

Kapitel 4

Einfluß von reaktionsfähigen Kohlenstoffpartikeln auf die Ausbreitung von Verbrennungswellen

4.1 Modellproblem und Randbedingungen

Für die angestrebte Untersuchung des grundsätzlichen Einflusses von reaktiven Partikeln auf das Zünd- und Flammenausbreitungsverhalten von Gas/Partikel-Gemischen sind die in Kapitel 2 vorgestellten Modellgleichungen für eine eindimensionale Ausbreitung von Verbrennungswellen sinnvoll und ausreichend. Für die Berechnungen wird ein adiabates, geschlossenes, zylinderförmiges Gefäß (Abb. 4.1) angenommen, in dem sich Verbrennungswellen entlang der Zylinderachse

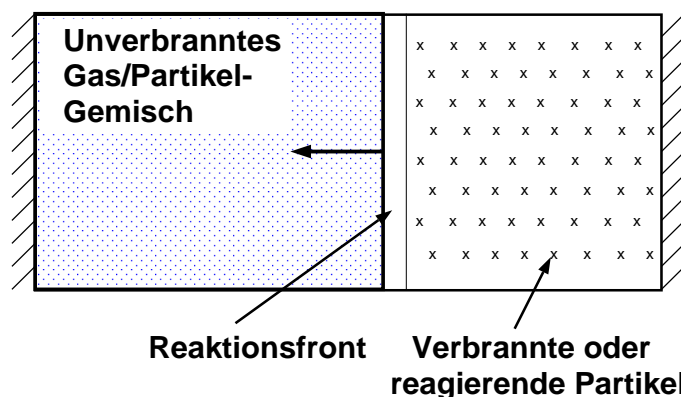


Abbildung 4.1: Zugrundeliegendes Modellproblem. Entstehung und eindimensionale Ausbreitung einer Reaktionsfront in einem mit Gas und Partikeln gefüllten, geschlossenen Gefäß.

ausbreiten können und in dem die Zylinderseitenwände keinen Einfluß auf die Reaktionen und die Strömung haben. Ein unendlich ausgedehnter Spalt könnte mit den gleichen Modellgleichungen und dem gleichen Vereinfachungsgrad abgebildet werden. Die festen Wände am Anfang und am Ende der x -Achse (Rohrenden) sind undurchlässig für Materie

und Wärme. Daraus ergeben sich die Randbedingungen für die einzelnen Variablen:

<p>Massenbruchgradienten an den Wänden</p> <ul style="list-style-type: none"> Keine Massendiffusion durch die Wand: Die Massenbruchgradienten an den Wänden sind null. $\left. \frac{dY_G^{(k)}}{dx} \right _{x=0} = \left. \frac{dY_G^{(k)}}{dx} \right _{x=x_{max}} = 0 \quad (4.1)$
<p>Geschwindigkeiten an den Wänden</p> <ul style="list-style-type: none"> Keine Strömung von Materie durch die Wand: Die Geschwindigkeiten von Gas und Partikeln an den Wänden sind null. $u_G _{x=0} = u_G _{x=x_{max}} = 0 \quad u_P _{x=0} = u_P _{x=x_{max}} = 0$
<p>Temperaturgradienten an den Wänden</p> <ul style="list-style-type: none"> Keine Wärmeleitung durch die Wand: Die Temperaturgradienten an den Wänden sind null. $\left. \frac{dT_G}{dx} \right _{x=0} = \left. \frac{dT_G}{dx} \right _{x=x_{max}} = 0$

Bezüglich der Rechenzellenanzahl N_P wurden die Rechnungen mit 100 und 200 Rechenzellen durchgeführt. Da sich die Ergebnisse durch die Zellenanzahlerhöhung nicht sichtbar veränderten, kann angenommen werden, daß eine ausreichend große Zellenzahl verwendet wurde. Das Gitter wurde an die Variablen Druck, Gastemperatur und Massenbrüche angepaßt, d.h. Gitterzellen wurden dynamisch dort konzentriert, wo diese Größen starke örtliche Gradienten aufweisen.

