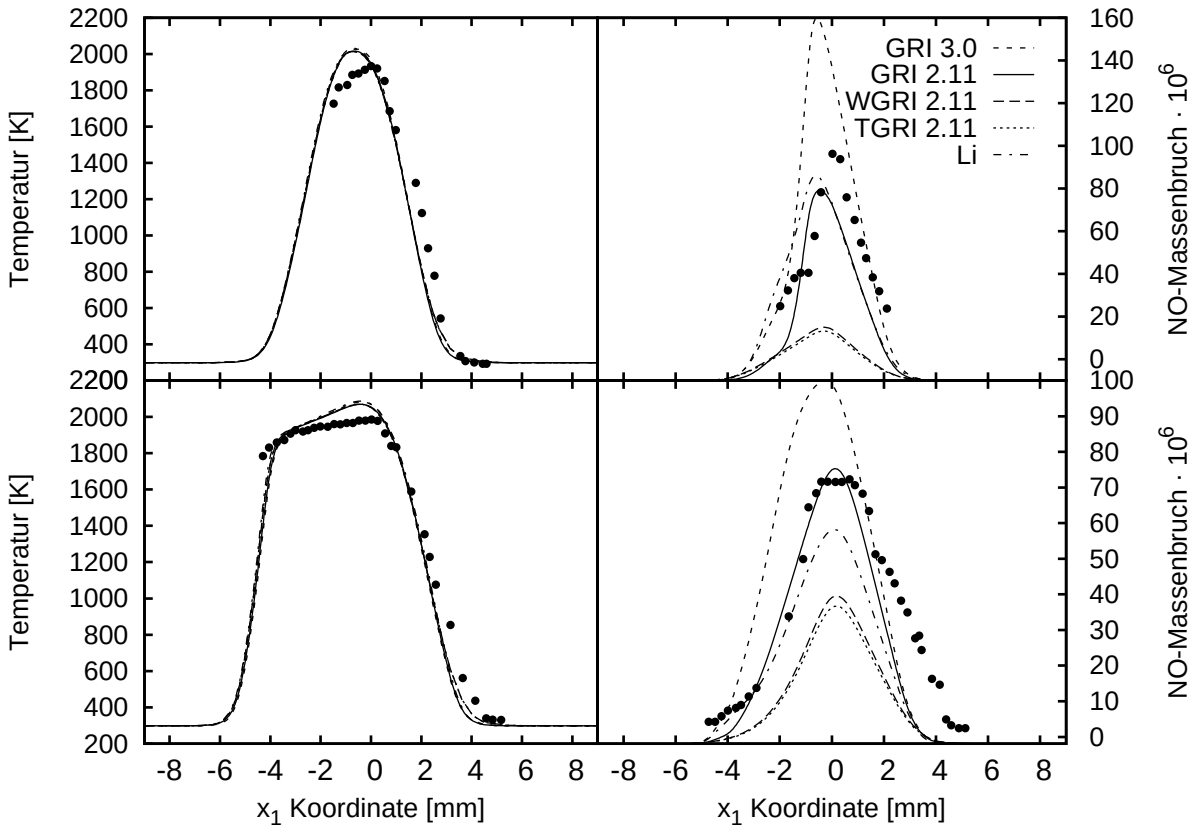


Abbildung 4.2.2: Berechnungsergebnisse zu laminaren Methanflammen. Punkte repräsentieren Messwerte nach [99]. Die oberste Bildzeile zeigt Rechnungen und Messungen bei einem Äquivalenzverhältnis von 2,5, die untere bei einem Äquivalenzverhältnis von 1,5.

vermutlich auf Messungenauigkeiten zurückzuführen sind. Die Autoren der Messungen kommentieren diese Abweichungen wie folgt [99]: "...probes for sampling and for temperature measurement still can distort and quench the flames, especially when a probe is placed very near a premixed reaction zone. Such effects can be observed visually while performing the experiments and deserve to be noted to help in interpreting results. Irregularities resulting from these effects will be retained in presenting the data, rather than introducing corrections for them, so that a better feeling for measurement uncertainties can be transmitted to the reader". Es liegen somit auf Grund der Messtechnik nennenswerte Messfehler durch lokales Verlöschen der Flamme vor, allerdings lassen sich diese nicht näher quantifizieren. Daher ist die Übereinstimmung in den Temperaturen in Abb. 4.2.2 als akzeptabel zu betrachten. Beim

Tabelle 4.1: Reaktionsmechanismen für die Methanflammen Untersuchungen.

Reaktionsmechanismus	Anz. Spezies	Anz. Reaktionen	Abkürzung
GRI 3.0 [167]	53	325	GRI 3.0
GRI 2.11 [19]	49	279	GRI 2.11
Li und Williams [99]	19	53	LI
GRI 2.11 [19] mit thermischen NO aus [182]	33	178	WGRI 2.11
GRI 2.11 [19], nur thermisches NO	33	178	TGRI 2.11

Vergleich der Stickoxidemissionen lassen sich jedoch zwischen den Mechanismen gravierende Unterschiede feststellen. Zunächst zeigt sich, dass der thermische Bildungspfad (Kurve "WGRI 2.11") alleine die Absolutwerte der Stickoxidemissionen nicht wiederzugeben vermag. Dieses Ergebnis bestätigt sich auch bei der Gegenprobe mit dem GRI 2.11 Mechanismus, bei dem nur das thermische NO im GRI 2.11 Mechanismus berücksichtigt wird (Kurve "TGRI 2.11"). Eine Beeinflussung des Ergebnisses durch die Verwendung der Reaktionsraten für das thermische NO aus Warnatz [182] kann somit ausgeschlossen werden. Mit dem thermischen Bildungspfad als einzige Quelle für Stickoxide wird in der brennstoffärmeren Flamme die Stickoxidkonzentration um Faktor 2 unterschätzt, in der brennstoffreicheren sogar um Faktor 5. Dies liegt vermutlich an einer Dominanz des prompt-NO-Pfades unter brennstoffreichen Bedingungen. Dies unterstreicht die Wichtigkeit von detaillierter Chemie, welche alle NO-Bildungspfade berücksichtigt, wenn ein genaue Berechnung der Stickoxidkonzentrationen erwünscht ist. Dass die Verwendung umfangreicher Reaktionsmechanismen allerdings kein hinreichendes Kriterium für einen erfolgreiche Vorausberechnung ist, zeigt ein Vergleich der GRI-Mechanismen in der älteren und neueren Version. Der neuere GRI 3.0 Mechanismus (Kurve "GRI 3.0") überschätzt die Stickoxidkonzentrationen um bis zu einem Faktor zwei, während die ältere Version GRI 2.11 (Kurve "GRI 2.11") gute Ergebnisse in den Absolutwerten erzielt. Diese Beobachtungen werden in der Literatur bestätigt [15, 109]. Gute Ergebnisse erzielt auch der Mechanismus nach Li und Williams [99] (Kurve "Li"). In der brennstoffreichen Flamme trifft er die Stickoxidkonzentrationen ebenso gut wie der GRI 2.11-Mechanismus, während in der brennstoffärmeren Flamme etwas niedrigere Konzentrationen berechnet werden. Die Übereinstimmung ist jedoch als akzeptabel anzusehen. Basierend auf diesen Untersuchungen und auf Ergebnissen des TNF-Workshops [109] wird in den in Kap. 5 vorgestellten Rechnungen zur Methanflamme der GRI 2.11-Mechanismus eingesetzt.

4.2.2 Laminare Wasserstoffflammen

Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Methanflammen finden sich in der Literatur deutlich wenigere Arbeiten, die sich mit der NO-Bildung in laminaren Wasserstoff-Gegenstromflammen befassen. Beispiele finden sich u.a. bei [161, 166]. Im folgenden wird nun eine Reihe laminarer Wasserstoffflammen betrachtet, die experimentell von Rortveit et al. [161] untersucht worden sind. Die in [161] vorgestellten Messungen sind bei atmosphärischen Druck und einer konstanten Streckungsrate von 100 1/s durchgeführt worden. Flammen mit verschiedenen Zusammensetzungen des Brennstoffstromes werden in dieser Arbeit untersucht. Eine Übersicht über die verwendeten Zusammensetzungen der nachgerechneten Flammen ist in Tablle 4.2 gegeben. In allen Flammen wird der Brennstoff H_2 verdünnt, wobei in den Flammen eins bis vier sowie sieben und acht Stickstoff verwendet wird, während die Flammen fünf und sechs mit Kohlendioxid verdünnt sind. Der Brennstoffstrom der Flammen sieben und acht wird darüber hinaus mit Sauerstoff versetzt, so dass sich eine partiell vorgemischte Flamme einstellt. Verschiedene Reaktionsmechanismen kommen hier in der Berechnung der Flamme zur Anwendung, die in Tabelle 4.3 zusammengefasst sind. Alle Mechanismen bis auf den GRI 2.11- [19], Leeds- [2] und den Miller-Bowman- [120] Mechanismus sind reine Wasserstoff Mechanismen bzw. die Wasserstoffchemie aus größeren Kohlenwasserstoffmechanismen. Der San Diego-Mechanismus in Tabelle 4.3 ist ein Kombination aus der Stickoxidchemie von San Diego [4] und der Wasserstoffchemie von Peters und Rogg [139]. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit werden Rechnungen mit der neueren Version des GRI-Mechanismus, dem GRI 3.0 [167], hier nicht vorgestellt, da bei der Wasserstoffverbrennung die Unterschiede in den berechneten Stickoxidkonzentrationen im Vergleich zur älteren Version GRI 2.11 vernachlässigbar sind. Vorangehende Studien von Fiolitakis et al. [54] für die gleichen Flammen und unter Verwendung des GRI 3.0-Reaktionsmechanismus belegen dies.

Ergebnisse für die Flammen 1 bis 4 [54], die mit Stickstoff verdünnt sind, sind in Abb. 4.2.3 zusammengefasst. Die obersten beiden Abbildungen stellen Ergebnisse für die Flamme 1 dar, die Bildzeilen zwei bis vier jeweils die Ergebnisse in den Flammen 2 bis 4. Berechnete Profile sind durch Linien bzw. Kreuzsymbole, Messdaten von Rortveit et al. [161] durch Punkte gegeben. Es zeigt sich, dass die Rechnungen den qualitativen Temperaturverlauf wiedergeben können. Allerdings erscheint die berechnete Flammendicke kleiner als die gemessene. Darüber hinaus sind alle Mechanismen nicht in der Lage die gemessen Spitzentemperatur wiederzugeben, die insbesondere für die Stickoxidbildung gemäß des thermischen Bildungspfades eine gewichtige Rolle spielt. Ein Vergleich der berechneten Spitzentemperaturen zeigt, dass diese maximal um 55 K voneinander abweichen, wobei in allen Fällen die niedrigste Temperatur unter Verwendung des Glarborg-Mechanismus [63] (Kurve "GB") berechnet wird (siehe vergrößerte Diagrammausschnitte in Abb. 4.2.3). Somit liegen die berechneten Spitzenwerte sehr nah beieinander, jedoch unterschreiten alle Rechnungen den experimentellen Spitzenwert in allen Flammen 1 bis 4. Diese Abweichungen werden unter anderem in der Arbeit von Park et al. [136], welche für die Durchführung dieser Rechnungen das Softwarepaket CHEMKIN™ verwenden, und in den Rechnungen von Rortveit et al. [161] mit FLAMEMASTER [143] bestätigt. Ursachen für diese Abweichung sind vermutlich Messfehler, die durch eine Störung der Flamme durch die eingesetzte Sondenmesstechnik hervorgerufen werden. Rortveit et al. kommentieren dies in ihrer Arbeit wie folgt [161]: "For every flame the measured temperature was higher than calculated on the fuel side, because the thermocouple crossed the curved sides of the flame .... There is also a sudden change of the measured [NO] close to the maximum temperature, because the flame tends to attach to the probe .... These experimental results must be interpreted in the light of these difficulties." Es liegt somit eine starke Beeinflussung des Versuches durch die Messtechnik vor, so dass eine genaue Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch nicht zu erwarten ist. Trotz dieser begrenzten Vergleichbarkeit zwischen Experiment und Rechnung ist diese Studie im Hinblick auf einen Vergleich verschiedener Reaktionsmechanismen wichtig. Denn obwohl die Spitzentemperaturen bei allen Mechanismen ähnlich sind, variieren die berechneten Stickoxidkonzentrationen stark. Beispielsweise ergeben sich beim Glarborg-Mechanismus [63] um Faktor zwei zu hohe NO-Konzentrationen, obwohl die Rechnung mit diesem Mechanismus die niedrigste Spitzentemperatur aufweist. Der Miller-Bowman-Mechanismus [120] verhält sich gerade umgekehrt (Kurve "MB"). Die von diesen Mechanismus berechnete Spitzentemperatur unterscheidet sich kaum von den Ergebnissen anderer Mechanismen. Dennoch liefert dieser Mechanismus im Vergleich zu den

Tabelle 4.2: Brennstoffzusammensetzung in Molenbrüchen.

Flamme	X_{H_2}	X_{O_2}	X_{N_2}	X_{CO_2}
1	0.300	0.000	0.700	0.000
2	0.350	0.000	0.650	0.000
3	0.400	0.000	0.600	0.000
4	0.450	0.000	0.550	0.000
5	0.550	0.000	0.000	0.450
6	0.500	0.000	0.000	0.500
7	0.300	0.055	0.645	0.000
8	0.350	0.055	0.595	0.000

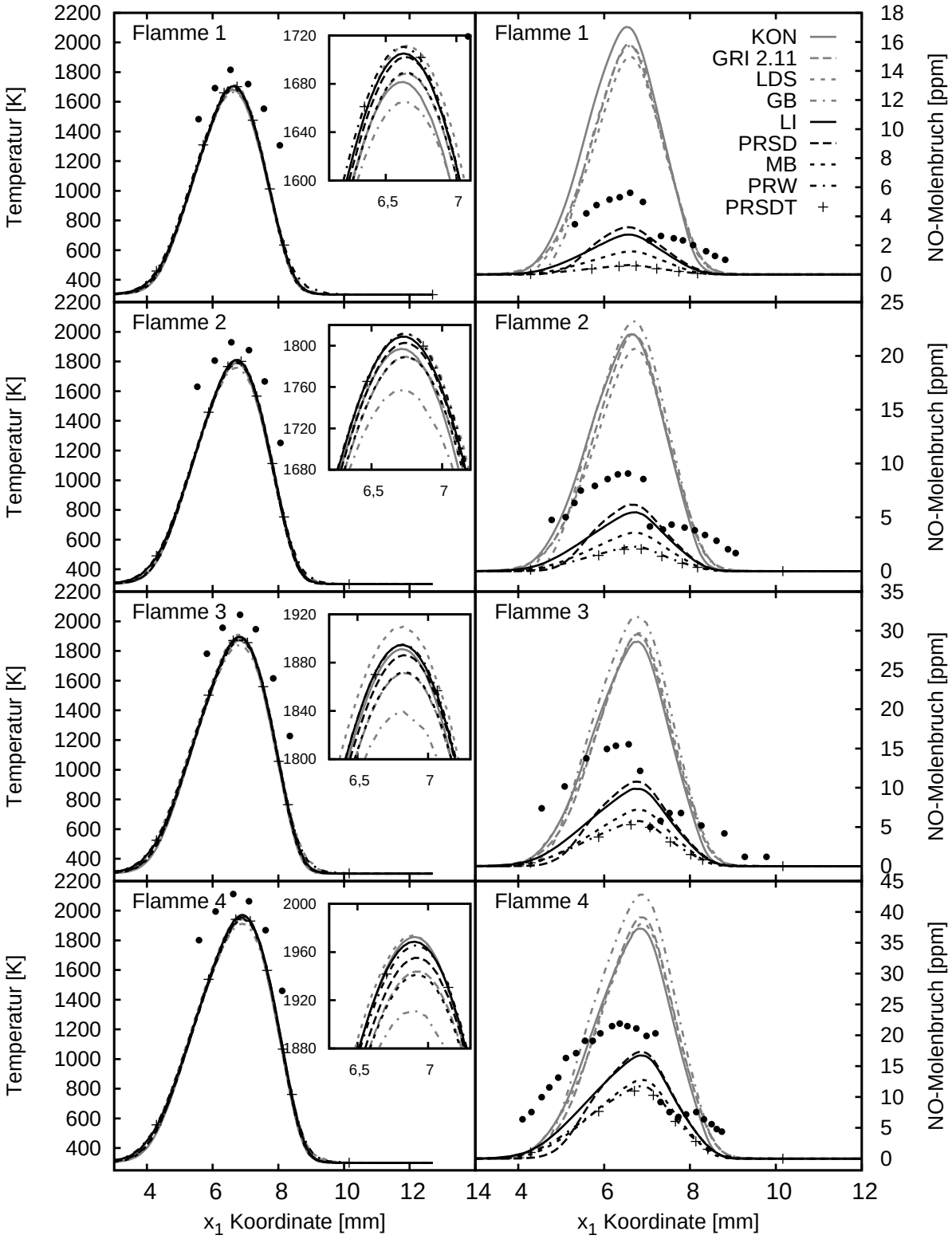


Abbildung 4.2.3: Rechnungen von Fiolitakis et al. [54] zu den laminaren Gegenstromflammen 1 bis 4 von Rortveit et al. [161].

Tabelle 4.3: Reaktionsmechanismen für die Wasserstoffflammen Untersuchungen.

Reaktionsmechanismus	Anz. Spezies	Anz. Reaktionen	Abkürzung
Konnov [87]*	32	248	KON
GRI 2.11 [19]	49	279	GRI 2.11
Leeds [2]	56	339	LDS
Glarborg [63]*	23	120	GB
Li und Williams [99]*	19	53	LI
San Diego [139, 4]*	20	56	PRSD
Miller-Bowman [120]	53	253	MB
Thermisches NO [139, 182]*	20	56	PRW
San Diego Therm. NO [139, 4]*	20	56	PRSDT

*Nur Wasserstoffreaktionen werden berücksichtigt

anderen detaillierten Mechanismen sehr niedrige Stickoxidkonzentrationen. Gute Ergebnisse werden bei der Verbrennung von Wasserstoff mit den Mechanismen von Peters und Rogg in Kombination mit dem San Diego-Mechanismus erzielt [139, 4] (Kurve "PRSD") sowie mit dem Mechanismus nach Li und Williams [99] (Kurve "LI"). Diese kommen in der berechneten Stickoxidkonzentration den Messwerten am nächsten. Dagegen überschätzen der GRI 2.11- [19] und Leeds- [2] Mechanismus (Kurve "LDS") die Stickoxidkonzentrationen ähnlich wie der Glarborg-Mechanismus. Zur Vervollständigung der Darstellung sind in diesen Diagrammen Berechnungen mit ausschließlich dem thermischem Bildungspfad enthalten (Kurve "PRW"). Die Reaktionen aus Abschn. 4.1 mit Reaktiosraten von Warnatz [182] sind für diese Rechnung in den Wasserstoffoxidations Mechanismus von Peters und Rogg [139] eingebunden worden. Um wie zuvor auch eine Beeinflussung des Ergebnisses durch die Verwendung der NO-Bildungsraten aus Warnatz [182] auszuschließen, wird hier ähnlich wie bei den Methanflammen eine Gegenprobe gemacht. Dazu wird die zur Kurve "PRSD" zugehörige Rechnung (Verwendung des Peters und Rogg Mechanismus in Kombination mit dem San Diego-Mechanismus [139, 4]) wiederholt, wobei im San Diego Mechanismus alle Bildungspfade bis auf den thermischen entfernt werden. Die Ergebnisse sind als Kreuzsymbole "PRSDT" dargestellt. In allen vier Flammen in Abb. 4.2.3 zeigt sich, dass die Kurven "PRW" und "PRSDT" sowohl in der Temperatur als auch im NO Molenbruch identische Ergebnisse liefern. Eine Beeinflussung des Ergebnisses durch Verwendung der thermischen Bildungsraten gemäß Warnatz [182] kann ausgeschlossen werden. Ferner zeigt sich, dass die Berücksichtigung des thermischen Bildungspfades als einzige Route der Stickoxidbildung für die vorliegenden Flammen keine guten Ergebnisse liefert, insbesondere bei Flamme 1. Dies ist vermutlich auf die in der Flamme vorherrschenden Temperaturen zurückzuführen. Durch die Stickstoffverdünnung liegt die gemessene Spitzentemperatur bei 1800 K und somit an der unteren Temperaturgrenze, bei der die Stickoxidproduktion über den thermischen Pfad einsetzt. Der Anteil des thermischen Bildungspfades an den Stickoxidemissionen ist damit für diese Flamme vernachlässigbar und das obwohl die Rechnungen mit diesen Mechanismen die höchste Spitzentemperatur in Flamme 1 aufweisen (das Temperaturmaximum der Kurven "PRW" und "PRSDT" beträgt 1710 K. Es liegt 55 K über dem niedrigsten Temperaturmaximum der Kurve "GB". Hier beträgt das Temperaturmaximum 1655 K). Bei der deutlich "heißeren" Flamme 4, wo diese Mechanismen ebenfalls mit die höchsten Temperaturen liefern (das Temperaturmaximum der Kurven "PRW" und "PRSDT" beträgt hier 1965 K und liegt somit 54 K über dem niedrigsten Temperaturmaximum aus der Kurve "GB"), erzielt

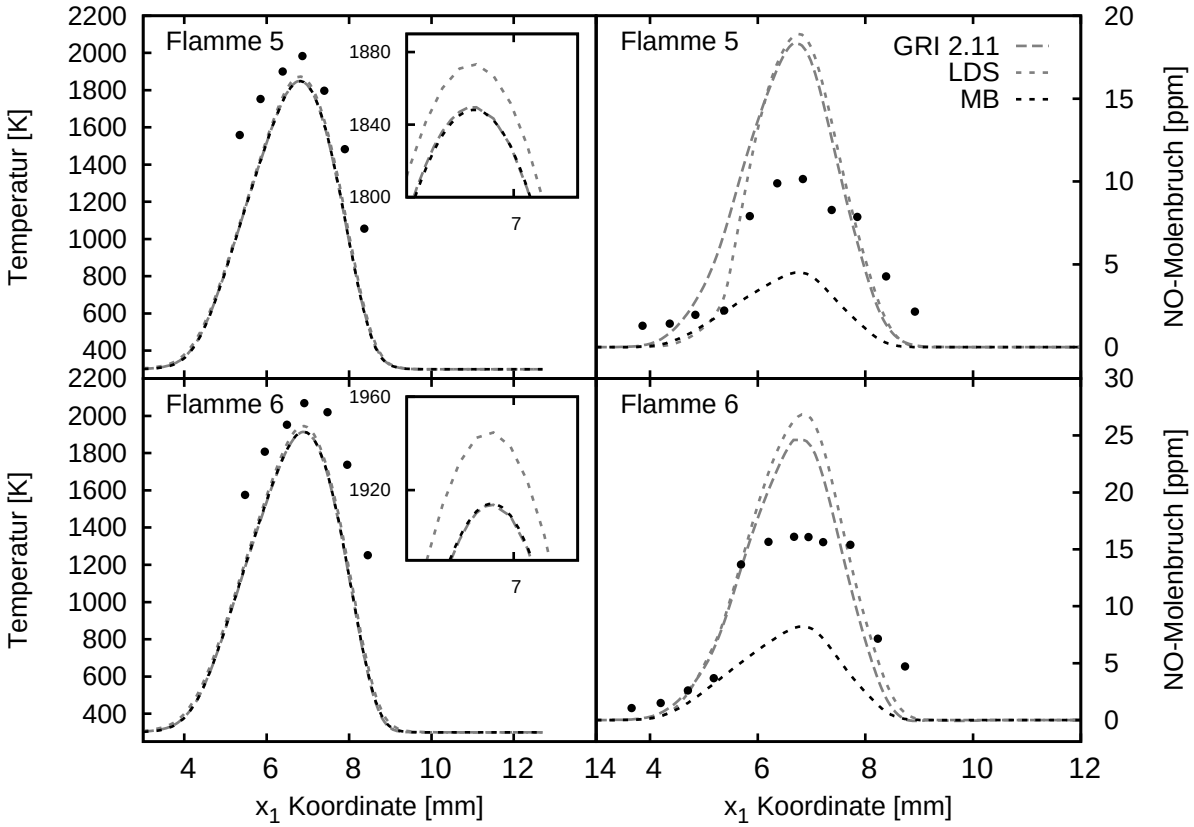


Abbildung 4.2.4: Rechnungen von Fiolitakis et al. [54] zu den laminaren Gegenstromflammen 5 und 6 von Rortveit et al. [161].

der thermische Bildungspfad bessere Ergebnisse, die "nur" um Faktor zwei zu niedrig sind. Dennoch ist ein solches Ergebnis nicht befriedigend, was die Notwendigkeit belegt, umfangreiche Reaktionsmechanismen zu verwenden, selbst bei Wasserstoffverbrennung. Um genauer einzugrenzen, welche Bildungspfade in diesen Flammen die Stickoxidbildung dominieren, ist eine Analyse der Reaktionspfade notwendig. Dies ist jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit. Ein ähnliches Bild wie in den mit Stickstoff-verdünnten Flammen ergibt sich bei Verdünnung mit Kohlendioxid. Abbildung 4.2.4 zeigt Ergebnisse der CO_2-verdünnten Flammen 5 und 6. Da Kohlendioxid in Flammen nicht als inert angenommen werden darf, können diese Flammen nur mit Mechanismen berechnet werden, die eine vollständige Kohlenwasserstoffchemie bereitstellen. Dies trifft für die hier betrachteten Mechanismen nur auf die Mechanismen GRI 2.11, Leeds und dem Miller-Bowman zu (siehe Tabelle 4.3). Die Rechnungen mit diesen drei Mechanismen bestätigen die Beobachtungen aus den Rechnungen der Flammen 1 bis 4. Während sich mit dem Miller-Bowman-Mechanismus um einen Faktor zwei zu niedrige Stickoxidkonzentrationen ergeben, überschätzen der Leeds- sowie der GRI 2.11-Mechanismus diese um den gleichen Faktor.

Zum Ende dieser Untersuchung sei hier noch auf die partiell vorgemischten Flammen 7 und 8 eingegangen. In diesen Flammen wird der in Abb. 4.2.1 dargestellte Brennstoffstrom zusätzlich mit Sauerstoff versetzt, so dass sich auf der Seite des Brennstoffstromes zusätzlich zur Diffusionsflamme noch eine brennstoffreiche Vormischflamme einstellt. In Flamme 7 wird dazu im Brennstoffstrom eine Äquivalenzverhältnis von 2,7 eingestellt, in Flamme 8 von 3,2. Ergebnisse zu diesen beiden Flammen sind in Abb. 4.2.5 gegeben. Da diese Flammen mit Stickstoff verdünnt sind, können sie mit allen hier vorgestellten Mechanismen berechnet werden. In den experimentellen Daten in Abb. 4.2.5 ist die Diffusionsflamme anhand der Temperaturspitze bei $x_1 = 7,5$ mm deutlich sichtbar. Links davon stellt sich die brennstoff-

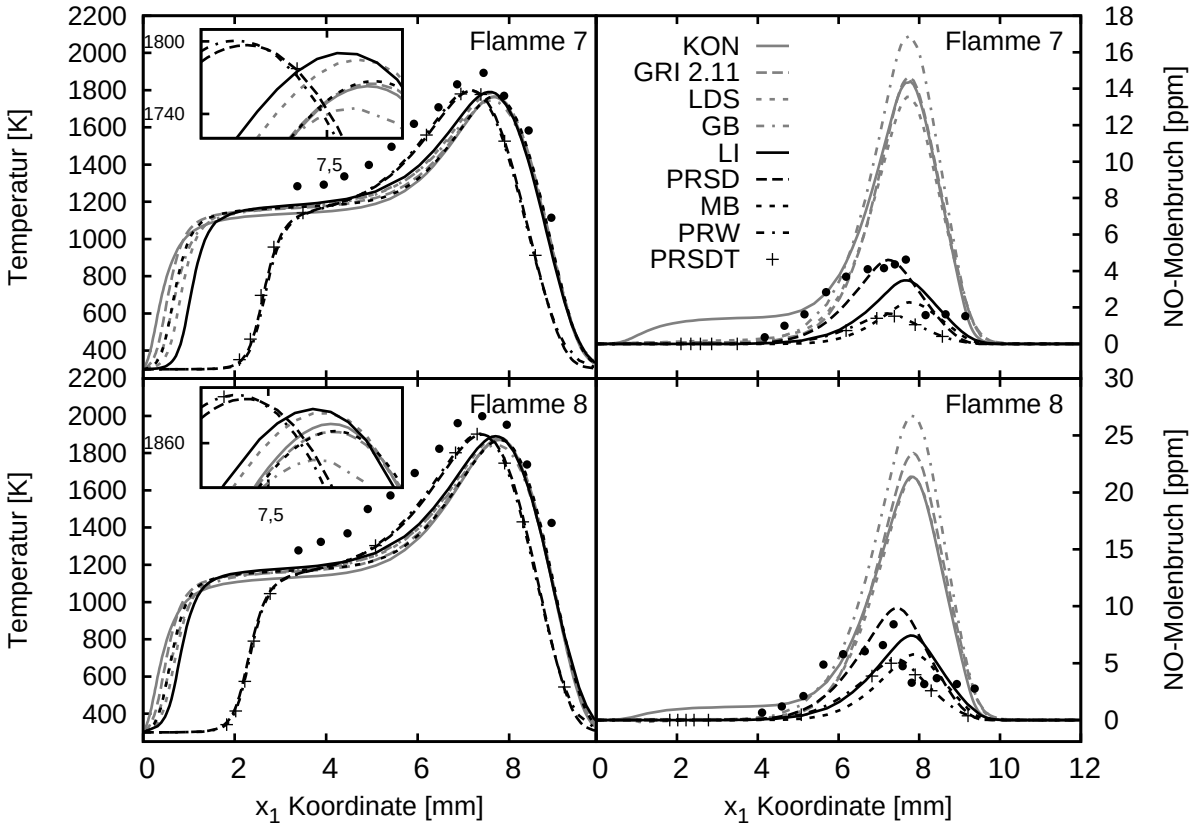


Abbildung 4.2.5: Rechnungen von Fiolitakis et al. [54] zu den laminaren Gegenstromflammen 7 und 8 von Rortveit et al. [161].

reiche Vormischflamme ein, die als "Stufe" im Temperaturprofil erkennbar ist. Die Stufe wird qualitativ von allen Mechanismen wiedergegeben, allerdings variiert deren Position. Während die Vormischflamme bei den Rechnungen mit den Mechanismen Konnov, Glarborg, Miller-Bowman, Leeds, GRI 2.11 sowie Li und Williams sehr nah am Brennstoffauslaß zwischen $x_1 = 0$ mm und $x_1 = 1$ mm sitzt, ist diese bei den Mechanismen mit der Wasserstoffchemie nach Peters (Kurven "PRSD", "PRSDT" und "PRW") weiter stromab vom Brennstoffeinlaß bei $x_1 = 2,5$ mm positioniert. Die Ursache für diese Differenzen liegt vermutlich in unterschiedlichen laminaren Flammengeschwindigkeiten der (gestreckten) Vormischflamme. Auf Grund der laminaren Brenngeschwindigkeit versucht die Flamme stromauf Richtung Frischgas zu wandern und stabilisiert sich dort, wo die Strömungsgeschwindigkeit entgegengesetzt gleich groß ist. Da die Strömungsgeschwindigkeit vom Brennstoffeinlaß zum Staupunkt kontinuierlich abnimmt, ergeben sich bei unterschiedlichen Flammengeschwindigkeiten verschiedene Flammenpositionen. Unabhängig von diesen Unterschieden in den Vormischflammen wird für alle Mechanismen eine ähnliche Spitzentemperatur berechnet. Da diese Temperaturspitze die Stickoxidbildung dominiert und für alle Mechanismen ähnlich ausfällt, ergeben sich für diese Flammen ähnliche Abweichungen in den berechnete Stickoxidkonzentrationen wie bei den Flammen 1 bis 4 . Hier schneiden der Mechanismus nach Li und Williams sowie die Kombination aus dem San Diego-Mechanismus und dem Mechanismus nach Peters am besten ab. Im Vergleich zu den Flammen 1 bis 4 ist hier sogar die Übereinstimmung deutlich besser. Daher werden diese beiden Mechanismen in den folgenden Berechnungen turbulenter Wasserstoffflammen eingesetzt. Beim Vergleich der Kurven "PRW" und "PRSDT"bestätigt sich indes, dass der thermische Bildungspfad nach Warnatz [182] identische Ergebnisse zum thermischen Bildungspfad im San Diego [4] Mechanismus liefert.

5 Validierung

Nachdem in Kap. 4 eine Auswahl an geeigneten Mechanismen zur Stickoxidberechnung vorgestellt worden ist, sollen hier nun mit Hilfe dieser Mechanismen Stickoxide in turbulenten Flammen mittels des in Kap. 2.4 vorgestellten Transportgleichungs-PDF-Verfahrens berechnet werden. Darüber hinaus dienen diese Rechnungen zur Validierung der Modelle und der in Kap. 3 vorgestellten numerischen Verfahren. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit zunächst Flammen des TNF-Workshops (TNF: Turbulent Non-premixed Flames) berechnet, der eine Umfangreiche Datenbasis für verschiedenste Flammen zur Verfügung stellt. In diesem Zusammenhang ist es auch von großer Bedeutung nachzuweisen, dass die Rechnungen im Bezug auf die Diskretisierung, d.h. im Hinblick auf die räumliche Diskretisierung durch das Rechengitter sowie die diskrete Repräsentierung der MDF durch eine endliche Zahl stochastischer Partikel, konvergieren und Unabhängigkeit vom Gitter und der Partikelzahl vorliegt. Diese Untersuchungen erhöhen deutlich den Rechenaufwand für jeden einzelnen Validierungsfall. Im Rahmen dieser Arbeit werden drei verschiedene Flammen mit unterschiedlicher Komplexität untersucht. Als erstes werden Rechnungen einer turbulenten, nicht-vorgemischten, nicht-pilotierten Wasserstoff-Luft-Flamme ("H3"-Flamme) vorgestellt [51]. Dem schließen sich Rechnungen zu einer turbulenten, pilotierten Methan-Luft Flamme an ("Sandia-D"-Flamme), die im Vergleich zur "H3"-Flamme ein höheres Maß an lokalem Verlöschen und Wiederzünden aufweist, was hohe Anforderungen an die Modellierung der Turbulenz-Chemie-Wechselwirkung darstellt. Zum Abschluss werden Berechnungen zu einer abgehobenen Wasserstoffflamme ("Cabra"-Flamme) vorgestellt.

5.1 Wasserstoff-Luft Flamme ("H3"-Flamme)

Bei der "H3"-Flamme handelt es sich wie Eingangs erwähnt um eine turbulente, nicht-vorgemischte Flamme. In den nachfolgenden Unterabschnitten wird zunächst der Testfall und dessen Modellierung vorgestellt. Dem schließen sich Untersuchungen der Flammenstruktur sowie zu Diffusionseffekten in der Flamme an. Abschließend wird auf die Berechnung der Stickoxide eingegangen.

5.1.1 Testfallbeschreibung und Modellierung

In Abb. 5.1.1 ist der Brenner für diese Flamme dargestellt. Im wesentlichen besteht dieser aus einer zentralen Brennstoffdüse mit 8 mm Durchmesser, durch die ein Brennstoffstrahl mit einer mittleren Geschwindigkeit von 34,8 m/s austritt, was einer auf den Durchmesser bezogenen Reynoldszahl von 10.000 entspricht. Der Brennstoff ist ein Gemisch mit 50 vol.-% Stickstoff und 50 vol.-% Wasserstoff. Der Brennstoffstrahl vermischt sich mit einem gleichförmigen Luftstrom, der mit einer Geschwindigkeit von 0,2 m/s aus einer umgebenden Düse mit einem Durchmesser von 140 mm austritt. Ein in der Versuchsbeschreibung von Neuber et al. [130] skizzierter Pilotbrenner wird im Versuch nicht eingesetzt [113], wodurch eine Störung des Luft-Mantelstromes vermieden wird. Unter atmosphärischen Druck bildet sich in der Vermischungszone von Brennstoff und Luft eine turbulente, nicht-vorgemischte Flamme aus, die auf dem Auslass der Brennstoffdüse aufsitzt. Brennstoff und Luft werden hier nicht vorerwärmt sondern treten mit einer Temperatur von 300 K in die Verbrennungszone ein. Experimentelle Daten zu diesen Versuchsbedingungen werden in verschiedenen Arbeiten veröffentlicht,

wobei zur Vermessung der Flamme nur optische Messverfahren verwendet werden, die eine signifikante Beeinflussung der Strömung durch die Messtechnik vermeiden. Konzentrationsmessungen von Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff sowie Wasser mittels Raman-Messtechnik finden sich bei Meier et al. [114], während Neuber et al. [130] mit Hilfe von laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) und spontanter Ramanspektroskopie zusätzlich noch Daten zu Stickoxiden sowie dem Hydroxyl-Radikal (OH) zur Verfügung stellen. Gemessen wird entlang der Flammenachse sowie radial an verschiedenen Positionen stromab der Flamme. An den gleichen Messorten haben Cheng et al. [30] zusätzlich zu den Konzentrationsmessungen mit Hilfe von Laser-Doppler-Anemometrie (LDA) die Strömungsgeschwindigkeiten vermessen. Der Messfehler wird von Meier et al. mit 3 % in der Temperatur und 3-5 % in den Konzentrationen angegeben, während Cheng et al. 5 % Fehler in den Mittelwerten der Geschwindigkeit angeben. Zu den Messungenauigkeiten in NO und OH finden sich bei Neuber et al. keine Angaben.

Berechnet wird die Flamme unter Ausnutzung der Rotationssymmetrie auf einem 10°-Segment, wie in Abb. 5.1.1 dargestellt. An den Schnittflächen werden Symmetrierandbedingungen gesetzt, während am geschwungenen Außenrand des Rechengebietes eine Einströmrandbedingung vorgeben wird mit einer Hauptströmungsgeschwindigkeit von 0,2 m/s in Achsenrichtung. In seiner räumlichen Ausdehnung umfasst das Rechengebiet die Verbrennungszone, den Luftstrom zur Flammenstabilisierung sowie das Rohr der Brennstoffdüse. Letzteres wird hier so bemessen, dass der einströmende Brennstoff eine Einlaufstrecke von 50 Durchmessern (400 mm) zurücklegt. Nach Prandtl [152] ist diese Einlauflänge in einer turbulenten Rohrströmung erforderlich, um eine ausgebildetes Geschwindigkeitsprofil zu erhalten. Studien unter Verwendung des THETA-Codes bestätigen dies für das k-ε-Turbulenzmodell, welches in den Rechnungen verwendet wird [45]. Dieser Aspekt ist für die Berechnung dieser Flamme von zentraler Bedeutung. Da die Flamme sich in der Scherschicht zwischen dem Brennstoffstrahl und dem Luft-Mantelstrom stabilisiert, ist die genaue Modellierung der turbulenten Längen- und Zeitskalen, welche die Mischung bestimmen, im Nahbereich der Düse sehr wichtig. Mögliche Einlaufeffekte können das Ergebnis hier signifikant beeinflussen. Eine alternative zur vollen Berechnung der Rohrströmung ist die Verwendung experimentell gemessener Strömungsprofile an der Düseneintrittsfläche. Allerdings ist ein solches Vorgehen nicht unproblematisch, da keine Daten für die turbulente Dissipationsrate ε zur Verfügung stehen. In diesen Fällen muß die Dissipation aus der turbulenten kinetischen Energie und einem geeigneten Längenmaß bestimmt werden. Es zeigt sich, dass durch entsprechende Wahl der Dissipation die Position der Flamme an die Messung angepasst werden kann (siehe Pfuderer et al. [142]), wodurch diesem Vorgehen ein gewisses Maß an Beliebigkeit anhaftet. Daher wird hier der Weg über eine volle Berechnung des Rohres gewählt. Der zusätzliche

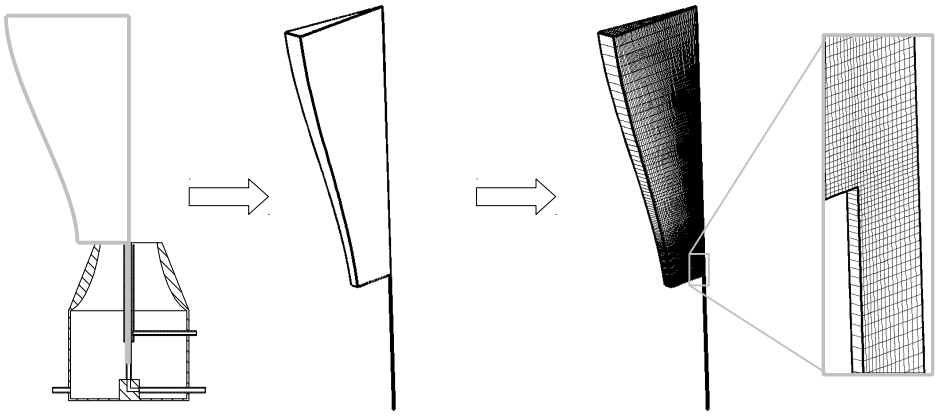


Abbildung 5.1.1: Rechengebiet für “H3”-Flamme.

