

wobei ρ_G^0 und ρ_P^0 die Materialdichten von Gas und Partikeln sind, d.h. sie sind auf ihre jeweiligen Volumen V_G und V_P bezogen:

$$\rho_G^0 = \frac{m_G}{V_G} \quad ; \quad \rho_P^0 = \frac{m_P}{V_P} \quad (2.6)$$

Da das Partikelmaterial in dieser Arbeit als inkompressibel betrachtet wird, ist ρ_P^0 konstant. Das gilt nicht für ρ_G^0 . Die mittlere Gasgeschwindigkeit u_G wird als massengewichtetes Mittel der Geschwindigkeiten $u_G^{(k)}$ der einzelnen Gaskomponenten k definiert:

$$u_G = \sum_{k=1}^K \frac{\rho_G^{(k)} u_G^{(k)}}{\rho_G} \quad (2.7)$$

2.1 Grundgleichungen

Im folgenden werden die Bilanzierungen an einem aus dem Kontinuum herausgeschnittenen Volumen durchgeführt. Bei dieser Betrachtungsweise wird eine zeitliche Änderung einer Größe in dem Volumen V durch Zu- und Abflüsse dieser Größe, innere Kraftwirkungen oder durch elementinterne Quellen bzw. Senken verursacht. Für einen Vektor \mathbf{q} zu bilanzierender Größen lautet das Bilanzgleichungssystem in seiner allgemeinen Form:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \mathbf{q} \, dV + \int_A \mathbf{F} \, d\mathbf{A} = \mathbf{Q} \quad (2.8)$$

Der Quellvektor \mathbf{Q} enthält auch den Vektor der äußeren Kräfte, der als ein Quellterm in der Impulsbilanz aufgefaßt werden kann. In der Gleichung steht \mathbf{F} für den Flußvektor und A für die Berandung des betrachteten Volumens V . Für differenzierbare Vektoren \mathbf{F} gilt der Satz von Gauß:

$$\int_A \mathbf{F} \, d\mathbf{A} = \int_{V(t)} \operatorname{div} \mathbf{F} \, dV \quad (2.9)$$

Hiermit kann das obige Gleichungssystem in differentieller Form dargestellt werden:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{q} + \operatorname{div} \mathbf{F} = \mathbf{Q} \quad (2.10)$$

Mit K als der Anzahl der Gasspezies und \mathbf{u}_G und \mathbf{u}_P als den Vektoren der mittleren Geschwindigkeiten von Gas und Partikeln lauten \mathbf{q} und \mathbf{F} dann:

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} \rho_G^{(1)} \\ \cdot \\ \cdot \\ \rho_G^{(K)} \\ \rho_G \mathbf{u}_G \\ \rho_G e_G \\ \rho_P \\ \rho_P \mathbf{u}_P \\ \rho_P e_P \\ n_P \end{pmatrix} ; \quad \mathbf{F} = \begin{pmatrix} \rho_G^{(1)} \mathbf{u}_G + \mathbf{j}^{(1)} \\ \cdot \\ \cdot \\ \rho_{G_N} \mathbf{u}_G + \mathbf{j}^{(K)} \\ \rho_G \mathbf{u}_G \mathbf{u}_G + (1 - \epsilon) \boldsymbol{\sigma} \\ \rho_G \mathbf{u}_G e_G + (1 - \epsilon) \boldsymbol{\sigma} \mathbf{u}_G + \mathbf{j}_q \\ \rho_P \mathbf{u}_P \\ \rho_P \mathbf{u}_P \mathbf{u}_P \\ \rho_P \mathbf{u}_P e_P \\ n_P \mathbf{u}_P \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Die diffusiven Flüsse $\mathbf{j}^{(k)}$ der einzelnen Gaskomponenten werden in Abschnitt 2.2.4 näher erläutert. Die Größen e_G und e_P sind die inneren Energien von Gas- und Partikelphase. Der Vektor \mathbf{j}_q enthält die Wärmeleitungseffekte in der Gasphase, der Tensor $\boldsymbol{\sigma}$ die Druck- und Zähigkeitseinflüsse:

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{E} p + \boldsymbol{\tau}, \quad (2.12)$$

wobei \mathbf{E} für den Einheitstensor und p für den Druck stehen. Im Tensor $\boldsymbol{\tau}$ finden sich die Reibungsspannungen aufgrund der Zähigkeitseinflüsse wieder.

Der Quellvektor \mathbf{Q} enthält die aufgrund von chemischen Reaktionen auftretenden Terme, die zwischen den Phasen ausgetauschten Größen sowie eventuell äußere Kräfte.

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \dot{\omega}^{(1)} \\ \cdot \\ \cdot \\ \dot{\omega}^{(K)} \\ J \mathbf{u}_P + \mathbf{f} \\ J e_P + \mathbf{f} \cdot \mathbf{u}_P + \dot{q} + \dot{q}_{rad_G} \\ -J \\ -J \mathbf{u}_P - \mathbf{f} - \mathbf{f}_p \\ -J e_P - \mathbf{f} \cdot \mathbf{u}_P - \dot{q} + \dot{q}_{rad_P} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

Diese sind im einzelnen die Quellterme $\dot{\omega}^{(k)}$ für die einzelnen Spezies, der Gesamtquellterm

$$J = \sum_{k=1}^K \dot{\omega}^{(k)}, \quad (2.14)$$

die zwischen Gas- und Partikelphase wirkenden Kräfte \mathbf{f} , der über Konvektion zwischen den Phasen ausgetauschte Wärmestrom \dot{q} sowie die durch Wärmestrahlung von Gas, Partikelphase und Wänden bewirkten Energieströme \dot{q}_{rad_G} bzw. \dot{q}_{rad_P} in die Gas- bzw. Partikelphase. Positive Werte von \dot{q}_{rad_G} bzw. \dot{q}_{rad_P} bedeuten eine lokale Energiezufuhr durch Wärmestrahlung. Die Größe \mathbf{f}_p ist der Vektor der äußeren Kraftwirkungen auf die Partikelphase. Weitere äußere Kraftwirkungen, etwa auf die Gasphase, werden nicht berücksichtigt.

2.2 Zustands- und Transportgleichungen

Neben den Erhaltungsvariablen Masse, Impuls und Energie treten in den Grundgleichungen weitere Größen auf, die durch Ansätze mit Hilfe der Erhaltungsvariablen dargestellt werden müssen.