4.2 Reaktionsmodelle

Die Untersuchung von Zünd- und Flammenentstehungsvorgängen erfordert eine zeitlich und örtlich hohe Auflösung. Weiterhin ist eine hohe reaktionskinetische Auflösung, d.h. die Berücksichtigung möglichst vieler einzelner Spezies und möglichst vieler Elementarreaktionen wünschenswert. Aufgrund der Komplexität von kompletten Reaktionsmechanismen ist eine Simulation für die meisten Reaktionssysteme nicht ohne Vereinfachungen durchführbar. Die in dieser Arbeit verwendeten Reaktionsmechanismen für H_2/O_2 - und CH_4/O_2 -Reaktionen sind dementsprechend mit der Zielrichtung vereinfacht, daß mit ihnen eine gute Wiedergabe von Zündverzugs- und Flammenausbreitungsvorgängen

möglich ist.

Für die Untersuchung der Zündvorgänge wurde für die homogenen Gasphasenreaktionen ein vereinfachter Methan/Sauerstoff-Reaktionsmechanismus herangezogen (Tabelle 4.1). Der Mechanismus enthält 21 Stoffe in der Gasphase und besteht aus 58 Gasphasenreaktionen. Er basiert auf einem von Kaufmann [38] aufgestellten Modell, der dazu Mechanismen von Warnatz [39] und Skinner et al. [40] kombinierte und den Reaktionsmechanismus um CH_3O -Reaktionen ergänzte. Im Unterschied zu Kaufmanns Mechanismus wurden in dieser Arbeit die Reaktionsgeschwindigkeiten der Rückreaktionen über die Gleichgewichtsdaten bestimmt. Weber [41] hat den Mechanismus anhand gemessener Daten für Zündverzugszeiten und Brenngeschwindigkeiten verifiziert und einige Reaktionskoeffizienten leicht modifiziert.

Für alle übrigen Untersuchungen wurde ein detaillierter Mechanismus mit 18 Wasserstoff/Sauerstoff-Reaktionen mit 8 verschiedenen Stoffen eingesetzt, der zur Kopplung mit den heterogenen Kohlenstoff-Reaktionen um zwei CO -Reaktionen mit den zwei weiteren Stoffen CO und CO_2 ergänzt wurde (Tabelle 4.2). Der H_2/O_2 -Teil des Reaktionsmechanismus basiert im wesentlichen auf den Angaben von Warnatz [23]. Die Geschwindigkeiten der Rückreaktionen wurden für diese Arbeit wie beim CH_4/O_2 -Mechanismus über die Gleichgewichtsdaten bestimmt. Die Verifizierung des H_2/O_2 -Reaktionsmechanismus bezüglich Zündverzugszeiten und Brenngeschwindigkeiten findet sich wiederum bei Weber [41].

Für die heterogenen Reaktionen zwischen festem Kohlenstoff $\text{C}(\text{s})$ und den Gaskomponenten ist die Angabe von Reaktionsgeschwindigkeitsdaten deutlich schwieriger. Eine allgemein akzeptierte Theorie, wie sie bei den homogenen Gasphasenreaktionen in Gestalt der Elementarreaktionen existiert, wurde bis heute für heterogene Reaktionen nicht entwickelt. Die Schwierigkeiten bestehen zu einem großen Teil in der äußerst uneinheitlichen Beschaffenheit von Feststoffen, deren Oberfläche beispielsweise beliebig zerklüftet sein oder feine Poren aufweisen kann. Da der Reaktionsumsatz auch von den lokalen Konzentrationen der mit dem Feststoff reagierenden Gaskomponenten abhängt, müßten zur Berechnung des Stoffumsatzes dann neben den rein chemischen Gas/Feststoff-Reaktionen auch die Diffusions- und Strömungsvorgänge in den Poren jedes Feststoffpartikels detailliert berechnet werden, wozu wiederum u.a. die Kenntnis der Geometrie der Poren notwendig ist.