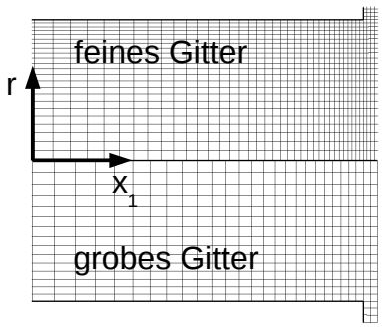


Abbildung 5.1.2: Vergleich des groben (35089 Knoten) und des feinen (71572 Knoten) Rechengitters am Düsenaustritt.

Rechenaufwand ist im Vergleich zur Lösung der PDF-Transportgleichung vernachlässigbar. Ausschnitte der verwendeten Rechengitter sind in Abb. 5.1.2 dargestellt. Es kommen hier zwei Rechengitter zur Anwendung, um die Gitterabhängigkeit der Lösung zu untersuchen. Das Gitter für die Basisrechnung besteht aus 16.840 hexaedrischen Zellen und 410 prismatischen Zellen entlang der Flammenachse. Für den knotenbasierten Löser ergeben sich somit 35.089 Knoten. Das feinere Gitter umfasst 34.650 hexaedrische und 683 prismatische Zellen, was auf eine Anzahl von 71.572 Knoten führt. Um die Abhängigkeit der Lösung von der Partikelzahl zu überprüfen, wird zusätzlich auf einem gegeben Gitter die Anzahl der stochastischen Partikel variiert. Ausgehend der 64 Partikeln pro Zelle wird die Anzahl auf 128 und 256 Partikel verdoppelt bzw. vervierfacht. Eine Übersicht über alle Rechenfälle gibt Tabelle 5.1. Fall 1 mit der geringsten Partikelzahl und dem gröbsten Rechengitter dient dabei als Basisfall. Im folgenden werden nun Ergebnisse vorgestellt, die mit dem Reaktionsmechanismus von Peters und Rogg [139] und dem San Diego-Mechanismus [4] berechnet worden sind. Wie in Abschn. 4.2.2 gezeigt, erzielt diese Kombination gute Ergebnisse bei der Berechnung von Stickoxiden in Wasserstoffflammen. Die Gesamtzahl an Spezies in der Rechnung liegt damit bei 19. Strahlung wird hier nicht berücksichtigt, da deren Einfluss auf Grund der hohen Stickstoffverdünnung vernachlässigbar sein sollte [114]. In allen Rechnungen wird das in Abschn. 2.4.4 vorgestellte Diffusionsmodell verwendet. Es zeigt sich, dass weder mit dem Standardwert der Mischungsmodellkonstanten C_ϕ noch mit erhöhten Werten eine stabile Flamme zu erzielen ist. Im Gegensatz dazu vermag das Diffusionsmodell die Flamme an der Brennstoffdüse zu verankern, wobei die Modellkonstante C_ϕ in Gln. (2.4.73) und (2.4.72) auf dem empfohlenen Wert von 2 gehalten wird. Letzteres ist wichtig im Hinblick auf die Varianz. Zwar verbessert eine hoher C_ϕ-Wert die Mischung, gleichzeitig aber dämpft er unter Umständen die Varianz. Der Grenzfall eines unendlichen C_ϕ entspricht "laminarer Chemie", d.h. es wird keine Turbulenz-Chemie-Wechselwirkung berücksichtigt, was aber gerade bei der

Tabelle 5.1: Rechenfälle für die "H3"-Flamme.

Fall	Gesamtzahl an Zellen	Anzahl der stochastischen Partikel pro Zelle
1	17.250	64
2	17.250	128
3	17.250	256
4	35.333	64

Berechnung von Stickoxiden von zentraler Bedeutung ist.

5.1.2 Analyse der Flamme

Konvergenzverläufe für alle vier Rechenfälle sind in Abb. 5.1.3 zusammengefasst. Das als Maß für die Konvergenz aufgetragene globale Residuum ist im Finite-Volumen-Löser THETA definiert als die volumetrisch gewichtete Standardabweichung (engl.: Root Mean Square, RMS) der zeitlichen Änderung des Impulses im gesamten Rechengebiet, was die Dimension kg/(m s)^2 erklärt. Gestartet werden alle Transportgleichungs-PDF-Rechnungen von einer auskonvergierten Finite-Volumen-Lösung auf dem gleichen Rechengitter. Berechnet wird diese Startlösung mit dem Flamelet-Modell nach Peters [140, 137, 138] unter zu Grunde Legung des gleichen Reaktionsmechanismus. Die stochastischen Partikel in einer Zelle werden mit den Zellmittelwerten der Flamelet-Lösung initialisiert. Dieser Neustart von der Flamelet-Lösung erklärt den sprunghaften Anstieg in den Residuen zu Beginn der Rechnung. Nach diesem Anstieg fallen alle Residuen rasch auf einen Zwischenwert von ca. 1 kg/(m s)^2 bis 5 kg/(m s)^2 und verharren bei diesem Wert auf Grund des statistischen Fehlers in der Dichte, die im hybriden Verfahren vom Monte-Carlo-Löser an den Finite-Volumen-Löser zurück gegeben wird. Der statistische Fehler erklärt auch das starke Rauschen in der Residuen. Je nach Partikelzahl und Gittergröße wird die Rechnung solange fortgeführt, bis sich ein statistisch stationärer Zustand einstellt, in dem sich die Lösung nicht mehr ändert. Ab diesem Punkt wird dann die zeitliche Mittelung nach Wang et al. [181] mit einem Gewichtungsparameter von $NTA_{max} = 500$ aktiviert (siehe Kap. 3). Dies macht sich in einem weiteren Absinken der Residuen um bis zu zwei Größenordnungen bemerkbar, was auf die Reduktion des statistischen Fehlers durch die zeitliche Mittelung zurückzuführen ist. Entscheidend für die Güte einer Rechnung ist neben der Konvergenz im Finite-Volumen-Löser die Konsistenz des Monte-Carlo-Verfahrens nach Gl. (2.4.40), die notwendig ist, um gültige Favre-Mittelwerte zu erzielen. Die Konsistenz lässt sich aus einem Vergleich der Gesamtmasse der Partikel in einer Zelle mit der Zellmasse (errechnet aus der thermodynamischen Dichte und dem Zellvolumen) überprüfen. Als Maß für den Fehler in der Partikelmasse wird im gesamten Rechengebiet aus den Massendifferenzen in jeder Zelle eine Standardabweichung berechnet. Diese ist in Abb. 5.1.3 (rechts) über der Anzahl an Iterationen aufgetragen. Es zeigt sich, dass diese mit zunehmender Partikelzahl abnimmt. Beträgt der Endwert des RMS-Wertes des Fehlers bei 64 Partikeln pro Zelle (Fall 1) noch ca. 0,18 %, so sinkt er bei 128 und 256 Partikeln pro Zelle (Fall 2 und 3) auf einen Endwert von jeweils ca. 0,15 % bzw. 0,12 %. Dieser Trend entspricht der Erwartung, da eine höhere Partikelzahl eine bessere Konsistenz des Verfahrens erzielen muss. Bei einem Vergleich von Fall 1 und Fall 4 zeigt sich darüber hinaus, dass auch ein feineres Gitter bei gleich bleibender Partikelzahl die Konsistenz des Verfahrens begünstigt. So unterscheiden sich in diesen beiden Fälle die Endwerte der Standardabweichung um 0,06 %. Augenfällig bei den Verläufen ist, dass in den Fällen 2 und 3 die Standardabweichung zunächst ansteigt und dann schlagartig abfällt, während der RMS-Fehler in den Fällen 1 und 4 asymptotisch gegen einen Endwert strebt. Diese unterschiedlichen Verläufe in den Fehlern scheinen durch den Unterschied in den Partikelzahlen verursacht zu werden und bedürfen einer weiteren Klärung. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass die globale Standardabweichung in den Massen bei allen Rechnungen deutlich kleiner als 1 % ist, was als zufriedenstellend angesehen werden kann.

Ein Vergleich gemessener und errechneter Favre-Mittelwerte ist in Abb. 5.1.4 dargestellt. In allen Diagrammen sind die Ergebnisse von allen vier Rechenfällen gemäß Tabelle 5.1 zusammengefasst. Es zeigen sich nur geringe Unterschiede in den Favre-Mitteln der einzelnen Rechenfälle, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass die Diskretisierung durch das

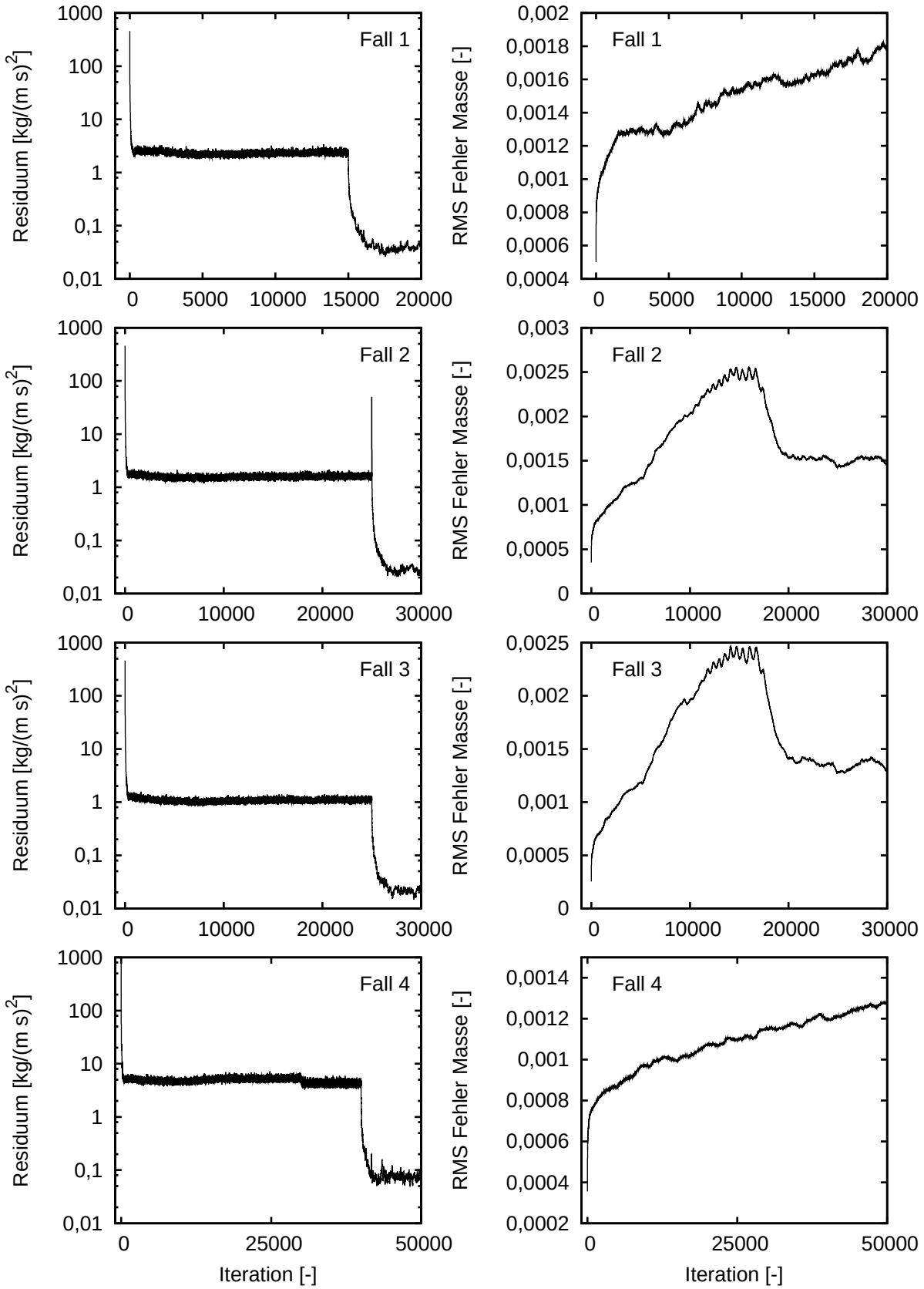


Abbildung 5.1.3: Konvergenzverläufe und RMS-Fehler in der Partikelmasse ("H3"-Flamme). Residuen nach [51].

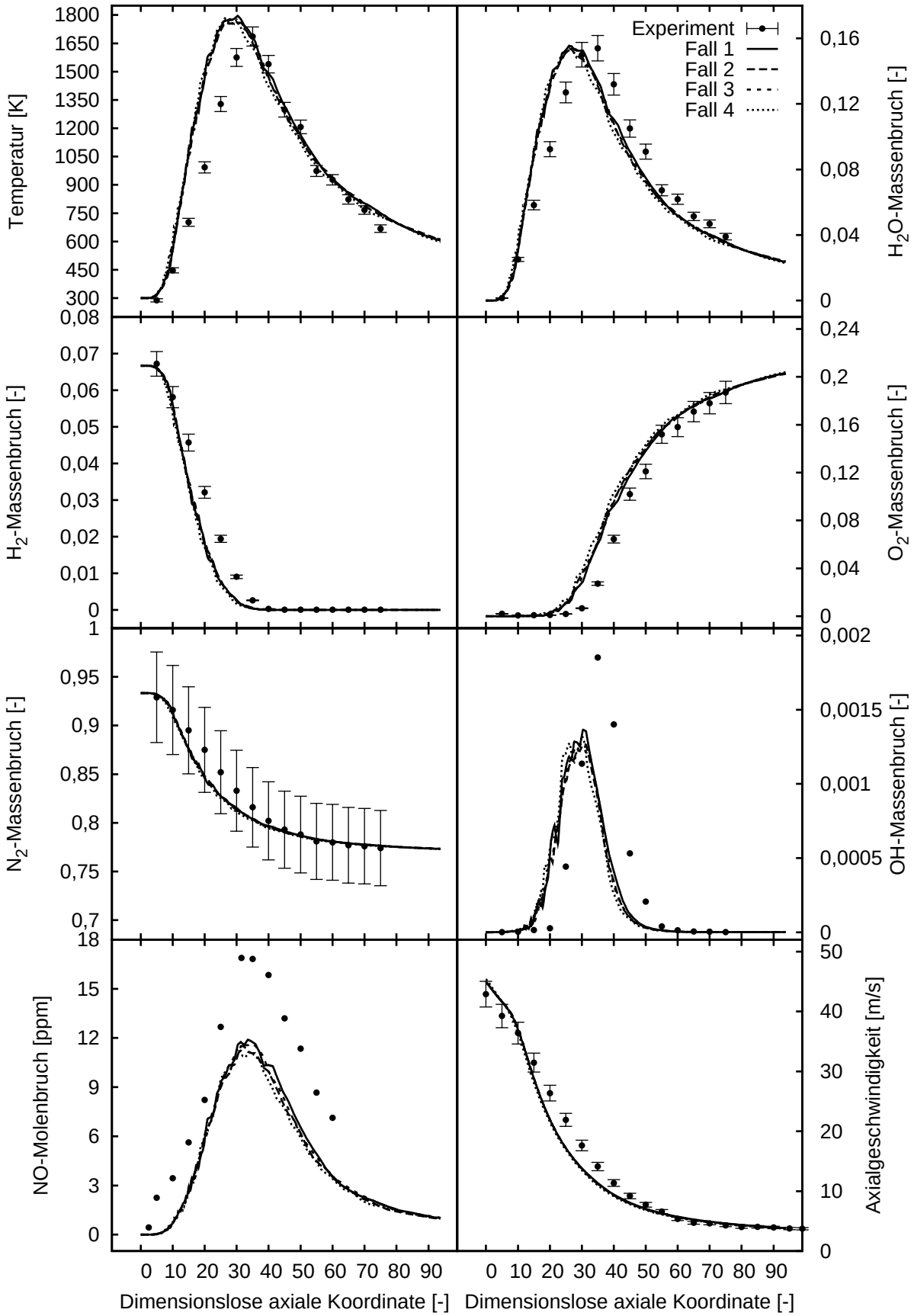


Abbildung 5.1.4: Favre-Mittelwerte verschiedener Variablen entlang der Flammenachse ("H3"-Flamme) [51].

Rechengitter sowie die Anzahl stochastischer Partikel ausreichend ist. Messwerte sind durch Punkte dargestellt, die Messfehler sind durch Fehlerbalken gegeben. Insgesamt ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung zu beobachten. Insbesondere wird die Spitzentemperatur von ca. 1790 K sehr genau durch die Rechnung wiedergegeben, was für die Stickoxid-Berechnung wichtig ist. Dementsprechend werden auch die Massenbrüche des Hauptproduktes Wasser, welches im wesentlichen für die Wärmetönung verantwortlich ist, sehr genau berechnet. Gute Genauigkeiten werden auch bei den Hauptspezies Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff erzielt. Hingegen liegen beim Hydroxyl sowie beim Stickoxid Abweichungen von den Messwerten vor. Bei OH liegen die Ursachen vermutlich beim Transportgleichungs-PDF-Verfahren. Im Falle von NO lässt sich dies durchaus auf Fehler in der kinetischen Modellierung zurückführen. Ähnliche Abweichungen werden auch bei den in Kap. 4 vorgestellten Rechnungen zu laminaren Flammen beobachtet. In der Flamme 4, die eine ähnliche Brennstoffzusammensetzung besitzt wie die "H3"-Flamme, wird die NO Spitzenkonzentration bei Verwendung des gleichen Mechanismus um 22 % unterschätzt. In Abb. 5.1.4 verfehlt die errechnete mittlere NO-Konzentration von 12 ppm die gemessen um 29 % und somit um die gleiche Größenordnung. Dies spricht dafür, dass diese Abweichung tatsächlich durch die kinetische Modellierung verursacht wird. Augenfällig bei den Vergleichen in Abb. 5.1.4 ist des Weiteren, dass die Flamme insgesamt stromauf in Richtung des Düsenauslasses verschoben scheint. So fällt der Anstieg in der berechneten mittleren Temperatur und Wasserkonzentration steiler aus als in der Messung. Gleichzeitig wird ein rascherer Brennstoffabbau errechnet. Diese sprunghaften Anstiege in den Strömungsgrößen entsprechen einem hohem Grad an Ungemischtheit, was sich letztlich in den Varianzen wiederspiegelt.

Die Wurzel der Varianzen, die Standardabweichung (RMS) der thermochemischen Variablen, ist in Abb. 5.1.5 entlang der Flammenachse aufgetragen. Die hier dargestellten Ergebnisse sind im Gegensatz zu den Mittelwerten nicht zeitlich gemittelt, da es nicht möglich ist eine so große Anzahl an Unbekannten im Hauptspeicher des Rechners zu halten. Daher sind die Kurven im Vergleich zu den Mittelwerten "verrauschter". Des Weiteren werden die Varianzen nur für den Fall 3 ausgewertet, da dieser die höchste Partikelzahl pro Zelle aufweist und somit den geringsten statistischen Fehler. Es zeigt sich, dass in den Bereichen steiler Gradienten die Varianzen im Vergleich zur Messung überschätzt werden, während bei einem schwächeren Anstieg der Mittelwerte, wie beispielsweise im Sauerstoff, Stickstoff und Hydroxyl, die Varianzen in der Rechnung zu niedrig ausfallen. Diese Korrelation zwischen dem Gradienten und der Varianz resultiert aus dem Quellterm der Varianztransportgleichung, welcher (bei einer Modellierung der turbulenten Konvektion der MDF über einen Gradientendiffusionsansatz) proportional ist zum Betrags-Quadrat des Gradientenvektors [56]. Trotz dieser Abweichungen ist die Übereinstimmung als sehr gut anzusehen, was die Wahl der Mischungsmodellkonstanten C_ϕ bestätigt.

Es verbleibt noch die Ursache für die in der Rechnung beobachtete Verschiebung der Flamme zu klären. Ein möglicher Grund deutet sich beim Vergleich von gemessener und errechneter Strahlgeschwindigkeit entlang der Flammenachse (Abb. 5.1.4) an. Es zeigt sich, dass entlang der Flammenachse die berechnete Hauptströmungsgeschwindigkeit schneller abnimmt, als die gemessene. Somit wird in der Rechnung Impuls schneller von der Strahlachse in radialer Richtung transportiert, als in der Messung beobachtet. Verursacht wird dies vermutlich durch eine Überschätzung der Ausbreitungsrate im runden Freistrahl. Dies ist ein bekanntes Problem des hier verwendeten k-ε-Turbulenzmodells (siehe u.a. [11]) und wird üblicherweise durch eine Anpassung der Modellkonstanten $C_{\varepsilon 1}$ oder $C_{\varepsilon 2}$ in Gl. (2.3.10) behoben. Für den vorliegenden Fall werden diese Modellkonstanten jedoch zunächst auf den in Abschn. 2.3 beschriebenen

Standardwerten belassen. Um obige Vermutung zu bestätigen, werden an verschiedenen Positionen stromab des Düsenaustrittes radiale Profile von axialer Geschwindigkeit, Temperatur und Standardabweichung in Temperatur mit experimentellen Daten verglichen. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.1.6 zusammengefasst, wo die axiale Position, an der die Profile ausgelesen werden, durch den dimensionslosen Abstand x_1/D gegeben ist, d.h. als vielfaches des Düsendurchmessers D. Man erkennt sogleich, dass in dem Bereich zwischen 20 und 40 Durchmessern, wo auch die gemessene Axialgeschwindigkeit entlang der Flammenachse durch die Rechnung unterschätzt wird, die errechneten radialen Geschwindigkeitsprofile flacher verlaufen, als durch die Messung beobachtet. Somit wird tatsächlich in der Rechnung der Impuls zu schnell vom Zentrum des Strahles abtransportiert, was zu einer geringeren Eindringtiefe des Brennstoffstrahles und somit zu einer Verschiebung der Flamme in Richtung der Brennstoffdüse führt. Daher ist diese Abweichung auf Modellfehler in der Turbulenzmodellierung

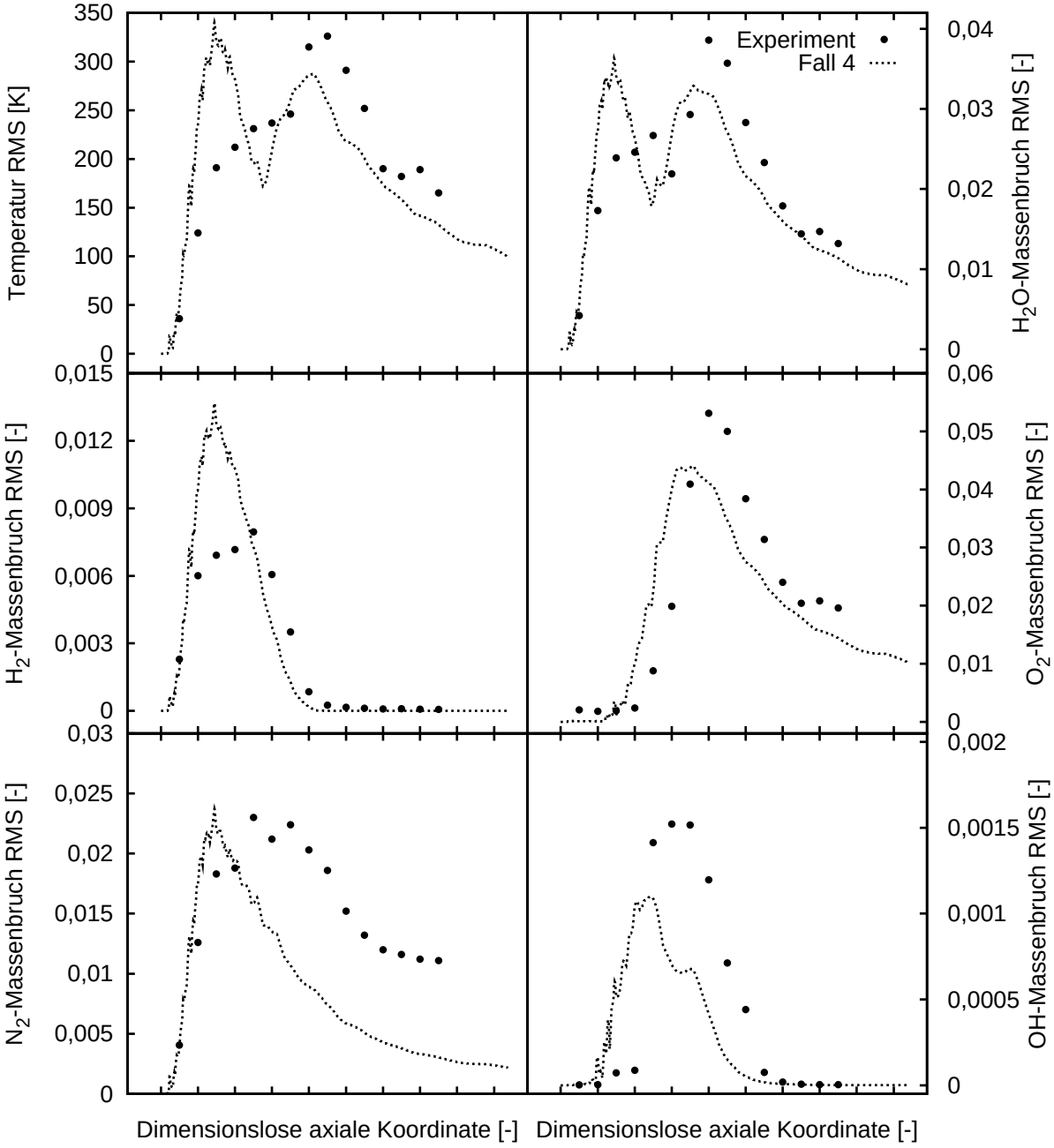


Abbildung 5.1.5: Standardabweichung der thermochemischen Variablen entlang der Flammenachse ("H3"-Flamme) [51].

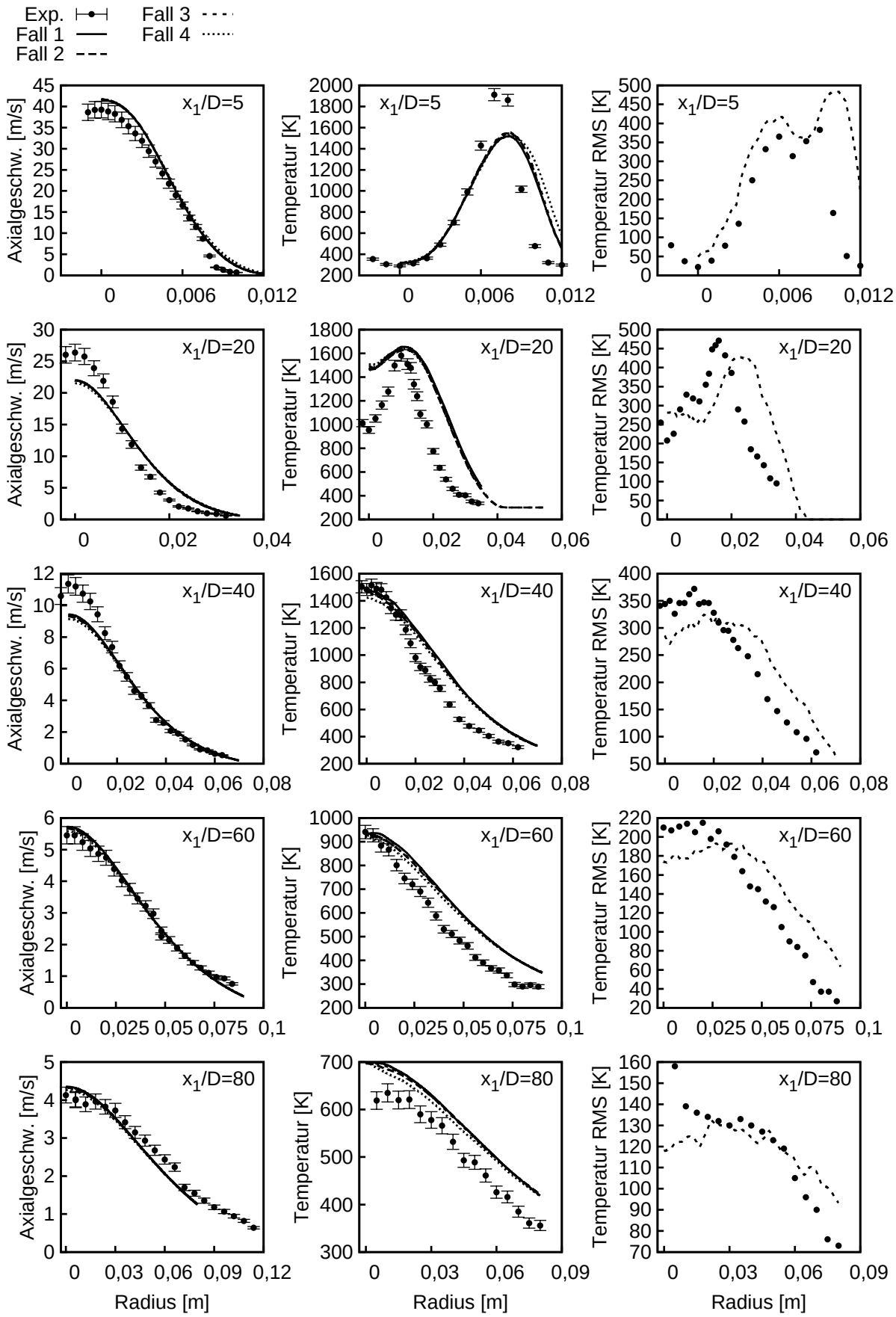


Abbildung 5.1.6: Radiale Profile von Favre-Mittelwerten und Standardabweichungen ("H3"-Flamme) [51].

zurückzuführen und nicht auf das Transportgleichungs-PDF-Verfahren. Weiter stromab, d.h. bei 60 und 80 Durchmessern Abstand von der Brennstoffdüse, ist die Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Strömungsgeschwindigkeit sehr gut. Der Einfluss der zu hohen Strahlausbreitungsrate in der Rechnung zeigt sich auch in den radialen Profilen der Favre-gemittelten Temperatur bei 20 Durchmessern Entfernung vom Düsenaustritt, wo die Favre-gemittelte Temperatur auf der Strahlachse um bis zu 500 K überschätzt wird. Ferner zeigt der Vergleich zur Messung, dass an allen Positionen in Abb. 5.1.6 die Favre-gemittelten Temperaturen auf der Luftseite zu hoch sind. Dies kann durch eine zu niedrige Schmidtzahl in der Modellierung des turbulenten räumlichen Transportes begründet sein. In den vorliegenden Rechnungen wird ein Wert von 0,7 verwendet. Rechnungen von Nold [133] zeigen, dass eine Erhöhung auf 1 eine Verschiebung der äußeren Flanke im Temperaturprofil hin zum Strahlzentrum bewirkt. Diese Abweichungen in den Favre-Mittelwerten beeinflussen letztlich auch die errechnete Standardabweichung, denn durch die Modellierung der turbulenten Konvektion in der MDF-Transportgleichung mittels eines Gradientendiffusionsansatzes, gehen die Beträge der Gradienten quadratisch in die Quelle der Varianzgleichung ein [56]. Beispielhaft sei dazu in Abb. 5.1.6 das radiale Profil der Standardabweichung der Temperatur bei $x_1/D = 5$ betrachtet, wo die Abweichungen zur Messung am höchsten sind. Diese Diskrepanz folgt vermutlich aus den Abweichungen im Favre-gemittelten Profil. Durch die radialen "Aufweitung" des Favre-gemittelten Temperaturprofiles bei $x_1/D = 5$ nach außen, ergeben sich letztlich auch nach außen verschobene Varianzquellen aus den Gradienten und folglich ein zu breites Varianzprofil. Trotz dieser Abweichungen wird insgesamt das Niveau der Standardabweichung durch die Rechnung sehr gut getroffen, was nochmals die Wahl der Mischungsmodellkonstanten C_ϕ bestätigt.

5.1.3 Untersuchung des Diffusionsmodells

Eine wichtige Modellkomponente bei der Schließung der konditionierten, diffusiven Flüsse ist bei den vorliegenden Rechnungen das in Abschn. 2.4.4 vorgestellte Modell für molekulare Diffusion. Wie bereits erwähnt, ist das Modell notwendig, um ein Abheben und Verlöschen der Flamme zu verhindern. Experimentelle Daten von Meier et al. [114] belegen, dass im Düsennahbereich differentielle Diffusion eine wichtige Rolle bei der Flammenstabilisierung spielt. Belegt wird dies in [114] durch eine Auftragen der individuellen Messwerte in Streudiagrammen. Auch das Transportgleichungs-PDF-Verfahren bietet die Möglichkeit, derartige Streudiagramme zu erstellen, indem man die thermochemischen Eigenschaften stochastischer Partikel gegeneinander aufträgt. Um zunächst die Güte der Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung zu bewerten, sind in Abb. 5.1.7 die Streudiagramme von stabilen Hauptspezies (Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff sowie Wasser) über der Temperatur aufgetragen. Die Auswertung wird an zwei radialen Position vorgenommen, bei 5 Durchmessern Entfernung in Düsennähe und weiter stromab bei 20 Durchmessern. Es fällt zunächst auf, dass die Streuung in den Versuchen deutlich höher ausfällt als in den Rechnungen. Nach Meier [112] ist dies auf Messungenauigkeiten zurückzuführen. Dies wird insbesondere bei der Komponente Stickstoff deutlich. Betrachtet man die Streuung von Stickstoff über der Temperatur, so müsste diese bei einer Temperatur von 300 K auf null zurückgehen, da bei dieser Temperatur reiner Oxidator und Brennstoff vorliegen, die beide in ihrer Zusammensetzung nicht fluktuieren. Die Größenordnung der Streuung in diesen Punkten ist somit letztlich ein Maß für den Messfehler. Tatsächlich weichen im gesamten Temperaturbereich Rechnung und Messung um diesen Betrag voneinander ab. Berücksichtigt man diese Messungenauigkeiten, so fällt die Übereinstimmung von Messung und Rechnung sehr gut aus. Lediglich bei der Auftragung vom Wassermassenbruch bei 5 Durchmessern stromab der Düse liegt eine größere Abweichung vor. Dies ist auf Fehler in den Mittelwerten an dieser radialen

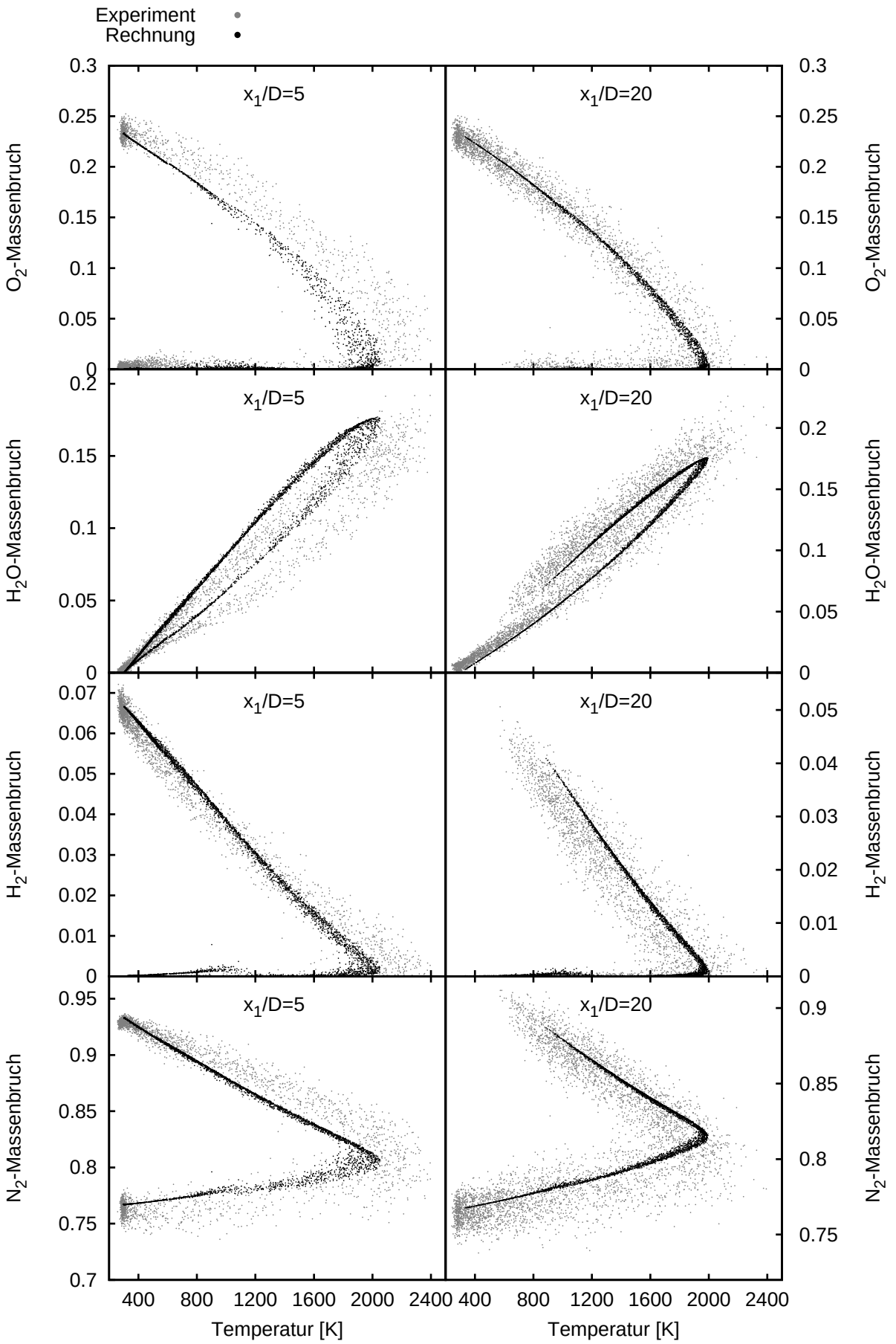


Abbildung 5.1.7: Streudiagramme der Hauptspezies über Temperatur ("H3"-Flamme). Daten für $x_1/D = 5$ nach [51].

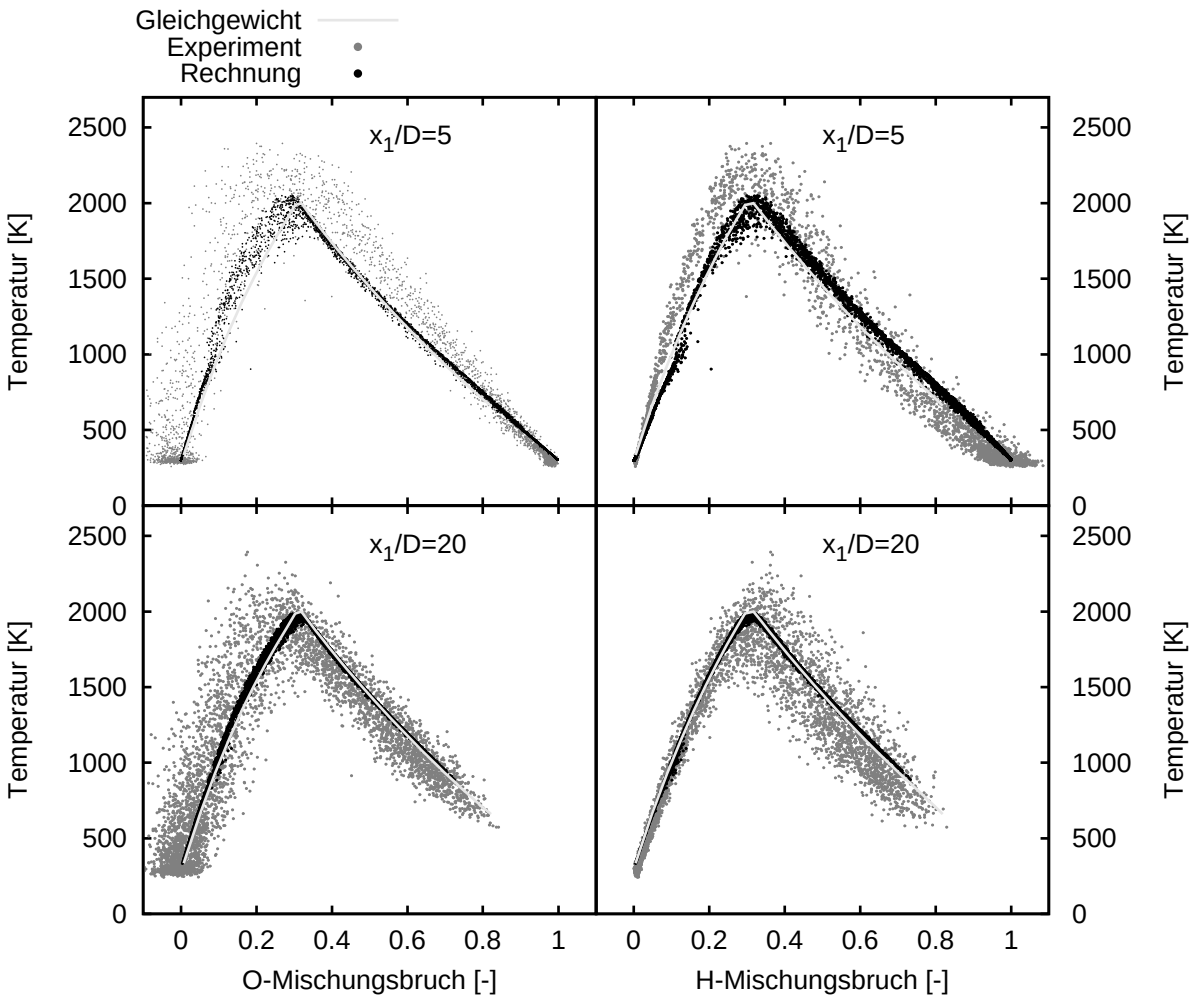


Abbildung 5.1.8: Streudiagramme der Temperatur über Mischungsbruch ("H3"-Flamme). Daten für $x_1/D = 5$ nach [51].