2.2.1 Kalorische Zustandsgleichung

Den Zusammenhang zwischen innerer thermischer Energie ($e_{G_{th}}$ bzw. $e_{P_{th}}$) und Temperatur (T_G, T_P) sowohl für die Gas- als auch für die Partikelphase beschreibt die kalorische Zustandsgleichung:

$$de_{G_{th}} = c_{V_G} dT_G \quad \text{bzw.} \quad de_{P_{th}} = c_{V_P} dT_P \quad (2.15)$$

c_{V_G} und c_{V_P} sind die im allgemeinen temperaturabhängigen spezifischen Wärmekapazitäten von Gas- bzw. Partikelphase bei isochorer Zustandsänderung. Sie wurden für die Anwendungen in dieser Arbeit mit dem CHEMKIN-Programmpaket [19] ermittelt. CHEMKIN verfügt über thermodynamische Daten einer Auswahl von reinen Stoffen. Die massenbezogenen Wärmekapazitäten c_{V_G} für das Gasgemisch werden in CHEMKIN [19] mit Hilfe der Massenbrüche $Y_G^{(k)}$ der gasförmigen Stoffe aus den Reinstoffwärmekapazitäten $c_V^{(k)}$ gebildet:

$$c_{V_G} = \sum_{k=1}^K Y_G^{(k)} c_V^{(k)} \quad (2.16)$$

Die in den Bilanzgleichungen auftretenden inneren Energien (e_G und e_P) beinhalten auch den kinetischen Energieanteil:

$$e_G = e_{G_{th}} + \frac{1}{2} u_G^2 \quad \text{bzw.} \quad e_P = e_{P_{th}} + \frac{1}{2} u_P^2 \quad (2.17)$$

2.2.2 Thermische Zustandsgleichung

Der einzige in den Gleichungen auftretende Druck, der Gasdruck p_G , wird mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung für ideale Gase mit den anderen Variablen verknüpft:

$$p_G = \rho_G R_G T_G \quad (2.18)$$

Zu beachten ist, daß durch den Bezug der Dichte ρ_G auf das Gesamtvolumen aus Gas und Partikeln der Druck p_G nicht mit dem meßbaren Gasdruck

$$p = \frac{m_G}{V_G} R_G T_G = p_G / (1 - \epsilon) \quad (2.19)$$

identisch ist.

2.2.3 Zähigkeitseinflüsse

Für die hier ausschließlich betrachteten Newton'schen Fluide hat der Zähigkeitstensor τ die folgende Form:

$$\tau = -\eta[\nabla\mathbf{v} + (\nabla\mathbf{v})^t] + \left(\frac{2}{3}\eta - \eta^D\right)(\nabla \cdot \mathbf{v})\mathbf{E} \quad (2.20)$$

Für einatomige, ideale Gase liefert die kinetische Gastheorie eine Volumenzähigkeit

$$\eta^D = 0 \quad (2.21)$$

Für mehratomige Gase gilt dieses Ergebnis nicht mehr streng, aber die Volumenzähigkeit η^D ist sehr klein und wird hier vernachlässigt.

2.2.4 Massendiffusion

Unter Diffusion versteht man die Bewegung einer Gaskomponente relativ zum Gasgemisch. Das Gasgemisch ist dabei durch eine über die Gaskomponenten gemittelte Dichte und eine mit den Massenanteilen der Gaskomponenten gewichtete mittlere Gasgemischgeschwindigkeit sowie durch seine Temperatur und seinen Druck gekennzeichnet. Der Diffusionsmassenfluß $\mathbf{j}^{(k)}$ ist über die Gleichung

$$\mathbf{j}^{(k)} = \rho_G^{(k)} \mathbf{u}_{G_D}^{(k)} = \rho_G Y_G^{(k)} \mathbf{u}_{G_D}^{(k)} \quad (2.22)$$

definiert. In dieser Gleichung ist $\mathbf{u}_{G_D}^{(k)}$ die Relativgeschwindigkeit zwischen Gasspezies und Gasgemisch. Zur Modellierung der Diffusionsmassenströme werden hier nur die Anteile berücksichtigt, die durch Konzentrations- und Temperaturunterschiede hervorgerufen werden. Die Thermodiffusion bewirkt, daß leichte Moleküle in heiße Regionen wandern und schwere Moleküle in kalte. Diese Effekte spielen vor allem bei Gemischen eine Rolle, deren Komponenten sehr unterschiedliche Molmassen haben, wie z.B. ein Gemisch aus Wasserstoff und höheren Kohlenwasserstoffen. Andere Effekte, wie Druckdiffusion werden hier nicht berücksichtigt. Kee et al. [20] folgend, wird für den Diffusionsstrom aufgrund von Konzentrationsunterschieden ein Diffusionsgesetz in Fick'scher Form angesetzt, das auf Curtiss und Hirschfelder [21] zurückgeht und das sich trotz seiner Einfachheit bewährt hat:

$$\mathbf{j}_{conc}^{(k)} = \rho_G^{(k)} \mathbf{u}_{G_D conc}^{(k)} = -\frac{\rho_G^{(k)} D^{(k)}}{X_G^{(k)}} \nabla X_G^{(k)} = -\rho_G D^{(k)} \frac{M_G^{(k)}}{\bar{M}_G} \nabla X_G^{(k)} \quad (2.23)$$

Dabei sind $D^{(k)}$ der Diffusionskoeffizient der Gaskomponente k in das Gasgemisch, $M_G^{(k)}$ die Molmasse der Gaskomponente k und \bar{M}_G die mittlere Molmasse des Gasgemisches. $X_G^{(k)}$ ist der Molenbruch der Gaskomponente k . Für die Thermodiffusion wird der Ansatz von Kee [20] für leichte Moleküle verwendet:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{therm}^{(k)} &= \rho_G^{(k)} \mathbf{u}_{D_G therm}^{(k)} = \frac{\rho_G^{(k)} D^{(k)}}{X_G^{(k)}} \frac{\Theta^{(k)}}{T_G} \nabla T_G \\ &= \rho_G D^{(k)} \frac{M_G^{(k)}}{\bar{M}_G} \frac{\Theta^{(k)}}{T_G} \nabla T_G \end{aligned} \quad (2.24)$$

Θ_k ist der Thermodiffusionskoeffizient, der innerhalb des Unterprogrammpaketes von Kee et al. [20] aus den Moleküldaten der Reinstoffe bestimmt wird. Aufgrund der Näherungen in den Diffusionsteilansätzen heben sich die Diffusionsflüsse jedoch nicht notwendigerweise auf, wie es eigentlich aus der Definition des Diffusionsmassenflusses folgen müßte. Kee et al. führen [20] deshalb eine Korrekturgeschwindigkeit $\mathbf{u}_{G_D corr}$ ein, sodaß die Bedingung

$$\sum_{k=1}^K \mathbf{j}^{(k)} = \sum_{k=1}^K (\mathbf{j}_{conc}^{(k)} + \mathbf{j}_{therm}^{(k)} + \rho_G^{(k)} \mathbf{u}_{G_D corr}) = \mathbf{0} \quad (2.25)$$

erfüllt wird. Für die Korrekturgeschwindigkeit $\mathbf{u}_{G_D corr}$ folgt dann:

$$\mathbf{u}_{G_D corr} = -\frac{1}{\rho_G} \sum_{k=1}^K (\mathbf{j}_{conc}^{(k)} + \mathbf{j}_{therm}^{(k)}), \quad (2.26)$$

Als Diffusionsgeschwindigkeit $\mathbf{u}_{G_D}^{(k)}$ der Komponente k ist anzusetzen:

$$\mathbf{u}_{G_D}^{(k)} = \mathbf{u}_{G_D conc}^{(k)} + \mathbf{u}_{G_D therm}^{(k)} + \mathbf{u}_{G_D corr} \quad (2.27)$$

Der Diffusionsmassenstrom $\mathbf{j}^{(k)}$ der Komponente k berechnet sich schließlich zu:

$$\mathbf{j}^{(k)} = \mathbf{j}_{conc}^{(k)} + \mathbf{j}_{therm}^{(k)} + \rho_G^{(k)} \mathbf{u}_{G_D corr} \quad (2.28)$$