Für die vorliegende Arbeit wurden deshalb globalere Geschwindigkeitsdaten für die heterogenen Reaktionen verwendet: Durch Arbeiten von v. Gersum und Roth [43] und Roth, Brandt und v. Gersum [44] lagen Reaktionsgeschwindigkeitsdaten für Flammruß Fl 101 der Firma Degussa mit einem Kohlenstoffgewichtsanteil von 98,5 % vor. Aus Messungen war zudem bekannt, daß der Ruß nahezu porenfrei ist [45]. Bei den Untersuchungen ergaben sich Reaktionswahrscheinlichkeiten α_j für die Reaktionen des Flammrußtyps Fl 101

Tabelle 4.1: Vereinfachter homogener CH_4/O_2 -Reaktionsmechanismus mit Reaktionsgeschwindigkeitsdaten nach [39, 40, 38, 41], $k_j = A_j \cdot T^{n_j} \cdot \exp(-T_{a_j}/T)$. Die Grundeinheiten für A_j sind cm, s und Mol.

Vereinfachter CH_4/O_2 -Reaktionsmechanismus					
j	Reaktion		A_j	n_j	T_{a_j} [K]
1	OH+H ₂	\rightleftharpoons H ₂ O+H	$1.0 \cdot 10^8$	1.60	1658
2	H+O ₂	\rightleftharpoons OH+O	$1.2 \cdot 10^{17}$	-0.91	8305
3	O+H ₂	\rightleftharpoons OH+H	$1.5 \cdot 10^7$	2.00	3798
4	O+H ₂ O	\rightleftharpoons 2OH	$1.5 \cdot 10^{10}$	1.14	8678
5	2H+M	\rightleftharpoons H ₂ +M	$9.7 \cdot 10^{16}$	-0.60	0
6	H+OH+M	\rightleftharpoons H ₂ O+M	$2.33 \cdot 10^{22}$	-2.00	0
7	H+O ₂ +M	\rightleftharpoons HO ₂ +M	$2.0 \cdot 10^{18}$	-0.80	0
8	H+HO ₂	\rightleftharpoons 2OH	$1.5 \cdot 10^{14}$	0.00	504
9	H+HO ₂	\rightleftharpoons H ₂ +O ₂	$2.5 \cdot 10^{13}$	0.00	348
10	OH+HO ₂	\rightleftharpoons H ₂ O+O ₂	$2.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0
11	O+HO ₂	\rightleftharpoons OH+O ₂	$2.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0
12	CO+OH	\rightleftharpoons CO ₂ +H	$4.4 \cdot 10^{06}$	1.50	-372
13	CO+O+M	\rightleftharpoons CO ₂ +M	$1.32 \cdot 10^{14}$	0.00	-2283
14	CH ₄ +H	\rightleftharpoons CH ₃ +H ₂	$2.2 \cdot 10^{04}$	3.00	4399
15	CH ₄ +O	\rightleftharpoons CH ₃ +OH	$1.2 \cdot 10^{07}$	2.10	3834
16	CH ₄ +OH	\rightleftharpoons CH ₃ +H ₂ O	$1.6 \cdot 10^6$	2.10	1238
17	CH ₃ +H+M	\rightleftharpoons CH ₄ +M	$7.99 \cdot 10^{26}$	-3.00	0
18	CH ₃ +O	\rightleftharpoons CH ₂ O+H	$7.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0
19	CH ₃ +O ₂	\rightleftharpoons CH ₃ O+O	$1.5 \cdot 10^{13}$	0.00	14423
20	2CH ₃	\rightleftharpoons C ₂ H ₆	$2.4 \cdot 10^{14}$	-0.40	0
21	2CH ₃	\rightleftharpoons C ₂ H ₅ +H	$8.0 \cdot 10^{14}$	0.00	13341
22	2CH ₃	\rightleftharpoons C ₂ H ₄ +H ₂	$1.0 \cdot 10^{16}$	0.00	16106
23	CH ₃ O+H	\rightleftharpoons CH ₂ O+H ₂	$2.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0
24	CH ₂ O+OH	\rightleftharpoons HCO+H ₂ O	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.00	600
25	CH ₂ O+H	\rightleftharpoons HCO+H ₂	$2.5 \cdot 10^{13}$	0.00	2007
26	CH ₂ O+O	\rightleftharpoons HCO+OH	$3.5 \cdot 10^{13}$	0.00	1766
27	HCO+O ₂	\rightleftharpoons CO+HO ₂	$3.0 \cdot 10^{12}$	0.00	0