Position zurückzuführen und wird zuvor anhand des Temperaturverlaufes an dieser Position erläutert (siehe Abb. 5.1.6). Um nun den Effekt der differentiellen Diffusion darzustellen, wird hier wie in der Arbeit von Meier et al. [114] in Streudiagrammen die Temperatur über den Elementen-Mischungsbrüchen von Sauerstoff und Wasserstoff aufgetragen. Analog zu [114] werden folgende Mischungsbruchdefinition verwendet

$$Z_{\mathrm{O}} = \frac{\mathcal{Z}_{\mathrm{O}} - \mathcal{Z}_{\mathrm{O},OX}}{\mathcal{Z}_{\mathrm{O},B} - \mathcal{Z}_{\mathrm{O},OX}} \quad , \tag{5.1.1}$$

$$Z_{\mathrm{H}} = \frac{\mathcal{Z}_{\mathrm{H}} - \mathcal{Z}_{\mathrm{H},OX}}{\mathcal{Z}_{\mathrm{H},B} - \mathcal{Z}_{\mathrm{H},OX}} \quad . \tag{5.1.2}$$

Z steht hier für den Mischungsbruch, der in der Wasserstoffflamme auf Basis des Elementenmassenbruches von Sauerstoff, $\mathcal{Z}_{\mathrm{O}}$ bzw. Wasserstoff $\mathcal{Z}_{\mathrm{H}}$, berechnet werden kann. Die mit OX bzw. B indizierten Elementenmassenbrüche stehen für die Werte dieser Größen im Oxidator bzw. Brennstoffstrom. Die Auftragung der Temperatur über die Mischungsbrüche ist in Abb. 5.1.8 dargestellt. Ausgewertet werden diese Streudiagramme zum einen in Düsennähe bei 5 Durchmessern stromab des Brennstoffauslasses sowie weiter stromab bei 20 Durchmessern Entfernung. Als Referenz ist in allen Diagrammen die Gleichgewichtstemperatur eingetragen, die aus dem chemischen Gleichgewicht ermittelt wird. Es zeigt sich, dass die "H3"-Flamme im Hinblick auf die Brennstoffchemie eine sehr gleichgewichtsnahe

Flamme ist (dies trifft natürlich nicht auf NO zu. Wie in Warnatz [182] gezeigt wird, liegen die Gleichgewichtskonzentrationen von NO mehrere Größenordnungen über den Flammenemissionen). Lokales Verlöschen tritt faktisch nicht auf. Dennoch werden im Streudiagramm für $x_1/D=5$ bei der Auftragung über den auf Sauerstoff basierten Mischungsbruch Übergleichgewichtstemperaturen beobachtet. Für einen Mischungsbruch kleiner als 0,3 liegen sowohl die berechnete als auch die gemessene Temperatur über der Gleichgewichtstemperatur, was nach Meier et al. auf [114] auf differentielle Diffusion zurückzuführen ist. Dieser Effekt ist bei der Auftragung über dem auf Wasserstoff basierten Mischungsbruch schwächer ausgeprägt. Weiter stromab, bei 20 Durchmessern, verschwindet dieser Effekt, da hier die Turbulenz die Mischung dominiert und molekulare Diffusion von untergeordneter Bedeutung ist. Somit bestätigt sich, dass durch das in Abschn. 2.4.4 vorgestellte Diffusionsmodell Diffusionsprozesse im Rahmen von Transportgleichungs-PDF-Verfahren korrekt erfasst werden können.

5.1.4 Berechnung der Stickoxide

Nachdem das Transportgleichungs-PDF-Verfahren validiert worden ist und die Rechnung zur "H3"-Flamme im Hinblick auf Diskretisierung numerisch abgesichert sind soll nun im Weiteren die Güte dieses Verfahrens bei der Berechnung von Stickoxiden bewertet werden. Dazu wird zum einen der Basisfall "Fall 1" aus Tabelle 5.1 mit verschiedenen Reaktionsmechanismen nachgerechnet, zum anderen werden die Ergebnisse aus der Basisrechnung mit Ergebnissen verschiedener Verbrennungsmodelle verglichen. Zunächst sei auf die Variation der Reaktionsmechanismen eingegangen. Zur Berechnung der Stickoxide werden neben dem Mechanismus von Peters/Rogg und San Diego zum einen der GRI 2.11-Reaktionsmechanismus [19] eingesetzt, zum anderen der Wasserstoff-Reaktionsmechanismus nach Peters und Rogg [139] kombiniert mit den Reaktionen für thermisches NO nach Warnatz [182]. Diese Mechanismen werden in Kap. 4 bereits an laminaren Wasserstoffflammen verglichen. In den laminaren Flammen 1 bis 4 (siehe Tab. 4.2) zeigt sich bei einer ähnlichen Brennstoffzusammensetzung wie in der "H3"-Flamme, dass der GRI 2.11-Mechanismus die NO-Konzentrationen um ca. 66 % überschätzt, obwohl die vom GRI 2.11-Mechanismus berechneten Spitzentemperaturen um 10 K bis 20 K niedriger sind als in den Rechnungen mit dem Peters/Rogg Mechanismus. Eine Erhöhung der NO-Bildungsrate bei Verwendung des GRI 2.11-Mechanismus durch eine (im Vergleich zum Peters/Rogg-Mechanismus) höhere Spitzentemperatur kann somit bei den in Kap. 4 vorgestellten Untersuchungen ausgeschlossen werden. Des Weiteren haben die Untersuchungen in Kap. 4 gezeigt, dass die Verwendung des thermischen Bildungspfades in Kombination mit dem Peters/Rogg-Mechanismus die Emissionen in den Flammen 1 bis 4 um 50 % unterschätzt.

Rechnungen für die turbulente "H3"-Flamme unter Verwendung der oben beschriebenen Reaktionsmechanismen sind in Abb. 5.1.9 dargestellt. Vergleicht man nun zunächst die Temperaturverläufe, so zeigt sich wie bei den laminaren Flammen, dass alle Mechanismen nahezu identische Temperaturen liefern. In den errechneten Stickoxidemissionen treten jedoch enorme Unterschiede auf. Der thermische Bildungspfad unterschätzt wie in den laminaren Flammen die Schadstoffe um Faktor zwei (Linie "PRW"). Es gilt bei diesem Vergleich zu beachten, dass für die Berechnung der Ergebniskurven "PRSD" und "PRW" die gleichen "Basismechanismen" für die Oxidation von Wasserstoff verwendet werden, nämlich der Mechanismus nach Peters und Rogg [139]. Unterschiede im Basismechanismus der Wasserstoffoxidation können somit als Ursache für die Unterschiede im NO zwischen den Kurven "PRSD" und "PRW" ausgeschlossen werden. Ferner wird in Kap. 4 gezeigt, dass bei einer Ankopplung des thermischen Bildungspfades nach Warnatz [182] an diesen Basismechanismen gleiche NO-Emissionen erzielt werden, wie bei der Verwendung des Basismechanismus mit dem ther-

mischen NO-Bildungspfad aus dem San Diego Mechanismus [4]. Da bei der "H3"-Flamme ähnliche Druck-, Temperatur- und Gemischbedingungen vorliegen wie in den laminaren Flammen 1 bis 4 in Kap. 4, ist diese Aussage auch hier gültig. Somit kann auch ausgeschlossen werden, dass die Unterschiede durch signifikante Abweichungen zwischen dem thermischen Bildungspfad nach Warnatz [182] und der im San Diego Mechanismus [4] verwendeten Reaktionsrate für das thermische NO verursacht werden. Vielmehr lässt sich indirekt aus der Ergebniskurve "PRW" der Anteil von thermischen NO an der Kurve "PRSD" ablesen. Dieser macht immerhin rund drei-viertel der vom San Diego Mechanismus [4] berechneten NO-Emissionen aus. Im gewissen Umfang berücksichtigt der San Diego Mechanismus andere Bildungsrouten für NO, allerdings ist der Anteil im Vergleich zum thermischen NO zu gering, um die gemessenen NO-Emissionen abzubilden.
Diese Beobachtungen sind eine wichtige Erkenntnis für ingenieurwissenschaftliche Anwendungen. Zum Zeitpunkt dieser Arbeit ist der thermische Bildungspfad in einer Vielzahl von Auslegungsrechnungen die einzige NO-Route, die berücksichtigt wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es wie in Abschn. 4.1 umrissen möglich ist, diesen Bildungspfad durch Globalreaktionen darzustellen. So können teure Rechnungen mit detaillierter Chemie vermieden werden. Es stellt sich jedoch bei atmosphärischen Flammen mit mittleren Temperaturen unterhalb der empirischen 1800 K Grenze für thermisches NO heraus, dass dieser Bildungspfad alleine nicht ausreicht, um die Stickoxidkonzentrationen vollständig wiederzugeben. Dies soll an dieser Stelle nicht darüber hinweg täuschen, dass in der vorliegenden Flamme durchaus Temperaturen auftreten, die deutlich über der Grenze von 1800 K liegen. Beispielsweise sieht man in Abb. 5.1.8 bei der Auftragung der Momentan-Temperatur im Mischungsbruchraum Temperaturwerte von bis zu 2400 K. Dass die mittlere Temperatur mit ca. 1800 K deutlich niedriger ausfällt, resultiert aus der Häufigkeit, mit welcher hohe Temperaturen auftreten. Entscheidend für die Stickoxidbildung ist letztlich die Häufigkeit von hohen Temperaturen in Verbindung mit der nichtlinearen Abhängigkeit der thermischen NO-Bildungsrate von der Temperatur. Denn trotz einer geringen Häufigkeit von hohen Temperaturen könnte der starke Anstieg der thermischen NO-Bildungsrate mit zunehmender Temperatur dazu führen, dass hohe Temperaturen selbst bei einer geringen Häufigkeit die Gesamtbildungsrate von

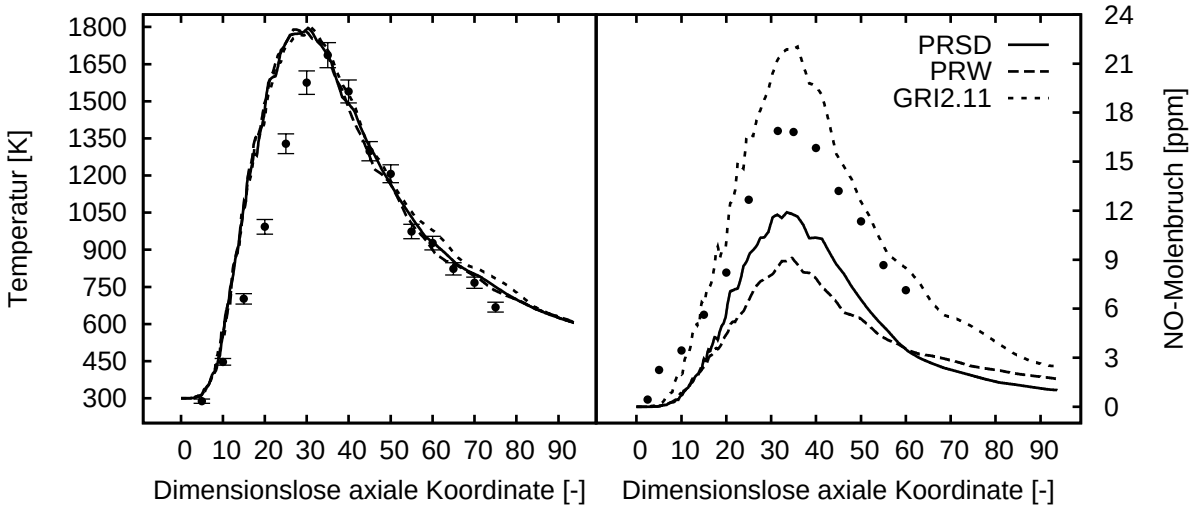


Abbildung 5.1.9: Vergleich verschiedener Mechanismen zur NO-Bildung ("H3"-Flamme) [52]: Thermisches NO nach Warnatz mit Wasserstoff-Chemie nach Peters und Rogg (Linie "PRW"), GRI 2.11-Mechanismus (Linie "GRI 2.11") sowie NO-Chemie aus dem San Diego-Mechanismus kombiniert mit der Wasserstoff-Chemie nach Peters und Rogg (Linie "PRSD").

thermischen-NO dominieren. Die hier beobachteten Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten NO-Massenbruch legen jedoch nahe, dass dies bei der vorliegenden Flamme nicht der Fall ist, so dass für diese Flamme mit dem thermischen Bildungspfad alleine die NO-Bildung nicht modelliert werden kann.
Somit ist die Verwendung umfangreicherer, detaillierter Reaktionsmechanismen für Bedingungen, wie sie in der "H3"-Flamme vorliegen, notwendig. Doch stellt dies alleine keine hinreichendes Kriterium für eine genaue NO-Berechnung dar. Wie zuvor in den laminaren Flammen werden auch hier die NO-Konzentrationen durch den GRI 2.11 Mechanismus überschätzt. Zwar fällt mit 30 % Fehler die Abweichung damit geringer aus als bei den laminaren Flammen, dennoch ist die Streuung zwischen diesem Mechanismus und dem kombinierten Peters/Rogg/San Diego Mechanismus signifikant. Daher ist nicht nur die Modellierung von turbulenter Verbrennung eine Hauptschwierigkeit bei der Schadstoffberechnung in Flammen. Auch die kinetische Modellierung weist gravierende Defizite auf, wenn Stickoxide mit einer Genauigkeit von wenigen ppm berechnet werden sollen.

In Abb. 5.1.10 sind nun Vergleiche zwischen dem Transportgleichungs-PDF-Verfahren und zwei weiteren Verbrennungsmodellen dargestellt. Der Finite-Volumen-Löser THETA ist in der Lage die gemittelten Stofftransportgleichungen zu lösen und stellt mehrere Modelle zur Schließung der gemittelten chemischen Quellterme zur Verfügung. Zum einen besteht die Möglichkeit, den chemischen Quellterm nach Gl. (2.2.34) mit den errechneten Mittelwerten von Temperatur und Zusammensetzung zu berechnen, was als "laminare Chemie" bezeichnet wird. Dies ist im Allgemeinen sehr ungenau [60]. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, eine Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion von Temperatur und Zusammensetzung anzunehmen und den Erwartungswert des chemischen Quelltermes mit Hilfe von Gl. (2.4.10) zu bestimmen. Letzteres Vorgehen gibt dem Modell dem Namen "angenommene Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion" (englisch: "assumed-" oder "presumed-PDF"). Eine genaue Beschreibung dieser Verfahren findet sich in der Arbeit von Gerlinger [58] sowie von Di Domenico [39]. Hier wird eine abgeschnittene Gauß-PDF in der Temperatur und eine β-PDF in der Zusammensetzung angenommen. Des Weiteren werden noch Modellgleichungen für die benötige Temperaturvarianz und die Spur der Spezieskovarianzmatrix gelöst. In allen Rechnungen wird der gleiche Reaktionsmechanismus, d.h. die Kombination aus den Mechanismen von Peters/Rogg/San Diego verwendet. Vergleicht man nun die in Abb. 5.1.10 dargestellten Temperaturverläufe, so fällt zunächst auf, dass im Vergleich zum Experiment alle Verbrennungsmodelle eine in Richtung Düseneinlaß verschobene Flamme ergeben. Dies bestätigt die zuvor aufgestellte Vermutung, dass diese Abweichung auf Schwächen in der Turbulenzmodellierung zurückzuführen und unabhängig vom verwendeten Verbrennungsmodell ist. Trotz der ähnlichen Flammenposition schneidet die "laminare Chemie" sowie das "assumed-PDF"-Verfahren deutlich schlechter bei der Temperaturberechnung ab als das Transportgleichungs-PDF-Verfahren. Beide Modelle verfehlen die Spitzentemperatur um mehr als 150 K, während der Transportgleichungs-PDF-Ansatz diese genau trifft. Dies hat Auswirkungen auf die Stickoxidkonzentration. Das "assumed-PDF"-Verfahren überschätzt mit dem San Diego-NO-Mechanismus (der wie zuvor diskutiert eine Tendenz zur Unterschätzung der NO Konzentrationen hat) die Messwerte um ca. 60 %. Im Gegensatz dazu ergeben sich bei der Rechnung mit "laminarer Chemie" ähnliche Spitzenwerte wie beim Transportgleichungs-PDF-Ansatz. Allerdings muß beim Vergleich zwischen den Modellen "laminare Chemie" zu "Transportgleichungs-PDF" berücksichtigt werden, dass der Maximalwert der mittleren Temperatur bei "laminarer Chemie" deutlich überschätzt wird. Würde in der Rechnung mit dem "laminare Chemie" Modell die gleiche Maximaltemperatur wie in der Transportgleichungs-PDF Rechnung erreicht werden, so würde die Spitzenkonzentration von NO deutlich niedriger ausfallen. Im "laminare Chemie"

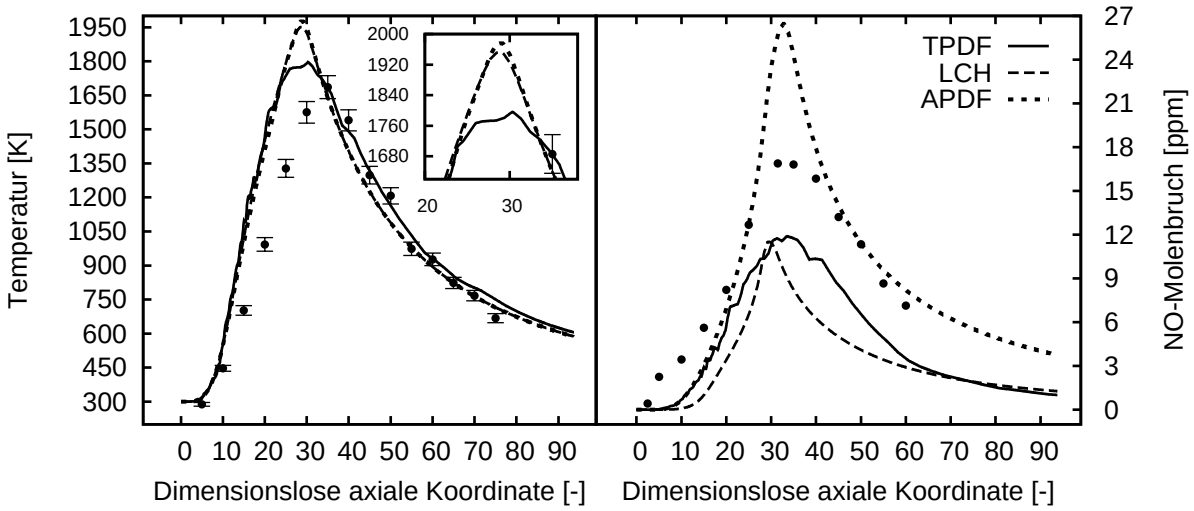


Abbildung 5.1.10: Vergleich des Transportgleichungs-PDF-Verfahrens (Linie "TPDF") mit laminarer Chemie ("Linie LCH") und dem "assumed-PDF"-Verfahren (Linie "APDF") für die "H3"-Flamme [52].

Modell würde bei einer Absenkung der Maximaltemperatur von 1950 K auf 1800 K die maximale Bildungsrate des thermischen NO um einen Faktor von fünf absinken, wenn man für den Einleitungsschritt des thermischen NO den in Abschn. 4.1 gegebenen Arrheniusausdruck zu Grunde legt. Alleine das Absinken des thermischen Bildungspfades würde dann ausreichen, um die Gesamtmenge an NO deutlich zu reduzieren. Dass der "laminare Chemie" Ansatz hier die gleichen NO-Spitzenwerte liefert wie der Transportgleichungs-PDF-Ansatz dürfte daher eher zufällig sein. Es bleibt somit als Schlussfolgerung festzuhalten, dass der Transportgleichungs-PDF-Ansatz klassischen Methoden wie der "laminaren Chemie" und dem "assumed-PDF"-Ansatz deutlich überlegen ist. Er vermag die Spitzentemperatur genau zu berechnen und erfasst die Turbulenz-Chemie-Wechselwirkung sehr genau, wodurch kinetisch kontrolliert Zwischenprodukte, wie NO mit guter Genauigkeit ermittelt werden können. Limitiert wird diese Genauigkeit durch die Güte der reaktionskinetischen Modelle. Die Fehler durch die Chemie sind in der Größenordnung wie die Fehler bei Verwendung von "laminarer Chemie" bzw. einer "assumed-PDF" und sind daher ebenso gravierend. Hier besteht zum Zeitpunkt dieser Arbeit noch ein hoher Nachholbedarf.

5.2 Methan-Luft Flamme ("Sandia-D"-Flamme)

Nachdem im vorigen Abschnitt eine nicht-vorgemischte Wasserstoffflamme untersucht worden ist, wird nun eine Flamme mit dem Brennstoff Methan betrachtet. Um die Güte der Rechnung anhand von detaillierten Messungen bewerten zu können, wird wiederum eine Strahlflamme des TNF-Workshops als Testfall herangezogen. Dieser stellt unter anderem auch Messdaten für eine Serie von pilotierten Methan-Luft-Flammen, die sogenannten "Sandia"-Flammen, zur Verfügung. Wie zuvor bei der Wasserstoffflamme liegen hier Vergleichswerte für die Strömungsgeschwindigkeiten sowie für die thermochemischen Variablen vor. Die hier betrachtete "Sandia-D" ist zum Zeitpunkt dieser Arbeit bereits Gegenstand einer Vielzahl von Untersuchungen mit verschiedensten Modellen gewesen. Insbesondere existieren bereits eine Vielzahl von Arbeiten, die das Transportgleichungs-PDF-Verfahren zur Flammenmodellierung einsetzen. Arbeiten, die sich mit der Modellierung der Stickoxidbildung in dieser Flamme befassen, werden bereits in Kapitel 1 erwähnt. Ein Vergleich des hier verwendenten Transportgleichungs-PDF-Verfahrens mit diesen Arbeiten ist allerdings schwierig. So werden beispielsweise bei Lindstedt et al. [97, 96] andere Reaktionsmechanismen und Turbulenzmodelle verwendet. Auch der Vergleich mit den Arbeiten aus der Gruppe von Pope (Tang et al. [175] und Cao et al. [25, 27]) ist schwierig, da diese die Turbulenzmodellierung in das PDF Verfahren aufnehmen. Am ehesten ist ein Vergleich hier mit den Arbeiten von Raman et al. [154] und Wang und Chen [180] möglich.

5.2.1 Testfallbeschreibung und Modellierung

Der für die "Sandia"-Flammen verwendete Brenner ist in Abb. 5.2.1 dargestellt. Die Brennstoffdüse besteht aus einem Rohr mit einem Innendurchmesser von 7,2 mm, durch das ein turbulenter Brennstoff-Luft-Strahl bestehend aus 25 vol.-% Methan und 75 vol.-% Luft in die Umgebung eingebracht wird [13]. Zur Stabilisierung der Flamme bei hohen Reynoldszahlen ist konzentrisch zur Brennstoffdüse ein Pilotbrenner mit einem Durchmesser von 18,2 mm platziert. Verbrannt wird in diesem Pilotbrenner ein Gemisch aus Ethin und Wasserstoff verdünnt mit Kohlendioxid und Stickstoff. Im thermodynamischen Gleichgewicht liefert dieses die gleiche Produktzusammensetzung, Temperatur und Enthalpie wie ein Methan-Luft Gemisch bei einem Äquivalenzverhältnis von 0,77 [13]. Der thermochemische Zustand der Pilotgase bei einem Druck von 1 bar ist in Tablle 5.2 zusammengefasst. Der Restgehalt dieses Gemisches ist Stickstoff. Diese Daten nach [3] werden als Randbedingung in der Rechnung verwendet. Um einen definierten Umgebungszustand in den Messungen zu wahren, wird die Flamme im Versuch mit einem Mantelluftstrom mit einer Geschwindigkeit von 0,9 m/s um-

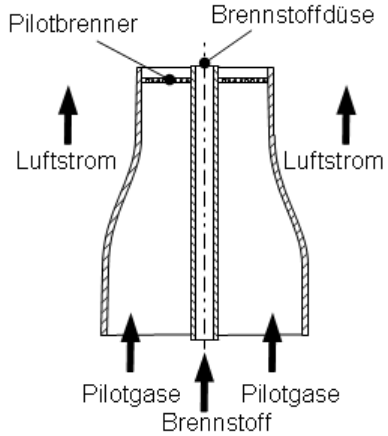


Abbildung 5.2.1: Brenner für "Sandia-D"-Flamme (Quelle [108])

Tabelle 5.2: Thermochemischer Zustand der Pilotgase [3] ("Sandia-D"-Flamme).

Zustandsgröße		Zustandsgröße	
Temperatur	1880 K	Massenbruch H_2O	0,0942
Massenbruch O_2	0,054	Massenbruch CO	$4,07 \cdot 10^{-3}$
Massenbruch O	$7,47 \cdot 10^{-4}$	Massenbruch CO_2	0,1098
Massenbruch H_2	$1,29 \cdot 10^{-4}$	Massenbruch OH	0,0028
Massenbruch H	$2,48 \cdot 10^{-5}$	Massenbruch NO	$4,80 \cdot 10^{-6}$

geben. Die Strömungsgeschwindigkeiten des Brennstoffstrahles sowie der Pilotgase variieren in den Experimenten. Für die hier betrachtete Flamme, die "Sandia-D"-Flamme, werden im Pilotbrenner Strömungsgeschwindigkeiten von 11,4 m/s eingestellt, während die Strahlgeschwindigkeit 49,6 m/s beträgt. Letzteres entspricht einer auf den Durchmesser bezogenen Reynoldszahl von 22.400. Gemessen wird entlang der Strahlachse sowie an verschiedenen radialen Positionen die Temperatur und die Stoffkonzentrationen von Sauerstoff, Stickstoff, Methan, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser, Wasserstoff, Hydroxyl und Stickoxid. Diese Messdaten sind von Barlow et al. in [13, 14] zusammengefasst, wo auch Angaben über die Messungenauigkeiten gemacht werden. Diese betragen in der Temperatur 3 %, im Massenbruch von Kohlendioxid und Wasser 4 %, 12 % im Wasserstoff, 10 % im Hydroxyl sowie 20 % im Stickoxid und Kohlenmonoxid. Zu den Messungenauigkeiten von Methan und Sauerstoff finden sich keine Angaben. Neben den thermochemischen Größen werden Messdaten für die Strömungsgeschwindigkeiten von Schneider et al. in [162] zur Verfügung gestellt. Angaben zum Messfehler in den Strömungsgeschwindigkeiten liegen nicht vor.

Zur Berechnung der Flamme wird wie zuvor bei der "H3"-Flamme ein 10°-Segment des Brenners durch das Rechengitter diskretisiert. Das Rechengebiet beinhaltet auch hier das Rohr der Brennstoffdüse über eine Länge von 50 Durchmessern, um ein ausgebildetes Strömungsfeld am Düsenauslass zu erhalten (siehe Abb. 5.2.2). Am geschwungenen Außenrand des Rechengebietes wird ein Einströmrand definiert, an dem der Mantelluftstrom parallel zum Brennstoffstrahl eintritt. Um die Abhängigkeit der Lösung von der Diskretisierung zu überprüfen, wird die Rechnung sowohl mit erhöhter Partikelzahl, als auch mit einem verfeinertem Gitter wiederholt. Die Rechenfälle sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Der Basisfall, Fall 1, wird mit 32 Partikeln pro Zelle auf einem Rechengitter mit 85.596 Zellen (172.671 Gitterknoten)

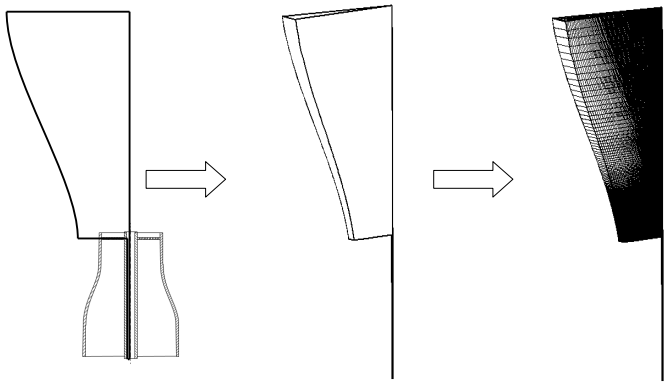


Abbildung 5.2.2: Rechengebiet für "Sandia-D"-Flamme.

Tabelle 5.3: Rechenfälle für die "Sandia-D"-Flamme.

Fall	Gesamtzahl an Zellen	Anzahl der stochastischen Partikel pro Zelle
1	85.596	32
2	85.596	64
3	196.104	32

berechnet. Ausgehend von diesem Basisfall wird unter Beibehaltung des Rechengitters die Anzahl stochastischer Partikel auf 64 (Fall 2) erhöht. Im Fall 3 wird komplementär dazu die Anzahl stochastischer Partikel pro Zelle auf 32 belassen und das Gitter auf 196.104 Zellen (394.793 Gitterknoten) verfeinert. Ausschnitte beider Gitter im Bereich der Brennstoffdüse sind in Abb. 5.2.3 dargestellt. In diesem Bereich hat das Gitter die höchste Auflösung, weiter stromab wächst die Länge der Zellen stetig, um die Gittergröße in einem erträglichen Rahmen zu halten.

Bei ersten Rechnungen zeigt sich unabhängig von obiger Diskretisierung, dass eine der Hauptschwierigkeiten bei der Berechnung der "Sandia-D"-Flamme mit dem Transportgleichungs-PDF-Verfahren die Stabilisierung der Flamme ist. Rechnet man beispielsweise mit den Standardwerten der Modellkonstanten, d.h. beim k-ε-Modell mit $C_{\varepsilon 1} = 1.44$ sowie mit einer Mischungsmodellkonstanten von $C_\phi = 2$, so verlischt die Flamme zunächst lokal, was dann zu Abheben und letztlich zu einem globalen Verlöschen führt. Dieses lokale Verlöschen tritt im Bereich von $x_1 \approx 0,108$ m (15 Durchmesser stromab der Brennstoffdüse) auf, wo die Flamme durch die hohen Geschwindigkeitsgradienten in der Scherschicht zwischen Brennstoffstrahl und Umgebungsluft stark gestreckt wird. Dort wird auch experimentell die Tendenz zum Verlöschen beobachtet. Dies ist ein bekanntes Problem bei der Berechnung dieser Flamme mit Transportgleichungs-PDF-Verfahren, wie etwa aus dem Beitrag von Hinz et al. im 4. TNF-Workshop ([12], Seite 45) oder aus den Arbeiten von Raman et al. [154] und Cao et al. [27] hervorgeht. Um es zu beheben wird in extremen Fällen mit hybriden Transportgleichungs-PDF/Flamelet-Modellen gearbeitet (siehe beispielsweise Chen in [12], Seite 32, oder Lindstedt und Ozarovski [98]). Dabei wird im Bereich wo die Flamme verlischt mit dem Flamelet-Modell gerechnet und weiter stromab auf das Transportgleichungs-PDF-Modell umgeschaltet.

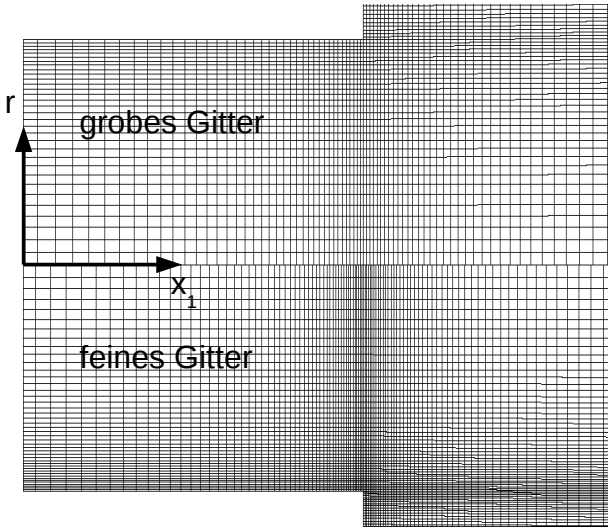


Abbildung 5.2.3: Vergleich der Rechengitter für die "Sandia"-Flamme.

Sinnvoller ist es jedoch, die Modellkonstanten zu modifizieren, um eine stabile Flamme zu erhalten. Am einfachsten ist es, die Mischungsmodellkonstanten C_ϕ zu erhöhen, da dadurch die Mischung intensiviert wird und somit auch die Reaktionen. Des weiteren relaxieren alle Partikel zum "verbrannten" Mittelwert und "kalte", nicht reagierte Partikel rücken im thermochemischen Zustandsraum näher an den "heißen" Zustand. Nachteilig an diesem Vorgehen ist jedoch, dass eine zu hohe Mischungsmodellkonstante die Varianz zu stark dämpft. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Anpassung der $C_{\varepsilon 1}$-Konstante des hier verwendeten k-ε-Modells, um die Ausbreitungsrate des Brennstoffstromes zu reduzieren. Dies senkt die Menge an eingemischtem, kaltem Umgebungsgas. Bei zu großen Mengen wird die lokale Temperatur abgesenkt und somit die Flamme gequencht. Eine Kombination beider Maßnahmen erweist sich in der vorliegenden Arbeit als zielführend. Während sich hier mit den Standardmodellkonstanten, nämlich $C_{\varepsilon 1} = 1,44$ und $C_\phi = 2$ keine stabile Flamme erzielen lässt, erhält man mit den Parametern $C_{\varepsilon 1} = 1,53$ und $C_\phi = 3,5$ sowie $C_{\varepsilon 1} = 1.6$ und $C_\phi = 2,5$ stabile Flammen. Eine Senkung der Strahlausbreitungsrate durch Erhöhung von $C_{\varepsilon 1}$ erlaubt die Verwendung einer kleineren Mischungsmodellkonstanten. Mit einem Wert von $C_{\varepsilon 1} = 1,53$, lassen sich, wie bei Raman et al. [154] diskutiert, die besten Ergebnisse bei der "Sandia-D"-Flamme erzielen. Dieser Wert wird in den folgenden Rechnungen zusammen mit der kleinst möglichen Mischungsmodellkonstanten ($C_\phi = 3,5$) verwendet. Es zeigt sich somit wie zuvor bei der "H3"-Flamme, dass das Turbulenzmodell durch seine Zeit- und Längenskalen einen wesentlichen Einfluss auf die Lösung hat. Schwachstellen im verwendeten k-ε-Modell machen sich direkt in der Mischung bemerkbar. Eine weitere Möglichkeit die Flammenstabilisierung zu beeinflussen ist die Anpassung der Schmidtzahlen, sowohl molekular als auch turbulent. Um allerdings sichtbare Effekte zu erzielen, müssen diese in der Regel signifikant geändert werden. Daher werden die Werte der Schmidtzahlen zunächst auf den Standardwert von 0,7 belassen. Darüber hinaus stellt das in dieser Arbeit eingeführte Diffusionsmodell eine weitere Möglichkeit dar, die Flammenstabilität zu beeinflussen. Allerdings liegt der für die Flammenstabilität relevante Bereich in der turbulenten Scherschicht, wo die turbulente Mischung gegenüber der molekularen Mischung dominiert. Ein dominanter Effekt durch das Diffusionsmodell, wie etwa im Falle der "H3"-Flamme, ist daher nicht zu erwarten. Um die Vergleichbarkeit der Rechnungen zu anderen Literaturstellen zu wahren, wird daher das Diffusionsmodell nicht verwendet.

Neben der Stabilisierung der Flamme durch physikalische Prozesse ist auch die numerische Stabilität der Rechnung ein Problem. Unabhängig von der Diskretisierung zeigt sich, dass der maximal mögliche Zeitschritt für die Rechnung auf $CFL = 0,2$ beschränkt ist. Höhere CFL-Zahlen führen zu Instabilitäten in der Rechnungen, die ein Schwingen der Reaktionszone verursachen. Somit zeigt sich, dass das Zeitschrittkriterium nach Gl. (3.1.8) ein notwendiges, allerdings kein hinreichendes Kriterium für die Stabilität darstellt. Der Grund ist darin zu suchen, dass diese Gleichung im strengen Sinn nur aus der mittleren Partikelbewegung abgeleitet werden kann und nicht für die individuelle Bewegung eines Partikels gilt.