2.2.5 Energiediffusion

Die Energiediffusion setzt sich aus der Wärmeleitung innerhalb des Gas/Partikel-Gemisches und dem Energietransport aufgrund der Speziesdiffusion zusammen. Die Energiediffusion \mathbf{j}_q kann modelliert werden über:

$$\mathbf{j}_q = -\lambda \nabla T_G + \sum_{k=1}^K (h_G^{(k)} \mathbf{j}^{(k)}). \quad (2.29)$$

$h_G^{(k)}$ ist die massenbezogene Enthalpie der Gaskomponente k und λ die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches. In der vorliegenden Arbeit wird die Gesamtwärmeleitfähigkeit λ des Gasgemisches innerhalb des Programmpaketes von Kee et al. [20] aus den Wärmeleitfähigkeiten $\lambda^{(k)}$ der einzelnen Gaskomponenten k mit einer Mittelung nach Mathur et al. [22] bestimmt:

$$\lambda = \frac{1}{2} \left(\sum_{k=1}^K X_G^{(k)} \lambda^{(k)} + \frac{1}{\sum_{k=1}^K X_G^{(k)} / \lambda^{(k)}} \right) \quad (2.30)$$

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten $\lambda^{(k)}$ der reinen Stoffe wurde die SANDIA-Programmbibliothek benutzt, in der die Reinstoffwärmeleitfähigkeiten aus den translatorischen, rotatorischen und vibratorischen Anteilen zusammengesetzt werden (Warnatz [23]).

2.2.6 Chemische Quellterme

Die Quellterme $\dot{\omega}^{(k)}$ ($k = 1, \dots, K, P$) für alle Komponenten der Gasphase und für die disperse Phase werden aus der detaillierten Kinetik der homogenen Gasphasenreaktionen und den globalen, heterogenen Gas/Feststoff-Reaktionen berechnet. Formal kann der Gesamtmechanismus aus homogenen und heterogenen Reaktionen folgendermaßen geschrieben werden:

$$\sum_{k=1}^K \nu_j^{(k)} G^{(k)} + \mu_j P \xrightleftharpoons{j, -j} \sum_{k=1}^K \nu_{-j}^{(k)} G^{(k)}, \quad j = 1 \dots N_{hom} + N_{het}. \quad (2.31)$$

$G^{(k)}$ steht für eine Gaskomponente k , und $\nu_j^{(k)}$ und $\nu_{-j}^{(k)}$ sind die stöchiometrischen Koeffizienten der Gaskomponenten auf den linken und rechten Seiten der Reaktionsgleichungen. Der Platzhalter P steht für den Feststoff, und μ_j ist sein stöchiometrischer Koeffizient. K ist die Anzahl der Gaskomponenten im Reaktionsmechanismus. Die Indizes j und $-j$ verdeutlichen die Hin- und Rückreaktionsrichtungen. N_{hom} ist die Anzahl der homogenen, N_{het} die Anzahl der heterogenen Reaktionen. Aus darstellungstechnischen Gründen sollen hier die heterogenen Reaktionen im Gesamtmechanismus nach den homogenen Gasphasenreaktionen angeordnet werden. Das impliziert $\mu_j = 0$ für $j \leq N_{hom}$ und $\mu_j \neq 0$ für $j > N_{hom}$. Für jede heterogene Reaktion wird vorausgesetzt, daß nur eine Gaskomponente mit dem Feststoff reagiert, sodaß für ein $j > N_{hom}$ nur ein $\nu_j^{(k)}$ verschieden von null ist. Der Quellterm $\dot{\omega}_k$ für die Gaskomponente k aufgrund von homogenen und heterogenen Reaktionen kann folgendermaßen berechnet werden:

$$\dot{\omega}^{(k)} = M^{(k)} \sum_{j=1}^{N_{hom}+N_{het}} -(\nu_j^{(k)} - \nu_{-j}^{(k)}) \dot{r}_j, \quad k = 1 \dots K \quad (2.32)$$

wobei $M^{(k)}$ die Molmasse der Gaskomponente k ist. Es werden unterschiedliche Ansätze zur Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeiten \dot{r}_j für die homogenen und heterogenen Reaktionen verwendet:

$$\dot{r}_j = R_j \quad \text{für die homogenen Reaktionen } (j \leq N_{hom}) \quad (2.33)$$

$$\dot{r}_j = S_j \quad \text{für die heterogenen Reaktionen } (j > N_{hom}) \quad (2.34)$$

Homogene Reaktionen

Die Reaktionsgeschwindigkeit R_j einer Elementarreaktion j wird aus den Reaktionskoeffizienten k_j und k_{-j} der Hin- und Rückreaktionen, den Partialdichten $\rho_G^{(k)}$ und den Molmassen $M^{(k)}$ der Gaskomponenten berechnet:

$$R_j = k_j \prod_{k=1}^K \left(\frac{\rho_G^{(k)}}{M^{(k)}} \right)^{\nu_j^{(k)}} - k_{-j} \prod_{k=1}^K \left(\frac{\rho_G^{(k)}}{M^{(k)}} \right)^{\nu_{-j}^{(k)}}, \quad j = 1 \dots N_{hom} \quad (2.35)$$

Der Reaktionskoeffizient k_j hängt von der Gastemperatur ab und kann mit einem Arrheniusausdruck beschrieben werden:

$$k_j(T_G) = A_j T_G^{n_j} \exp\left(-\frac{T_{a_j}}{T_G}\right) \quad (2.36)$$

A_j ist der Frequenzfaktor, n_j der Temperaturexponent und T_{a_j} die Aktivierungstemperatur der Reaktion j . Für viele Elementarreaktionen ist der Temperaturexponent null, sodaß

eine logarithmische Darstellung des Reaktionskoeffizienten k_j über $1/T_G$ eine Gerade ergibt. Im allgemeinen muß der Reaktionskoeffizient einer Elementarreaktion in kinetischen Experimenten bestimmt werden. Theoretische Berechnungen von Reaktionskoeffizienten aus den Moleküldaten liefern bis heute noch keine hinreichend verlässlichen Ergebnisse. Der Rückreaktionskoeffizient $k_{-j} = k_j/K_{c_j}$ einer Elementarreaktion j wird unter der Annahme chemischen Gleichgewichtes aus dem Hinreaktionskoeffizienten k_j und der Gleichgewichtskonstanten K_{c_j} bestimmt. Die Gleichgewichtskonstante läßt sich mit Hilfe der thermodynamischen Daten der beteiligten Stoffe ermitteln:

$$K_{c,j} = \exp\left(\frac{-\Delta g_j^0}{R_m T}\right) \left(\frac{p_0}{R_m T}\right)^{\sum_{k=1}^K \nu_j^{(k)}} \quad (2.37)$$

Δg_j^0 ist die Differenz der freien Enthalpien der Stoffe auf der rechten und linken Seite der Reaktionsgleichung j bei Standarddruck ($p_0 = 1 \text{ atm}$) und der jeweiligen Temperatur T .