Vereinfachter CH ₄ /O ₂ -Reaktionsmechanismus (Fortsetzung)					
<i>j</i>	Reaktion		<i>A_j</i>	<i>n_j</i>	<i>T_{a,j}</i> [K]
28	HCO+H	⇌ CO+H ₂	2.0 · 10 ¹⁴	0.00	0
29	HCO+O	⇌ CO+OH	3.0 · 10 ¹³	0.00	0
30	HCO+M	⇌ CO+H+M	5.83 · 10 ¹⁴	0.00	8449
31	C ₂ H ₆ +H	⇌ C ₂ H ₅ +H ₂	5.4 · 10 ²	3.50	2620
32	C ₂ H ₆ +O	⇌ C ₂ H ₅ +OH	3.0 · 10 ⁷	2.00	2572
33	C ₂ H ₆ +OH	⇌ C ₂ H ₅ +H ₂ O	6.3 · 10 ⁶	2.00	324
34	C ₂ H ₅ +O ₂	⇌ C ₂ H ₄ +HO ₂	2.0 · 10 ¹²	0.00	2512
35	C ₂ H ₅	⇌ C ₂ H ₄ +H	2.0 · 10 ¹³	0.00	19952
36	2C ₂ H ₅	⇌ C ₂ H ₆ +C ₂ H ₄	1.4 · 10 ¹²	0.00	0
37	C ₂ H ₅ +O	⇌ CH ₃ HCO+H	3.0 · 10 ¹³	0.00	0
38	C ₂ H ₄ +O	⇌ HCO+CH ₃	2.0 · 10 ¹³	0.00	1153
39	C ₂ H ₄ +OH	⇌ CH ₂ O+CH ₃	4.0 · 10 ¹³	0.00	757
40	CH ₃ HCO+H	⇌ CH ₃ CO+H ₂	4.0 · 10 ¹³	0.00	2115
41	CH ₃ HCO+O	⇌ CH ₃ CO+OH	5.0 · 10 ¹²	0.00	901
42	CH ₃ HCO+OH	⇌ CH ₃ CO+H ₂ O	1.0 · 10 ¹³	0.00	0
43	CH ₃ CO+M	⇌ CH ₃ +CO+M	1.2 · 10 ¹⁵	0.00	6298
44	CH ₄ +O ₂	⇌ CH ₃ +HO ₂	7.59 · 10 ¹³	0.00	29483
45	H ₂ O ₂ +H	⇌ HO ₂ +H ₂	1.0 · 10 ¹³	0.00	1802
46	H ₂ O ₂ +M	⇌ 2OH+M	3.0 · 10 ¹⁷	0.00	22836
47	H ₂ O ₂ +O	⇌ OH+HO ₂	2.8 · 10 ¹³	0.00	3221
48	H ₂ O ₂ +OH	⇌ H ₂ O+HO ₂	7.0 · 10 ¹²	0.00	721
49	2HO ₂	⇌ H ₂ O ₂ +O ₂	2.0 · 10 ¹²	0.00	0
50	2O+M	⇌ O ₂ +M	7.0 · 10 ¹³	0.00	0
51	HCO+O	⇌ CO ₂ +H	3.0 · 10 ¹³	0.00	0
52	HO ₂ +CH ₄	⇌ H ₂ O ₂ +CH ₃	1.92 · 10 ¹³	0.00	12019
53	CH ₃ O+O ₂	⇌ HO ₂ +CH ₂ O	1.0 · 10 ¹³	0.00	3605
54	CH ₃ +O ₂	⇌ OH+CH ₂ O	3.4 · 10 ¹⁴	0.00	13221
55	O+CH ₃ O	⇌ OH+CH ₂ O	5.0 · 10 ¹²	0.00	0
56	CH ₃ O+M	⇌ H+CH ₂ O+M	1.0 · 10 ¹⁴	0.00	12620
57	CH ₃ O	⇌ H+CH ₂ O	1.6 · 10 ¹¹	0.00	12620
58	OH+CH ₃	⇌ H+CH ₃ O	4.0 · 10 ¹²	0.00	0