5.2.2 Analyse der Flamme

Im folgenden werden zunächst Ergebnisse für die Rechenfälle 1 bis 3 vorgestellt. In den Rechnungen wird der GRI 2.11-Mechanismus [19] eingesetzt, da dieser im Hinblick auf die Stickoxidbildung in Methanflammen gute Ergebnisse verspricht (siehe Abschn. 4.2.1). Darüber hinaus hat Strahlung einen wesentlichen Einfluss auf die Stickoxidbildung, wie durch Raman et al. [154] gezeigt. Daher wird in allen Rechnungen das Strahlungsmodell aus Abschn. 2.2.3 verwendet. In Abb. 5.2.4 sind, wie zuvor für die "H3"-Flamme, die Konvergenzverläufe dieser Rechnungen dargestellt. Gestartet werden die Rechnungen von einer auskonvergierten

Flamelet-Lösung. Die stochastischen Partikel werden zum Beginn der Rechnung mit den Zellmittelwerten aus der Flamelet-Lösung belegt. Da diese Startlösung schon sehr nahe an der Endlösung liegt (mit Ausnahme der Stickoxide, die mit dem "steady" Flamelet-Modell nicht berechnet werden können), zeigt sich in den globalen Residuen des Finite-Volumen-Lösers, welche in der linken Spalte von Abb. 5.2.4 für alle 3 Rechenfällen zusammengefasst sind, keine Änderung. Es müssen allerdings mehrere tausend Iterationen gerechnet werden, um in den Stickoxiden einen statistisch stationären Zustand zu erreichen, da sich die NO-Bildung sehr langsam vollzieht. Nach Erreichen des statistisch stationären Zustandes wird die zeitliche Mittelung nach Wang et al. [181] mit einem Gewichtungsparameter von $NTA_{max} = 500$ eingeschaltet, was in allen Fällen zu einem Absinken des globalen Residuums um ein bis zwei Größenordnungen führt. Eine Abweichung hiervon ist für den Rechenfall 3 zu beobachten. Hier wird die CFL-Zahl zwischenzeitlich auf 0,4 erhöht, um die Stickoxide schneller in den statistisch stationären Zustand zu überführen. Dies führt jedoch zu numerischen Insta-

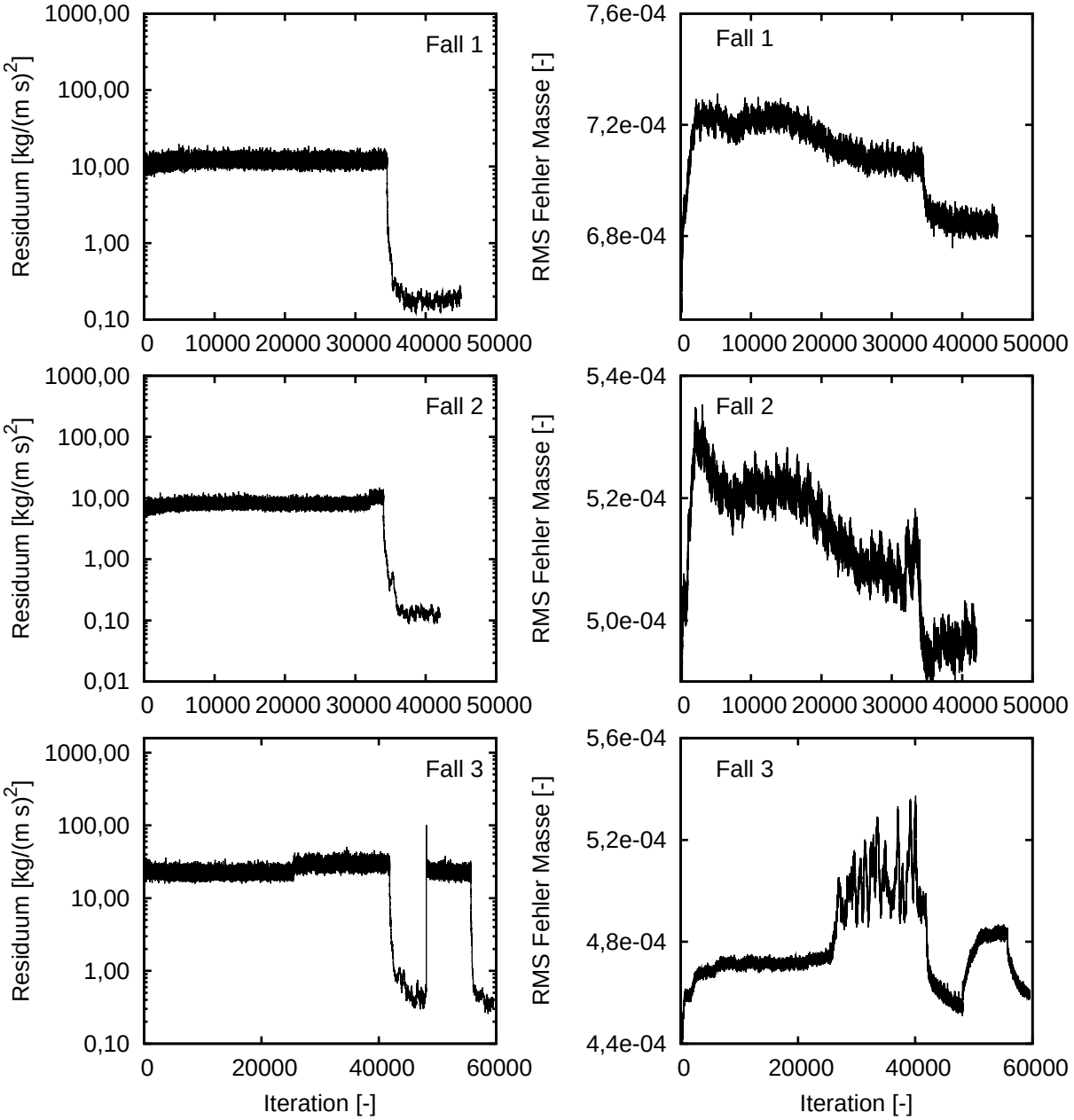


Abbildung 5.2.4: Konvergenzverlauf und RMS-Fehler in der Partikelmasse ("Sandia-D"-Flamme).

bilitäten, weswegen die Rechnung ab Iteration 48.100 mit einer reduzierten CFL Zahl von 0,2 fortgeführt wird. Bei Fortführung der Rechnung wird anfänglich ohne zeitliche Mittelung gerechnet, bis alte Lösungsanteile aus dem Rechengebiet herausgetragen sind. Erst dann wird die zeitliche Mittelung wieder aktiviert. Dies erklärt den erneuten Anstieg und Abfall in den Residuen für diesen Rechenfall. Die aufgetretene numerische Instabilität macht sich hier u.a. in der Konsistenz des Verfahrens bemerkbar. Zur Bewertung der Konsistenz sind in der rechten Spalte von Abb. 5.2.4 die Standardabweichungen für die Fehler in den Partikelmassen dargestellt. Wie in Abschn. 5.1 beschrieben, sind sie ein Maß für die Konsistenz des Verfahrens. Es zeigt sich gerade für Fall 3, dass ab Iteration 25.500, ab der die CFL-Zahl von 0,2 auf 0,4 erhöht wird, der Fehler in Hinblick auf die Konsistenz sprunghaft ansteigt. Die Amplitude der Schwankungen nimmt ebenfalls deutlich zu. Erst mit Absenkung der CFL-Zahl auf 0,2 nimmt dieser Fehler ab. Betrachtet man die Endwerte des Konsistenzfehlers, so ist er im Basisfall mit 0,068 % am höchsten. Erwartungsgemäß sinkt der Fehler wenn die Partikelzahl erhöht (0,05 %) oder das Gitter verfeinert (0,046 %) wird.

Ergebnisse für die Favre-Mittelwerte aus allen Rechenfällen sind in den Abbildungen 5.2.5 und 5.2.6 zusammengefasst. In Abb. 5.2.5 sind zunächst die Favre-Mittelwerte der axialen Strömungsgeschwindigkeit sowie der thermochemischen Variablen zusammen mit Messdaten dargestellt. Die Ergebnisse aus allen drei Rechenfälle unterscheiden sich in dieser Darstellung kaum, was darauf hindeutet, dass die Diskretisierung im Basisfall durch 32 Partikel pro Zelle und 85.596 Zellen ausreichend ist. Dies bestätigt sich auch in den radialen Profilen in Abb. 5.2.6, wo die Favre-gemittelte Temperatur und Axialgeschwindigkeit über dem Radius aufgetragen sind. Das leichte Rauschen, das in den berechneten Mittelwerten erkennbar ist, deutet darauf hin, dass eine Anzahl von 32 Partikel pro Zelle nicht unterschritten werden sollte. Eine weitere Reduktion würde den statistischen Fehler deutlich erhöhen.
Vergleicht man nun die Rechnung mit den Messungen, so ergibt sich in der Axialgeschwindigkeit, den Hauptspezies O_2, H_2O und CO_2 sowie in der Temperatur eine sehr gute Übereinstimmung. Die Spitzenwerte und der qualitative Verlauf werden richtig wiedergegeben. Allerdings zeigt sich bei Betrachtung der Temperatur, dass diese im Bereich zwischen 30 und 50 Durchmessern stromab der Brennstoffdüse deutlich überschätzt wird. In diesem Bereich werden in der Rechnung die Edukte O_2 und CH_4 zu rasch abgebaut und folglich durch die Rechnung unterschätzt, während sich die Produkte CO_2 und H_2O zu schnell bilden und somit überschätzt werden. Die Ursache für diese Abweichung lässt sich nicht alleine durch Betrachtung der Mittelwerte klären. Im vorigen Abschnitt wird eine ähnliche Abweichungen bei der "H3"-Flamme beobachtet. Allerdings geht diese Abweichung mit einer überhöhten Ausbreitungsrate des Brennstoffstrahles einher. Im vorliegenden Fall stimmt die errechnete Axialgeschwindigkeit entlang der Flammenachse mit der gemessenen sehr gut überein. Auch die radialen Profile der Axialgeschwindigkeit zeigen in diesem Bereich keine großen Abweichungen. Die Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung ist gerade für die Axialgeschwindigkeiten insgesamt sehr gut, wie in Abb. 5.2.6 deutlich wird. Lediglich bei 15, 45 und 60 Durchmessern stromab liegen leichte Abweichungen vor. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Abweichung in den thermochemischen Variablen zwischen 30 und 50 Durchmessern stromab der Brennstoffdüse entweder durch die Wahl der Mischungsmodellkonstanten verursacht wird oder durch die sich aus dem Turbulenzmodell ergebenden turbulenten Zeit- und Längenmaße. Zunächst sei hier auf die Wahl der Mischungsmodellkonstanten eingegangen. Verwendet wird, wie bereits erwähnt, ein Wert von $C_\phi = 3,5$ statt dem empfohlenen Wert von $C_\phi = 2$. Das führt zu einer erhöhten Abklingrate in der Varianz: Der thermochemische Zustand eines stochastischen Partikels relaxiert durch die erhöhte Mischungsmodellkonstante schneller in Richtung des Mittelwertes. In diesem Fall muß zwangsläufig die errechnete Varianz kleiner als

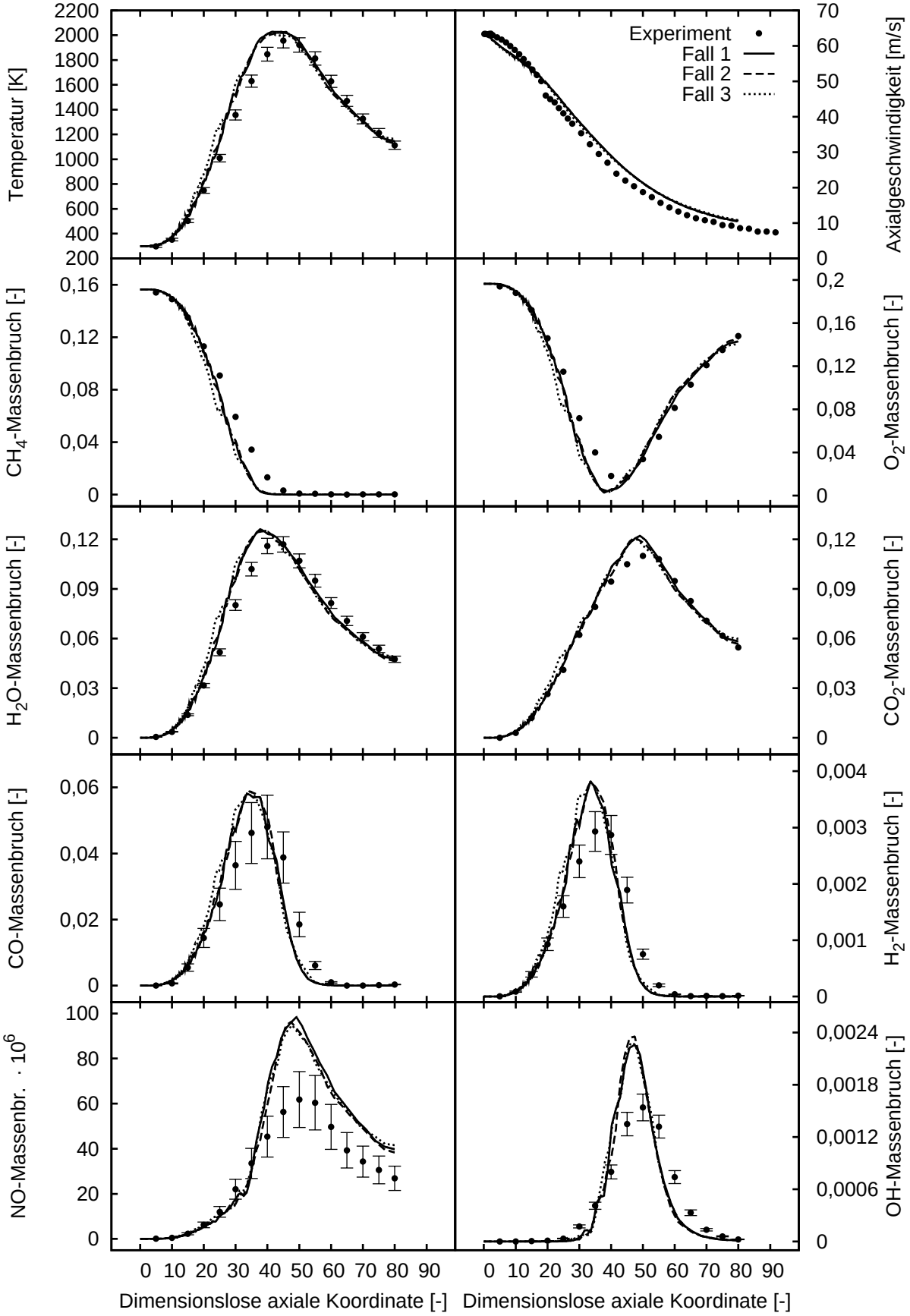


Abbildung 5.2.5: Favre-Mittelwerte entlang der Flammenachse ("Sandia-D"-Flamme) [52].

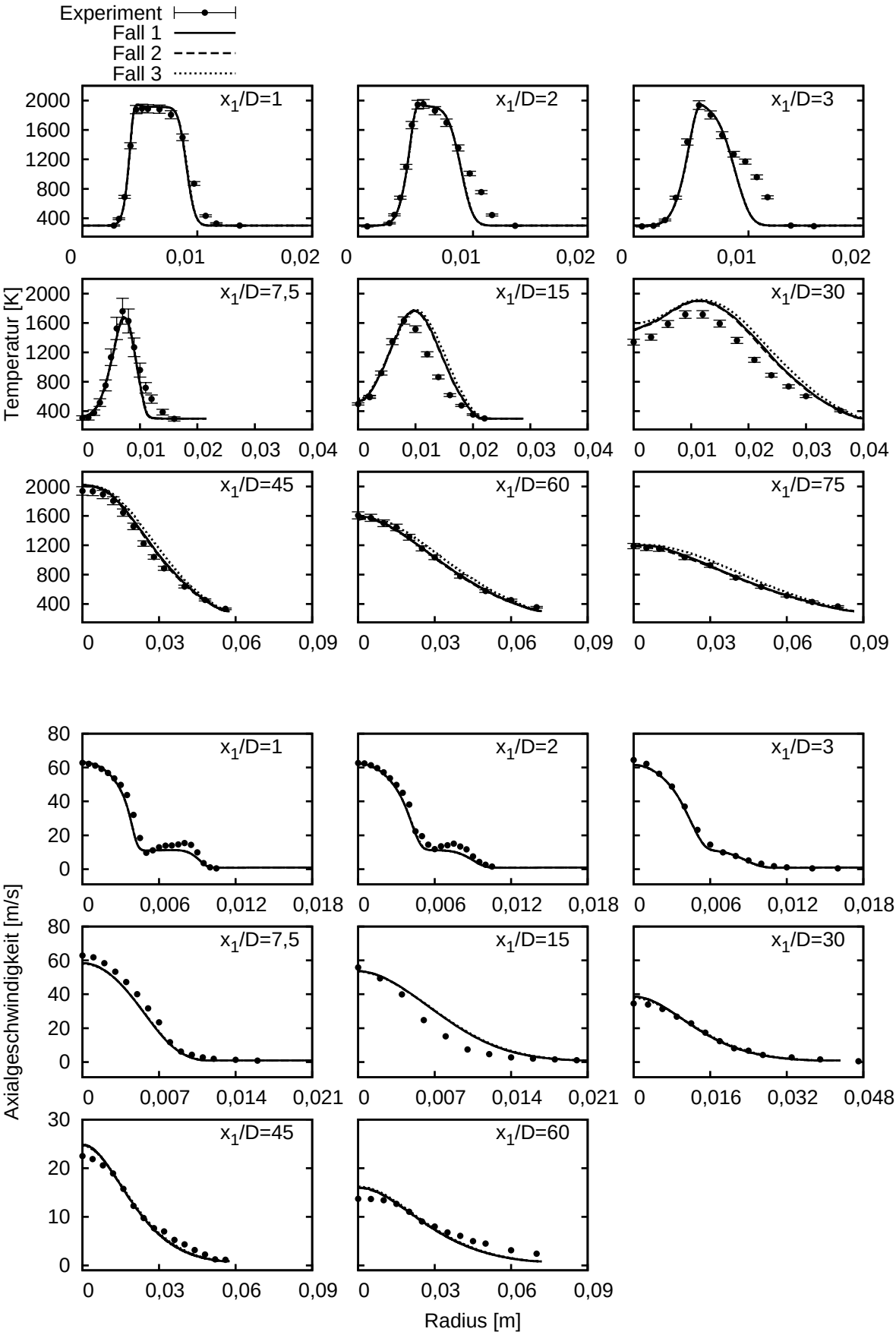


Abbildung 5.2.6: Favre-Mittelwerte der Temperatur und der axialen Geschwindigkeit an verschiedenen radialen Positionen ("Sandia-D"-Flamme) [52].

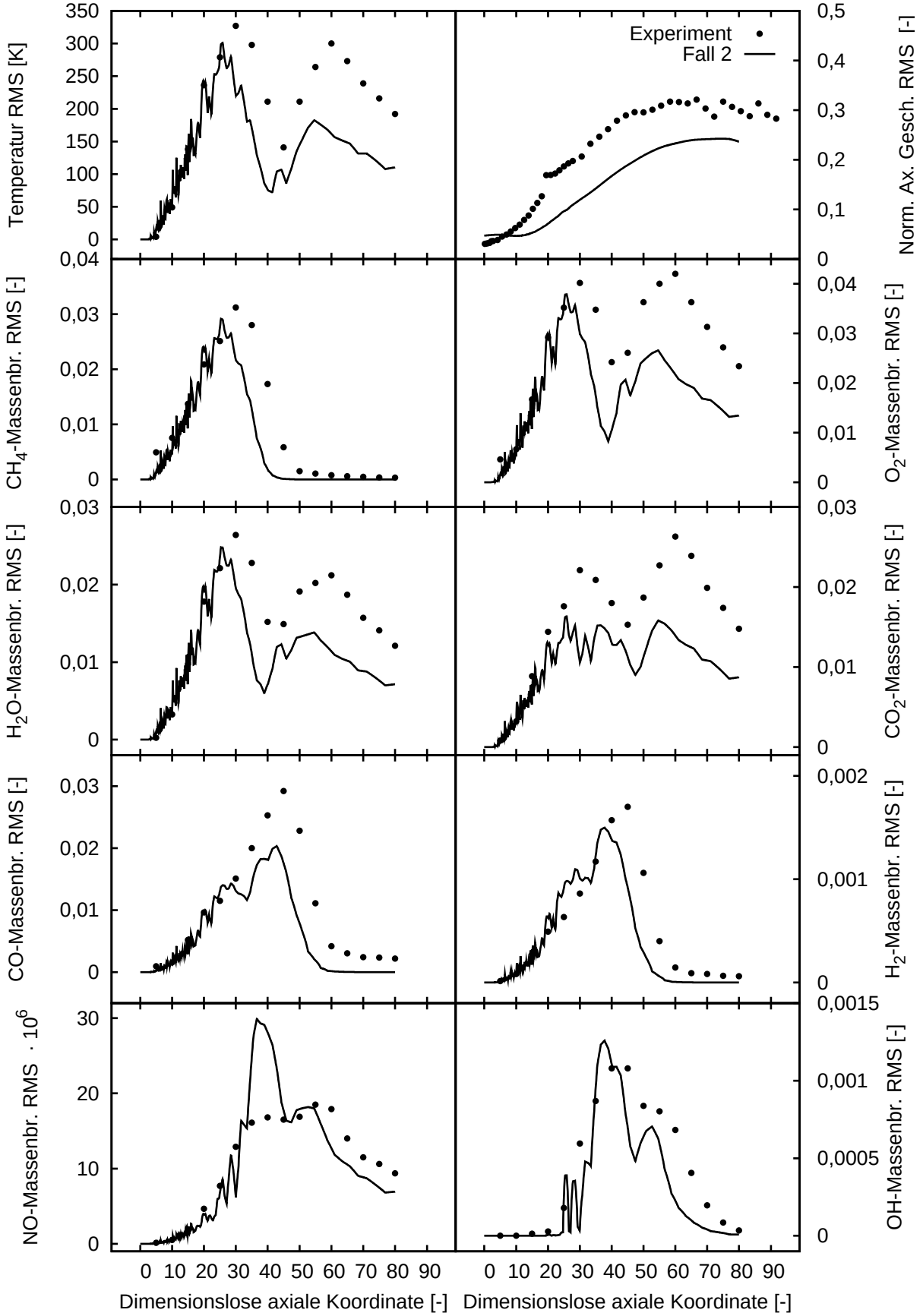


Abbildung 5.2.7: Standardabweichungen entlang der Flammenachse ("Sandia-D"-Flamme). Temperatur RMS nach [52].

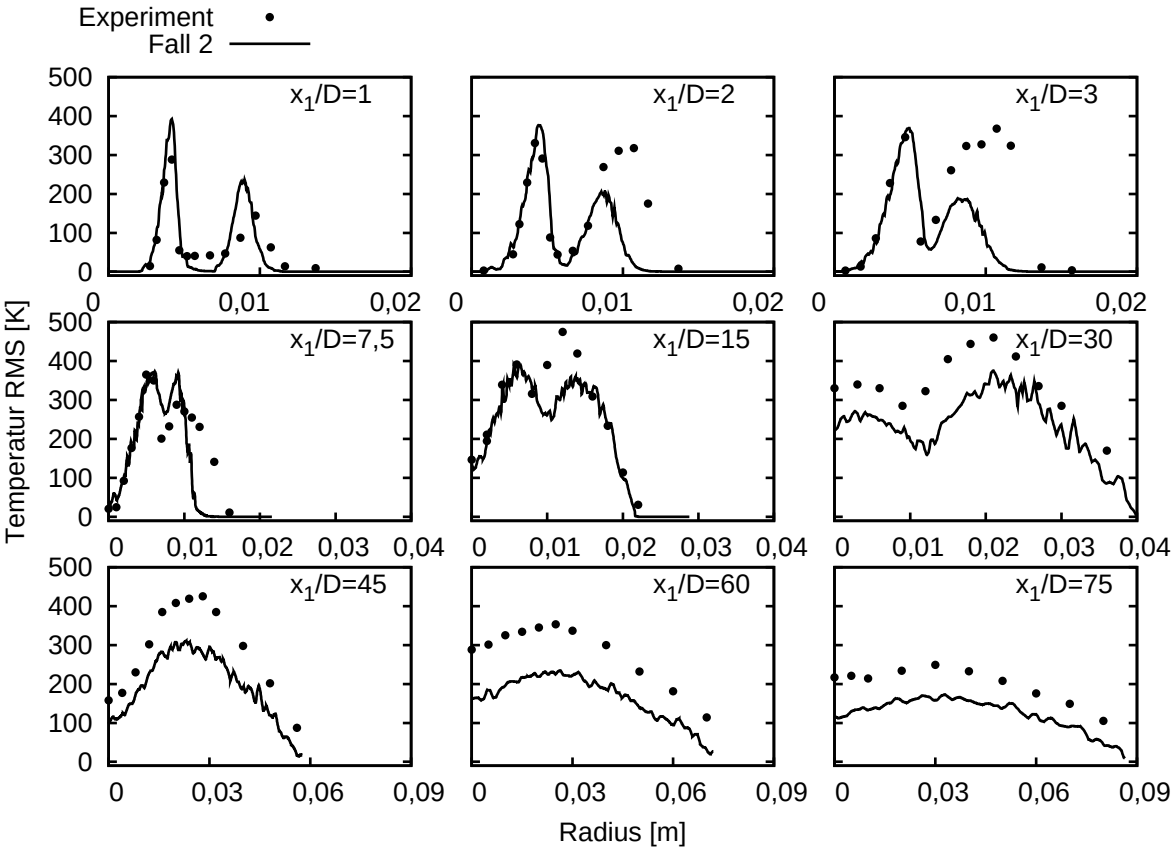


Abbildung 5.2.8: Standardabweichung der Temperatur an verschiedenen radialen Positionen ("Sandia-D"-Flamme).

die gemessene ausfallen. Um dies zu überprüfen, sind in Abb. 5.2.7 die Standardabweichungen der thermochemischen Variablen entlang der Flammenachse aufgetragen. Die Standardabweichungen werden hier für den Fall 2 ausgewertet, da dieser die höchste Partikelzahl aufweist. Da diese zweiten Momente im Gegensatz zu den Favre-Mittelwerten nicht zeitlich gemittelt sind, fällt der statistische Fehler größer aus, was sich in verrauschten Verläufen niederschlägt. Der Vergleich von Rechnung und Messung bestätigt indes obige Vermutung. Bis zu einer Distanz von 30 Durchmessern vom Düsenauslass ist die Übereinstimmung zwischen errechneter und gemessener Standardabweichung sehr gut. Ab einer Distanz von 30 Durchmessern bricht dann die berechnete Standardabweichung schlagartig ein. Im weiteren Verlauf der Flamme wird die Standardabweichung zwar qualitativ richtig wieder gegeben, jedoch wird der Absolutwert um bis zu Faktor zwei unterschätzt. Somit könnten die Fehler in den Favre-Mittelwerte zwischen 30 und 50 Durchmessern stromab der Brennstoffdüse auf die ungünstige Wahl der Mischungsmodellkonstante zurückgehen. Gegen diese Vermutung spricht allerdings die Arbeit von Raman et al. [154]. Es zeigt sich hier, dass es einer signifikanten Erhöhung der Modellkonstanten bedarf, um deutlich sichtbare Änderungen in den Mittelwerten zu erzielen. Bei Änderung von $C_\phi = 2,4$ auf $C_\phi = 3$ wie in [154] beschrieben, ergeben sich nur sehr geringe Änderungen in der Lösung. Eine weitere Ursache für diese Abweichungen können Ungenauigkeiten im turbulenten Zeitmaß sein, da dieses direkt in das Mischungsmodell einfließt. Des Weiteren geht auch das turbulente Längenmaß über die turbulente Diffusivität im Wiener Prozess in das Berechnungsverfahren ein. Das turbulente Zeit- und Längenmaß lassen sich aus den vorliegenden Messdaten nicht ermitteln um einen Vergleich mit Berechnungsergebnissen vorzunehmen (dazu wäre beispielsweise die Kenntnis der turbulenten Dissipation

aus Messungen notwendig). Allerdings lassen sich die gemessenen Geschwindigkeitsschwankungen mit Berechnungsergebnissen abgleichen. Beispielhaft ist in Abb. 5.2.7 ein Vergleich zwischen errechneten und gemessenen Geschwindigkeitsfluktuationen in Achsenrichtung dargestellt. Die berechnete Geschwindigkeitsfluktuation wird dabei aus der turbulenten kinetischen Energie abgeschätzt. Die Geschwindigkeitsfluktuationen sind in dieser Darstellung normiert mit der lokalen mittleren Strömungsgeschwindigkeit, um eine Vergleichbarkeit mit anderen Literaturstellen herzustellen. Es zeigt sich in diesem Fall, dass das k-ε-Modell bestenfalls eine Näherung zu liefern vermag. Die Abweichung ist signifikant und wird auch in anderen Arbeiten beobachtet, die das Transportgleichungs-PDF-Verfahren in Kombination mit dem k-ε-Modell verwenden [5, 154]. Allerdings zeigt sich bei diesem Vergleich kein eindeutiges Bild was die Genauigkeit der berechneten Geschwindigkeitsschwankungen angeht. Während Amani et al. [5] ähnlich wie hier zu niedrige Geschwindigkeitschwankung berechnen, ergeben sich bei Raman et al. [154] deutlich höhere Schwankungswerte. Obwohl die Ursache für die Abweichung in den Schwankungswerten nicht abschließend geklärt werden kann, muß dennoch davon ausgegangen werden, dass Fehler durch die Modellierung der turbulenten Zeit- und Längenskalen eine wichtige Rolle spielen und somit auch die Genauigkeit der Rechnung sowohl in den Mittelwerten als auch in den Standardabweichungen beeinflussen.

Abschließend wird noch auf die Temperatur sowie die Temperaturstandardabweichung eingegangen, die in den Abb. 5.2.6 und 5.2.8 über dem Radius aufgetragen sind. Der Pilotgasstrom ist in Abb. 5.2.6 bei $x_1/\mathrm{D} = 1$ als Stufe im Favre-gemittelten Temperaturprofil erkennbar. Bis zu einer Entfernung von 15 Durchmessern stromab findet eine Durchmischung der Pilotgase mit Frischgasen aus dem Oxidator- und dem Brennstoffstrom statt, was zu einem stetigen Absinken der Spitzentemperatur auf ca. 1700 K führt. Ab 30 Durchmessern stromab ist das Wiederzünden durch einen Temperaturanstieg sowohl auf der Flammenachse als auch an den Flammenflanken deutlich zu erkennen. Weiter stromab mischen sich dann die Abgase mit der Umgebungsluft, was zum typischen "glockenförmigen" Temperaturprofil führt. Insgesamt ist auch hier die Übereinstimmung zwischen den errechneten und gemessenen Favre-Mittelwerten sehr gut. Lediglich im Nahbereich bei 3 und 7,5 Durchmessern Abstand von der Düse wird die oxidatorseitige Temperatur unterschätzt, was vermutlich ein Effekt der Schmidtzahl ist. Auch zeigen sich zwischen den einzelnen Rechenfällen kaum Unterschiede, was nochmals die ausreichende Diskretisierung des Basisfalls durch das Rechengitter und die Partikelzahl bestätigt. Weniger gut fällt hingegen die Übereinstimmung in der radialen Standardabweichung der Temperatur aus. Bis zu einem Abstand von 15 Durchmessern stromab der Brennstoffdüse ist die Übereinstimmung akzeptabel. Ab 30 Durchmessern machen sich jedoch die Probleme in der Mischungs- bzw. Turbulenzmodellierung bemerkbar, die für diesen Bereich bereits im axialen Profil beobachtet werden. Wie zuvor wird auf der axialen Position das RMS durchgängig um bis zu Faktor 2 unterschätzt. Hingegen ist die Unterschätzung im Nahbereich, d.h. bei $x_1/\mathrm{D} = 2$ und $x_1/\mathrm{D} = 3$ auf die zu geringe Flammenbreite zurückzuführen (siehe dazu Abb. 5.2.6).

Aufschlussreich ist an dieser Stelle auch die Darstellung der Partikeleigenschaften an diesen radialen Positionen in Form von Streudiagrammen. Diese sind in Abb. 5.2.9 dargestellt, wo die Partikeltemperatur über dem Mischungsbruch zusammen mit experimentell gemessenen Daten aufgetragen ist. Die Mischungsbruchdefinition ist nach Barlow [13] durch

$$Z = \frac{0,5\,\frac{\mathcal{Z}_\mathrm{H}-\mathcal{Z}_{\mathrm{H},OX}}{M_\mathrm{H}} + 2\,\frac{\mathcal{Z}_\mathrm{C}-\mathcal{Z}_{\mathrm{C},OX}}{M_\mathrm{C}}}{0,5\,\frac{\mathcal{Z}_{\mathrm{H},B}-\mathcal{Z}_{\mathrm{H},OX}}{M_\mathrm{H}} + 2\,\frac{\mathcal{Z}_{\mathrm{C},B}-\mathcal{Z}_{\mathrm{C},OX}}{M_\mathrm{C}}}, \tag{5.2.1}$$

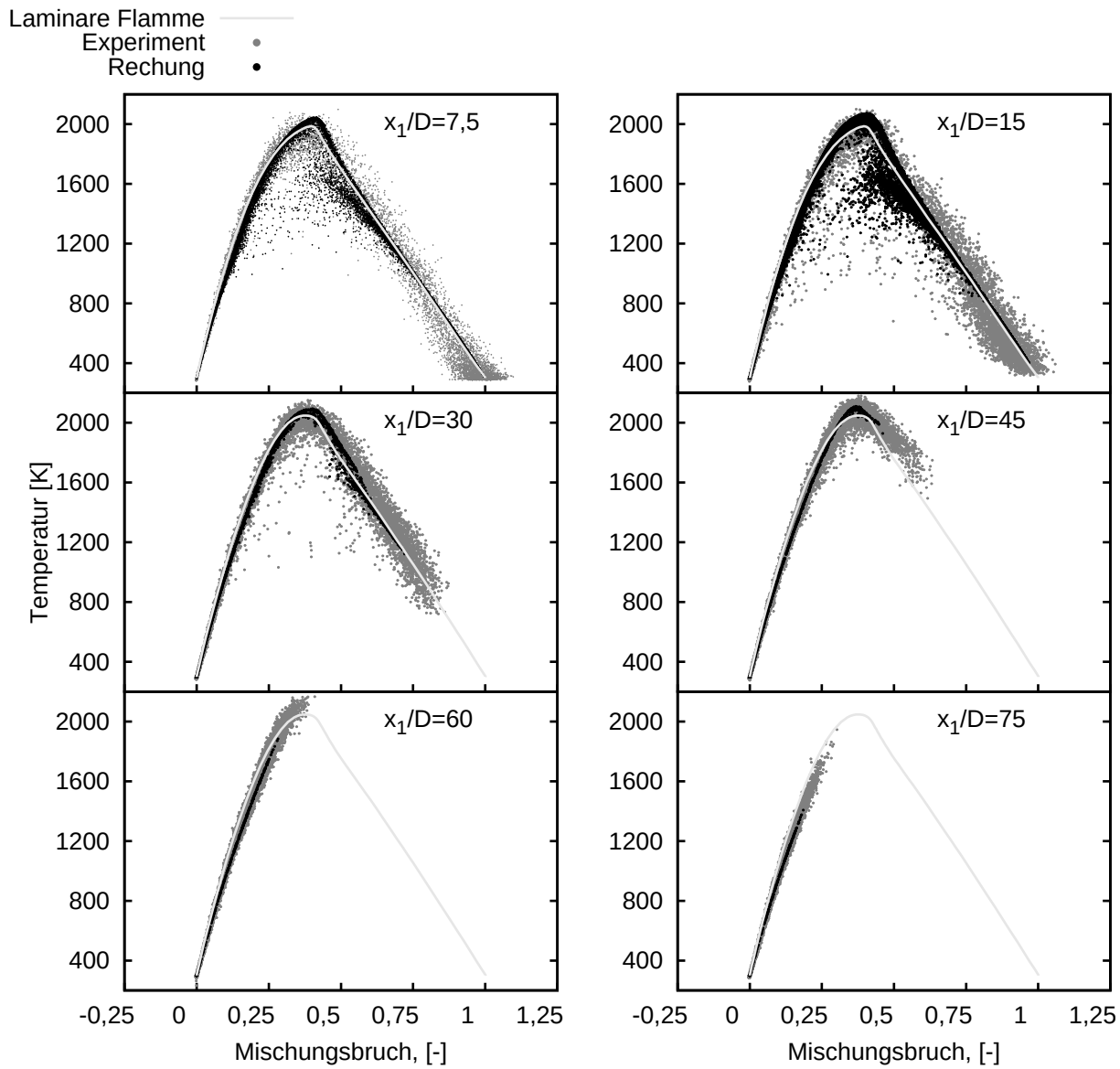


Abbildung 5.2.9: Streudiagramme der Temperatur. Helle Punkte stehen für Messwerte, dunkle Punkte für berechnete Werte. Die helle, durchgezogene Linie sind Referenzwerte aus Rechnungen laminarer Flammen.

definiert, wobei $\mathcal{Z}_\mathrm{C}$ für den Elementmassenbruch vom Kohlenstoff und $\mathcal{Z}_\mathrm{H}$ für den Elementmassenbruch von Wasserstoff steht. Die mit OX bzw. B indizierten Elementmassenbrüche bezeichnen Werte im Oxidator- bzw. Brennstoffstrom. Neben den Messpunkten ist in Abb. 5.2.9 als durchgezogene Linie noch der Temperaturverlauf einer laminaren Flamme bei einer Streckungsrate von 110 1/s (bei 7,5 und 15 Durchmessern Entfernung von der Düse) bzw. 28 1/s (bei 30 bis 50 Durchmessern Entfernung von der Düse) eingetragen. Im Gegensatz zur "H3"-Flamme ist hier eine laminare Gegenstromflamme zu verwenden, da sich im Brennstoffstrom im chemischen Gleichgewicht ein verbrannter Zustand einstellen würde, was nicht konsistent zum Versuch ist. Diese Auftragung der Temperatur einer laminaren Flamme dient zur Orientierung und hilft zu identifizieren, an welchen Stellen lokales Verlöschen der Flamme auftritt. Partielles lokales Verlöschen tritt insbesondere bei 7,5 und 15 Durchmessern Entfernung von der Düse auf. Hier werden auch Probleme mit der Stabilisierung der Transportgleichungs-PDF-Rechnung beobachtet. Es zeigt sich, dass das Transportgleichungs-

PDF-Verfahren qualitativ das lokale Verlöschen zu erfassen vermag. Jedoch überschätzt es quantitativ auf der Brennstoffseite das Verlöschen und unterschätzt es auf der mageren Seite. Weiter stromab geht das lokale Verlöschen zurück und der Temperaturverlauf folgt dem der laminaren Flamme. Diese Darstellung gibt auch Aufschluss über beobachtete Fehler in den Standardabweichungen aus Abb. 5.2.8. Während im Nahbereich durchaus das lokale verlöschen der Flamme mit eine Ursache für die Temperaturschwankungen darstellt, werden die Schwankungen stromab vornehmlich durch die Fluktuation im Mischungsbruch bestimmt. In diesem Bereich ließe sich die Flamme vermutlich sehr gut durch ein stationäres Flamelet-Modell beschreiben, während dies im Nahbereich, wo Verlöschen auftritt, nicht ohne weiteres möglich ist.