$$\Delta g_j^0 = \sum_{k=1}^K \nu_j^{(k)} g^{(k)}(T, p_0) \quad (2.38)$$

Heterogene Reaktionen

Der Stoffumsatz durch heterogene Reaktionen wird mit Hilfe der heterogenen Reaktionsgeschwindigkeit S_j , unter der hier die Anzahl der Formelumsätze der heterogenen Reaktion j pro Zeit- und Volumeneinheit verstanden wird, in das Modell integriert. In die Berechnung der heterogenen Reaktionsgeschwindigkeit S_j gehen die Reaktionswahrscheinlichkeit α_j , die reaktive Partikeloberfläche pro Volumeneinheit der Suspension a_P , der stöchiometrische Koeffizient $\nu_j^{(k)}$ und die Stoßzahl pro Zeit- und Partikeloberflächeneinheit $Z^{(k)}$ der mit den Partikeln reagierenden Gaskomponente k ein:

$$S_j = \frac{1}{\left(\sum_{k=1}^K \nu_j^{(k)}\right)^2} \alpha_j a_P \sum_{k=1}^K \nu_j^{(k)} Z^{(k)} \quad j = N_{hom} + 1 \dots N_{hom} + N_{het} \quad (2.39)$$

Ähnlich wie der Reaktionskoeffizient für homogene Reaktionen kann bei heterogenen Reaktionen die Reaktionswahrscheinlichkeit mit Hilfe eines Arrheniusausdrucks dargestellt werden:

$$\alpha_j = A_j T_P^{n_j} \exp\left(-\frac{T_{a_j}}{T_P}\right) \quad (2.40)$$

wobei T_P die Temperatur an der Partikeloberfläche ist. Die Reaktionswahrscheinlichkeit α_j liegt zwischen 0 und 1 und beschreibt die Anzahl der zu einer Reaktion führenden Zusammenstöße der Gaskomponente j mit der Partikeloberfläche bezogen auf die Gesamtzahl der Zusammenstöße dieser Gaskomponente mit der Partikeloberfläche.

Ausgangspunkt für die Berechnung der reaktiven, volumenbezogenen Oberfläche a_P von monodispersen Partikeln sind die Partikelanzahldichte n_P und die Oberfläche einer glatten Kugel mit Durchmesser D_P , die mit Hilfe der Partikelporosität ϵ_{por} an Abweichungen von dieser Idealgestalt angepaßt wird. Bei stark zerklüfteten Partikel gilt für die Partikelporosität deshalb in der Regel $\epsilon_{por} > 1$. Andererseits wird ϵ_{por} entsprechend vermindert, wenn die physikalische Partikeloberfläche beispielsweise durch zu langsame Porendiffusion nicht vollständig für die Reaktion wirksam ist.

Die Partikelporosität ist das Verhältnis aus wirklich reaktiver Partikeloberfläche zur Oberfläche einer glatten Kugel gleichen Durchmessers. Damit gilt:

$$a_P = \pi D_P^2 n_P \epsilon_{por} \quad (2.41)$$

Der Partikeldurchmesser D_P kann aus dem Partikelvolumenanteil ϵ und der Partikelanzahldichte n_P berechnet werden.

Die Stoßzahl Z_k zwischen Partikeln und Gaskomponente k wird mit Hilfe der Hertz-Knudsen-Gleichung bestimmt:

$$Z^{(k)} = \frac{1}{4} \frac{\rho_G^{(k)}}{M^{(k)}} \sqrt{\frac{8}{\pi} R^{(k)} T_G} \quad (2.42)$$

wobei k der Index der Gaskomponente k ist. Die Größen $\rho_G^{(k)}$, $M^{(k)}$, $R^{(k)}$ und T_G sind ihre Dichte, Molmasse, Gaskonstante und die Gastemperatur. Der Term unter der Wurzel ist die mittlere Molekülgeschwindigkeit der Komponente k entsprechend der kinetischen Gastheorie. Diese Gleichung gilt nur strikt, wenn Gas und Partikel die gleiche Geschwindigkeit haben. Heterogene Reaktionen finden jedoch erst statt, wenn die Partikel ihre Zündtemperatur durch konvektiven Wärmeübergang erreicht haben. Es wird davon ausgegangen, daß Partikel und Gas zu diesem Zeitpunkt die gleichen Geschwindigkeiten haben.

2.2.7 Austauschterme

Im letzten Abschnitt wurden mit den chemischen Quelltermen für die heterogenen Reaktionen schon Phasenaustauschterme beschrieben, denn bei den heterogenen chemischen Reaktionen entstehen aus festen Partikeln Gase. Abbildung 2.2 stellt die im Rahmen dieser Arbeit modellierten Austauschvorgänge zwischen Gas und Partikeln dar.

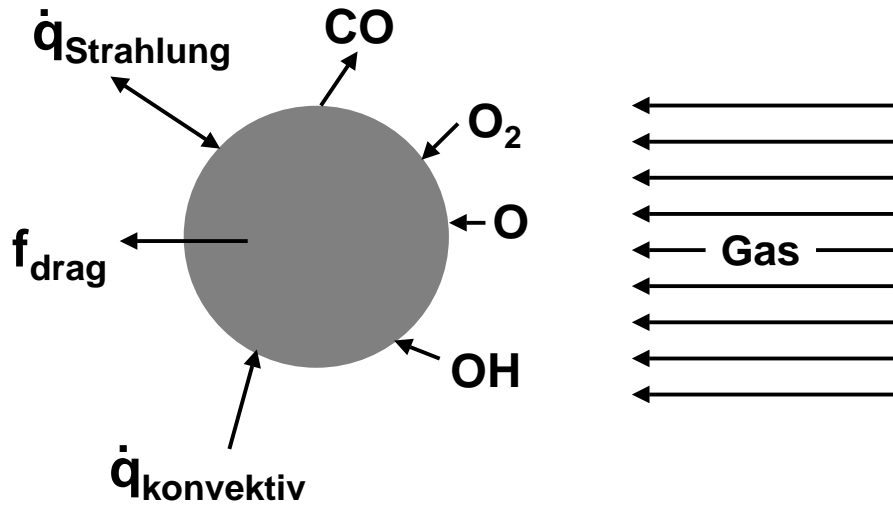


Abbildung 2.2: Im Modell berücksichtigte Austauschmechanismen zwischen Gas- und Partikelphase: Heterogene chemische Reaktionen, Wärmeübergang durch Konvektion und Strahlung, Strömungswiderstandskräfte

Massenaustausch J

Der Massenaustausch J zwischen Gas- und Partikelphase aufgrund von heterogenen Reaktionen entspricht der Summe der Massenproduktionsraten $\dot{\omega}^{(k)}$ ($k = 1 \dots K$) der Gaskomponenten oder auch dem Verbrauch des Feststoffes P :

$$J = \sum_{k=1}^K \dot{\omega}^{(k)} = -\dot{\omega}_P \quad (2.43)$$

Kraftwechselwirkung \mathbf{f}

Als Wechselwirkungskraft zwischen Gas- und Partikelphase wird hier nur die aerodynamische Widerstandskraft der Partikel berücksichtigt:

$$\mathbf{f}_{drag} = \frac{1}{2} c_{drag} \rho_G (\mathbf{u}_P - \mathbf{u}_G) |\mathbf{u}_P - \mathbf{u}_G| \pi D_P^2 n_P \quad (2.44)$$

D_P ist der Durchmesser eines Partikels, n_P die Partikelanzahlkonzentration. Für c_{drag} wird der von der Reynoldszahl

$$Re = \frac{|\mathbf{u}_G - \mathbf{u}_P| D_P}{\nu} \quad (2.45)$$

abhängige Widerstandsbeiwert einer Kugel verwendet. Darin ist ν die kinematische Viskosität des Gasgemisches. Für die Berechnung des Widerstandsbeiwertes werden die Ansätze für stationäre Strömungen verwendet:

$$\begin{array}{lll}
 0 < Re \leq 0,2 & c_{drag} = 24/Re & \text{(Stokes)} \\
 0,2 < Re \leq 1 & c_{drag} = 27/Re^{0,84} & \text{(Boothroyd [24])} \\
 1 < Re \leq 1000 & c_{drag} = 24/Re \cdot (1 + 0,15 Re^{0,687}) & \text{(Boothroyd [24])}
 \end{array}$$

Für Knudsenzahlen $Kn = l/D_P$ (l ist die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle) um 1 oder größer muß der Kontinuumsausdruck für den Widerstandsbeiwert c_D aufgrund von molekularen Effekten angepaßt werden (Friedlander [25]).

$$c_{drag_c} = c_{drag} (1 + 2 Kn B)^{-2} \quad (2.46)$$

Der Faktor B in dieser Gleichung ist:

$$B = 1,257 - 0,4 \exp\left(\frac{-0,55}{Kn}\right) \quad (2.47)$$

Nach [26] ist es üblich, mit der Knudsenzahl folgende Gebiete zu unterscheiden:

Kontinuum		$Kn < 0,01$
Gleitströmung	$0,01 < Kn < 0,1$	
Übergangsbereich	$0,1 < Kn < 10$	
Freie Molekülbewegung	$10 < Kn$	

Für die Berechnung der Knudsenzahl wird die mittlere freie Weglänge l der Gasmoleküle benötigt. Sie ist der zwischen zwei aufeinanderfolgenden Molekülstößen im Mittel zurückgelegte Weg und läßt sich über

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma_{Stoß}^2 n_G} \quad (2.48)$$

berechnen. Hierin bezeichnet n_G die Konzentration der Gasmoleküle. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ergaben sich Drücke zwischen 1 und 10 bar sowie Temperaturen zwischen 800 K und 3500 K. Für ideale Gase ergibt sich daraus mit

$$n_G = \frac{p}{R_m T} \quad R_m = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{Mol K}} \quad (2.49)$$

ein Konzentrationsbereich von

$$n_G = 2 \cdot 10^{18} \dots 9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}.$$

In Gleichung 2.48 bezeichnet $\sigma_{\text{Stoß}}$ den Stoßdurchmesser des Moleküls. Nach [20] liegen die Stoßdurchmesser für die vorkommenden Stoffe in den H_2/O_2 - und CH_4/O_2 -Systemen zwischen $2 \cdot 10^{-8}$ und $4 \cdot 10^{-8}$ cm. Damit ergeben sich mittlere freie Weglängen von 15 nm bis 2800 nm. Mit Partikeldurchmessern zwischen 0,369 bis 36,9 μm überspannt die Knudsenzahl demnach einen Bereich von $4 \cdot 10^{-4}$ bis 7,6, also vom Kontinuumsbereich bis zum Übergangsgebiet, sodaß die oben angegebene Fallunterscheidung notwendig ist. Mögliche Auswirkungen der Reaktionen an der Partikeloberfläche auf die Widerstandskraft sind nicht Bestandteil der eingesetzten Modelle.

Druckkraft auf die Partikel \mathbf{f}_p

Der Gasdruck übt auf die Oberfläche eines Partikels eine Kraft aus, die zu einer Kompression des Partikels führt. Aufgrund der geringen Kompressibilität des Partikelmaterials wird sie in dieser Arbeit vernachlässigt. Weiterhin kann, wenn der Gasdruck auf der Partikeloberfläche nicht konstant ist, eine resultierende Kraft \mathbf{F}_p auf das Partikel auftreten.

$$\mathbf{F}_p = \int_{A_p} p \mathbf{n} dA \quad (2.50)$$

Der Normalenvektor \mathbf{n} steht lokal senkrecht auf der Partikeloberfläche A_p . Umgeschrieben auf die verwendete differentielle Schreibweise wird die auf das Volumen aus Gas und Partikeln bezogene Kraft \mathbf{f}_p ([27, 28]):

$$\mathbf{f}_p = \epsilon \nabla p \quad (2.51)$$

Energiefluß \dot{q} durch Konvektion

Für die Wärmeübertragung zwischen Gas und Partikeln werden als relevante Mechanismen Konvektion und Strahlung berücksichtigt. In diesem Abschnitt wird die Modellierung des konvektiven Wärmeübergangs beschrieben, die Modellierung der Wärmestrahlung folgt im nächsten Abschnitt. Allgemein wird der konvektive Wärmeübergang an Körpern mit Hilfe des Wärmeübergangskoeffizienten α formuliert:

$$\dot{q} = \alpha a_p^0 (T_P - T_G) \quad (2.52)$$

a_p^0 ist die Kugeloberfläche der Partikel pro Gemischvolumeneinheit:

$$a_p^0 = \pi D_p^2 n_p \quad (2.53)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient α ist a priori nicht bekannt. Er wird in dimensionsloser Form durch die Nusseltzahl Nu dargestellt.

$$Nu = \frac{\alpha D_P}{\lambda} \quad (2.54)$$

Für kugelförmige Partikel ist die Nusseltzahl eine Funktion von Reynolds- und Prandtlzahl.

$$Nu = 2 + 0,7 Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad \text{mit} \quad Pr = \frac{\nu \rho_G c_p}{\lambda} \quad (2.55)$$

c_p ist die spezifische Wärmekapazität des Gasgemisches bei konstantem Druck. Im Falle reiner Wärmeleitung ohne An- oder Abtransport von Wärme durch die Strömung erhält man für kugelförmige Partikel eine Nusseltzahl von $Nu = 2$. Damit ergibt sich für den konvektiven Wärmeübergang:

$$\dot{q} = \lambda Nu \pi D_P (T_P - T_G) n_P \quad (2.56)$$

Auswirkungen der Reaktionen an der Partikeloberfläche auf den konvektiven Wärmeübergang wurden vernachlässigt.