5.2.3 Berechnung der Stickoxide

Nachdem die Flamme vollständig beschrieben ist, soll nun wieder der Hauptfrage nachgegangen werden, nämlich der Berechnung von Stickoxiden. In Abb. 5.2.5 sind neben den Hauptspezies die Massenbrüche von Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Hydroxyl und Stickoxid entlang der Flammenachse aufgetragen. Die Ergebnisse für Kohlenmonoxid und Wasserstoff stimmen im Rahmen der Messungenauigkeit für alle drei Rechenfälle sehr gut mit dem Experiment überein. In den Stickoxiden sowie im Hydroxyl-Radikal liegen Abweichungen gegenüber der Messung vor. Dies ist im Falle der Stickoxide vermutlich auf die zu geringe Temperaturvarianz zurückzuführen: Die Temperatur ist nach oben hin durch die adiabate Flammentemperatur beschränkt, d.h. eine Möglichkeit die Varianzen zu erhöhen besteht in Schwankungen hin zu niedrigeren Temperaturen. In einem solchen Fall würde die Häufigkeit "kalter" Zustände zunehmen, was in einer Reduktion der Stickoxide resultiert. Trotz dieser Probleme ist die Übereinstimmung zwischen dem errechnete NO Spitzenwert von $98 \cdot 10^{-6}$ und dem gemessenen von $60 \cdot 10^{-6}$ sehr gut. Berücksichtigt man darüber hinaus die hohe Messungenauigkeit von bis zu 20 %, so fällt der Vergleich noch günstiger aus, wenn man als Obergrenze für den möglichen Messwert $75 \cdot 10^{-6}$ annimmt. Im Nahbereich bis zu 30 Durchmessern Abstand von der Brennstoffdüse passen Messung und Rechnung perfekt zusammen, da hier auch die Temperaturvarianz sehr gut getroffen wird. Im Vergleich zur Arbeit von Raman et al. [154] sind die hier erzielten Ergebnisse für NO Konzentrationen jedoch deutlich schlechter. Allerdings gilt es zu berücksichtigen, dass Raman et al. [154] in ihrer Arbeit die Konzentrationen von H_2O und CO_2 deutlich überschätzen. Hier hingegen, werden die Konzentrationen dieser Stoffe sehr gut getroffen. Dies ist von Bedeutung für die Stickoxidberechnung. Denn diese Stoffe gehen über ihre Partialdrücke in das Strahlungsmodell ein. Eine Überschätzung der Stoffkonzentration erhöht auch die Strahlungsverluste, und beeinflusst somit die errechneten Stickoxidkonzentrationen. Eine derartiger Effekt ist bei der Arbeit von Raman et al. [154] nicht auszuschließen. Im Vergleich dazu erzielen Wang und Chen [180] ähnliche Ergebnisse in den NO Konzentrationen wie hier. Allerdings verwenden diese Autoren den GRI 3.0 Mechanismus, der wie in Abschn. 4.2.1 erläutert, die Tendenz hat Stickoxidkonzentrationen zu überschätzen. Diese These bestätigt sich auch in der Arbeit von Raman et al. [154], die einen Vergleich der mit dem GRI 3.0 und GRI 2.11 erzielten NO-Konzentrationen vorstellen.
Interessant an dieser Stelle ist auch ein Vergleich mit weiteren Verbrennungsmodellen, nämlich mit "laminarer Chemie" und dem "assumed-PDF"-Ansatz. Ein ähnlicher Vergleich wird bereits im vorigen Abschnitt für die "H3"-Flamme vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.2.10 zusammengefasst. Es zeigt sich bei einem Vergleich der Temperaturverläufe, dass das Transportgleichungs-PDF-Verfahren in der Temperaturberechnung beiden Ansätzen deutlich überlegen ist. Während es die Spitzentemperatur punktgenau vorhersagt, überschätzen die "laminare Chemie" und der "assumed-PDF"-Ansatz die Temperatur um 100 K. Interessant ist dabei, dass alle Verbrennungsmodelle im Bereich zwischen 30 und 50 Durch-

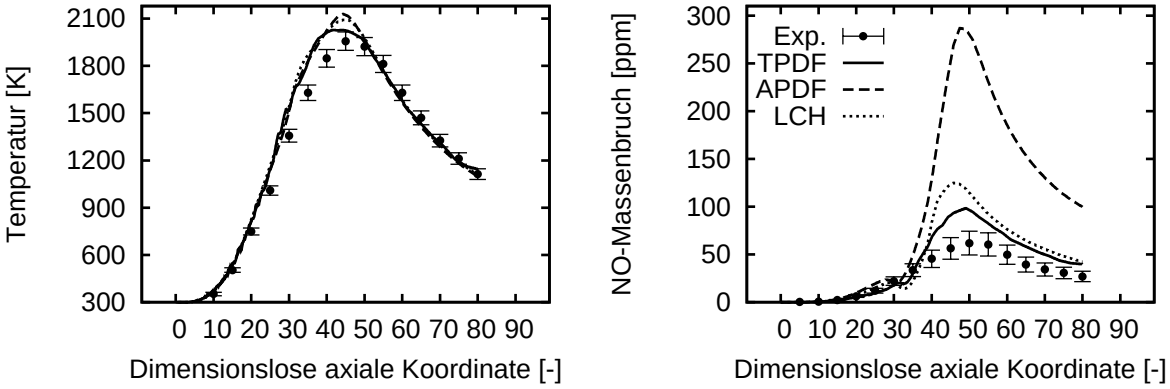


Abbildung 5.2.10: Vergleich von Temperatur und Stickoxiden, berechnet mit dem Transportgleichungs-PDF-Verfahren (Linie "TPDF"), "laminare Chemie" (Linie "LCH") und "assumed-PDF" (Linie "APDF"). Punkte "Exp." stehen für Messwerte [52].

messern stromab der Flamme die Temperatur überschätzen. Dies würde im Falle des Transportgleichungs-PDF-Verfahrens daraufhin deuten, dass nicht alleine das Mischungsmodell Fehler verursacht, sondern auch das Turbulenzmodell mit verantwortlich ist. Betrachtet man nun die mit "laminarer Chemie" und der "assumed-PDF" berechneten Stickoxidverläufe in Abb. 5.2.10, so überschätzt die "laminare Chemie" die Obergrenze der Messung mit ca. $125 \cdot 10^{-6}$ um einen Faktor von 1,7 und der "assumed-PDF"-Ansatz mit ca. $287 \cdot 10^{-6}$ um einen Faktor von 3,8. Diese Darstellung darf jetzt nicht zur voreiligen Annahme verleiten, dass die "laminare Chemie" besser sei als der "assumed-PDF"-Ansatz. Vielmehr geschieht hier ein gegenseitiges Auslöschen von Modellfehlern. Da die laminare Chemie die Fluktuation in der Temperatur nicht berücksichtigt, würde im Falle einer exakten Vorausberechnung der mittleren Temperatur zu wenig NO gebildet werden. Dies wird im vorliegenden Fall durch die überhöhte Vorhersage der mittleren Temperatur, insbesondere aber durch die Überschätzung der mittleren Maximaltemperatur um 100 K, kompensiert, so dass die "laminare Chemie" scheinbar das richtige Ergebnis erzielt. Der "assumed-PDF"-Ansatz versucht hingegen die Fluktuation in der Temperatur zu berücksichtigen und würde, bei genauer Vorausberechnung der mittleren Temperatur, die Stickoxidkonzentrationen unter Berücksichtigung der Fluktuation erhöhen. Da allerdings der maximale Temperaturmittelwert bereits um 100 K zu hoch ist, trifft dies auch auf die NO-Konzentrationen zu. Letztlich bestätigt dieser Vergleich die Notwendigkeit, Transportgleichungs-PDF-Verfahren einzusetzen, wenn man langfristig in der Lage sein will, NO genau zu berechnen.

5.3 Abgehobene Wasserstoffflamme ("Cabra"-Flamme)

Zum Abschluss der Modellvalidierung wird eine abgehobene Wasserstoffflamme untersucht. Als Testfall wird hier die sogenannte "Cabra"-Flamme herangezogen, die von Cabra et al. [24] experimentell und numerisch untersucht worden ist.

5.3.1 Testfallbeschreibung und Modellierung

Der Brenner für die "Cabra"-Flamme ist in Abb. 5.3.1 dargestellt. Ähnlich wie bei den Brennern der vorangegangenen Flamme ist der Aufbau sehr einfach. Der rotationssymetrische Brenner besteht aus einer Brennstoffdüse mit einem Innendurchmesser von 4,57 mm im Zentrum. Konzentrisch dazu befindet sich ein Pilotbrenner mit einem Außendurchmesser von 210 mm. Die Grundfläche dieses Pilotbrenners besteht aus einer perforierten Platte mit 87 % Blockung. Die Brennstoffdüse überragt den Pilotbrenner um 70 mm. Als Brennstoff wird ein Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff eingesetzt, welches mit einer Geschwindigkeit von 107 m/s aus der Düse austritt, was einer auf den Durchmesser bezogenen Reynoldszahl von 23.600 entspricht. Im Pilotbrenner wird ein mageres Gemisch aus Wasserstoff und Luft verbrannt und bildet einen Abgasstrom, der mit einer Geschwindigkeit von 3,5 m/s den Brennstoffstrahl ummantelt. Der durch die Oxidation des Wasserstoffs vorgewärmte Restsauerstoff im Abgasstrom steht dann für die Oxidation des Brennstoffstrahles zur Verfügung. Aufgrund des hohen Impulses penetriert der Brennstoffstrahl zunächst den Abgasstrom und zündet erst stromab der Brennstoffdüse, so dass sich eine abgehobene Flamme einstellt. In den Versuchen von Cabra et. al [24] wird eine Abhebehöhe von 10 Durchmessern Abstand vom Düsenauslass beobachtet. Zur Definition der Abhebehöhe wird die Hydroxylkonzentration herangezogen und als Abhebepunkt die Stelle definiert, an der der Hydroxylmassenbruch den Schwellwert von $600 \cdot 10^{-6}$ überschreitet. Der Grundgedanke bei der Konstruktion des Versuches ist es die thermochemischen Vorgänge in einer Gasturbinenbrennkammer nachzubilden, d.h. das Zünden eines turbulenten Brennstoffstromes in einem heißen Abgasstrom. Dabei sollte die Strömungsform möglichst einfach gehalten werden. Daher wird bewusst auf eine Verdrallung der Strömung wie in technischen Anwendungen verzichtet. Für diese Flamme werden in [24] unter anderem Messungen zu Temperatur und Stoffkonzentrationen von Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Wasser, Hydroxyl sowie Stickoxiden zur Verfügung gestellt. Für die Messfehler werden in [24] folgende Werte angegeben: 3 % für Temperatur, 3 % für Stickstoff, 4 % für Wasser und 10 % für die Stickoxide sowie Hydroxyl. Der Fehler im Sauerstoff wird am besten durch einen Fehlerbereich von ± 0,005 wiedergegeben [24]. Messungen zu Strömungsgeschwindigkeiten werden von Cabra et al. [24] nicht vorgenommen. Die Messdaten sind digital unter [1] verfügbar.

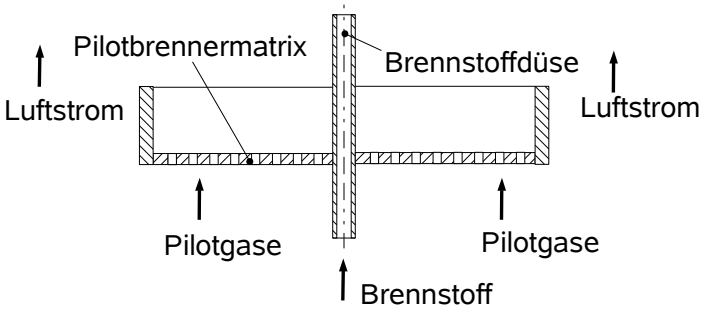


Abbildung 5.3.1: Brenner für "Cabra"-Flamme (Quelle [24])

Tabelle 5.4: Thermochemischer Zustand der Pilotgase ("Cabra"-Flamme).

Zustandsgröße		Zustandsgröße	
Temperatur	1059,10 K	Massenbruch H_2O	0,0651
Massenbruch O_2	0,1734	Massenbruch H_2O_2	$2,74 \cdot 10^{-10}$
Massenbruch O	$1,94 \cdot 10^{-10}$	Massenbruch HO_2	$2,11 \cdot 10^{-9}$
Massenbruch H_2	$8,75 \cdot 10^{-12}$	Massenbruch OH	$2,38 \cdot 10^{-7}$
Massenbruch H	$4,06 \cdot 10^{-15}$		

Trotz seiner technischen Relevanz hat der Testfall gravierende Schwachstellen, die seine Eignung als Validierungsfall schmälern. Dies betrifft vor allem die unzureichende Dokumentation der Randbedingungen. In der Arbeit von Cabra et al. [24] wird für den Brennstoffstrom eine Zusammensetzung von 25,37 vol.-% für Wasserstoff und 74,27 vol.-% für Stickstoff sowie eine Temperatur von 305 K angegeben. Allerdings verletzen diese Angaben das Gesetz von Dalton geringfügig wonach alle Molenbrüche in Summe eins ergeben müssen. Hier ergibt die Summe statt dessen 99,64 vol.-%. Geht man von einer Verdrehung der Nachkommastellen im Wasserstoff aus und setzt 25,73 vol.-% für Wasserstoff und 74,27 vol.-% für Stickstoff an, so ergibt sich wiederum ein konsistentes Bild. Im weiteren werden diese Werte für die Brennstoffzusammensetzung verwendet. Weitaus problematischer sind jedoch die Unsicherheiten in Bezug auf die Pilotgaszusammensetzung und Temperatur. Rechnungen von Masri et al. [107] und Cao et al. [26] zeigen, dass wenige Kelvin die Abhebehöhe in dieser Flamme signifikant beeinflussen. Daneben belegen Arbeiten von Gerlinger et al. [59], dass außer der Temperatur auch die Anwesenheit von Radikalen einen bedeutenden Einfluss haben kann, insbesondere Hydroxyl. In der Arbeit von Cabra et al. [24] finden sich jedoch nur Angaben zum Sauerstoffanteil (14,74 vol.-%), Wasseranteil (9,89 vol.-%) sowie Stickstoffanteil (75,43 vol.-%), die sich hier zu 99,97 vol.-% summieren. Angaben zu den Konzentrationen von Radikalen fehlen. Korrekturen dazu finden sich in [1]. Hier wird zusätzlich zu den obigen Werten eine Wasserstoffkonzentration von 0,05 vol.-% angegeben. Dies wirft jedoch neue Fragen auf, da in diesem Fall die Summe der Molanteile 100,02 vol-% ergibt. Daneben werden unter [1] noch Ergebnisse einer Gleichgewichtsrechnung präsentiert, die für den Pilotstrom eine Temperatur von 1080 K und eine Zusammensetzung von 14,79 vol.-% Sauerstoff, 74,94 vol.-% Stickstoff, 10,26 vol.-% Wasser, $4{,}62 \cdot 10^{-5}$ vol.-% Hydroxyl angeben. Da hier die Pilottemperatur bereits um 35 K über der Nenntemperatur von 1045 K liegt und somit nicht mehr im Bereich der Messungenauigkeit, wird auch die Verwendung dieser Randbedingung verworfen. Statt dessen wird hier ein anderer Weg zur Bestimmung sinnvoller Pilotrandbedingungen eingeschlagen. Aus [24] ist bekannt, dass der Pilotbrenner mit einem Wasserstoff-Luft-Gemisch bei einem Äquivalenzverhältnis von 0,25 betrieben wird. Nimmt man für die unverbrannten Gase eine Umgebungstemperatur 25°C und einen Druck von 100.000 Pa an, so lassen sich aus

Tabelle 5.5: Thermochemischer Gaszustand für Zündverzugsuntersuchungen [107].

Zustandsgröße		Zustandsgröße	
Temperatur	1003,03 K	Massenbruch H_2O	$6,13191 \cdot 10^{-2}$
Massenbruch O_2	0,162326	Massenbruch N_2	0.77518361
Massenbruch H_2	$1,17129 \cdot 10^{-3}$		

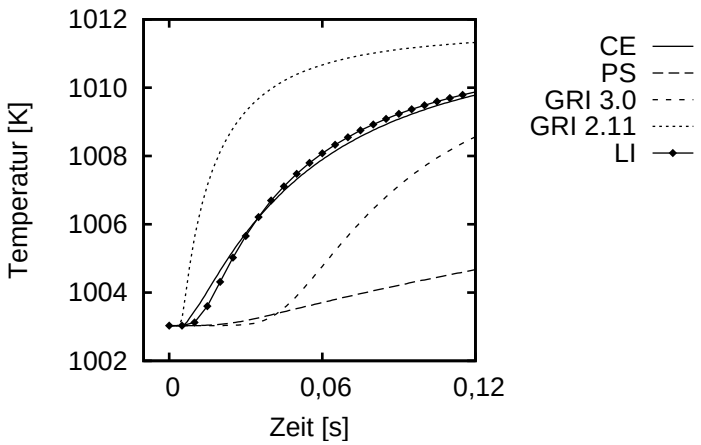


Abbildung 5.3.2: Zündverzugszeiten verschiedener Reaktionsmechanismen [53]: "O'Conaire"-Mechanismus (Kurve "CE"); "Peters"-Mechanismus (Kurve "PS"); "GRI 3.0"-Mechanismus (Kurve "GRI 3.0"); Mechanismus nach Li und Williams (Kurve "LI"); "GRI 2.11"-Mechanismus (Kurve "GRI 2.11)

einer Gleichgewichtsrechnung (adiabat-isobar) Temperatur und Zusammensetzung ermitteln. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Berechnet wird das Gleichgewicht unter Verwendung der Software Cantera [66]. Es zeigt sich, dass die Konzentrationen in den Radikalen tatsächlich sehr niedrig ausfallen, allerdings kann eine Beeinflussung der Zündung durch einen Anteil von $0,238 \cdot 10^{-6}$ an Hydroxyl nicht völlig ausgeschlossen werden. Für die weiteren Rechnungen werden daher die Werte aus Tabelle 5.4 für den thermochemischen Zustand des Pilotgases verwendet.

Neben den Randbedingungen bereiten auch die Reaktionsmechanismen für Wasserstoff deutliche Schwierigkeiten. In Abb. 5.3.2 sind Zündverzugszeiten verschiedener Reaktionsmechanismen bei Bedingungen zusammengefasst, die der Arbeit von Masri et al. [107] entnommen sind (siehe Tabelle 5.5). Der thermochemische Zustand des Gases liegt nach [107] auf der Mischungslinie zwischen dem Zustand des Pilotgasstromes und dem Brennstoffstrom. Es zeigt sich, dass die Zündverzugszeiten (der Zeitpunkt an dem die Temperaturänderungsraten ihr Maximum erreichen), in diesem Bereich extrem streuen. Beispielsweise ergibt sich unter Verwendung des "GRI 3.0"-Mechanismus [167] (Kurve "GRI 3.0" in Abb. 5.3.2) die längste Zündverzugszeit mit ungefähr 0,061 s. Im Gegensatz dazu liefert der "GRI 2.11"-Mechanismus [19] (Kurve "GRI 2.11") eine Zündverzugszeit von 0,007 s. Zwischen diesen Werten liegt eine Spannbreite von einer Größenordnung. Für die "Cabra"-Flamme zeigt

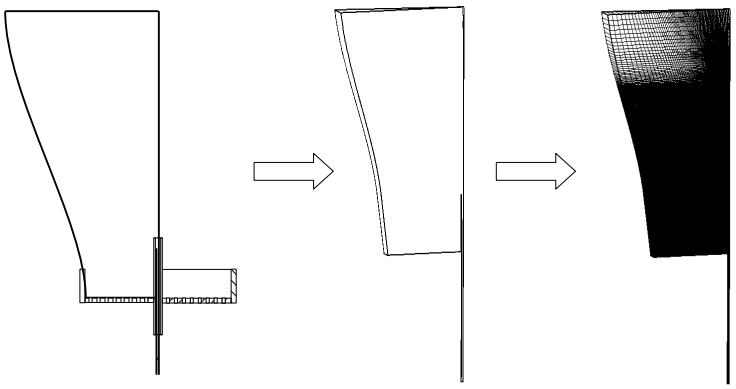


Abbildung 5.3.3: Rechengebiet für "Cabra"-Flamme.

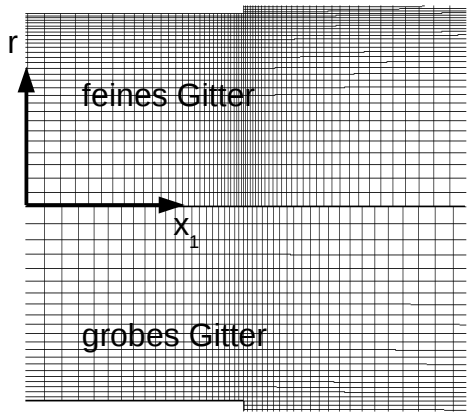


Abbildung 5.3.4: Gitterauflösungen im Nahbereich der Brennstoffdüse ("Cabra"-Flamme).

sich, dass unter Verwendung der Randbedingungen aus Tabelle 5.4 mit dem "GRI 3.0"-Reaktionsmechanismen die korrekte Abhebehöhe nicht eingestellt werden kann. Statt dessen wird bei Verwendung des "GRI 3.0"-Reaktionsmechanismus die Flamme aus dem Rechengebiet herausgetragen. Dies ist damit zu erklären, dass die Flamme letztlich kinetisch kontrolliert ist [107] und somit besonders sensitiv auf Abweichungen in der Zündverzugszeit reagiert. Neben den "GRI"-Mechanismen sind in Abb. 5.3.2 Rechnungen mit dem Reaktionsmechanismus nach Peters [139] dargestellt (Kurve "PS"). Dieser wird für die in Abschn. 5.1 vorgestellten Rechnungen zur "H3"-Wasserstoffflamme verwendet. Abbildung 5.3.2 zeigt, dass dieser eine Zündverzugszeit von ca. 0,047 s liefert, die somit kürzer ist als die des "GRI 3.0"-Mechanismus. Allerdings liefert der Mechanismus eine langsame Wärmefreisetzung, was mit einem langsamen Temperaturanstieg verbunden ist. In den folgenden Rechnungen wird der Mechanismus nach Li und Williams [99] verwendet (Kurve "LI"), der wie in Abschn. 4.2.2 dargestellt, gute Ergebnisse in der Stickoxidvorhersage verspricht. Dieser hat eine ähnliche Zündverzugszeit wie der "O'Conaire"-Mechanismus [135] (Kurve "CE"), der eine weite Verbreitung in der Berechnung von Wasserstoffverbrennungsvorgängen findet.

In Abb. 5.3.3 ist das Rechengebiet für die "Cabra"-Flamme dargestellt. Wie zuvor werden die Rechnung auf Grund der Rotationssymmetrie der Flamme in einem zweidimensionalen Segment mit 10° Ausdehnung in Umfangsrichtung durchgeführt. Es umfasst neben dem Pilotbrenner auch ein Stück der Pilotdüse von 50 Durchmessern Länge, um am Düsenauslass eine ausgebildete Rohrströmung zu erzeugen. Am geschwungenen Außenrand wird parallel zum Brennstoffstrahl verbranntes Pilotgas in das Rechengebiet eingeführt. Wie in den vorigen Fällen werden zwei verschiedene Rechengitter verwendet, um die Abhängigkeit der Lösung von der Gitterauflösung zu untersuchen. In Abb. 5.3.4 werden die verwendeten Gitter ein-

Tabelle 5.6: Rechenfälle für die "Cabra"-Flamme.

Fall	Gesamtzahl an Zellen	Anzahl an stochastischen Partikel pro Zelle
1	57838	32
2	57838	64
3	133624	32

ander gegenübergestellt. Das grobe Gitter besitzt 57.838 Zellen, das feine 133.624. Um die Unabhängigkeit der Lösung von der Diskretisierung nachzuweisen werden zunächst die in Tabelle 5.6 dargestellten Rechenfälle untersucht. Fall 1 dient mit 32 Partikeln pro Zelle und einer Gitterauflösung von 57.838 Zellen als Basisfall. Ausgehend von diesem Basisfall wird zum einen die Partikelzahl unter Beibehaltung des Rechengitters auf 64 Partikel pro Zelle erhöht (Fall 2) bzw. das Gitter bei gleichbleibender Partikelzahl verfeinert auf 133.624 Zellen (Fall 3).

5.3.2 Berechnung der Flamme mit Standard-Modellkonstanten

Konvergenzverläufe für die im vorigen Abschnitt erläuterten Rechenfälle sind in Abb. 5.3.5 zusammengefasst. Gestartet werden alle Rechnung von einer auskonvergierten reaktiven Rechnung, die mit dem "assumed-PDF"-Ansatz unter Verwendung eines Reaktionsmechanismus nach Kathrotia [80] berechnet werden. Daher sind die Residuen des Finite-Volumen-Lösers, dargestellt in der linken Spalte von Abb. 5.3.5, zu Beginn der Rechnung bereits auf einem niedrigen Niveau. In allen Fällen werden zunächst ca. 20.000 Iterationen gerechnet, bis sich ein statistisch stationärer Zustand einstellt. Während dieser Rechendauer wird kaum eine Änderung in den Residuen beobachtet. Ist der stationäre Zustand erreicht, so wird die zeitliche Mittelung eingeschaltet. In den Fällen 1 und 2 wird zunächst mit einem Gewichtungsparamter von 500 gearbeitet. Um eine bessere Glättung zu erzielen wird dieser später auf $NTA_{max} = 5.000$ erhöht, was das weitere Absinken der Residuen erklärt. Im Fall 3 wird von Anfang an mit einem Gewichtungsparameter von 5.000 gearbeitet, weshalb nur eine Stufe in den Residuenverläufen zu beobachten ist. Insgesamt bewirkt die zeitliche Mittelung ein Absinken des globalen Residuums um drei Größenordnungen. Neben den Konvergenzverläufen sind rechts im Bild auch die Standardabweichungen in der Partikelmasse dargestellt (siehe Abschn. 5.1 zur Definition). Es zeigt sich auch hier, dass eine höhere Partikelzahl bzw. ein feineres Gitter den Fehler in der Konsistenz des Verfahrens reduzieren. Beträgt im Fall 1 der Fehler im Mittel 0,088 %, so senkt eine Verdoppelung der Partikelzahl diesen auf 0,064 % ab. Die Gitterverfeinerung senkt die Fehler in der Konsistenz im gleichen Maße auf 0,06 %. Der Einfluss der zeitlichen Mittelung auf die Konsistenz fällt dagegen gering aus. In allen Fällen bewirkt die zeitliche Mittelung kaum eine Änderung im Konsistenzfehler. Es wird in den Fällen 1 und 2 lediglich eine "Glättung" des Fehlers beobachtet, wenn die zeitliche Mittelung aktiv ist. Auf die mittlere Größe des Fehlers hat die Mittelung jedoch keinen Einfluss.

Berechnungsergebnisse entlang der Achse dieser Strahlflamme sind für alle drei Rechenfällen in Abb. 5.3.6 dargestellt. Die Rechnungen werden hier zunächst mit den Standardmodellkonstanten durchgeführt, d.h. mit einer Mischungsmodellkonstanten von $C_\phi = 2$ sowie mit Schmidtzahlen von 0,7. Das Diffusionsmodell wird hier nicht verwendet, da die Strömung hoch turbulent ist und molekulare Mischung gegenüber der turbulenten eine vernachlässigbare Rolle spielt. Darüber hinaus wird auch Strahlung vernachlässigt, da die maximalen Temperaturen in dieser Flamme mit ca. 1500 K moderat ausfallen. Für das k-ε-Modell werden die Standard Modellkonstanten gemäß Abschn. 2.3 verwendet. Es zeigt sich, dass mit diesen Modellkonstanten die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung schlecht ausfällt. Die Reaktionszone liegt zu weit stromauf, was sich insbesondere am Maximum der Hydroxylkonzentrationen festmachen lässt. Dies liegt in der Rechnung bei 20 Durchmessern Entfernung vom Düsenauslass, in der Messung bei 30 Durchmessern Entfernung. Auch die Absolutwerte stimmen nicht gut überein, was allerdings auch am Reaktionsmechanismus liegen kann. In der Rechnung wird eine Maximalwert von $1500 \cdot 10^{-6}$ ermittelt, während die Messwerte bei $1000 \cdot 10^{-6}$ liegen. Das verfrühte Einsetzen der Reaktionen macht sich auch im Temperaturverlauf sowie in den Hauptspezies Wasserstoff und Wasser bemerkbar. In der Rechnung erreicht

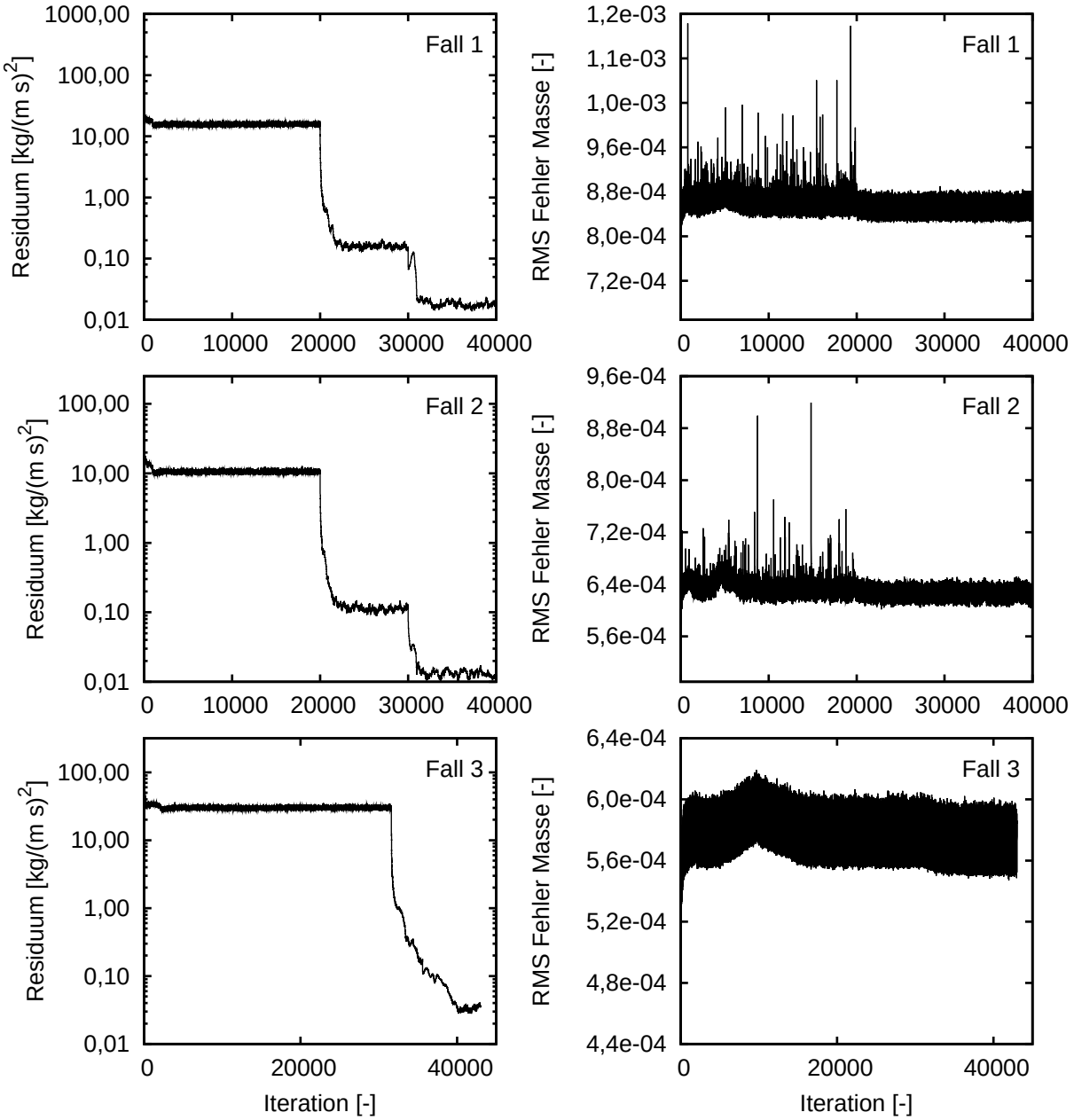


Abbildung 5.3.5: Konvergenzverlauf und RMS Fehler in der Partikelmasse ("Cabra"-Flamme).

die Temperatur ihren Maximalwert bei 25 Durchmessern Entfernung, bevor sie durch das Einmischen kühlerer Umgebungsgase absinkt. In der Messung wird das Maximum hingegen bei 30 Durchmessern erreicht, d.h. weiter stromab. Auch fällt der Temperaturabfall weniger stark aus als in der Rechnung. Qualitativ folgt der Wassermassenbruch dem Temperaturverlauf, d.h. dessen Profil ist im Vergleich zur Messung in Richtung Brennstoffdüse verschoben. Durch die Verschiebung der Reaktionszone wird Wasserstoff in der Rechnung zu schnell abgebaut, wodurch entlang der Flammenachse insgesamt zu niedrige Wasserstoffmengen berechnet werden. Auffällig ist im Wasserstoffverlauf insbesondere die Abweichung direkt an der Brennstoffdüse. Zwar liegt hier die Wasserstoffkonzentration im Rahmen des Messfehlers, dennoch scheint die Abweichung darauf hinzudeuten, dass die Angaben zur Brennstoffzusammensetzung in der Arbeit von Cabra et al. [24] fehlerhaft sind. Durch diese Abweichungen fällt auch die Berechnung der Stickoxidkonzentrationen schlecht aus. Statt der experimentell gemessenen Stickoxidwerte im Bereich von $2 \cdot 10^{-6}$ ergeben sich maximal $0,3 \cdot 10^{-6}$. Sicherlich spielt

auch die Genauigkeit des Reaktionsmechanismus im Temperaturbereich zwischen 1000 K und 1500 K eine Rolle, was bereits in Abschn. 4.2.2 demonstriert wird. Ohne Messdaten zu laminaren Flammen in diesem Temperaturbereich lässt sich diese These jedoch nicht überprüfen. Es muss aber davon ausgegangen werden, dass die schlechten Ergebnisse bei der Berechnung des thermochemischen Feldes wesentlich zu der schlechten Übereinstimmung im NO beiträgt. Um einen Ansatz zur Verbesserung der Rechenergebnisse zu finden ist es hilfreich, den Sauerstoffverlauf auf der Flammenachse näher zu betrachten. Bis zu einer Entfernung von 10 Durchmessern vom Düsenauslass ist die Übereinstimmung gut, dann jedoch steigt in der Rechnung der Sauerstoffgehalt stärker an als in der Messung. Im Durchschnitt überschätzt die Rechnung die Messung um einen Faktor zwei. Die Ursache dafür ist vermutlich, wie zuvor bei der "H3"-Flamme, in einer zu starken Ausbreitungsrate des Brennstoffstrahles zu suchen. Dadurch wird die Menge an zugemischten Frischgas überschätzt, was die zu ho-

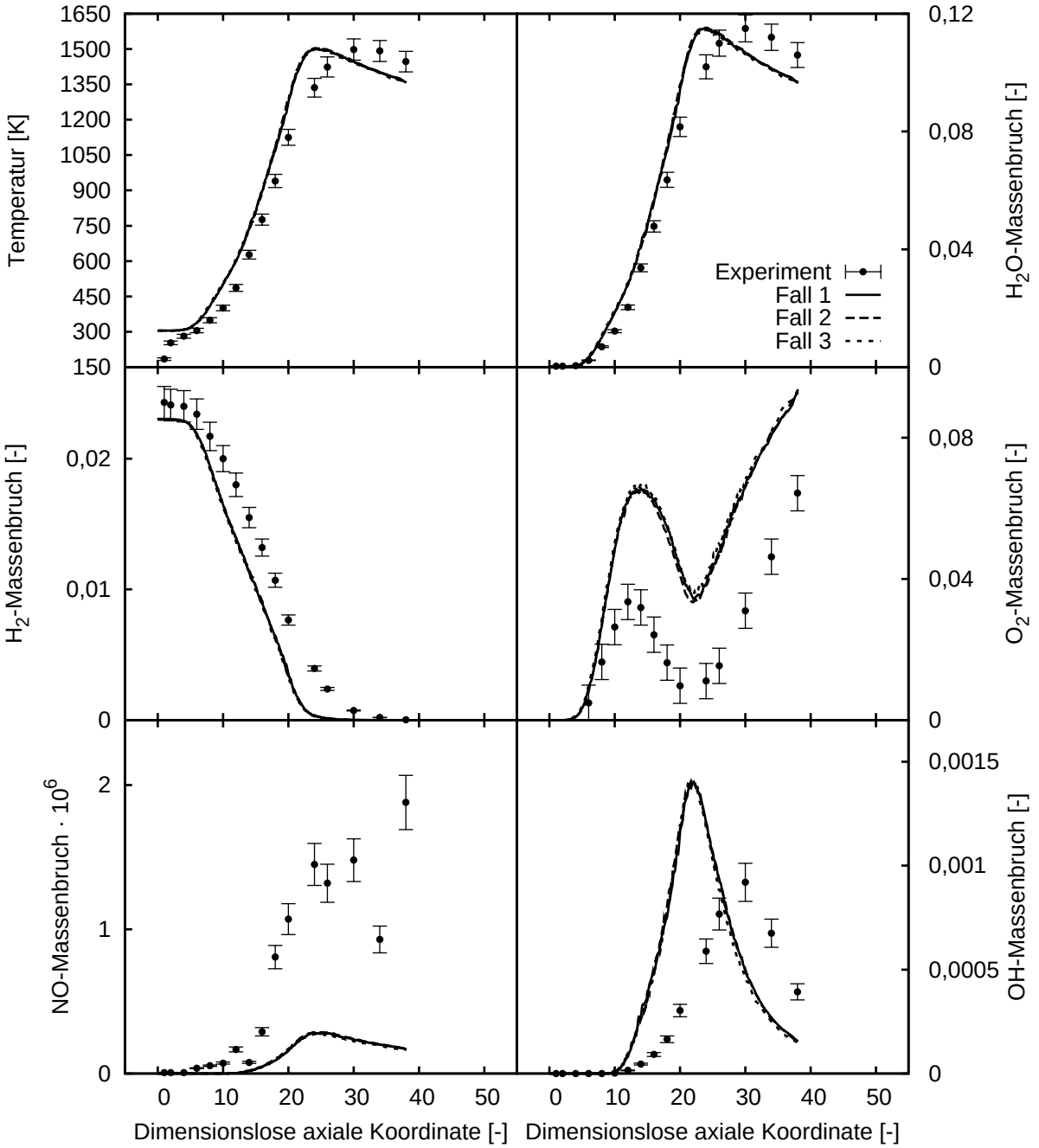


Abbildung 5.3.6: Favre-Mittelwerte entlang der Flammenachse ("Cabra"-Flamme) [53].

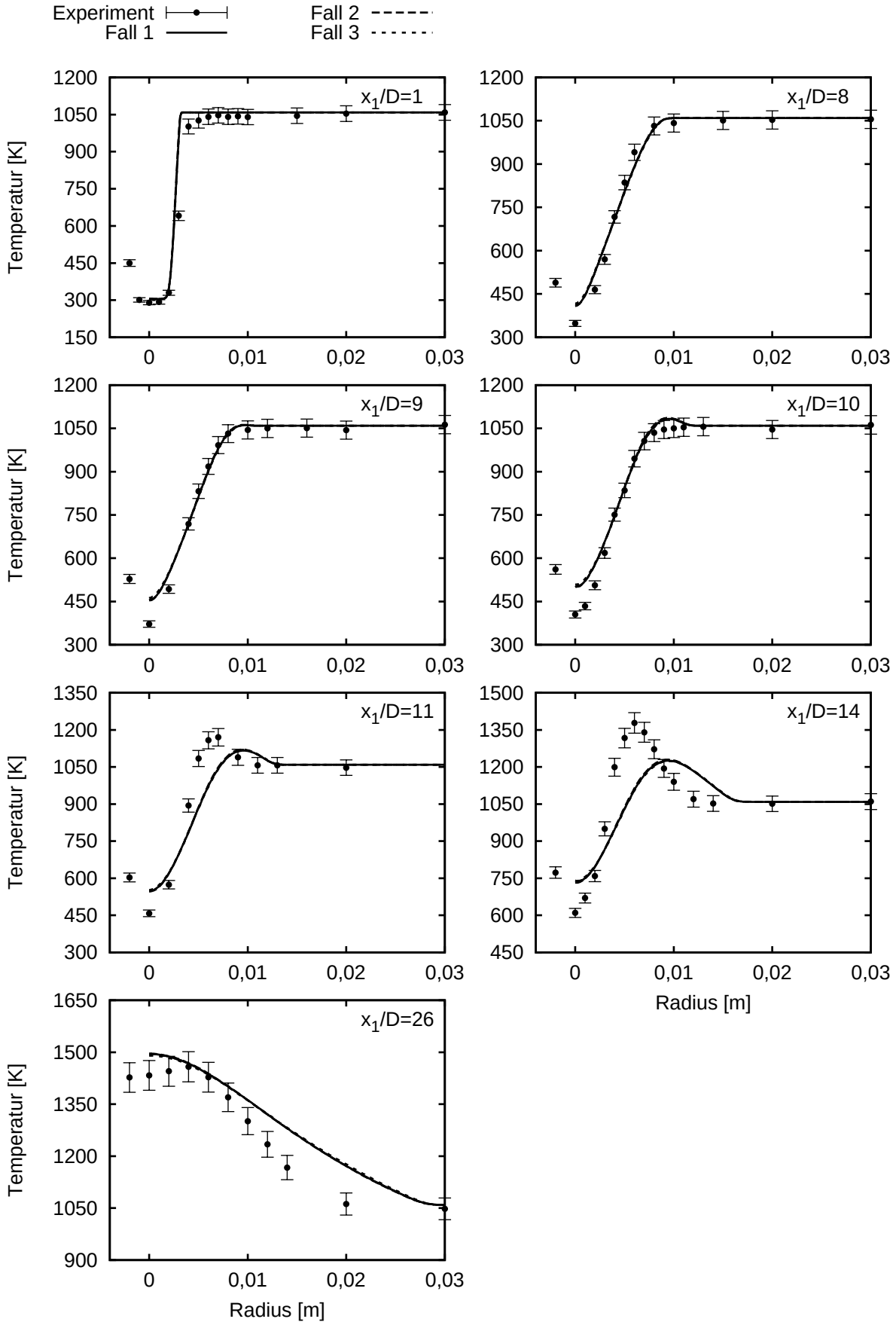


Abbildung 5.3.7: Favre-Mittelwerte der Temperatur an verschiedenen radialen Positionen ("Cabra"-Flamme) [53].