2.2.8 Wärmestrahlung

Neben der Konvektion wird in partikelbeladenen Gasgemischen vor allem der Wärmestrahlung ein deutlicher Einfluß auf den Ablauf der Verbrennungsvorgänge zugeschrieben. Unter Wärmestrahlung versteht man elektromagnetische Energie mit Wellenlängen von 0,1 bis 100 μm , die spürbar zur Wärmeübertragung zwischen den Stoffen beitragen. Quantitative Aussagen über den Einfluß der Wärmestrahlung der Partikel auf das Verhalten der hier betrachteten Systeme waren aus den in der Literatur vorhandenen Angaben nicht ableitbar. Chelliah [29] führte z.B. eine numerische Untersuchung zum Einfluß von heterogener Kinetik und Wärmestrahlung auf die Oxidation von Graphitpartikeln durch, deren Randbedingungen aber nicht auf den hier betrachteten Fall übertragbar sind. Um den Einfluß der Wärmestrahlung für die hier untersuchten Partikelgrößen- und Partikelanzahlbereiche erkennen zu können, wurde in der vorliegenden Arbeit die Änderung der inneren Energien von Gas- und Partikelphase durch Wärmestrahlung in den Erhaltungsgleichungen 2.10 über die Größen \dot{q}_{rad_G} und \dot{q}_{rad_P} berücksichtigt, die sich aus den lokal emittierten und absorbierten Strahlungsenergieströmen zusammensetzen.

$$\dot{q}_{rad_G} = \dot{q}_{abs_G} - \dot{q}_{em_G} \quad (2.57)$$

$$\dot{q}_{rad_P} = \dot{q}_{abs_P} - \dot{q}_{em_P} \quad (2.58)$$

Als zur Strahlung beitragend wurden die Gase H_2O und CO_2 , die Kohlenstoffpartikel sowie die Behälterwände berücksichtigt, die zudem alle als grau strahlend betrachtet werden, sodaß Emissionsgrad ε und Absorptionsgrad α der einzelnen Stoffe jeweils gleich sind. Die weitere Erläuterung der Wärmestrahlungsmodellierung wird vereinfacht, wenn man das Rechengebiet in Zellen unterteilt, in denen die Strahlungseigenschaften konstant sind. Das ist insbesondere der Fall, wenn innerhalb einer Zelle Zusammensetzungen, Temperatur und Druck keine örtliche Änderung aufweisen. Außerdem ist für diese Betrachtungen ein Übergang auf über die Zellvolumina aufintegrierte Größen \dot{Q}_{rad} hilfreich:

$$\dot{Q}_{rad_{G_j}} = \int_{\Delta V_j} \dot{q}_{rad_{G_j}} dV = \dot{q}_{rad_{G_j}} \Delta V_j \quad (2.59)$$

$$\dot{Q}_{rad_{P_j}} = \int_{\Delta V_j} \dot{q}_{rad_{P_j}} dV = \dot{q}_{rad_{P_j}} \Delta V_j \quad (2.60)$$

Entsprechend werden auch die Emissions- und Absorptionsenergieströme \dot{Q}_{abs} und \dot{Q}_{em} definiert.

Absorbierte Strahlungsleistung \dot{Q}_{abs}

Ein erster Schritt zur Bestimmung der insgesamt von Gas- und Partikelphase in einer Zelle j absorbierten Strahlungsleistungen \dot{Q}_{abs,G_j} und \dot{Q}_{abs,P_j} ist die Berechnung der Strahlungsleistungen \dot{Q}_{d,abs,G_j} und \dot{Q}_{d,abs,P_j} , die Gas- bzw. Partikelphase auf direktem Wege, d.h. ohne von der Wand reflektierte Strahlungsanteile, in einer Zelle j empfangen. \dot{Q}_{d,abs,G_j} berechnet sich formal vereinfacht nach der folgenden Gleichung (vgl. [30]).

$$\dot{Q}_{d,abs,G_j} = \sum_{i=1}^N \underbrace{\dot{Q}_{em_i}}_{\text{Emission}} \underbrace{\prod_{k=i+1}^j (1 - \varepsilon_k)}_{\text{Transmission}} \underbrace{\varepsilon_{G_j}}_{\text{Absorption}} \quad (2.61)$$

Das Prinzip ist in Abbildung 2.3 für den Fall dargestellt, daß 5 Zellen zwischen Strahlung emittierender Zelle i und Strahlung absorbierender Zelle j liegen. In die Zelle j tritt von Zelle i emittierte Strahlungsleistung ein, die um die Absorptionen in den 5 Zwischenzellen geschwächt worden ist. In Zelle j selbst wird durch das Gas der Anteil ε_{G_j} der in sie einfallenden Strahlung absorbiert. Durch die Summenbildung über i wird berücksichtigt, daß alle Zellen des Rechengebietes einen Beitrag zur insgesamt von der Gasphase der Zelle j aufgenommenen Strahlungsenergie leisten. Die Gleichung berücksichtigt folglich nicht den Effekt, daß Strahlung, die durch Zelle j transmittiert wurde, durch Reflexion an

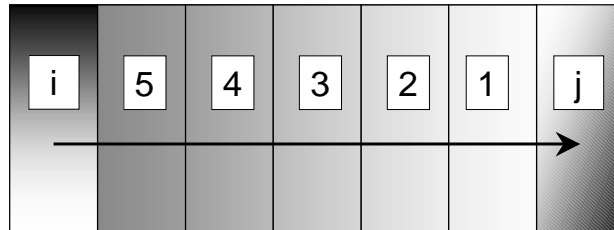


Abbildung 2.3: Wärmestrahlung von Zelle i nach Zelle j . Die von Zelle i emittierte Strahlung wird bei der Durchquerung der Zellen 5 bis 1 durch Absorption geschwächt. Ein Teil der transmittierten Strahlung wird dann in Zelle j absorbiert.

den Behälterwänden wiederum die Zelle j erreichen und den absorbierten Energiestrom weiter erhöhen kann.

Die Emissionsgrade ε_k in Gleichung 2.61, die aufgrund der grauen Strahlungseigenschaften den Absorptionsgraden α_k entsprechen, sind als solche für das Gas/Partikel-Gemisch zu verstehen. Sie berechnen sich aus der Annahme, daß die Absorption des Gas/Partikel-Gemisches sich als Summe der Absorptionen von Gas- und Partikelphase bestimmen läßt. Die von Zelle i emittierte Strahlungsleistung wird ebenfalls als Summe der von der Gas- und Partikelphase emittierten Strahlungsleistung berechnet:

$$\dot{Q}_{em_i} = \sigma T_{G_i}^4 \varepsilon_{G_i} + \sigma T_{P_i}^4 \varepsilon_{P_i} \quad (2.62)$$

Bei der Anwendung der Gleichungen 2.61 und 2.62 ist zu beachten, daß die zur Bestimmung der Emissionsgrade notwendigen gleichwertigen Schichtdicken im betrachteten Fall paralleler Zellgrenzflächen nicht mit den Zellbreiten identisch sind. Der Unterschied kommt dadurch zustande, daß Strahlung ein infinitesimales Zellgrenzflächenelement nicht nur in Normalenrichtung zur Zellgrenzfläche verläßt, sondern halbkugelförmig, sodaß ein Teil der Strahlung einen größeren Absorptionsweg als die Zellbreite passieren muß, bevor er auf die strahlungsempfangende Zellgrenzfläche trifft (Abbildung 2.4).