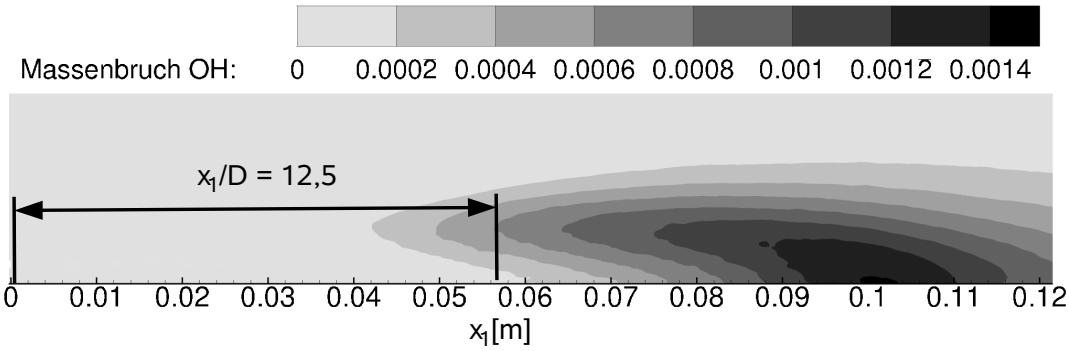


Abbildung 5.3.8: Falschfarbendarstellung des Favre-gemittelten OH Massenbruch ("Cabra"-Flamme). Rechnung mit dem Standardsatz an Modellkonstanten [53].

hen Sauerstoffgehalte entlang der Flammenachse hervorruft. Um dies zu überprüfen, sind in Abb. 5.3.7 die Favre-Mittelwerte der Temperatur für alle drei Rechenfälle über dem Radius aufgetragen. Im Nahbereich, bei einem Durchmesser Entfernung, ist die Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung sehr gut. Weiter stromab (zwischen 8 und 10 Durchmessern Entfernung) beginnt die Rechnung an der Achse bei einem Radius von 0 m bereits von der Messung abzuweichen. Bei 11 und 14 Durchmessern wird schließlich die Flamme durch den Temperaturanstieg sichtbar. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung ist jedoch schlecht, da die Reaktionszone in der Rechnung weiter außen sitzt. Dies ist auf die zu hohe Ausbreitungsrate des Brennstoffstrahls zurückzuführen, die durch das k-ε-Modell verursacht wird. Dies bleibt nicht ohne Auswirkungen auf die berechnete Abhebehöhe. Setzt man für die Abhebehöhe die Definition nach Cabra et al. [24] an, nämlich den Punkt, an dem der OH-Massenbruch den Wert von $600 \cdot 10^{-6}$ erreicht, dann ergibt sich in der Rechnung eine Abhebehöhe von 12,5 Durchmessern. Dagegen wird in der Messung eine Abhebehöhe von 10 Durchmessern beobachtet. Der Sachverhalt ist in Abb. 5.3.8 dargestellt. Dabei ist erstaunlich, dass auf der Symmetrieachse die berechnete Flamme verglichen mit dem Experiment stromauf in Richtung der Brennstoffdüse verschoben ist. Dies ließe eine zu geringe Abhebehöhe erwarten. Dieser Widerspruch lässt sich ebenfalls durch die Überschätzung der Ausbreitungsrate erklären. Wie aus Abb. 5.3.8 deutlich wird, zündet die Flamme in der Scherzone zwischen dem Abgas- und Brennstoffstrom, wo sich eine Reaktionszone ausbildet. Die Ausdehnung dieser Reaktionszone in Richtung des Brennstoffdüse ist letztliche maßgeblich für die Abhebehöhe der Flamme. Erhöht sich die Ausbreitungsrate des Brennstoffstrahles durch Modellfehler im Turbulenzmodell, so nimmt die Menge an eingemischten, kühleren Frischgasen zu. Die Wärmefreisetzung am Rand der Reaktionszone reicht dann nicht mehr aus, um das Gasgemisch so weit aufzuheizen, dass es zündet. Dadurch nimmt entlang der Scherzone die Ausdehnung der Reaktionszone ab und die Abhebehöhe wird größer.

5.3.3 Berechnung der Flamme mit korrigierten Modellkonstanten

Um die Berechnungsergebnisse zu verbessern, müssen hier die Modellparameter angepasst werden. Basierend auf den Erfahrungen mit der "Sandia-D"-Flamme wird die $C_{\varepsilon 1}$-Konstante des k-ε-Modells auf 1,53 und die Mischungsmodellkonstante C_ϕ auf 3,5 erhöht. Wie ein Vergleich der Variablenverläufe in den Abbildungen 5.3.6 und 5.3.7 gezeigt hat, liefern alle drei Rechenfälle identische Ergebnisse. Somit ist die Diskretisierung im Basisfall (Fall 1) als ausreichend anzusehen und die Parametervariation wird nur für diesen Rechenfall durchgeführt. Konvergenzverläufe für diese Parameterstudie sind in Abb. 5.3.9 dargestellt. Der Konvergenzverlauf sowie der Fehler in der Konsistenz ähnelt dem von Fall 1. Eine Ausnahme ist der sprunghafte Anstieg in den Residuen bei Iteration 23.200, der auf einen Neustart der

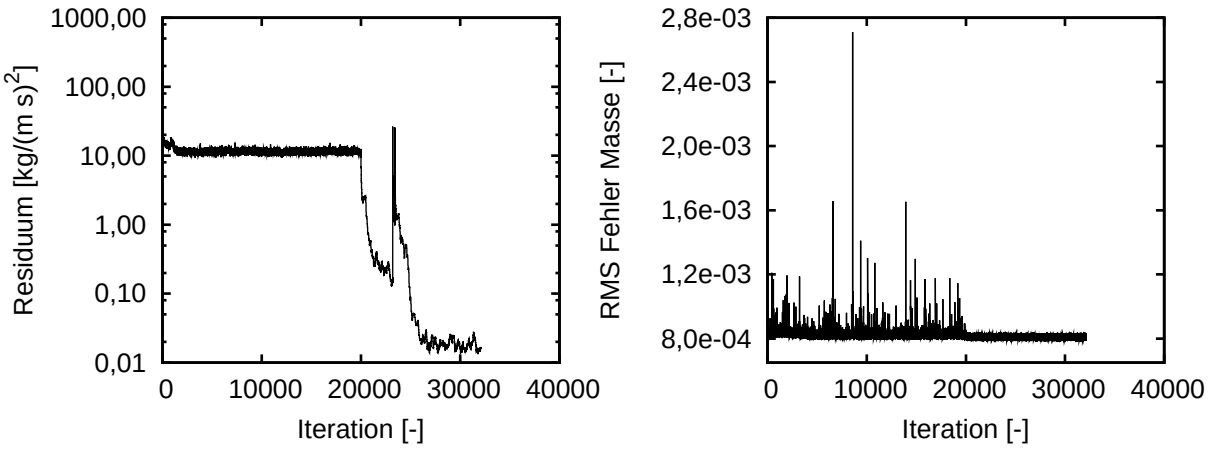


Abbildung 5.3.9: Konvergenzverlauf und RMS Fehler in der Partikelmasse (Parametervariation "Cabra"-Flamme).

dynamischen Mittelung zurückgeht. Der Gewichtungsparameter wird auf einem Wert von $NTA_{max} = 5.000$ gesetzt. Wie zuvor (siehe Abb. 5.3.5) macht sich die zeitliche Mittelung nur in den Residuen des Finite-Volumen-Lösers bemerkbar. Auf den Konsistenzfehler hat die zeitliche Mittelung kaum eine Auswirkung. Der Fehler bleibt wie im Fall 1 konstant auf einem Wert von 0,08 %. Die Abhebehöhe mit den neuen Modellparametern lässt sich aus Abb. 5.3.10 ablesen. Im Gegensatz zu den Rechnungen mit dem Standardwerten wird nun die experimentell gemessene Abhebehöhe mit 10 Durchmessern genau getroffen. Darüber hinaus ändert sich auch die Flammenform signifikant. Im Vergleich zur Darstellung 5.3.8 ist die Flamme schmaler und länglicher. Dies bleibt nicht ohne Auswirkung auf die Profile entlang der Flammenachse. Diese sind für die Temperatur und die Konzentrationen in Abb. 5.3.11 zusammengefasst. Die Erhöhung der Modellkonstanten bewirkt insgesamt eine signifikante Verbesserung der Ergebnisse. Der Verläufe der Temperatur sowie des Wassermassenbruches folgen nun deutlich besser den Messwerten. Insbesondere fallen die Profile hier nach Erreichen des Spitzenwertes nicht schlagartig ab, wie in Abb. 5.3.6. Stattdessen vollziehen sie nun einen langsamen Übergang, was den gemessenen Verhältnissen sehr nahe kommt. Lediglich bei 30 Durchmessern Entfernung zeigt sich eine leichte Überschätzung der Temperatur, was auf eine verfrühte Zündung hindeutet. In diesem Bereich ist auch die Abweichung zwischen errechneten und gemessenen Wasserstoffkonzentrationen am größten. Trotzdem ist deren Übereinstimmung sehr gut. Insbesondere verbessern sich durch die Anpassung der Modellkonstanten die Werte für den Sauerstoffmassenbruch. Während mit den Standard Modellkonstanten der berechnete Sauerstoffmassenbruch um bis zu Faktor zwei überschätzt

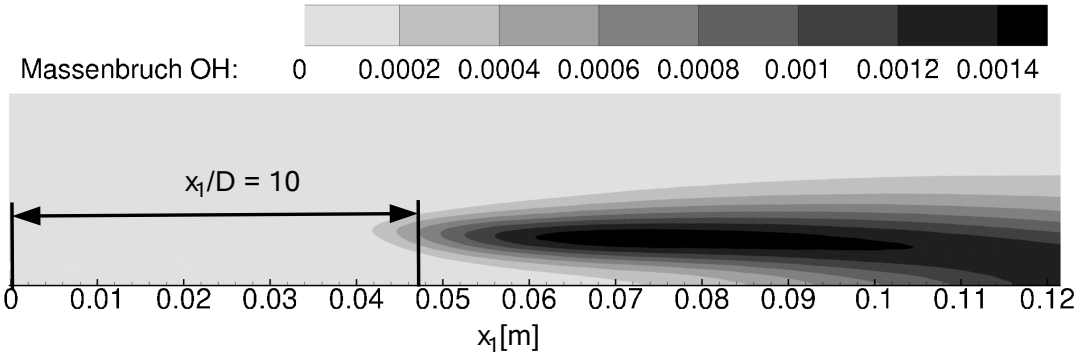


Abbildung 5.3.10: Falschfarbendarstellung des Favre-gemittelten OH Massenbruch ("Cabra"-Flamme). Rechnung mit angepassten Modellkonstanten [53].

wird, stimmt er mit angepassten Konstanten mit der Messung sehr gut überein. Lediglich zwischen 10 und 20 Durchmessern treten noch leichte Abweichungen auf. Dass mit der Konstantenmodifikation auch die Ausbreitungsrate des Brennstoffstrahles besser getroffen wird belegt die Auftragung der Temperatur über dem Radius. Diese ist in Abb. 5.3.12 dargestellt. Man erkennt sofort, dass bei 11 und 14 Durchmessern Entfernung die Position der Flamme deutlich besser wiedergegeben wird, als durch die Rechnung mit den Standardkonstanten. Der Anstieg in der Temperatur wird richtig wiedergegeben. Auch stimmt, im Gegensatz zu den Ergebnissen in Abb. 5.3.7, an allen Position die Temperatur an der Flammenachse mit der Messung überein. Der einzige Punkt, an dem signifikante Abweichungen beobachtet werden, ist bei 10 Durchmessern Entfernung, d.h. beim Zünden der Flamme. In der Rechnung tritt hier bereits die Zündung ein, während dies in der Messung noch nicht der Fall ist. Trotz

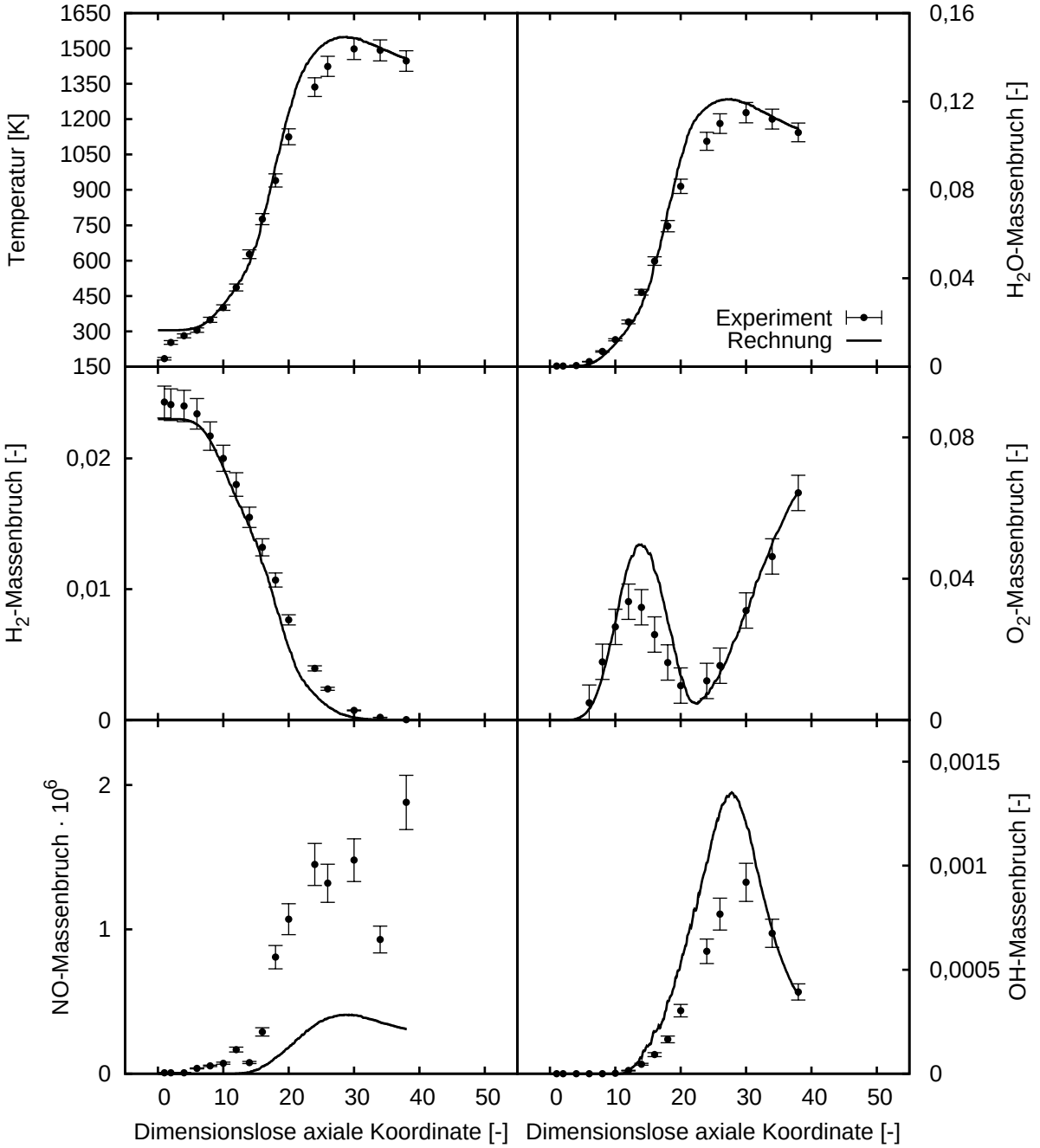


Abbildung 5.3.11: Favre-Mittelwerte entlang der Flammenachse ("Cabra"-Flamme). Rechnung mit angepassten Modellkonstanten [53].

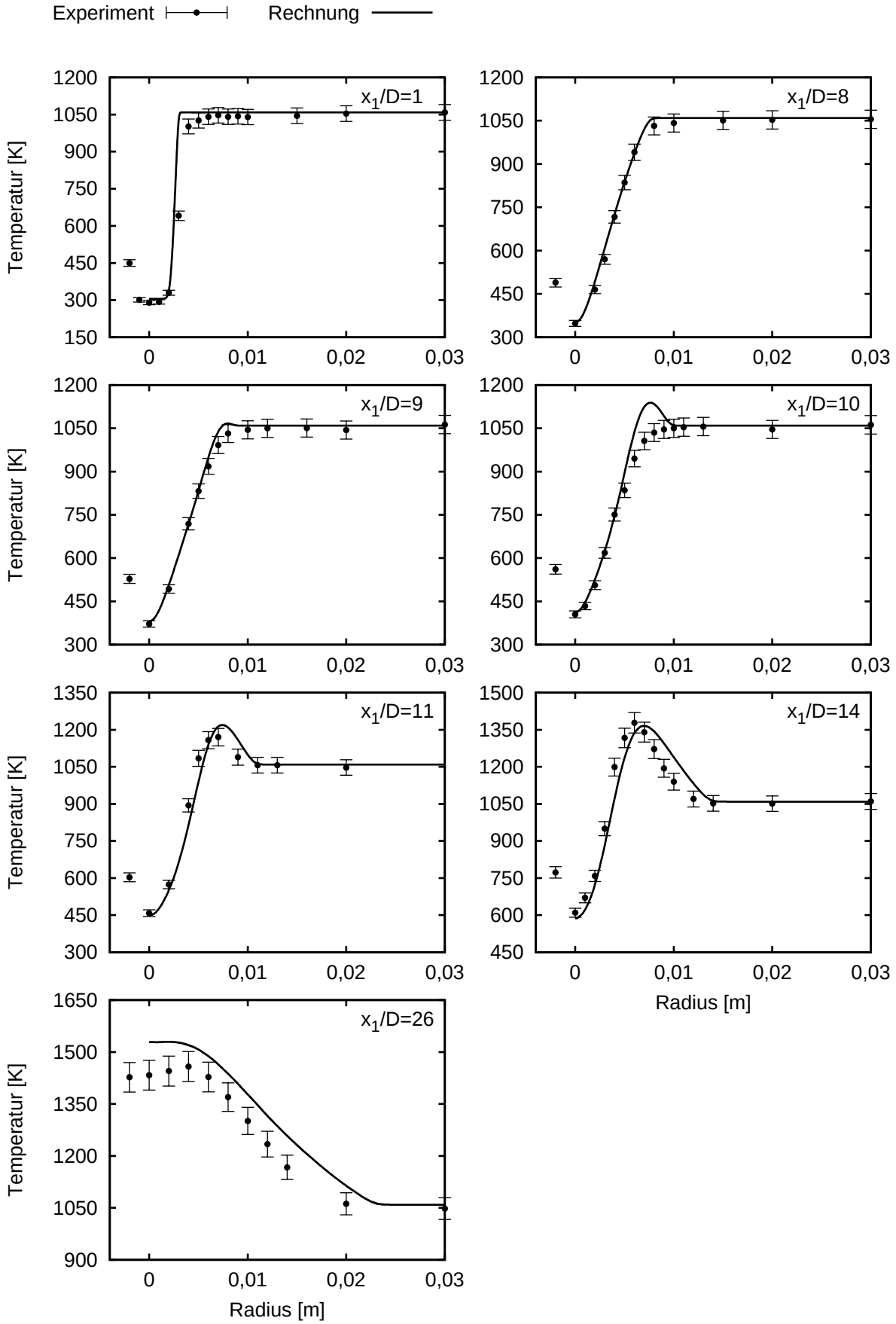


Abbildung 5.3.12: Favre-Mittelwerte der Temperatur an verschiedenen radialen Positionen ("Cabra"-Flamme). Rechnung mit angepassten Modellkonstanten [53].

der Verbesserung in den Ergebnissen sind die Übereinstimmungen in den Zwischenprodukten OH und NO mäßig. Im OH wird durch die Anpassung der Modellparameter der Verlauf besser wiedergegeben, der Maximalwert wird allerdings weiterhin überbestimmt. Größere Abweichungen sind immer noch in den Stickoxiden zu beobachten. Zwar bewirkt die Modellparameteranpassung einen Anstieg im berechneten NO-Massenbruch auf einen Spitzenwert von $0,4 \cdot 10^{-6}$, allerdings werden die Messwerte damit noch immer deutlich unterschätzt. Eine mögliche Ursache können Fehler bei der Berechnung der Fluktuationen sein. Um dies zu überprüfen sind in Abb. 5.3.13 die Standardabweichungen der Temperatur sowie von Sauerstoff, Wasserstoff, Wasser, Hydroxyl und Stickoxid aufgetragen. Diese Standardabweichungen weisen noch einen verhältnismäßig großen statistischen Fehler auf Grund der geringen Anzahl an Partikeln pro Zelle auf. Dennoch stimmen insbesondere für die Temperatur, die einen entscheidenden Einfluss auf die Stickoxidbildung hat, die Standardabweichungen sehr gut mit

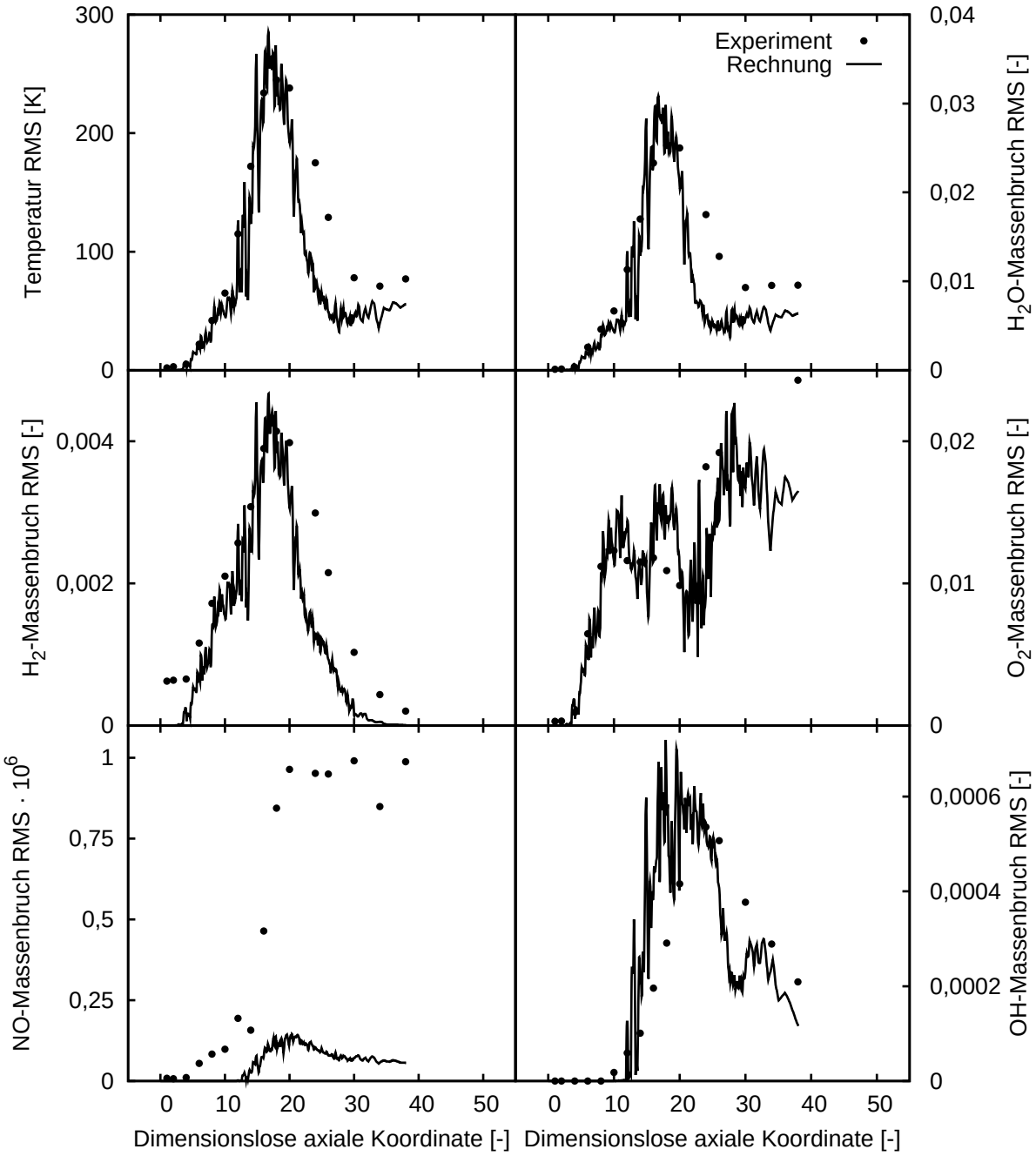


Abbildung 5.3.13: Standardabweichungen entlang der Flammenachse ("Cabra"-Flamme).

der Messung überein. Ähnliches gilt auch für die Hauptspezies, die durch den statistischen Fehler sehr stark verrauscht sind. Die Größenordnung der Messwerte kann dennoch sehr genau wiedergeben werden. Daher ist dies als mögliche Ursache für die Ungenauigkeiten im Stickoxid auszuschließen. Eine weitere mögliche Fehlerquelle ist die immer wiederkehrende Frage nach den Reaktionsmechanismen. Wie bereits mehrfach diskutiert, kann der verwendete Reaktionsmechanismus sehr große Fehler im Stickoxid bewirken. Eine Überprüfung dieser These gestaltet sich insbesondere bei diesem Testfall als schwierig. Eine Änderung des Mechanismus bewirkt eine Änderung der Zündverzugszeit und somit eine Änderung der Abhebehöhe. Diese führt dazu, dass sich bei einem Austausch des Reaktionsmechanismus auch die Struktur der Flamme signifikant ändert. Somit geht die Vergleichbarkeit verloren. Es zeigen sich bei dieser abgehobenen Flamme letztlich die Grenzen des Transportgleichungs-PDF-Verfahrens. Zwar vermag es durchaus sehr gute Ergebnisse erzielen. Allerdings werden durch die Güte des Turbulenzmodelles und des Reaktionsmechanismus Grenzen gesetzt. An diesen Stellen zeichnet sich somit bereits das Verbesserungspotenzial ab: Zum einen durch höherwertigere Ansätze zur Turbulenzmodellierung und zum anderen durch eine Verbesserung der Reaktionsmechanismen. Die beiden genannten Punkte führen zu Fehlern die in der gleichen Größenordnung liegen.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht die Eignung des Transportgleichungs-PDF-Verfahrens zur Berechnung von Stickoxiden in turbulenter Verbrennung. Zu diesem Zweck wird die Transportgleichung der thermochemischen Verbund PDF formuliert, welche Enthalpie und Zusammensetzung beinhaltet, um den thermochemischen Zustand einer chemisch reagierenden, turbulenten Strömung zu beschreiben. Die mittleren strömungsmechanischen Größen werden in dieser Arbeit mittels eines RANS-Ansatzes unter Verwendung des Standard k-ε-Modells bestimmt.

Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit ist die softwaretechnische Implementierung eines Verfahrens zur Lösung der PDF-Transportgleichung. Grundlage des hier verwendeten Berechnungsverfahren ist die diskrete Darstellung der dichtegewichteten PDF (der Massendichtefunktion MDF) durch stochastische Partikel im physikalischen Raum sowie im thermochemischen Zustandsraum. Die zeitliche Evolution der stochastischen Partikel in diesen Räumen ist in einem Lagrange'schen Bezugssystems durch stochastische Differentialgleichungen gegeben, deren Koeffizienten aus der MDF-Transportgleichung folgen. Unter Verwendung einer großen Anzahl an stochastischen Partikel lassen sich mit Hilfe dieses Lagrange'schen Monte-Carlo-Verfahrens Erwartungswerte thermochemischer Variablen ermitteln. In dieser Arbeit wird ein numerischer Löser implementiert, der die stochastischen Differentialgleichungen löst. Dies umfasst insbesondere die Implementierung von Methoden zur Integration der Chemie, der Mischung im thermochemischen Zustandsraum sowie des Transportes im physikalischen Raum. Ein weiterer wesentlicher Punkt ist die Parallelisierung der Methode, die hier mittels einer Partitionierung über die stochastischen Partikel erfolgt. Dieser Löser wird in einem hybriden Verfahren mit dem Finite-Volumen-Löser THETA des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt gekoppelt, der mittels der Dichte sowie der molekularen Viskosität, die vom Lagrange'schen Monte-Carlo Verfahren zur Verfügung gestellt werden, das gemittelte Strömungsfeld sowie die turbulenten Zeit- und Längenskalen berechnet. Diese Größen werden wiederum an das Lagrange'sche Monte-Carlo Verfahren zurückgegeben.

Wie bereits erwähnt, wird das Transportgleichungs-PDF-Verfahren in dieser Arbeit zur Stickoxidberechnung verwendet, da es die Wechselwirkung von Chemie und Turbulenz sehr genau zu beschreiben vermag. Dennoch treten auch hier Terme auf, die einer Modellierung bedürfen und die gleichzeitig bei der Verbrennung eine wichtige Rolle spielen. Dies betrifft insbesondere die konditionierte molekulare Mischung, deren Modellierung bei Transportgleichungs-PDF-Verfahren große Schwierigkeiten bereitet. In diesem Punkt leistet diese Arbeit einen wichtigen Beitrag, indem ein Modell vorgestellt wird, welches den Effekt von molekularer Diffusion und Wärmeleitung besser erfasst als herkömmliche Ansätze. Insbesondere kann mit diesem Ansatz differentielle Diffusion berücksichtigt werden, die bei turbulenten Wasserstoffflammen von zentraler Bedeutung sein kann. Der Modellansatz führt auf der Ebene der stochastischen Differentialgleichungen zu einer Driftgeschwindigkeit im thermochemischen Zustandsraum, die für eine Änderung in den Mittelwerten gemäß der mittleren Diffusion sorgt. Im Gegensatz zu bestehenden Ansätzen von McDermott et al. [111] und Viswanathan et al. [178], die ein ähnliches Modell für LES/FDF bzw. LES/PDF Verfahren ableiten, wird dieser Modellan-

satz gezielt für die Anwendung in RANS/PDF Verfahren entwickelt. Wesentliches Ziel ist es hier, eine laminare Lösung für den Mischungsschritt in RANS/PDF Verfahren "einzubetten", d.h. dass bei verschwindender Turbulenz der Mischungsprozess durch molekulare Mischung dominiert wird. Ein solcher Übergang ist theoretisch auch mit den LES Verfahren von McDermott et al. [111] und Viswanathan et al. [178] möglich, sofern in der LES der Tensor der Feinstrukturspannungen beim Übergang in eine laminare Strömung verschwindet. Allerdings zielen die Arbeiten [111, 178] primär auf die Modellierung des Überganges einer LES in eine DNS ab, was im RANS Kontext dieser Arbeit nicht möglich ist (in einer RANS werden alle Längen- und Zeitskalen der Turbulenz modelliert). Darüber hinaus unterscheidet sich der hier entwickelte Modellansatz von den Arbeiten [111, 178] durch die Art der Implementierung des Modelles. Während in [111, 178] die gemittelten Diffusionsgleichungen gelöst werden, ergeben sich hier für jedes stochastische Partikel individuelle deterministische Driftgeschwindigkeiten, die vom thermochemischen Zustand eines Partikels abhängen. Somit ist dieser Ansatz zum Zeitpunkt dieser Arbeit neuartig und wird hier durch Flammenrechnungen erprobt. Darüber hinaus belegen Modellrechnungen an einem turbulent durchströmten, beheizten Kanal, dass dieser Ansatz den Bereich der Relaminarisierung zu beschreiben vermag. Er bietet daher auch die Möglichkeit, in Transportgleichungs-PDF-Verfahren Wandwärmeübergänge zu modellieren, was insbesondere für die Schadstoffberechnung in geschlossenen Brennräumen von großer Bedeutung ist.

Zur Berechnung von Stickoxiden in turbulenten Flammen sind Reaktionsmechanismus notwendig, welche neben der eigentlichen Verbrennung die chemische Bildung von Stickoxiden beschreiben. An Hand laminarer Gegenstromflammen durchgeführte numerische Untersuchungen zeigen, dass die verwendeten Reaktionsmechanismen in ihrer Genauigkeit große Unterschiede aufweisen. Für einen einfachen Brennstoff wie Wasserstoff können in der gleichen Flamme durch den Reaktionsmechanismus um einen Faktor drei zu hohe oder zu niedrige Stickoxidemissionen berechnet werden. Abweichungen um einen Faktor zwei werden sowohl in Wasserstoff- als auch in Methanflammen häufig festgestellt. Es bleibt festzuhalten, dass eine weitere Verbesserung der Reaktionsmechanismen im Hinblick auf die Genauigkeit der NO-Konzentrationen erforderlich ist. Darüber hinaus belegen alle laminaren Flammenrechnungen, dass der thermische Bildungspfad, der in den meisten industriellen Anwendungsrechnungen als einziger NO-Bildungspfad eingeht, bei den hier untersuchten Bedingungen ungenau ist, selbst bei Temperaturen um 2000 K. Daher ist in den hier untersuchten Fällen die Verwendung detaillierter NO-Mechanismen notwendig, die alle Bildungspfade berücksichtigen.

Um die Eignung des Transportgleichungs-PDF-Verfahrens zur Stickoxidberechnung in turbulenten Flammen zu bewerten, aber auch um das hier implementierte Verfahren insgesamt zu validieren, werden drei verschiedene turbulente Strahlflammen berechnet, die sich sowohl im Brennstoff als auch in ihrer Komplexität unterscheiden. Zunächst wird eine im Hinblick auf die Brennstoffoxidation gleichgewichtsnahe Wasserstoffflamme berechnet, anschließend eine pilotierte Methan-Luftflamme, die bereits die Tendenz zum Verlöschen aufweist. Zum Abschluss wird eine kinetisch kontrollierte, abgehobene Wasserstoffflamme untersucht. In allen Rechnungen wird die Abhängigkeit der Lösung von der numerischen Diskretisierung überprüft. Dabei zeigt sich, dass es möglich ist, eine von der Diskretisierung unabhängige Lösung zu erzielen. Der Vergleich zwischen berechneten Strömungsgrößen und Messungen dient der Überprüfung der physikalischen Richtigkeit der Rechenmodelle. Insgesamt wird in allen Strömungsgrößen eine gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung erzielt, d.h. sowohl in den Erwartungswerten der Variablen als auch in den Standardabweichungen. Dies bestätigt die physikalische Richtigkeit der verwendeten Modellierungsansätze. Darüber

hinaus beweisen Streudiagramme, dass das hier neu eingeführte Diffusionsmodell in der Lage ist, differentielle Diffusion abzubilden. Somit stellt dieses Diffusionsmodell in der Praxis eine Verbesserung der Mischungsmodellierung dar. Im Hinblick auf die Berechnung von Stickoxiden lassen sich durch das Transportgleichungs-PDF-Verfahren in allen Flammen gute Ergebnisse erzielen. Insbesondere zeigt sich, dass das Transportgleichungs-PDF-Verfahren im Vergleich zu klassischen Methoden, wie etwa dem "assumed-PDF"-Ansatz oder der "laminaren" Chemie, deutlich bessere Ergebnisse erzielt. Letztere Verfahren weisen bereits bei der Berechnung der mittleren Strömungsgrößen schlechtere Ergebnisse auf, insbesondere in der Spitzentemperatur, die zum Teil um mehr als hundert Kelvin überschätzt wird. Somit ist es einleuchtend, dass ein temperatursensitiver Schadstoff wie NO mit diesen Verfahren nicht genau berechnet werden kann. Die durchgeführten Rechnungen decken allerdings auch Verbesserungspotenziale im Transportgleichungs-PDF-Verfahren auf. Die Anpassungen von Turbulenz- und Mischungsmodellkonstanten, wie sie teilweise notwendig sind, zeigen, dass bei der Modellierung der Turbulenz sowie der molekularen Mischung noch Bedarf zur Verbesserung besteht. Es sei an dieser Stelle hervorgehoben, dass es sich hier nicht allein um ein Defizit in der Mischungsmodellierung handelt, sondern auch der Turbulenzmodellierung. Mischungsmodelle arbeiten in der Regel mit dem turbulenten Zeit- und Längenmaß und sind daher darauf angewiesen, dass diese Größen gut modelliert werden. Daher müssen zukünftige Anstrengungen darauf ausgerichtet sein, neben der Mischungsmodellierung auch die Turbulenzmodelle weiter zu entwickeln. Insgesamt zeigt diese Arbeit jedoch, dass der Transportgleichungs-PDF-Ansatz der richtige Weg für die Berechnung von Stickoxiden ist, insbesondere wenn langfristig NO_x-Emissionen im "single digit "-Bereich berechnet werden sollen.

A Berechnung des Erwartungswertes mit der diskreten MDF

Im folgenden soll gezeigt werden, dass der Favre gemittelte Erwartungswert einer beliebigen Funktion f der Zufallsvariablen $\boldsymbol{\phi}$ dem massengewichteten Ensemblemittelwert über N_{Pcell} fiktiven Partikeln entspricht. Ausgangspunkt für diese Herleitung ist die Definition des Favre-Mittels, nämlich $\widetilde{f} = \langle \rho\ f \rangle / \langle \rho \rangle$. Berechnet man zunächst den dichtegewichteten Erwartungswert mittels der diskreten MDF, so ergibt sich

$$\begin{aligned}
\langle \rho\ f \rangle_N &= \int_{\boldsymbol{\psi}=-\infty}^{\infty} f(\boldsymbol{\psi})\ \mathscr{F}_{N\phi}\ d\boldsymbol{\psi} \\
&= \int_{\boldsymbol{\psi}=-\infty}^{\infty} f(\boldsymbol{\psi})\ \sum_{n=1}^{N_P} m_n\ \delta\left(\boldsymbol{\psi} - \boldsymbol{\phi}^{(n)}\right)\ \delta\left(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}^{(n)}\right)\ d\boldsymbol{\psi} \\
&= \sum_{n=1}^{N_P} m_n\ f\left(\boldsymbol{\phi}^{(n)}\right)\ \delta\left(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}^{(n)}\right) \quad .
\end{aligned}$$

Da nach Gl. (2.4.39) die MDF der Erwartungswert der diskreten MDF ist, gilt für obigen Erwartungswert

$$\langle \rho\ f \rangle = \langle\ \langle \rho\ f \rangle_N\ \rangle$$

d.h.

$$\langle \rho\ f \rangle = \left\langle \sum_{n=1}^{N_P} m_n\ f\left(\boldsymbol{\phi}^{(n)}\right)\ \delta\left(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}^{(n)}\right) \right\rangle \quad .$$

Mittelt man diese Beziehung räumlich über ein kleine, statistisch homogene Volumenzelle [148], so erhält man

$$\begin{aligned}
\langle \rho\ f \rangle &= \frac{\left\langle \sum_{n=1}^{N_{Pcell}} m_n\ f\left(\boldsymbol{\phi}^{(n)}\right) \right\rangle}{V_{cell}} \\
&= \frac{N_{Pcell}\ \left\langle m_n\ f\left(\boldsymbol{\phi}^{(n)}\right) \right\rangle}{V_{cell}} \quad .
\end{aligned}$$

Analog wird hier mit der Konsistenzbedingung, Gl. (2.4.40), verfahren. Eine räumliche Mittelung liefert

$$\begin{aligned}
\langle \rho \rangle &= \frac{\left\langle \sum_{n=1}^{N_{Pcell}} m_n \right\rangle}{V_{cell}} \\
&= \frac{N_{Pcell}\ \langle m_n \rangle}{V_{cell}} \quad .
\end{aligned}$$

Somit gilt für den Favre-Mittelwert

$$\begin{aligned}\widetilde{f\left(\boldsymbol{\phi}\right)} &= \frac{\left\langle \rho\ f\left(\boldsymbol{\phi}\right)\right\rangle}{\left\langle \rho \right\rangle} \\ &= \frac{\left\langle m_n\ f\left(\boldsymbol{\phi}^{(n)}\right)\right\rangle}{\left\langle m_n \right\rangle} \\ &\approx \frac{\sum_{n=1}^{N_{Pcell}} m_n\ f\left(\boldsymbol{\phi}^{(n)}\right)}{\sum_{n=1}^{N_{Pcell}} m_n} \quad .\end{aligned}$$

Im letzten Schritt werden die Erwartungswerte durch Ensemblemittelwerte nach Gl. (2.4.16) ersetzt. Somit ist gezeigt, dass das Favre-Mittel nach Gl. (2.4.41) dem massengewichteten Ensemblemittelwert entspricht.