Um die Verwendung der gleichwertigen Schichtdicken zu vermeiden, wurden die Strahlungsformeln direkt für den Fall planparalleler Strahlungsende- und -empfangsflächen abgeleitet (Anhang B). Diese Vorgehensweise bietet den Vorteil, daß die Emissionsgrade aus den Diagrammen bzw. Tabellenwerken mit der Zellbreite als Schichtdicke abgelesen werden können. Die Herleitung ergibt, daß für planparallele Flächen der Transmissions-

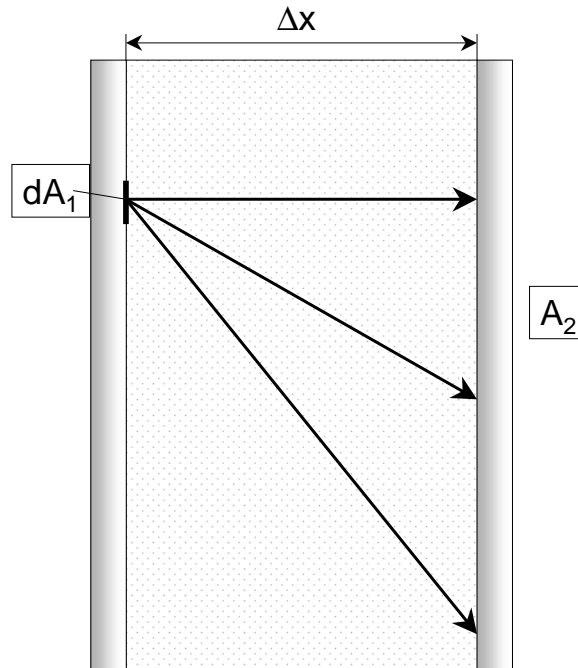


Abbildung 2.4: Von einem infinitesimalen Flächenelement ausgehende Strahlung durchquert eine Zelle nicht nur auf dem direkten Wege normal zur aussendenden Fläche, sondern auch unter anderen Winkeln, so daß dieser Strahlungsanteil eine längere Absorptionsstrecke zurückzulegen hat.

term $(1 - \varepsilon_k)$ aus Gleichung 2.61 durch den Term

$$2 \int_1^\infty \frac{(1 - \varepsilon_k)^y}{y^3} dy$$

ersetzt werden muß. Der Emissionsgrad der Empfängerzelle ε_{G_j} wird dementsprechend durch den Absorptionsterm

$$1 - 2 \int_1^\infty \frac{(1 - \varepsilon_{G_j})^y}{y^3} dy$$

ersetzt. Um die Handhabung der Strahlungsformeln zu erleichtern, wird in Anhang B mit den **direkten** Strahlungsaustauschflächen eine abkürzende Schreibweise für die Integrale und ihre Produkte eingeführt, so daß Gleichung 2.61 kompakt geschrieben werden kann:

$$\dot{Q}_{d,abs,G_j} = \sum_{i=1}^N (\sigma T_{G_i}^4 a_{G_i G_j} + \sigma T_{P_i}^4 a_{P_i G_j}) \quad (2.63)$$

mit

$$a_{G_i G_j} = \left(1 - 2 \int_1^\infty \frac{(1 - \varepsilon_{G_i})^y}{y^3} dy \right) \prod_{k=i+1}^{j-1} 2 \int_1^\infty \frac{(1 - \varepsilon_k)^y}{y^3} dy \left(1 - 2 \int_1^\infty \frac{(1 - \varepsilon_{G_j})^y}{y^3} dy \right)$$

$$a_{P_i G_j} = \left(1 - 2 \int_1^\infty \frac{(1 - \varepsilon_{P_i})^y}{y^3} dy \right) \prod_{k=i+1}^{j-1} 2 \int_1^\infty \frac{(1 - \varepsilon_k)^y}{y^3} dy \left(1 - 2 \int_1^\infty \frac{(1 - \varepsilon_{G_j})^y}{y^3} dy \right)$$

In den direkten Austauschflächen sind also die Emissionseigenschaften der sendenden Zelle, die Transmissionseigenschaften der durchstrahlten Zellen, die Absorptionseigenschaften der empfangenden Zelle sowie die Geometrie des Problems zusammengefaßt.

Die Berechnungsformel für die in den Gleichungen 2.57 und 2.58 eigentlich benötigte, insgesamt absorbierte Wärmestrahlung $\dot{q}_{abs,G_j} = \frac{\dot{Q}_{abs,G_j}}{\Delta V_j}$ bzw. $\dot{q}_{abs,P_j} = \frac{\dot{Q}_{abs,P_j}}{\Delta V_j}$ basiert auf der Zonenmethode von Hottel und Sarofim [31] und ist wegen der Berücksichtigung beliebig vieler Strahlungsreflexionen an den Behälterwänden nicht in der einfachen Art wie die direkten Wärmeströme \dot{Q}_{d,abs,G_j} (Glg. 2.61) bzw. \dot{Q}_{d,abs,P_j} darstellbar. Formal wird hierzu in Analogie zu den direkten Austauschflächen (Gleichung 2.63) der Begriff der **totalen** Austauschflächen A eingeführt, die im Gegensatz zu den direkten Austauschflächen mit Großbuchstaben bezeichnet werden und mit denen sich die von der Gasphase der Zelle j insgesamt absorbierte Strahlungsenergie kompakt schreiben läßt:

$$\dot{Q}_{abs,G_j} = \sum_{i=1}^N (\sigma T_{G_i}^4 A_{G_i G_j} + \sigma T_{P_i}^4 A_{P_i G_j}) \quad (2.64)$$

Die Berechnung der benötigten totalen Austauschflächen geschieht unter Verwendung der direkten Austauschflächen und ist in Anhang B dargestellt. Für die Zonenmethode, die konstante Temperatur und Zusammensetzung in einer Zone voraussetzt, bietet es sich an, jede numerische Rechenzelle als Zone im Sinne von Hottel und Sarofim anzusehen. Denn es ist die Strategie der eingesetzten numerischen Gitteradaption, die Temperatur- und Konzentrationsunterschiede in jeder Zelle zu begrenzen und so die Fehler zu minimieren, die durch die Annahme konstanter Temperatur in jeder Zelle entstehen.

Die Zonenmethode basiert auf dem Prinzip, daß jede Zone j von der Zone i Strahlung sowohl über direkten Strahlungsaustausch als auch nach Reflexion von den Wänden (Abb. 2.5) empfängt. Auf dem Wege durch das Gefäß von Zelle i nach j wird Strahlungsenergie in den durchquerten Zellen absorbiert. Die Strahlung läuft so lange im Gefäß hin und her, bis die komplette Strahlung durch Absorption auf alle Zellen verteilt worden ist. Zur Ermittlung der von der Zone j insgesamt empfangenen Strahlung werden die von allen Zellen i an die Zelle j übertragenen Strahlungsenergien aufsummiert.

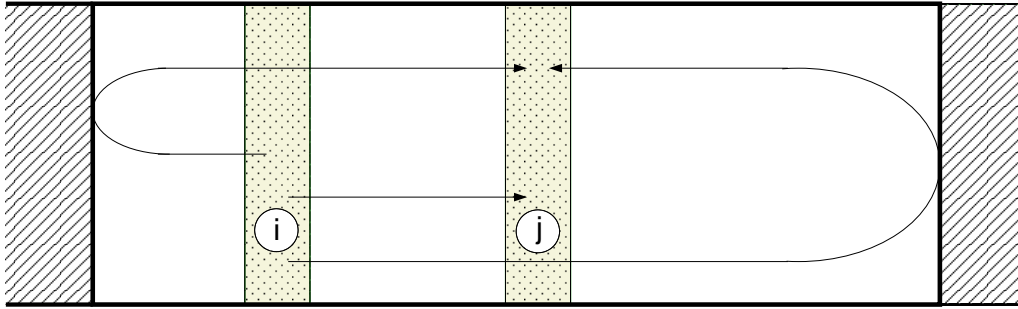


Abbildung 2.5: Prinzip der Zonenmethode nach Hottel und Sarofim [31]: Zelle j empfängt Strahlung direkt von Zelle i oder indirekt über Reflexionen der Strahlung von Zelle i an den Wänden. Nicht absorbierte Strahlungsanteile laufen so lange im Gefäß hin und her, bis die komplette Strahlung absorbiert worden ist. Alle anderen Zellen wirken bei der Berechnung des Strahlungsenergieflusses von Zelle i in Zelle j nur strahlungsabsorbierend.