B Schließung der turbulenten Konvektion

Im folgenden sei nun die Umformung des Modells nach Gl. (2.4.59) (siehe Seite 57) zur Schließung der turbulenten Kovektion dargestellt. Nach dem Modellansatz gilt

$$\langle u''_\alpha | \boldsymbol{\psi} \rangle \mathscr{F}_\phi \approx -\langle \rho \rangle D_T \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\frac{\mathscr{F}_\phi}{\langle \rho \rangle} \right) \quad .$$

Die Modellgleichung lässt sich nun weiter umformen

$$\begin{aligned}
-\langle \rho \rangle D_T \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\frac{\mathscr{F}_\phi}{\langle \rho \rangle} \right) &= -\langle \rho \rangle D_T \left(\frac{1}{\langle \rho \rangle} \frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial x_\alpha} + \mathscr{F}_\phi \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\frac{1}{\langle \rho \rangle} \right) \right) \\
&= -\langle \rho \rangle D_T \left(\frac{1}{\langle \rho \rangle} \frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial x_\alpha} - \frac{\mathscr{F}_\phi}{\langle \rho \rangle^2} \frac{\partial \langle \rho \rangle}{\partial x_\alpha} \right) \\
&= -D_T \frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial x_\alpha} + \frac{\mathscr{F}_\phi \, D_T}{\langle \rho \rangle} \frac{\partial \langle \rho \rangle}{\partial x_\alpha} \\
&= -\frac{\partial (D_T \mathscr{F}_\phi)}{\partial x_\alpha} + \mathscr{F}_\phi \frac{\partial D_T}{\partial x_\alpha} + \frac{\mathscr{F}_\phi \, D_T}{\langle \rho \rangle} \frac{\partial \langle \rho \rangle}{\partial x_\alpha} \\
&= -\frac{\partial (D_T \mathscr{F}_\phi)}{\partial x_\alpha} + \frac{\mathscr{F}_\phi}{\langle \rho \rangle} \left(\langle \rho \rangle \frac{\partial D_T}{\partial x_\alpha} + D_T \frac{\partial \langle \rho \rangle}{\partial x_\alpha} \right) \\
&= -\frac{\partial (D_T \mathscr{F}_\phi)}{\partial x_\alpha} + \frac{\mathscr{F}_\phi}{\langle \rho \rangle} \frac{\partial (\langle \rho \rangle D_T)}{\partial x_\alpha} \quad .
\end{aligned}$$

Um noch auf die Form von Gl. (2.4.60) zu gelangen, muss der letzte Ausdruck nach x_α differenziert und über α summiert werden. Man erhält unter Verwendung der Einsteinschen Summationsvereinbarung

$$\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\langle u''_\alpha | \boldsymbol{\psi} \rangle \mathscr{F}_\phi \right) = -\frac{\partial^2 (D_T \mathscr{F}_\phi)}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\frac{\mathscr{F}_\phi}{\langle \rho \rangle} \frac{\partial (\langle \rho \rangle D_T)}{\partial x_\alpha} \right) \quad . \tag{B.0.1}$$

C Einfluss der differentiellen Diffusion auf die MDF

Um den Einfluss der differentiellen Diffusion auf die MDF zu untersuchen sei folgende Modellgleichung betrachtet

$$\frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi\right) \quad . \tag{C.0.1}$$

In dieser Gleichung wie auch in den nachfolgenden Gleichungen wird die Einsteinsche Summationsvereinbarung verwendet. Des Weiteren sei hier der räumliche konvektive Transport vernachlässigt, was bei der mittleren Kontinuitätsgleichung zu

$$\frac{\partial \langle \rho \rangle}{\partial t} = 0$$

führt. Die Dichte wird somit als konstant angenommen. Die diffusiven Driftgeschwindigkeiten $V_{\phi k}$ sind durch die Gln. (2.4.70) und (2.4.71) als Funktionen der Zusammensetzung gegeben, wenn die Laplace-Operatoren für Temperatur und Zusammensetzung als zeitlich konstant angenommen werden. Damit lässt sich Gl. (C.0.1) analytisch lösen. Es gilt

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi\right) = 0 \\
\Rightarrow &\frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial t} + V_{\phi k}\frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial \psi_k} + \frac{\partial V_{\phi k}}{\partial \psi_k}\mathscr{F}_\phi = 0 \\
\Rightarrow &\frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial t} + V_{\phi k}\frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial \psi_k} = -\frac{\partial V_{\phi k}}{\partial \psi_k}\mathscr{F}_\phi \quad .
\end{aligned} \tag{C.0.2}$$

Diese Gleichung ist eine quasilineare partielle Differentialgleichung, deren Lösung nach Courant und Hilbert [36] durch das folgende System gewöhnlicher Differentialgleichungen gegeben ist

$$\frac{dt}{d\mathcal{S}} = 1 \quad , \tag{C.0.3}$$

$$\frac{d\psi_k}{d\mathcal{S}} = V_{\phi k} \quad , \tag{C.0.4}$$

$$\frac{d\mathscr{F}_\phi}{d\mathcal{S}} = -\frac{\partial V_{\phi k}}{\partial \psi_k}\mathscr{F}_\phi \quad . \tag{C.0.5}$$

Gleichung (C.0.5) gilt der längs der Charakteristik, die durch Gleichung (C.0.4) gegeben ist. $\mathcal{S}$ steht für einen Parameter, der nach Gl. (C.0.3) als die Zeit identifiziert wird, d.h. $\mathcal{S} = t - t_0$. Mit dieser Identität können die Gln. (C.0.4) und (C.0.5) in zeitabhängige Differentialgleichungen überführt werden

$$\frac{d\psi_k}{dt} = V_{\phi k} \quad \text{, (definiert die Charakteristik)} \tag{C.0.6}$$

$$\frac{d\mathscr{F}_\phi}{dt} = -\frac{\partial V_{\phi k}}{\partial \psi_k}\mathscr{F}_\phi \quad \text{(längs der Charakteristik).} \tag{C.0.7}$$

Die Lösung von Gl. (C.0.6) ist die Charakteristik $\psi_k(t;\boldsymbol{\psi}_0)$[36], welche von der Zeit t, den Anfangsbedingungen $\boldsymbol{\psi}_0$ und der analytischen Form der diffusiven Driftgeschwindigkeit $V_{\phi k}(\boldsymbol{\psi})$ abhängt. Auf dieser Charakteristik kann die gewöhnliche Differentialgleichung (C.0.7) durch Trennung der Variablen gelöst werden. Mit der Anfangsbedingung $\mathscr{F}_{\phi 0} = \mathscr{F}_\phi(\boldsymbol{\psi}_0, t_0)$ erhält man letztlich auf der Charakteristik folgende Lösung für die MDF

$$\begin{aligned}
&\frac{d\mathscr{F}_\phi}{dt} = -\frac{\partial V_{\phi k}}{\partial \psi_k}(\boldsymbol{\psi}(t;\boldsymbol{\psi}_0))\mathscr{F}_\phi \\
\Rightarrow &\frac{d\mathscr{F}_\phi}{\mathscr{F}_\phi} = -\frac{\partial V_{\phi k}}{\partial \psi_k}(\boldsymbol{\psi}(t;\boldsymbol{\psi}_0))\ dt \\
\Rightarrow &\mathscr{F}_\phi\left(\boldsymbol{\psi}(t;\boldsymbol{\psi}_0), t\right) = \mathscr{F}_{\phi 0}\ \exp\left(-\int_{t_0}^{t}\frac{\partial V_{\phi k}}{\partial \psi_k}(\boldsymbol{\psi}(t';\boldsymbol{\psi}_0))\ dt'\right) \quad .
\end{aligned} \tag{C.0.8}$$

Aus Gl. (C.0.1) lässt sich die zeitliche Entwicklung der Favre-Mittelwerte herleiten. Es gilt

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial t}\psi_i = -\frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi\right)\psi_i \\
\Rightarrow &\frac{\partial}{\partial t}\left(\mathscr{F}_\phi\psi_i\right) = -\frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi\psi_i\right) + \frac{\partial \psi_i}{\partial \psi_k}V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi \\
\Rightarrow &\frac{\partial}{\partial t}\left(P_\phi\ \rho\ \psi_i\right) = -\frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(V_{\phi k}P_\phi\ \rho\ \psi_i\right) + \delta_{ik}V_{\phi k}(\boldsymbol{\psi})\ P_\phi\ \rho \\
\Rightarrow &\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial t}\left(P_\phi\ \rho\ \psi_i\right)\ d\boldsymbol{\psi} = -\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(V_{\phi k}\ P_\phi\rho\ \psi_i\right)\ d\boldsymbol{\psi} + \int_{-\infty}^{\infty}V_{\phi i}(\boldsymbol{\psi})\ P_\phi\ \rho\ d\boldsymbol{\psi} \quad .
\end{aligned} \tag{C.0.9}$$

Mit der Beziehung [151]

$$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(f\ P_\phi\right)\ d\boldsymbol{\psi} = 0 \quad , \tag{C.0.10}$$

wobei f eine willkürliche, "gutartige" Funktion bezeichnet, kann Gleichung (C.0.9) weiter vereinfacht werden

$$\begin{aligned}
&\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial t}\left(P_\phi\ \rho\ \psi_i\right)\ d\boldsymbol{\psi} = \int_{-\infty}^{\infty}V_{\phi i}(\boldsymbol{\psi})\ P_\phi\ \rho\ d\boldsymbol{\psi} \\
\Rightarrow &\frac{\partial}{\partial t}\left(\langle\rho\phi_i\rangle\right) = \langle V_{\phi i}\ \rho\rangle \\
\Rightarrow &\frac{1}{\langle\rho\rangle}\frac{\partial}{\partial t}\left(\langle\rho\phi_i\rangle\right) = \frac{\langle V_{\phi i}\ \rho\rangle}{\langle\rho\rangle} \\
\Rightarrow &\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\langle\rho\phi_i\rangle}{\langle\rho\rangle}\right) = \frac{\langle V_{\phi i}\ \rho\rangle}{\langle\rho\rangle} \\
\Rightarrow &\frac{\partial \widetilde{\phi}_i}{\partial t} = \widetilde{V}_{\phi i} \quad .
\end{aligned} \tag{C.0.11}$$

In den letzten Umformungen wird obige Form der gemittelten Kontinuitätsgleichung genutzt. Analog wird verfahren, um die Gleichung für die zeitliche Evolution der Kovarianzen herzuleiten. Gleichung (C.0.1) wird mit dem Produkt der Fluktuationen gegenüber dem Favre-Mittel

multipliziert

$$
\begin{aligned}
&\left[\frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi\right)\right]\ \left(\psi_i - \widetilde{\phi}_i\right)\ \left(\psi_j - \widetilde{\phi}_j\right) = 0 \\
\Rightarrow &\left[\frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi\right)\right]\ \left[\psi_i\ \psi_j - \widetilde{\phi}_j\ \psi_i - \widetilde{\phi}_i\ \psi_j + \widetilde{\phi}_j\ \widetilde{\phi}_i\right] = 0 \\
\Rightarrow &\frac{\partial}{\partial t}\left(\mathscr{F}_\phi \psi_i \psi_j\right) - \widetilde{\phi}_j \frac{\partial}{\partial t}\left(\mathscr{F}_\phi \psi_i\right) - \widetilde{\phi}_i \frac{\partial}{\partial t}\left(\mathscr{F}_\phi \psi_j\right) + \frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial t}\widetilde{\phi}_i \widetilde{\phi}_j \\
&+ \frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi\right)\psi_i\psi_j - \frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi\right)\widetilde{\phi}_j\psi_i - \frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi\right)\widetilde{\phi}_i\psi_j \\
&+ \frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi\right)\widetilde{\phi}_j\widetilde{\phi}_i = 0 \\
\Rightarrow &\frac{\partial}{\partial t}\left(\mathscr{F}_\phi \psi_i \psi_j\right) - \widetilde{\phi}_j \frac{\partial}{\partial t}\left(\mathscr{F}_\phi \psi_i\right) - \widetilde{\phi}_i \frac{\partial}{\partial t}\left(\mathscr{F}_\phi \psi_j\right) + \frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial t}\widetilde{\phi}_i \widetilde{\phi}_j \\
&+ \frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi \psi_i\psi_j\right) - \frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(\psi_i\psi_j\right)V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi \\
&- \frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi \psi_i\right)\widetilde{\phi}_j + \frac{\partial \psi_i}{\partial \psi_k}\widetilde{\phi}_j V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi \\
&- \frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi \psi_j\right)\widetilde{\phi}_i + \frac{\partial \psi_j}{\partial \psi_k}\widetilde{\phi}_i V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi + \frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi\right)\widetilde{\phi}_j\widetilde{\phi}_i = 0 \\
\Rightarrow &\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial t}\left(\mathscr{F}_\phi \psi_i \psi_j\right)\ d\boldsymbol{\psi} - \widetilde{\phi}_j \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial t}\left(\mathscr{F}_\phi \psi_i\right)\ d\boldsymbol{\psi} \\
&- \widetilde{\phi}_i \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial t}\left(\mathscr{F}_\phi \psi_j\right)\ d\boldsymbol{\psi} + \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial t}\widetilde{\phi}_i \widetilde{\phi}_j\ d\boldsymbol{\psi} \\
&+ \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi \psi_i\psi_j\right)\ d\boldsymbol{\psi} - \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(\psi_i\psi_j\right)V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi\ d\boldsymbol{\psi} \\
&- \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi \psi_i\right)\ d\boldsymbol{\psi}\ \widetilde{\phi}_j + \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial \psi_i}{\partial \psi_k}\widetilde{\phi}_j V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi\ d\boldsymbol{\psi} \\
&- \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi \psi_j\right)\ d\boldsymbol{\psi}\ \widetilde{\phi}_i + \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial \psi_j}{\partial \psi_k}\widetilde{\phi}_i V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi\ d\boldsymbol{\psi} \\
&+ \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial \psi_k}\left(V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi\right)\ d\boldsymbol{\psi}\ \widetilde{\phi}_j\widetilde{\phi}_i = 0 \\
\Rightarrow &\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial t}\left(\mathscr{F}_\phi \psi_i \psi_j\right)\ d\boldsymbol{\psi} - \widetilde{\phi}_j \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial t}\left(\mathscr{F}_\phi \psi_i\right)\ d\boldsymbol{\psi} \\
&- \widetilde{\phi}_i \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial t}\left(\mathscr{F}_\phi \psi_j\right)\ d\boldsymbol{\psi} + \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial \mathscr{F}_\phi}{\partial t}\widetilde{\phi}_i \widetilde{\phi}_j\ d\boldsymbol{\psi} \\
&- \int_{-\infty}^{\infty}\left(\delta_{jk}\psi_i + \delta_{ik}\psi_j\right)V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi\ d\boldsymbol{\psi} + \int_{-\infty}^{\infty}\delta_{ik}\widetilde{\phi}_j V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi\ d\boldsymbol{\psi} \\
&+ \int_{-\infty}^{\infty}\delta_{jk}\widetilde{\phi}_i V_{\phi k}\mathscr{F}_\phi\ d\boldsymbol{\psi} = 0 \\
\Rightarrow &\frac{\partial}{\partial t}\left(\langle \rho\phi_i\phi_j\rangle\right) - \widetilde{\phi}_j \frac{\partial}{\partial t}\left(\langle \rho\phi_i\rangle\right) - \widetilde{\phi}_i \frac{\partial}{\partial t}\left(\langle \rho\phi_j\rangle\right) + \frac{\partial\langle\rho\rangle}{\partial t}\widetilde{\phi}_i \widetilde{\phi}_j - \langle \phi_i V_{\phi j}\rho\rangle - \langle \phi_j V_{\phi i}\rho\rangle \\
&+ \widetilde{\phi}_j\left\langle V_{\phi i}\rho\right\rangle + \widetilde{\phi}_i\left\langle V_{\phi j}\rho\right\rangle = 0 \\
\Rightarrow &\frac{\partial}{\partial t}\left(\langle \rho\phi_i\phi_j\rangle\right) - \widetilde{\phi}_j \frac{\partial}{\partial t}\left(\langle \rho\phi_i\rangle\right) - \frac{\partial \widetilde{\phi}_j}{\partial t}\langle \rho\phi_i\rangle - \widetilde{\phi}_i \frac{\partial}{\partial t}\left(\langle \rho\phi_j\rangle\right) - \frac{\partial \widetilde{\phi}_i}{\partial t}\langle \rho\phi_j\rangle
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&+ \frac{\partial \langle\rho\rangle}{\partial t}\widetilde{\phi}_i\widetilde{\phi}_j + \frac{\partial \widetilde{\phi}_j}{\partial t}\langle\rho\phi_i\rangle + \frac{\partial \widetilde{\phi}_i}{\partial t}\langle\rho\phi_j\rangle - \langle\phi_i V_{\phi j}\rho\rangle - \langle\phi_j V_{\phi i}\rho\rangle \\
&+ \widetilde{\phi}_j\langle V_{\phi i}\rho\rangle + \widetilde{\phi}_i\langle V_{\phi j}\rho\rangle = 0 \\
\Rightarrow &\frac{\partial}{\partial t}\left(\langle\rho\phi_i\phi_j\rangle\right) - \frac{\partial}{\partial t}\left(\widetilde{\phi}_j\langle\rho\phi_i\rangle\right) - \frac{\partial}{\partial t}\left(\widetilde{\phi}_i\langle\rho\phi_j\rangle\right) \\
&+ \frac{\partial \langle\rho\rangle}{\partial t}\widetilde{\phi}_i\widetilde{\phi}_j + \frac{\partial \widetilde{\phi}_j}{\partial t}\langle\rho\rangle\widetilde{\phi}_i + \frac{\partial \widetilde{\phi}_i}{\partial t}\langle\rho\rangle\widetilde{\phi}_j - \langle\phi_i V_{\phi j}\rho\rangle - \langle\phi_j V_{\phi i}\rho\rangle \\
&+ \widetilde{\phi}_j\langle V_{\phi i}\rho\rangle + \widetilde{\phi}_i\langle V_{\phi j}\rho\rangle = 0 \\
\Rightarrow &\frac{\partial}{\partial t}\left(\langle\rho\phi_i\phi_j\rangle\right) - \frac{\partial}{\partial t}\left(\widetilde{\phi}_j\langle\rho\phi_i\rangle\right) - \frac{\partial}{\partial t}\left(\widetilde{\phi}_i\langle\rho\phi_j\rangle\right) + \frac{\partial}{\partial t}\left(\langle\rho\rangle\widetilde{\phi}_i\widetilde{\phi}_j\right) \\
&- \langle\phi_i V_{\phi j}\rho\rangle - \langle\phi_j V_{\phi i}\rho\rangle + \widetilde{\phi}_j\langle V_{\phi i}\rho\rangle + \widetilde{\phi}_i\langle V_{\phi j}\rho\rangle = 0 \\
\Rightarrow &\frac{\partial}{\partial t}\left(\langle\rho\phi_i\phi_j\rangle - \widetilde{\phi}_j\langle\rho\phi_i\rangle - \widetilde{\phi}_i\langle\rho\phi_j\rangle + \langle\rho\rangle\widetilde{\phi}_i\widetilde{\phi}_j\right) \\
&- \left\langle(\phi_i - \widetilde{\phi}_i)V_{\phi j}\rho\right\rangle - \left\langle(\phi_j - \widetilde{\phi}_j)V_{\phi i}\rho\right\rangle = 0 \\
\Rightarrow &\frac{\partial}{\partial t}\left\langle\rho\phi_i\phi_j - \widetilde{\phi}_j\rho\phi_i - \widetilde{\phi}_i\rho\phi_j + \rho\widetilde{\phi}_i\widetilde{\phi}_j\right\rangle = \left\langle(\phi_i - \widetilde{\phi}_i)V_{\phi j}\rho\right\rangle + \left\langle(\phi_j - \widetilde{\phi}_j)V_{\phi i}\rho\right\rangle \\
\Rightarrow &\frac{\partial}{\partial t}\left\langle\rho(\phi_i - \widetilde{\phi}_i)(\phi_j - \widetilde{\phi}_j)\right\rangle = \left\langle(\phi_i - \widetilde{\phi}_i)V_{\phi j}\rho\right\rangle + \left\langle(\phi_j - \widetilde{\phi}_j)V_{\phi i}\rho\right\rangle \\
\Rightarrow &\frac{1}{\langle\rho\rangle}\frac{\partial}{\partial t}\left\langle\rho(\phi_i - \widetilde{\phi}_i)(\phi_j - \widetilde{\phi}_j)\right\rangle = \frac{1}{\langle\rho\rangle}\left\langle(\phi_i - \widetilde{\phi}_i)V_{\phi j}\rho\right\rangle + \frac{1}{\langle\rho\rangle}\left\langle(\phi_j - \widetilde{\phi}_j)V_{\phi i}\rho\right\rangle \\
\Rightarrow &\frac{\partial}{\partial t}\left(\widetilde{\phi_i''\phi_j''}\right) = \widetilde{\phi_i''V_{\phi j}} + \widetilde{\phi_j''V_{\phi i}} \quad . \qquad \text{(C.0.12)}
\end{aligned}
$$

Damit ist die Änderungrate der Kovarianzen ebenfalls gegeben. Es gilt zu beachten, dass diese Null wird, sobald die diffusiven Driftgeschwindigkeiten unabhängig von der Zustandsraumvariablen werden, wie in den Arbeiten von McDermott et al. [111] und Viswanathan et al. [178]. In diesen Fall kann die diffusive Driftgeschwindigkeit aus der Mittelung auf der linken Seite herausgezogen werden und es verbleibt das Favre-Mittel einer Favre-Fluktuation, das Null ist.

D MDF Mischungsterm bei gleichen Diffusionskoeffizienten und Lewiszahl eins

Im Folgenden wird die Beziehung (2.4.61) hergeleitet. Es gilt (Einsteinsche Summationsvereinbarung)

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \psi_i}\left(\left\langle \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\rho D\frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha}\right)\middle|\boldsymbol{\psi}\right\rangle \mathscr{F}_\phi\right) &= \frac{\partial}{\partial \psi_i}\left(\left\langle \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\rho D\frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha}\right)\middle|\boldsymbol{\psi}\right\rangle \frac{\mathscr{F}_\phi}{\rho}\right)\\
&= \frac{\partial}{\partial \psi_i}\left(\left\langle \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\rho D\frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha}\right)\middle|\boldsymbol{\psi}\right\rangle P_\phi\right)\\
&= \frac{\partial}{\partial \psi_i}\left\langle \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\rho D\frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha}\right) P'_\phi\right\rangle \quad .
\end{aligned}$$

Damit wird die MDF auf die momentane PDF zurückgeführt. Weitere Umformungen führen zu

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \psi_i}\left\langle \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\rho D\frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha}\right) P'_\phi\right\rangle &= \frac{\partial}{\partial \psi_i}\left\langle \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\rho D\frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha}P'_\phi\right) - \rho D\frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha}\frac{\partial P'_\phi}{\partial x_\alpha}\right\rangle\\
&= \frac{\partial}{\partial \psi_i}\left\langle \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\rho D\frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha}P'_\phi\right) - \rho D\frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha}\frac{\partial \phi_j}{\partial x_\alpha}\frac{\partial P'_\phi}{\partial \phi_j}\right\rangle\\
&= \frac{\partial}{\partial \psi_i}\left\langle \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\rho D\frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha}P'_\phi\right) + \rho D\frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha}\frac{\partial \phi_j}{\partial x_\alpha}\frac{\partial P'_\phi}{\partial \psi_j}\right\rangle\\
&= \left\langle \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\rho D\frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha}\frac{\partial P'_\phi}{\partial \psi_i}\right)\right\rangle + \left\langle \rho D\frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha}\frac{\partial \phi_j}{\partial x_\alpha}\frac{\partial^2 P'_\phi}{\partial \psi_j \partial \psi_i}\right\rangle\\
&= -\left\langle \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\rho D\frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha}\frac{\partial P'_\phi}{\partial \phi_i}\right)\right\rangle + \left\langle \frac{\partial^2}{\partial \psi_j \partial \psi_i}\left(\rho D\frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha}\frac{\partial \phi_j}{\partial x_\alpha}P'_\phi\right)\right\rangle\\
&= -\left\langle \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\rho D\frac{\partial P'_\phi}{\partial x_\alpha}\right)\right\rangle + \left\langle \frac{\partial^2}{\partial \psi_j \partial \psi_i}\left(\rho D\frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha}\frac{\partial \phi_j}{\partial x_\alpha}P'_\phi\right)\right\rangle\\
&= -\left\langle \frac{\partial^2(\rho D P'_\phi)}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha}\right\rangle + \left\langle \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(P'_\phi\frac{\partial(\rho D)}{\partial x_\alpha}\right)\right\rangle\\
&\quad + \left\langle \frac{\partial^2}{\partial \psi_j \partial \psi_i}\left(\rho D\frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha}\frac{\partial \phi_j}{\partial x_\alpha}P'_\phi\right)\right\rangle\\
&= -\frac{\partial^2 \left\langle \rho D P'_\phi\right\rangle}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left\langle P'_\phi\frac{\partial(\rho D)}{\partial x_\alpha}\right\rangle\\
&\quad + \frac{\partial^2}{\partial \psi_j \partial \psi_i}\left\langle \rho D\frac{\partial \phi_i}{\partial x_\alpha}\frac{\partial \phi_j}{\partial x_\alpha}P'_\phi\right\rangle\\
&= -\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha}\left(\langle \rho D|\boldsymbol{\psi}\rangle P_\phi\right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\left\langle \frac{\partial(\rho D)}{\partial x_\alpha}\middle|\boldsymbol{\psi}\right\rangle P_\phi\right)
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&+ \frac{\partial^2}{\partial\psi_j\partial\psi_i}\left(\left\langle \rho D \frac{\partial\phi_i}{\partial x_\alpha}\frac{\partial\phi_j}{\partial x_\alpha}\middle|\boldsymbol{\psi}\right\rangle P_\phi\right)\\
&= -\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha\partial x_\alpha}\left(\rho D P_\phi\right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\left\langle \frac{1}{\rho}\frac{\partial(\rho D)}{\partial x_\alpha}\middle|\boldsymbol{\psi}\right\rangle \rho P_\phi\right)\\
&+ \frac{\partial^2}{\partial\psi_j\partial\psi_i}\left(\left\langle D \frac{\partial\phi_i}{\partial x_\alpha}\frac{\partial\phi_j}{\partial x_\alpha}\middle|\boldsymbol{\psi}\right\rangle \rho P_\phi\right)\\
&= -\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha\partial x_\alpha}\left(D\mathscr{F}_\phi\right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\left\langle \frac{1}{\rho}\frac{\partial(\rho D)}{\partial x_\alpha}\middle|\boldsymbol{\psi}\right\rangle \mathscr{F}_\phi\right)\\
&+ \frac{\partial^2}{\partial\psi_j\partial\psi_i}\left(\left\langle D \frac{\partial\phi_i}{\partial x_\alpha}\frac{\partial\phi_j}{\partial x_\alpha}\middle|\boldsymbol{\psi}\right\rangle \mathscr{F}_\phi\right) \quad .
\end{aligned}
$$

Vernachlässigt man schließlich die konditionierte Ableitung der Dichte multipliziert mit dem Diffusionskoeffizienten, so erhält man die gesuchte Beziehung.

E Erzeugung normalverteilter Zufallszahl

Für die numerische Darstellung des Wiener-Prozesses im physikalischen Raum sind drei normalverteilte Zufallszahlen notwendig mit Erwartungswert null und der Kovarianzmatrix δ_{ij}. Die PDF dieser Verteilung ist durch folgende Gaussverteilung gegeben

$$P_\phi(\psi_1, \psi_2, \psi_3) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{\psi_1^2 + \psi_2^2 + \psi_3^2}{2}\right) \quad . \tag{E.0.1}$$

Diese Verteilung ergibt sich durch das Produkt von drei unabhängigen Gaussverteilungen der Form

$$P_\phi(\psi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\psi^2}{2}\right) \quad . \tag{E.0.2}$$

Das Problem reduziert sich somit auf die Erzeugung von drei einzelnen normalverteilten Zufallszahlen, die im Verbund der Verteilung Gl. (E.0.1) gehorchen. Auf Rechner liegen üblicherweise Zufallszahlgeneratoren vor, die gleichverteilte Pseudo-Zufallszahlen erzeugen. Im Grunde ist es möglich eine einzige gleichverteilten Zufallszahl θ in eine normalverteilte η zu transformieren. Dazu ist jedoch die Auswertung des inversen Gausschen Fehlerintegrals notwendig, was aufwendig ist [106]. Eleganter ist es das Box-Mueller Verfahren zu benutzen, um durch die Kombination von zwei gleichverteilten Zufallszahlen θ_1 und θ_2 eine normalverteilte Zufallszahl zu erzeugen. Die Transformationsvorschrift lautet in diesem Fall [153]

$$\psi = \sqrt{-2\ln(\theta_1)}\cos(2\pi\theta_2) \quad . \tag{E.0.3}$$

Die Gültigkeit dieser Vorschrift wird im folgenden bewiesen. Ausgangspunkt ist zunächst die Definition einer Zufallszahl ψ zu

$$\psi = \gamma_1 \; \gamma_2$$

wobei γ_1 und γ_2 sich aus den gleichverteilten Zufallszahlen θ_1 und θ_2 zu

$$\gamma_1 = \sqrt{-2\ln(\theta_1)} \tag{E.0.4}$$

$$\gamma_2 = \cos(2\pi\theta_2) \tag{E.0.5}$$

errechnen. Die PDF von ψ ist somit die PDF eines Produktes von zwei Zufallzahlen, d.h.

$$P_\phi(\psi) = P_\phi(\gamma_1 \; \gamma_2) \quad ,$$

die nach [64] zur Verbund-PDF $P(\gamma_1, \gamma_2)$ von γ_1 und γ_2 wie folgt in Beziehung

$$P_\phi(\gamma_1 \; \gamma_2) = \int_{-\infty}^{\infty} P(\gamma_1, \psi/\gamma_1) \; \frac{1}{|\gamma_1|} \; d\gamma_1 \quad . \tag{E.0.6}$$

Um also die Verteilung von einem Produkt zweier Zufallszahlen zu kennen, muss zunächst deren Verbund PDF bekannt sein. Da die Zufallszahlen γ_1 und γ_2 statistisch unabhängig sind,

kann deren Verbund PDF als Produkt der PDFs von γ_1 und γ_2 ausgedrückt werden, d.h.

$$P(\gamma_1, \gamma_2) = P(\gamma_1)\ P(\gamma_2) \quad .$$

Diese stehen wiederum zu den PDFs von θ_1 und θ_2 wie folgt in Beziehung [153]

$$P(\gamma_i) = P(\theta_i)\ \left|\frac{\partial \theta_i}{\partial \gamma_i}\right| \quad ,$$

wobei die Gleichverteilung durch

$$P(\theta_i) = \begin{cases} 1 & 0 \leq \theta_i \leq 1 \quad , \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

gegeben ist. Um die Transformation durchzuführen, muß für die Berechnung von $\partial\theta_i/\partial\gamma_i$ θ_i als Funktion von γ_i bekannt sein, d.h. die Gleichungen (E.0.4) und (E.0.5) müssen umgeformt werden. Es gilt

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \sqrt{-2\ln(\theta_1)} \\ \Rightarrow \theta_1 &= \exp\left(-\frac{\gamma_1^2}{2}\right) \\ \Rightarrow \left|\frac{\partial \theta_1}{\partial \gamma_1}\right| &= \gamma_1\ \exp\left(-\frac{\gamma_1^2}{2}\right) \end{aligned}$$

sowie

$$\begin{aligned} \gamma_2 &= \cos\left(2\ \pi\ \theta_2\right) \\ \Rightarrow \theta_2 &= \frac{1}{2\ \pi}\ \arccos\left(\gamma_2\right) \\ \Rightarrow \left|\frac{\partial \theta_2}{\partial \gamma_2}\right| &= \frac{1}{2\ \pi}\ \frac{1}{\sqrt{1-\gamma_2^2}} \quad . \end{aligned}$$

Mit diesen Ableitungen ergibt sich für die PDFs von γ_1 und γ_2

$$\begin{aligned} P(\gamma_1) &= \gamma_1\ \exp\left(-\frac{\gamma_1^2}{2}\right) \quad , \\ P(\gamma_2) &= \frac{1}{2\ \pi}\ \frac{1}{\sqrt{1-\gamma_2^2}}. \end{aligned}$$

und somit letztlich für die Verbund PDF

$$P(\gamma_1, \gamma_2) = \frac{1}{2\ \pi}\ \exp\left(-\frac{\gamma_1^2}{2}\right)\frac{\gamma_1}{\sqrt{1-\gamma_2^2}} \quad .$$

Einsetzen in Gleichung (E.0.6) liefert schließlich die gesuchte PDF für ein Produkt zweier Zufallszahlen.

$$P_\phi(\gamma_1\ \gamma_2) = P_\phi(\psi) = \int_{-\infty}^{\infty} P(\gamma_1, \psi/\gamma_1)\ \frac{1}{|\gamma_1|}\ d\gamma_1$$

$$\Rightarrow P_\phi(\psi) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\ \pi}\ \exp\left(-\frac{\gamma_1^2}{2}\right) \frac{1}{\sqrt{1-\frac{\psi^2}{\gamma_1^2}}}\ \frac{\gamma_1}{|\gamma_1|}\ d\gamma_1$$

$$\Rightarrow P_\phi(\psi) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\ \pi}\ \exp\left(-\frac{\gamma_1^2}{2}\right) \frac{\mathrm{sign}(\gamma_1)\sqrt{\gamma_1^2}}{\sqrt{\gamma_1^2-\psi^2}}\ d\gamma_1$$

$$\Rightarrow P_\phi(\psi) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\ \pi}\ \exp\left(-\frac{\gamma_1^2}{2}\right) \frac{\gamma_1}{\sqrt{\gamma_1^2-\psi^2}}\ d\gamma_1$$

$$\Rightarrow P_\phi(\psi) = 2\ \int_{\psi}^{\infty} \frac{1}{2\ \pi}\ \exp\left(-\frac{\gamma_1^2}{2}\right) \frac{\gamma_1}{\sqrt{\gamma_1^2-\psi^2}}\ d\gamma_1$$

$$\Rightarrow P_\phi(\psi) = \frac{\exp\left(-\psi^2/2\right)}{2\ \pi}\ \int_{\psi}^{\infty} \exp\left(-\frac{\gamma_1^2-\psi^2}{2}\right) \frac{1}{\sqrt{\gamma_1^2-\psi^2}}\ 2\ \gamma_1\ d\gamma_1$$

$$\Rightarrow P_\phi(\psi) = \frac{\exp\left(-\psi^2/2\right)}{2\ \pi}\ \int_{0}^{\infty} \exp\left(-z\right)\ \frac{1}{\sqrt{2\ z}}\ 2\ dz$$

$$\Rightarrow P_\phi(\psi) = \frac{\exp\left(-\psi^2/2\right)}{2\ \pi}\ \sqrt{2}\ \int_{0}^{\infty} \exp\left(-z\right)\ z^{-\frac{1}{2}}\ dz$$

$$\Rightarrow P_\phi(\psi) = \frac{\exp\left(-\psi^2/2\right)}{2\ \pi}\ \sqrt{2}\ \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$$

$$\Rightarrow P_\phi(\psi) = \frac{\exp\left(-\psi^2/2\right)}{2\ \pi}\ \sqrt{2\ \pi}$$

$$\Rightarrow P_\phi(\psi) = \frac{\exp\left(-\psi^2/2\right)}{\sqrt{2\ \pi}}$$

Somit ist das Produkte $\gamma_1\ \gamma_2$ normalverteilt.

F Zufallszahlerzeugung gemäß Dreiecksverteilung

Im folgenden wird die Transformationsgleichung (3.1.5) hergeleitet. Nach [153] gilt

$$|P(\theta)\ d\theta| = |P(\eta)\ d\eta| \quad . \tag{F.0.1}$$

Dabei bezeichnet $P(\theta)$ die durch Gl. (3.1.4) abschnittsweise definierte PDF der "dreiecksverteilten" Zufallszahl θ. $P(\eta)$ ist die PDF einer Gleichverteilung und ist durch folgende Gleichung gegeben

$$P(\eta) = \begin{cases} 1, & 0 \leq \eta < 1 \quad , \\ 0, & \text{sonst} \quad . \end{cases} \tag{F.0.2}$$

Da beide PDFs positiv sind und ferner θ eine monoton wachsende Funktion von η ist (siehe Gl. (3.1.5)), können in der obigen Differentialbeziehung die Beträge entfallen [151]. Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{\theta} P(\hat{\theta})\ d\hat{\theta} = \int_{-\infty}^{\eta} P(\hat{\eta})\ d\hat{\eta} \\ \Rightarrow &\int_{-\infty}^{\theta} P(\hat{\theta})\ d\hat{\theta} = \eta \quad . \end{aligned}$$

Da die PDF $P(\theta)$ nach Gl. (3.1.4) abschnittsweise definiert ist, muss auch obiges Integral für die Fälle $\theta < \phi_M$ und $\theta \geq \phi_M$ abschnittsweise gelöst werden. Im ersten Fall ($\theta < \phi_M$) ergibt sich

$$\begin{aligned} &\int_{\phi_L}^{\theta} \frac{2(\hat{\theta} - \phi_L)}{(\phi_R - \phi_L)(\phi_M - \phi_L)}\ d\hat{\theta} = \eta \\ \Rightarrow &\frac{(\theta - \phi_L)^2}{(\phi_R - \phi_L)(\phi_M - \phi_L)} = \eta \\ \Rightarrow &\phi_L + \sqrt{(\phi_M - \phi_L)(\phi_R - \phi_L)\eta} = \theta, \quad \eta < \frac{\phi_M - \phi_L}{\phi_R - \phi_L} \quad , \end{aligned} \tag{F.0.3}$$

wobei die Ungleichung für η aus der Bedingung $\theta < \phi_M$ folgt.Umgekehrt folgt für den zweiten Fall ($\theta \geq \phi_M$)

$$\begin{aligned} &\int_{\phi_L}^{\phi_M} \frac{2(\hat{\theta} - \phi_L)}{(\phi_R - \phi_L)(\phi_M - \phi_L)}\ d\hat{\theta} + \int_{\phi_M}^{\theta} \frac{2}{\phi_R - \phi_L} - \frac{2(\hat{\theta} - \phi_M)}{(\phi_R - \phi_L)(\phi_R - \phi_M)}\ d\hat{\theta} = \eta \\ \Rightarrow &1 - \frac{(\theta - \phi_R)^2}{(\phi_R - \phi_L)(\phi_M - \phi_L)} = \eta \\ \Rightarrow &\phi_R - \sqrt{(\phi_R - \phi_L)(\phi_R - \phi_M)(1 - \eta)} = \theta, \quad \eta \geq \frac{\phi_M - \phi_L}{\phi_R - \phi_L} \quad , \end{aligned} \tag{F.0.4}$$

wobei ähnlich wie zuvor die letzte Ungleichung für η aus der Bedingung $\theta \geq \phi_M$ folgt. Damit sind die in Abschn. 3.1.2 gegeben Transformationsregeln nach Gl. 3.1.5 hergeleitet.

G San Diego NO Mechanismus

Im folgenden sind die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Vorwärtsreaktionen des San Diego Mechanismus [4] gemäß Gl. 2.2.35 gegeben.

Tabelle G.1: Reaktionsschema der NO Bildung (San Diego Mechanismus [4]).

		A_{fk} [cm, mol, s]	n_{fk} [-]	E_{fk} [cal/ mol]
1	$NH_3 + M \rightleftharpoons NH_2 + H + M$	$2{,}2 \cdot 10^{16}$	0	93451,20
2	$NH_3 + H \rightleftharpoons NH_2 + H_2$	$6{,}4 \cdot 10^{5}$	2,39	10038,20
3	$NH_3 + O \rightleftharpoons NH_2 + OH$	$9{,}4 \cdot 10^{6}$	1,94	6453,15
4	$NH_3 + OH \rightleftharpoons NH_2 + H_2O$	$2{,}04 \cdot 10^{6}$	2,04	478,01
5	$NH_2 + H \rightleftharpoons NH + H_2$	$4 \cdot 10^{13}$	0	3585,09
6	$NH_2 + O \rightleftharpoons HNO + H$	$9{,}9 \cdot 10^{14}$	-0,5	0
7	$NH_2 + OH \rightleftharpoons NH + H_2O$	$4 \cdot 10^{6}$	2	956,02
8	$H_2NO + O \rightleftharpoons NH_2 + O_2$	$7{,}5 \cdot 10^{13}$	0	0
9	$NH_2 + NO \rightarrow N_2 + H_2O$	$2 \cdot 10^{20}$	-2,6	717,02
10	$NH_2 + NO \rightleftharpoons N_2H + OH$	$9{,}3 \cdot 10^{11}$	0	0
11	$NH + H \rightleftharpoons N + H_2$	$1 \cdot 10^{13}$	0	0
12	$NH + O \rightleftharpoons NO + H$	$9{,}2 \cdot 10^{13}$	0	0
13	$NH + OH \rightleftharpoons HNO + H$	$4 \cdot 10^{13}$	0	0
14	$NH + OH \rightleftharpoons N + H_2O$	$5 \cdot 10^{11}$	0,5	1912,05
15	$NH + O_2 \rightleftharpoons HNO + O$	$4{,}6 \cdot 10^{5}$	2	6453,15
16	$NH + NO \rightleftharpoons N_2O + H$	$2{,}94 \cdot 10^{14}$	-0,4	0
17	$NH + NO \rightleftharpoons N_2 + OH$	$2{,}2 \cdot 10^{13}$	-0,23	0
18[1]	$HNO + M \rightleftharpoons H + NO + M$	$1{,}5 \cdot 10^{16}$	0	48757,20
19	$HNO + H \rightleftharpoons NO + H_2$	$4{,}4 \cdot 10^{11}$	0,72	478,01
20	$HNO + OH \rightleftharpoons NO + H_2O$	$3{,}6 \cdot 10^{13}$	0	0
21	$H_2NO + M \rightleftharpoons HNO + H + M$	$5 \cdot 10^{16}$	0	49952,20
22	$H_2NO + H \rightleftharpoons NH_2 + OH$	$5 \cdot 10^{13}$	0	0
23	$N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$	$6{,}4 \cdot 10^{9}$	1	6214,15

[1] Effektivität der Stoßpartner: N_2:2 O_2: 2 H_2O: 10 H_2: 2. Alle anderen Stoffe eins.

24	$N + OH \rightleftharpoons NO + H$	$3{,}8 \cdot 10^{13}$	0	0
25	$N + NO \rightleftharpoons N_2 + O$	$3{,}3 \cdot 10^{12}$	0,3	0
26	$N_2H \rightleftharpoons N_2 + H$	$1 \cdot 10^{8}$	0	0
27	$N_2H + H \rightleftharpoons N_2 + H_2$	$1 \cdot 10^{14}$	0	0
28	$N_2H + O \rightleftharpoons N_2O + H$	$1 \cdot 10^{14}$	0	0
29	$N_2H + OH \rightleftharpoons N_2 + H_2O$	$5 \cdot 10^{13}$	0	0
30	$N_2O + M \rightleftharpoons N_2 + O + M$	$1{,}6 \cdot 10^{12}$	0	62619,50
	k_{fk0}	$3{,}98 \cdot 10^{14}$	0	56644,36
31	$N_2O + H \rightleftharpoons N_2 + OH$	$2{,}23 \cdot 10^{14}$	0	16730,40
32	$N_2O + O \rightleftharpoons NO + NO$	$2{,}9 \cdot 10^{13}$	0	22944,60
33	$N_2O + OH \rightleftharpoons N_2 + HO_2$	$2 \cdot 10^{12}$	0	9799,24
34	$NO_2 + M \rightleftharpoons NO + O + M$	$1 \cdot 10^{16}$	0	65965,60
35	$NO + HO_2 \rightleftharpoons NO_2 + OH$	$2{,}1 \cdot 10^{12}$	0	-478,01
36	$NO_2 + H \rightleftharpoons NO + OH$	$3{,}5 \cdot 10^{14}$	0	1434,03
37	$NO_2 + O \rightleftharpoons NO + O_2$	$1 \cdot 10^{13}$	0	478,01

Literaturverzeichnis

[1] *Cabra flame.* Online; accessed January 21st, 2012. `http://www.me.berkeley.edu/cal/vcb/data/VCHNData.html`.

[2] *Leeds mechanism.* Online; accessed on Nov.10th, 2008. `http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/combine.htm`.

[3] *TNF Workshop.* Online; accessed April 9th, 2012. `http://www.sandia.gov/TNF/abstract.html`.

[4] *San Diego mechanism.* Online, accessed Sep. 25th, 2008. `http://maeweb.ucsd.edu/~combustion/Mechanisms`, 2008.

[5] Amani, E. und M.R.H. Nobari: *An efficient PDF calculation of flame temperature and major species in turbulent non-premixed flames.* Applied Mathematics Modelling, 34:2223–2241, 2010.

[6] Anderson, Jr., John D.: *Hypersonic and High Temperature Gas Dynamics.* McGraw-Hill Book Company, 1989.

[7] ANSYS: *ANSYS FLUENT Theory Guide, Release 13.0.* ANSYS, Inc., Southpointe 275 Technology Drive Canonsburg, PA 15317.

[8] ANSYS: *CFX-Solver Theory Guide, Release 13.0.* ANSYS, Inc., Southpointe 275 Technology Drive Canonsburg, PA 15317.

[9] Arnold, Ludwig: *Stochastische Differentialgleichungen: Theorie und Anwendung.* R. Oldenburg Verlag, München Wien, 1973.

[10] Arun, C.R. und V. Raghavan: *Numerical Parametric Studies of Laminar Flame Structures in Opposed Jets of Partially Premixed Methane-Air Streams.* International Journal of Turbo and Jet-Engines, 29:207–215, 2012.

[11] Bardina, J. E., P. G. Huang und T.J. Coakley: *Turbulence Modeling Validation, Testing, and Development.* Technischer Bericht NASA-TM-110446, NASA Ames Research Center, 1997.

[12] Barlow, R., R. Bilger, J.-Y. Chen, E. Hassel, J. Janicka, A. Masri, T. Peeters, N. Peters, S. Pop: *TNF4: Proceedings of the 4th International Workshop on Measurement and Computation of Turbulent Non-Premixed Flames*, July 27-29 1999.

[13] Barlow, R. S. und J. H. Frank: *Effects of Turbulence on Species Mass Fractions in Methane/Air Jet Flames.* In: *Proceedings of the Combustion Institute*, Band 27, Seiten 1087–1095, 1998.

[14] Barlow, R. S., J. H. Frank, A. N. Karpetis und J.-Y. Chen: *Piloted Methane/Air Jet Flames: Scalar Structure and Transport Effects.* Combustion and Flame, 143:433–449, 2005.

[15] Barlow, R.S., A.N. Karpetis, J.H. Frank und J.-Y. Chen: *Scalar Profiles and NO Formation in Laminar Opposed-Flow Partially Premixed Methane/Air Flames.* Combustion and Flame, 127:2102–2118, 2001.

[16] Barlow, R.S., N.S.A. Smith, J.-Y. Chen und R.W. Bilger: *Nitric Oxide Formation in Dilute Hydrogen Jet Flames: Isolation of the Effects of Radiation and Turbulence-Chemistry Submodels.* Combustion and Flame, 117:4–31, 1999.

[17] Barths, H., N. Peters, N. Brehm, A. Mack, M. Pfitzner und V. Smiljanovski: *Simulation of Pollutant Formation in a Gas-Turbine Combustor Using Unsteady-Flamelets.* In: *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion*, 1998.

[18] Bosnjakovic, F. und K.F. Knoche: *Technische Thermodynamik Teil 1.* Steinkopff Darmstadt, 1998.

[19] Bowman, C.T., R.K. Hanson, D.F. Davidson, W.C. Gardiner, Jr., V. Lissianski, G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach und M. Goldenberg: *GRI 2.11 mechanism.* Online; accessed June 6th, 2011. `http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/`, 1995.

[20] Bozzelli, Joseph W. und Anthony M. Dean: *O+NNH: A Possible New Route for NOx Formation in Flames.* International Journal of Chemical Kinetics, 27:1097–1109, 1995.

[21] Brokaw, Richard S.: *Predicting Transport Properties of Dilute Gases.* Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 8:240–253, 1969.

[22] Busch, Anna: *Stoßwellenuntersuchungen zum Zerfall stickstoffhaltiger Verbindungen mit spektroskopischen Methoden.* Dissertation, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2010.

[23] Byrne, G.D. und A. C. Hindmarsh: *A Polyalgorithm for the Numerical Solution of Ordinary Differential Equations.* ACM Transactions on Mathematical Software, 1:71–96, 1975.

[24] Cabra, R., T. Myhrvold, J.Y. Chen, R.W. Dibble, A.N. Karpetis und R.S. Barlow: *Simultaneous Laser Raman-Rayleigh-LIF Measurements and Numerical Modeling Results of a Lifted Turbulent H_2/N_2 Jet Flame in a Vitiated Coflow.* In: *Proceedings of the Combustion Institute*, Band 29, Seiten 1881–1888, 2002.

[25] Cao, R.R. und S.B. Pope: *The Influence of Chemical Mechanisms on PDF Calculations of Nonpremixed Piloted Jet Flames.* Combustion and Flame, 143:450 – 470, 2005.

[26] Cao, R.R., S.B. Pope und A.R. Masri: *Turbulent Lifted Flames in a Vitiated Coflow Investigated using Joint PDF Calculations.* Combustion and Flame, 142:438–453, 2005.

[27] Cao, R.R., H. Wang und S.B. Pope: *The Effect of Mixing Models in PDF Calculations of Piloted Jet Flames.* In: *Proceedings of the Combustion Institute*, Band 31, Seiten 1543–1550, 2007.

[28] Chapman, Stephen J.: *Fortran 90/95 for Scientists and Engineers.* WCB/McGraw-Hill, 1998.

[29] Chen, C.S., K.C. Chang und J.Y. Chen: *Application of a Robust β-PDF Treatment to Analysis of Thermal NO Formation in Nonpremixed Hydrogen-Air Flame.* Combustion and Flame, 98:375 – 390, 1994.

[30] Cheng, Tsung-Chieh, Gerhard Fruechtel, Andreas Neuber, Friedrich Lipp, Egon P. Hassel und Johannes Janicka: *Experimental Data Base for Numerical Simulations of Turbulent Diffusion Flames.* Forschung im Ingenieurwesen - Engineering Research, 61:165–171, 1995.

[31] Chen, Hudong, Shiyi Chen und Robert H. Kraichnan: *Probability Distribution of a Stochastically Advected Scalar Field.* Physical Review Letters, 63:2657–2660, 1989.

[32] Coelho, P.J.: *Numerical Simulation of the Interaction Between Turbulence and Radiation in Reactive Flows.* Progress in Energy and Combustion Science, 33:311–383, 2007.

[33] Coelho, P.J. und N. Peters: *Unsteady Modelling of a Piloted Methane/Air Jet Flame Based on the Eulerian Particle Flamelet Model.* Combustion and Flame, 124:444 – 465, 2001.

[34] Coffee, T.P. und J.M. Heimerl: *Transport Algorithms for Premixed Laminar Steady State Flames.* Combustion and Flame, 43:273–289, 1981.

[35] Correa, Sanjay M.: *A Review of NOx Formation Under Gas-Turbine Combustion Conditions.* Combustion Science and Technology, 87:329–362, 1992.

[36] Courant, R. und D. Hilbert: *Methods of Mathematical Physics.* Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York, London, 1962.

[37] Curl, R.L.: *Dispersed Phase Mixing: I. Theory and Effects in Simple Reactors.* A.I.Ch.E. Journal, 9:175–181, 1963.

[38] De Soete, G.G.: *Overall Reaction Rate of NO and N2 Formation from Fuel Nitrogen.* In: *Symposium (International) on Combustion*, 1975.

[39] Di Domenico, Massimiliano: *Numerical Simulations of Soot Formation in Turbulent Flows.* Dissertation, Universität Stuttgart, 2007.

[40] Dopazo, C.: *Probability Density Function Approach for a Turbulent Axisymmetric Heated Jet. Centerline Evolution.* The Physics of Fluids, 18:397–404, 1975.

[41] Dopazo, C. und E.E. O'Brien: *An Approach to the Autoignition of a Turbulent Mixture.* Acta Astronautica, 1:1239–1266, 1974.

[42] Dopazo, C. und E.E. O'Brien: *Statistical Treatment of Non-Isothermal Chemical Reactions in Turbulence.* Combustion Science and Technology, 13:99–122, 1976.

[43] Driscoll, J., V. Sick, R.L. Farrow, P.E. Schrader, K.A. Rizos und R.P. Lindstedt: *NO Reburn and Formation Chemistry in Methane Diffusion Flames.* Zeitschrift für Physikalische Chemie, 219:679–698, 2005.

[44] El Bakali, A., L. Pillier, P. Desgroux, B. Lefort, L. Gasnot, J.F. Pauwels und I. da Costa: *NO Prediction in Natural Gas Flames using GDF-Kin®3.0 Mechanism NCN and HCN Contribution to Prompt-NO Formation.* Fuel, 85:896–909, 2006.

[45] Ess, P. R.: *THETA Solution Stability Map for Pipe Flows.* Technischer Bericht, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., 2011.

[46] Ess, P. R.: *Particle Tracking.* Technischer Bericht, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., December 10th, 2008.

[47] Fairweather, M. und R.M . Woolley: *First-Order Conditional Moment Closure Modeling of Turbulent, Nonpremixed Hydrogen Flames.* Combustion and Flame, 133:393 – 405, 2003.

[48] Fairweather, M. und R.M. Woolley: *Conditional Moment Closure Modelling of Turbulent Jet Diffusion Flames of Helium-Diluted Hydrogen.* Combustion Theory and Modelling, 9:433–447, 2005.

[49] Fenimore, C.P.: *Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames.* In: *Thirteenth symposium (International) on Combustion*, Band 13, Seiten 373–380, 1971.

[50] Ferziger, Joel H. und Peric Milovan: *Computational Methods for Fluid Dynamics.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002.

[51] Fiolitakis, A., P. R. Ess, P. Gerlinger und M. Aigner: *Transported PDF Calculations of a Turbulent, Non-Premixed, Non-Piloted, Hydrogen-Air Flame with Differential Diffusion.* In: *Proceedings of the 50th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition*, Nummer AIAA 2012-0179, 2012.

[52] Fiolitakis, A., P. R. Ess, P. Gerlinger und M. Aigner: *Development and Application of a Transported Probability Density Function Methond on Unstructured Three-Dimensional Grids for the Prediciton of Nitric Oxides.* Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 136:031506–01–031506–10, 2013.

[53] Fiolitakis, A., P. R. Ess, P. Gerlinger und M. Aigner: *Transported PDF Calculations of NO in a Lifted Hydrogen Flame with Vitiated Coflow.* In: *Proc. 51st AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition*, 2013.

[54] Fiolitakis, A., P. Gerlinger, B. Noll, M. Aigner, W. Krebs und B. Wegner: *A Novel Progress Variable Approach for Predicting NO in Laminar Hydrogen Flames.* In: *Proceedings of the 48th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition*, Nummer AIAA 2010-608, 2010.

[55] Fox, R. O. und P.K. Yeung: *Improved Lagrangian Mixing Models for Passive Scalars in Isotropic Turbulence.* Physics of Fluids, 15:961–985, 2003.

[56] Fox, Rodney. O: *Computational Models for Turbulent Reacting Flows.* Cambridge University Press, 2003.

[57] Gao, Feng und Edward. E. O'Brien: *A Mapping Closure for Multispecies Fickian Diffusion.* Physics of Fluids A, 3:956–959, 1991.

[58] Gerlinger, P., H. Möbus und D. Brüggemann: *An Implicit Multigrid Method for Turbulent Combustion.* Journal of Computational Physics, 167:247 – 276, 2001.

[59] Gerlinger, P., K. Nold und M. Aigner: *Influence of Reaction Mechanisms, Grid Spacing, and Inflow Conditions on the Numerical Simulation of Lifted Supersonic Flames.* International Journal for Numerical Methods in Fluids, 62:1357–1380, 2009.

[60] Gerlinger, Peter: *Numerische Verbrennungssimulation: Effiziente numerische Simulation turbulenter Verbrennung.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.

[61] Gillespie, Daniel T.: *Markov Processes: An Introduction For Physical Scientists.* Academic Press, Inc., 1992.

[62] Gkagkas, K., R.P. Lindstedt und T.S. Kuan: *Transported PDF Modelling of a High Velocity Bluff-Body Stabilised Flame (HM2) Using Detailed Chemistry.* Flow, Turbulence and Combustion, 82:493–509, 2009.

[63] Glarborg, P., M.U. Alzueta, K. Dam-Johanson und J.A. Miller: *Kinetic Modeling of Hydrocarbon/Nitric Oxide Interactions in a Flow Reactor.* Combustion and Flame, 115:1–27, 1998.

[64] Glen, Andrew G., Lawrence M. Leemis und John H. Drew: *Computing the Distribution of the Product of Two Continuous Random Variables.* Computational Statistics & Data Analysis, 44:451 – 464, 2004.

[65] Godel, Guillaume, Pascale Domingo und Luc Vervisch: *Tabulation of NOx chemistry for Large Eddy Simulation of non-premixed turbulent flames.* In: *Proceedings of the Combustion Institute*, Band 32, Seiten 1555–1561, 2009.

[66] Goodwin, D.G.: *An Open-Source, Extensible Software Suite for CVD Process Simulation.* In: Allendorf, M., F. Maury und F. Teyssandier (Herausgeber): *Chemical Vapor Deposition XVI and EUROCVD 14, ECS Proceedings*, Band 2003-08, Seiten 155–162, 2003.

[67] Habisreuther, Peter: *Untersuchungen zur Bildung von thermischem Stickoxid in turbulenten Drallflammen.* Dissertation, Universität Fredericiana Karlsruhe (Technische Hochschule), 2002.

[68] Haselbacher, A., F. M. Najjar und J.P. Ferry: *An Efficient and Robust Particle-Localization Algorithm for Unstructured Grids.* Journal of Computational Physics, 225:2198–2213, 2007.

[69] Haworth, Daniel C. und Sherif H. El Tahry: *Probability Density Function Approach for Multidimensional Turublent Flow Calculations with Application to In-Cylinder Flows in Reciprocating Engines.* AIAA Journal, 29:208–218, 1990.

[70] Hindmarsh, Alan C. und Radu Serban: *User Documentation for CVODES v2.6.0.* Technischer Bericht UCRL-SM-208111, Center for Applied Scientific Computing, Lawrence Livermore National Laboratory, May 6, 2009.

[71] Hopf, Eberhard: *Statistical Hydromechanics and Functional Calculus.* Indiana University Mathematics Journal, 1:87–123, 1952.

[72] Ihme, M. und H. Pitsch: *Modeling of Radiation and Nitric Oxide Formation in Turbulent Nonpremixed Flames Using a Flamelet/Progress Variable Formulation.* Physics of Fluids, 20:055110–1–055110–21, 2008.

[73] Janicka, J., W. Kolbe und W. Kollman: *Closure of the Transport Equation for the Probability Density Function of Turbulent Scalar Fields.* Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, 4:47–66, 1979.

[74] Janicka, J. und W. Kollman: *A two variables formalism for the treatment of chemical reactions in turbulent H2 - air diffusion flames.* In: *Symposium (International) on Combustion*, Band 17, Seiten 421–430, 1978.

[75] Jenny, P., S.B. Pope, M. Muradoglu und D. A. Caughey: *A Hybrid Algorithm for the Joint PDF Equation of Turbulent Reactive Flows.* Journal of Computational Physics, 166:218–252, 2001.

[76] Jones, W.P.: *The Transported PDF Approach to Turbulent Flame.* Lecture Notes: ERCOFTAC Summer School Aachen, September 15.-19. 1997.

[77] Jones, W.P. und B.E. Launder: *The Prediction of Laminarization with a Two-Equation Model of Turbulence.* International Journal of Heat and Mass Transfer, 15:301–314, 1972.

[78] Joos, Franz: *Technische Verbrennung: Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.

[79] Juddoo, Mrinal, Assaad R. Masri und Stephen B. Pope: *Turbulent Piloted Partially-Premixed Flames with Varying Levels of O_2/N_2: Stability Limits and PDF Calculations.* Combustion Theory and Modelling, 15:773–793, 2011.

[80] Kathrotia, Trupti: *Reaction Kinetics Modeling of OH*, CH*, and C2* Chemiluminescence.* Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2011.

[81] Ketelheun, A., C. Olbricht, F. Hahn und J. Janicka: *NO prediction in turbulent flames using LES/FGM with additional transport equations.* In: *Proceedings of the Combustion Institute*, Band 33, Seiten 2975–2982, 2011.

[82] Kim, S.H. und K.Y. Huh: *Second-order Conditional Moment Closure Modeling of Turbulent Piloted Jet Diffusion Flames.* Combustion and Flame, 138:336 – 352, 2004.

[83] Klimenko, A.Y. und R.W. Bilger: *Conditional moment closure for turbulent combustion.* Progress in Energy and Combustion Science, 25:595–687, 1999.

[84] Kloeden, Peter E. und Eckhard Platen: *Numerical Solution of Stochastic Differential Equations.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1992.

[85] Konnov, A.A.: *On the Relative Importance of Different Routes Forming NO in Hydrogen Flames.* Combustion and Flame, 134:421–424, 2002. Brief Communication.

[86] Konnov, A.A.: *Implementation of the NCN Pathway of Prompt-NO Formation in the Detailed Reaction Mechanism.* Combustion and Flame, 156:2093–2105, 2009.

[87] Konnov, Alexander: *Konnov mechanism.* Online; accessed on November 4th, 2008. `http://homepages.vub.ac.be/~akonnov`.

[88] Kronenburg, A. und R.W. Bilger: *Modelling Differental Diffusion in Nonpremixed Reacting Turbulent Flow: Application to Turbulent Jet Flames.* Combustion Science and Technology, 166:175–194, 2001.

[89] Kronenburg, A. und R.W. Bilger: *Modelling Differental Diffusion in Nonpremixed Reacting Turbulent Flow: Model Development.* Combustion Science and Technology, 166:195–227, 2001.

[90] Kronenburg, A., R.W. Bilger und J.H. Kent: *Second-Order Conditional Moment Closure for Turbulent Jet Diffusion Flames.* In: *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion*, 1998.

[91] Kronenburg, A. und M. Kostka: *Modeling extinction and reignition in turbulent flames.* Combustion and Flame, 143:342–356, 2005.

[92] Kuo, Kenneth K.: *Principles of Combustion.* John Wiley & Sons, Inc., Hobokon, New Jersey, 2005.

[93] Lamoureux, N., P Desgroux, A. El Bakali und J. F. Pauwels: *Experimental and Numerical Study of the Role of NCN in Prompt-NO Formation in Low-Pressure CH_4-O_2-N_2 and C_2H_2-O_2-N_2 Flames.* Combustion and Flame, 157:1929–1941, 2010.

[94] Launder, B.E. und B.I. Sharma: *Application of the Energy-Dissipation Model of Turbulence to the Calculation of Flow Near a Spinning Disk.* Letters of Heat and Mass Transfer, 1:131–138, 1974.

[95] Lechner, Christof und Jörg Seume: *Stationäre Gasturbinen.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.

[96] Lindstedt, R.P., S.A. Louloudi, J.J. Driscoll und V. Sick: *Finite Rate Chemistry Effects in Turbulent Reacting Flows.* Flow, Turbulence and Combustion, 72:407–426, 2004.

[97] Lindstedt, R.P., S.A. Louloudi und E.M. Vaos: *Joint Scalar Probability Density Function Modeling of Pollutant Formation in Piloted Turbulent Jet Diffusion Flames with Comprehensive Chemistry.* In: *Proceedings of the Combustion Institute*, Band 28, Seiten 149 – 156, 2000.

[98] Lindstedt, R.P. und H.C. Ozarovsky: *Joint scalar transport PDF modeling of nonpiloted turbulent diffusion flames.* Combustion and Flame, 143:471–490, 2005.

[99] Li, S.C. und F.A. Williams: *NOx Formation in Two-Stage Methane-Air Flames.* Combustion and Flame, 118:339–414, 1999.

[100] Liu, K., S.B. Pope und D.A. Caughey: *Calculations of bluff-body stabilized flames using a joint probability density function model with detailed chemistry.* Combustion and Flame, 141:89 – 117, 2005.

[101] Lundgren, T.S.: *Distribution Functions in the Statistical Theory of Turbulence.* The Physics of Fluids, 10:969–975, 1967.

[102] Lundgren, T.S.: *Model Equation for Nonhomogeneous Turbulence.* The Physics of Fluids, 12:485–497, 1969.

[103] Magnussen, B. F.: *Modeling of NO_x and Soot Formation by the Eddy Dissipation Concept.* In: *International Flame Research Foundation, First Topic Oriented Technical Meeting*, 1989.

[104] Magnussen, B.F. und B.H. Hjertager: *On Mathematical Modeling of Turbulent Combustion with Special Emphasis on Soot Formation and Combustion.* In: *Sixteenth Symposium (International) on Combustion*, 1976.

[105] Malte, P.C. und D.T. Pratt: *Measurement of Atomic Oxygen and Nitrogen Oxides in Jet-Stirred Combustion.* In: *Symposium (International) on Combustion*, Band 15, Seiten 1061–1070, 1975.

[106] Marsaglia, George: *Normal (Gaussian) Random Variables for Supercomputers.* The Journal for Supercomputing, 5:49–55, 1991.

[107] Masri, A.R., R. Cao, S.B. Pope und G.M. Goldin: *PDF Calculations of Turbulent Lifted Flames of H_2/N_2 Fuel Issuing Into a Vitiated Co-Flow.* Combustion Theory and Modelling, 8:1–22, 2004.

[108] Masri, A.R., R.W. Dibble und R.S. Barlow: *The Structure of Turbulent Nonpremixed Flames Revealed by Raman-Rayleigh-LIF Measurements.* Prog. Energy Combst. Sci., 22:307–362, 1996.

[109] Mbiock, Aristide, Dirk Roekaerts und Robert Barlow (Herausgeber): *TNF5: Proceedings of the 5th International Workshop on Measurement and Computation of Turbulent Non-Premixed Flames.* R. Barlow, R. Bilger, J.-Y. Chen, E. Hassel, J. Janicka, A. Masri, N. Peters, H. Pitsch, S. Pope, D. Roekaerts, July 26-28 2000.

[110] McBride, J., S. Gordon und M.A. Reno: *Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species.* Technical Report NASA Technical Memorandum 4513, NASA, NASA, Lewis Research Center, Cleveland Ohio, 1993.

[111] McDermott, R. und S. B. Pope: *A Particle Formulation for Treating Differential Diffusion in Filtered Density Function Methods.* Journal of Computational Physics, 226:947–993, 2007.

[112] Meier, W.: *Persönliche Mitteilung*, 2011.

[113] Meier, W.: *Persönliche Mitteilung*, 2013.

[114] Meier, W., S. Prucker, M.-H. Cao und W. Stricker: *Characterization of Turbulent H_2/N_2/Air Jet Diffusion Flames by Single-Puls Spontaneous Raman Scattering.* Combustion Science and Technology, 118:293–312, 1996.

[115] Message Passing Interface Forum: *MPI: A Message-Passing Interface Standard, Version 2.1*, 2008.

[116] Meyer, Daniel W. und Patrick Jenny: *An Improved Mixing Model Providing Joint Statistics of Scalar and Scalar Dissipation Rate.* Combustion and Flame, 155:490–508, 2008.

[117] Meyer, Daniel W. und Patrick Jenny: *Micromixing Models for Turbulent Flows.* Journal of Computational Physics, 228:1275–1293, 2009.

[118] Meyer, Daniel W. und Patrick Jenny: *A Mixing Model Providing Joint Statistics of Scalar and Scalar Dissipation Rate.* In: *Proceedings of the Combustion Institute*, Band 32, Seiten 1613–1620, 2009.

[119] Meyer, D.W. und P. Jenny: *A Mixing Model for Turbulent Flows Based on Parameterized Scalar Profiles.* Physics of Fluids, 18:035105–1 – 035105–15, 2006.

[120] Miller, James A. und T. Craig Bowman: *Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion.* Prog. Energy Combust. Sci., 15:287–338, 1989.

[121] Möbus, H., P. Gerlinger und D. Brüggemann: *Comparison of Eulerian and Lagrangian Monte Carlo PDF Methods for Turbulent Diffusion Flames.* Combustion and Flame, 124:519–534, 2001.

[122] Möbus, Helge: *Euler- und Lagrange-Monte-Carlo-PDF-Simulation turbulenter Strömungs-, Mischungs- und Verbrennungsvorgänge.* Dissertation, Universität Stuttgart, 2001.

[123] Modest, Michael F.: *Radiative Heat Transfer.* McGraw-Hill, Inc., 1993.

[124] Mongia, Hukam C.: *TAPS - A 4th Generation Propulsion Combuster Technology for Low Emissions.* In: *Proc. AIAA/ICAS International Air and Space Symposium and Exposition*, 2003.

[125] Moskaleva, L.V. und M.C Lin: *The Spin-Conserved Reaction CH+N2→H+NCN: A Major Pathway to Prompt NO Studied by Quantum/Statistical Theory Calculations and Kinetic Modeling of Rate Constant.* In: *Proceedings of the Combustion Institute*, Band 28, Seiten 2393–2401, 2000.

[126] Mungekar, Hemant und Arvind Atreya: *NO Formation in Counterflow Partially Premixed Flames.* Combustion and Flame, 148:148 – 157, 2007.

[127] Muradoglu, Metin, Patrick Jenny, Stephen B. Pope und David A. Caughey: *A Consistent Hybrid Finite-Volume/Particle Method for the PDF Equations of Turbulent Reactive Flows.* Journal of Computational Physics, 154:342–371, 1999.

[128] Naik, S.V. und N.M. Laurendeau: *LIF Measurements and Chemical Kinetic Analysis of Nitric Oxide Formation in High-Pressure Counterflow Partially Premixed and Nonpremixed Flames.* Combustion Science and Technology, 176:1809–1853, 2004.

[129] Nanduri, J. R., D. R. Parsons, S. L. Yilmaz, I. B. Celik und P. A. Strakey: *Assessment of RANS-Based Turbulent Combustion Models for Prediction of Emissions from Lean Premixed Combustion of Methane.* Combustion Science and Technology, 182:794–821, 2010.

[130] Neuber, A., G. Krieger, M. Tacke, E. Hassel und J. Janicka: *In Situ Messung der Stickoxidkonzentration in turbulenten Diffusionsflammen.* In: *11. TECFLAM-Seminar: Verbrennungsdiagnostik und Prozeßkontrolle*, Seiten 83–99. Arbeitsgemeinschaft TECFLAM, 13. Oktober 1995.

[131] Neuber, A., G. Krieger, M. Tacke, E. Hassel und J. Janicka: *Finite Rate Chemistry and NO Molefraction in Non-Premixed Turbulent Flames.* Combustion and Flame, 113:198 – 211, 1998.

[132] Nicol, D.G., R.C. Steele, N.M. Marinov und P.C. Malte: *The Importance of the Nitrous Oxide Pathway to NO_x in Lean-Premixed Combustion.* Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 117:100–110, 1995.

[133] Nold, Karina: *Numerische Simulation von turbulenten, rußenden, nichtvorgemischten Jetflammen mit einem Transportgleichungs-PDF-Verfahren.* Dissertation, Universität Stuttgart, 2012.

[134] Nooren, P.A., H.A. Wouters, T.W.J. Peeters, Roekaerst D., U. Maas und D. Schmidt: *Monte Carlo PDF Modelling of a Turbulent Natural-Gas Diffusion Flame.* Combustion Theory and Modelling, 1:79–96, 1997.

[135] O'Connaire, M., H. J. Curran, J. M. Simmie, W. J. Pitz und C. K. Westbrook: *A Comprehensive Modeling Study of Hydrogen Oxidation.* International Journal of Chemical Kinetics, 36:603–622, 2004.

[136] Park, Jeong, Sung-Cho Kim, Sang-In Keel, Dong-Soon Noh, Chang-Bo Oh und Dabin Chung: *Effect of Steam Addition on Flame Structure and NO Formation in H2-O2-N2 Diffusion Flame.* International Journal of Energy Research, 28:1075–1088, 2004.

[137] Peters, N.: *Laminar Diffusion Flamelet Models in Non-Premixed Turbulent Combustion.* Progress in Energy and Combustion Science, 10:319–339, 1984.

[138] Peters, N.: *Laminar Flamelet Concepts in Turbulent Combustion.* In: *Twenty-First Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh*, Seiten 1231–1250, 1987.

[139] Peters, N. und B. Rogg: *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems.* Springer, 1993.

[140] Peters, Norbert: *Local Quenching Due to Flame Stretch in Non-Premixed Turbulent Combustion.* Combustion Science and Technology, 30:1–17, 1983.

[141] Peters, Norbert: *Turbulent Combustion.* Cambridge monographs on mechanics, 2006.

[142] Pfuderer, D.G., A.A. Neuber, G. Früchtel, E.P. Hassel und J. Janicka: *Turbulence Modulation in Jet Diffusion Flames: Modelling and Experiments.* Combustion and Flame, 106:301–317, 1996.

[143] Pitsch, H.: *Entwicklung eines Programmpaketes zur Berechnung eindimensionaler Flammen am Beispiel einer Gegenstromdiffusionsflamme.* Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1993.

[144] Pitsch, H., M. Chen und N. Peters: *Unsteady Flamelet Modeling of Turbulent Hydrogen-Air Diffusion Flames.* In: *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion*, 1998.

[145] Pitsch, H. und H. Steiner: *Large-Eddy Simulation of a Turbulent Piloted Methane/Air Diffusion Flame (Sandia Flame D).* Physics of Fluids, 12:2541–2554, 2000.

[146] Pope, S. B.: *The Probability Approach to the Modelling of Turbulent Reacting Flows.* Combustion and Flame, 27:299–312, 1976.

[147] Pope, S.B.: *An Improved Turbulent Mixing Model.* Combustion Science and Technology, 28:131–135, 1982.

[148] Pope, S. B.: *PDF Methods for Turbulent Reactive Flows.* Progress in Energy and Combustion Science, 11:119–192, 1985.

[149] Pope, S.B.: *Mapping Closures for Turbulent Mixing and Reaction.* Theoretical and Computational Fluid Dynamics, 2:255–270, 1991.

[150] Pope, S.B.: *Turbulence and Molecular Processes in Combustion.* (Ed.T.Takeno) Elsevier, 1993.

[151] Pope, Stephen B.: *Turbulent Flows.* Cambridge University Press, 2009.

[152] Prandtl, Ludwig: *Führer durch die Strömungslehre.* Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1965.

[153] Press, William H., Saul. A. Teukolsky, William T. Vetterling und Brian P. Flannery: *Numerical Recipes in Fortran.* Cambridge University Press, 1992.

[154] Raman, Venkatramanan, Rodney O. Fox und Albert D. Harvey: *Hybrid Finite-Volume/Transported PDF Simulations of a Partially Premixed Methane-Air Flame.* Combustion and Flame, 136:327–350, 2004.

[155] Ravakrishna, R. V., S.V. Naik, C.S. Cooper und N.M. Laurendeau: *Quantitative Laser-Induced Fluorescence Measurements and Modeling of Nitric Oxide in High-Pressure (6–15 ATM) Counterflow Diffusion Flames.* Combustion Science and Technology, 176:1–21, 2004.

[156] Ravakrishna, R.V., D.D. Thomsen und N.M. Laurendeau: *Laser-Induced Fluorescence Measurements and Modeling of Nitric Oxide in High-Pressure Counterflow Diffusion Flames.* Combustion Science and Technology, 157:243–261, 2000.

[157] Ravikrishna, R.V. und Normand M. Laurendeau: *Laser-Induced Fluorescence Measurements and Modeling of Nitric Oxide in Methane–Air and Ethane–Air Counterflow Diffusion Flames.* Combustion and Flame, 120:372 – 382, 2000.

[158] Reid, Robert C., John M. Prausnitz und Thomas K. Sherwood: *The Properties of Gases and Liquids.* McGraw-Hill Book Company, 1977.

[159] Ren, Z., G.M. Goldin, V. Hiremath und S.B. Pope: *Simulations of a Turbulent Non-Premixed Flame Using Combined Dimension Reduction and Tabulation for Combustion Chemistry.* Fuel, 105:636 – 644, 2013.

[160] Roomina, M.R. und R.W. Bilger: *Conditional Moment Closure (CMC) Predictions of a Turbulent Methane-Air Jet Flame.* Combustion and Flame, 125:1176 – 1195, 2001.

[161] Rortveit, Geir J., Johan E. Hustad, Shui-Chi Li und Forman A. Williams: *Effects of Diluents on NO_x Formation in Hydrogen Counterflow Flames.* Combustion and Flame, 130:48–61, 2002.

[162] Schneider, Ch., A. Dreizler und J. Janicka: *Flow Field Measurements of Stable and Locally Extinguishing Hydrocarbon-Fuelled Jet Flames.* Combustion and Flame, 135:185–190, 2003.

[163] Schröder, Axel: *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002.

[164] Shimizu, T., F.A. Williams und A. Frassoldati: *Concentrations of Nitric Oxide in Laminar Counterflow Methane/Air Diffusion Flames.* Journal of Propulsion and Power, 21:1019–1028, 2005.

[165] Sick, S., F. Hildenbrand und P. Lindstedt: *Quantitative Laser-Based Measurements and Detailed Chemical Kinetic Modeling of Nitric Oxide Concentrations in Methane-Air Counterflow Diffusion Flames.* In: *Symposium (International) on Combustion*, Band 27, Seiten 1401 – 1409, 1998.

[166] Skottene, Martin und Kjell Erik Rian: *A Study of NO_x Formation in Hydrogen Flames.* International Journal of Hydrogen Energy, 32:3572 – 3585, 2007.

[167] Smith, Gregory P., David M. Golden, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, Jr. William C. Gardiner, Vitali V. Lissianski und Zhiwei Qin: *GRI 3.0 mechanism.* Online; accessed September 20th, 2008. `http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/`, 1999.

[168] Smith, N.S.A., R.W. Bilger, C.D. Carter, R.S. Barlow und J.-Y. Chen: *A Comparison of CMC and PDF Modelling Predictions with Experimental Nitric Oxide LIF/Raman Measurements in a Turbulent H_2 Jet Flame.* Combustion Science and Technology, 105:357–375, 1995.

[169] Spiegel, Murray R.: *Statistik.* McGraw-Hill Book Company, 1990.

[170] Stapf, Dieter und Wolfgang Leuckel: *Zur mathematischen Modellierung der Flammenfront - NO-Bildung bei turbulenter Verbrennung - Teil 1.* Gaswärme International, 45(7/8):350 – 457, 1996.

[171] Stapf, Dieter und Wolfgang Leuckel: *Zur mathematischen Modellierung der Flammenfront - NO-Bildung bei turbulenter Verbrennung - Teil 2.* Gaswärme International, 45(9):410 – 415, 1996.

[172] Subramaniam, S. und S.B. Pope: *A Mixing Model for Turbulent Flows based on Euclidian Minimum Spanning Trees.* Combustion and Flame, 115:487–514, 1998.

[173] Sutton, Jeffrey A., Bradley A. Williams und James W. Fleming: *Laser-Induced Fluorescence Measurements of NCN in Low-Pressure CH4/O2/N2 Flames and its Role in Prompt NO Formation.* Combustion and Flame, 153:465 – 478, 2008.

[174] Sutton, Jeffrey A., Bradley A. Williams und James W. Fleming: *Investigation of NCN and Prompt-NO Formation in Low-Pressure C1–C4 Alkane Flames.* Combustion and Flame, 159:562 – 576, 2012.

[175] Tang, Q., J. Xu und S.B. Pope: *Probability Density Function Calculations of Local Extinction and NO Production in Piloted-Jet Turbulent Methane/Air Flames.* In: *Proceedings of the Combustion Institute*, Band 28, Seiten 133 – 139, 2000.

[176] Van Oijen, J.A. und L.P.H. De Goey: *Modelling of Premixed Laminar Flames using Flamelet-Generated Manifolds.* Combustion Science and Technology, 161:113–137, 2000.

[177] Villermaux, J. und J.C. Devillon: *Representation de la Coalescence et de la Redispersion des Domaines de Segregation dans un Fluide par un Modele d' Interaction Phenomenologique.* In: *Second International Symposium on Chemical Reaction Engineering*, Seiten 1–13, New York, 1972. Elsevier.

[178] Viswanathan, Sharadha, Haifeng Wang und Stephen B. Pope: *Numerical Implementation of Mixing and Molecular Transport in LES/PDF Studies of Turbulent Reacting Flows.* Journal of Computational Physics, 230:6916–6957, 2011.

[179] Vreman, A.W., B.A. Albrecht, J.A. van Oijen, L.P.H. de Goey und R.J.M. Bastiaans: *Premixed and Nonpremixed Generated Manifolds in Large-Eddy Simulation of Sandia Flame D and F.* Combustion and Flame, 153:394–416, 2008.

[180] Wang, Haifeng und Yiliang Chen: *PDF Modelling of Turbulent Non-Premixed Combustion with Detailed Chemistry.* Chemical Engineering Science, 59:3477 – 3490, 2004.

[181] Wang, Haifeng und Stephen B. Pope: *Time-Averaging Strategies in the Finite Volume/Particle Hybrid Algorithm for the Joint PDF Equation of Turbulent Reactive Flows.* Combustion Theory and Modelling, 12:529–544, 2008.

[182] Warnatz, J., U. Maas und R.W. Dibble: *Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung.* Springer, 2. Auflage, 1997.

[183] Wilcox, David C.: *Reassessment of the Scale-Determining Equation for Advanced Turbulence Models.* AIAA Journal, 26:1299–1310, 1988.

[184] Xu, J. und S.B. Pope: *Assessment of Numerical Accuracy of PDF/Monte Carlo Methods for Turbulent Reacting Flows.* Journal of Computational Physics, 152:192–230, 1999.

[185] Zeldovich, Y.B.: *The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions.* Acta Physiochimica USSR, 21:577–628, 1946.

[186] Zhao, X., D.C. Haworth und E.D. Huckaby: *Transported PDF Modeling of Nonpremixed Turbulent CO/H2/N2 Jet Flames.* Combustion Science and Technology, 184:676–693, 2012.