Emittierte Strahlungsleistung \dot{Q}_{em}

Die Berechnung der ebenfalls in den Gleichungen 2.57 und 2.58 benötigten Gesamtemissionsleistungen von Gasphase $\dot{q}_{em,G_j} = \frac{\dot{Q}_{em,G_j}}{\Delta V_j}$ und Partikeln $\dot{q}_{em,P_j} = \frac{\dot{Q}_{em,P_j}}{\Delta V_j}$ in einer Zelle j mit dem Volumen ΔV_j liefert als Ergebnis (Anhang B):

$$\dot{Q}_{em,G_j} = 4 K_{G_j} \Delta V_j \sigma T_{G_j}^4 \quad (2.65)$$

$$\dot{Q}_{em,P_j} = 4 K_{P_j} \Delta V_j \sigma T_{P_j}^4 \quad (2.66)$$

K_{G_j} und K_{P_j} sind die Absorptionskoeffizienten von Gas und Partikeln in Zelle j und wurden aus den Emissionsgraden ε_{G_j} und ε_{P_j} und der Zellbreite Δx_j berechnet.

$$K_{G_j} = -\frac{\ln(1 - \varepsilon_{G_j})}{\Delta x_j} \quad K_{P_j} = -\frac{\ln(1 - \varepsilon_{P_j})}{\Delta x_j} \quad (2.67)$$

Die Einzelheiten der Strahlungsmodellierung, insbesondere die Bestimmung der Emissionsgrade und direkten und totalen Austauschflächen, sind in Anhang B aufgeführt.

2.3 Eindimensionale, instationäre Bilanzgleichungen

Untersuchungsgegenstand der vorliegenden Arbeit ist die reaktionstechnische Auswirkung von Gas/Feststoff-Reaktionen auf Flammenausbreitungsvorgänge in Gas/Partikel-Gemischen. Einflüsse der Geometrie des Reaktionsraumes sollen hier nicht untersucht werden. Unter diesem Gesichtspunkt ist eine örtlich eindimensionale, zeitlich instationäre Modellierung der Reaktions- und Strömungsvorgänge ausreichend. Die in Abschnitt 2.1

aufgeführten Bilanzgleichungen 2.10 nehmen dann die in Tabelle 2.1 angegebene Form an: Der Ansatz für den Spannungstensor σ , also die Druck- und Zähigkeitseinflüsse in der Gasphase, sowie die Druckkraft auf die Partikel wurden in die Impuls- und Energiebilanzen eingearbeitet, die Ansätze für die Transportgrößen müssen entsprechend auf eine Ortsdimension reduziert eingesetzt werden. Im Unterschied zur Darstellung in Gleichung (2.11) findet sich die Druckkraft $\epsilon \frac{\partial p}{\partial x}$ auf die Partikel in der Partikelimpulsbilanz nun auf der linken Seite der Gleichung als ein Teil des Terms $\frac{\partial}{\partial x}(\epsilon p) = p \frac{\partial \epsilon}{\partial x} + \epsilon \frac{\partial p}{\partial x}$ wieder. Der Term $\frac{\partial}{\partial x}(\epsilon p)$ wurde eingeführt, um gleiche Strukturen für Gasphasen- und Partikelbilanzgleichungen zu erreichen, was die numerische Flußbehandlung erleichtert. Durch den dadurch zusätzlich entstehende Teilterm $p \frac{\partial \epsilon}{\partial x}$, würde allerdings ein Partikelkonzentrationsgradient eine Kraft auf die Partikel verursachen. Durch Hinzufügung des gleichen Teilterms $p \frac{\partial \epsilon}{\partial x}$ auf der rechten Seite der Bilanzgleichung wird dieser Effekt eliminiert.

Die wichtigsten Vereinfachungen für das bisher beschriebenen Modells sind hier noch einmal zusammengefaßt:

- **Eindimensionale Gleichungen.** Sie sind aufgrund des Untersuchungszieles ausreichend, liefern aber keine Aussagen über die Einflüsse der Gefäßgeometrie.
- **Thermisch ideales Gasverhalten.** Diese Annahme bringt für größere Drücke Ungenauigkeiten mit sich, ist im untersuchten Druckbereich für das Untersuchungsziel aber hinreichend genau.
- **Keine Kollisionen zwischen den Partikeln.** Diese Vereinfachung ist angemessen, da in den untersuchten Fällen die Partikel stark verdünnt im Gas vorliegen. Der Abstand zwischen zwei Partikeln ist dann groß im Verhältnis zu ihren Abmessungen. Nicht kollidierende Partikel haben auch keinen eigenen „Partikeldruck“.
- **Keine Volumenkräfteinflüsse (Schwerkraft etc.).** Ziel ist in erster Linie die Untersuchung der chemischen Wechselwirkungen zwischen den Phasen unter Berücksichtigung der dadurch initiierten Strömungsvorgänge unabhängig von überlagerten Kraftfeldern.

Tabelle 2.1: Verwendete eindimensionale, instationäre Erhaltungsgleichungen

<p>Massenbilanzen der einzelnen Gasspezies</p> $\frac{\partial}{\partial t} \rho_G^{(k)} + \frac{\partial}{\partial x} [\rho_G^{(k)} u_G + \rho_G Y_G^{(k)} u_{G_D}^{(k)}] = \dot{\omega}^{(k)} \quad (2.68)$
<p>Impulsbilanz des Gasgemisches</p> $\frac{\partial}{\partial t} (\rho_G u_G) + \frac{\partial}{\partial x} \left[\rho_G u_G u_G + (1 - \epsilon) \left(p - \frac{4}{3} \eta \frac{\partial u_G}{\partial x} \right) \right] = J u_P + f \quad (2.69)$
<p>Energiebilanz des Gasgemisches</p> $\frac{\partial}{\partial t} (\rho_G e_G) + \frac{\partial}{\partial x} \left[\rho_G e_G u_G + (1 - \epsilon) \left(p u_G - \frac{4}{3} \eta u_G \frac{\partial u_G}{\partial x} \right) + j_q \right] = J e_P + f u_P + \dot{q} + \dot{q}_{rad_G} \quad (2.70)$
<p>Massenbilanz der Partikelphase</p> $\frac{\partial}{\partial t} \rho_P + \frac{\partial}{\partial x} [\rho_P u_P] = -J \quad (2.71)$
<p>Impulsbilanz der Partikelphase</p> $\frac{\partial}{\partial t} (\rho_P u_P) + \frac{\partial}{\partial x} [\rho_P u_P u_P + \epsilon p] = -J u_P - f + p \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \quad (2.72)$
<p>Energiebilanz der Partikelphase</p> $\frac{\partial}{\partial t} (\rho_P e_P) + \frac{\partial}{\partial x} [\rho_P e_P u_P + \epsilon p u_P] = -J e_P - f u_P - \dot{q} + \dot{q}_{rad_P} + u_P p \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \quad (2.73)$