Tabelle 4.2: Vereinfachter homogener H_2/O_2 -Reaktionsmechanismus mit Reaktionsgeschwindigkeitsdaten, $k_j = A_j \cdot T^{n_j} \cdot \exp(-T_{aj}/T)$. Die Grundeinheiten für A_j sind cm, s und Mol.

Vereinfachter H_2/O_2 -Reaktionsmechanismus					
j	Reaktion	A_j	n_j	T_{aj} [K]	Referenz
1	$H+O_2 \rightleftharpoons OH+O$	$2.0 \cdot 10^{14}$	0	8449	Baulch <i>et al.</i> (1992)
2	$O+H_2 \rightleftharpoons OH+H$	$1.5 \cdot 10^7$	2.0	3798	Warnatz (1984) [42]
3	$OH+H_2 \rightleftharpoons H_2O+H$	$1.0 \cdot 10^8$	1.6	1658	Warnatz (1984)
4	$2 OH \rightleftharpoons H_2O+O$	$1.5 \cdot 10^9$	1.14	0	Ernst <i>et al.</i> (1977)
5	$2 H+M \rightleftharpoons H_2+M$	$9.7 \cdot 10^{16}$	-0.6	0	Warnatz (1984)
6	$H+OH+M \rightleftharpoons H_2O+M$	$2.2 \cdot 10^{22}$	-2.0	0	Tsang & Hampson (1986)
7	$H+O_2+M \rightleftharpoons HO_2+M$	$2.0 \cdot 10^{18}$	-0.8	0	Warnatz (1984)
8	$H+HO_2 \rightleftharpoons 2 OH$	$1.5 \cdot 10^{14}$	0	504	Warnatz (1984)
9	$H+HO_2 \rightleftharpoons H_2+O_2$	$2.5 \cdot 10^{13}$	0	348	Warnatz (1984)
10	$O+HO_2 \rightleftharpoons OH+O_2$	$2.0 \cdot 10^{13}$	0	0	Warnatz (1984)
11	$OH+HO_2 \rightleftharpoons H_2O+O_2$	$2.0 \cdot 10^{13}$	0	0	Warnatz (1984)
12	$2 HO_2 \rightleftharpoons H_2O_2+O_2$	$8.5 \cdot 10^{12}$	0	504	Warnatz (1977)
13	$2 OH+M \rightleftharpoons H_2O_2+M$	$3.2 \cdot 10^{22}$	-2.0	0	Warnatz (1983)
14	$H+H_2O_2 \rightleftharpoons H_2+HO_2$	$1.7 \cdot 10^{12}$	0	1887	Baulch <i>et al.</i> (1992)
15	$H+H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O+OH$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0	1803	Warnatz (1984)
16	$O+H_2O_2 \rightleftharpoons OH+HO_2$	$2.8 \cdot 10^{13}$	0	3221	Warnatz (1984)
17	$OH+H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O+HO_2$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0	901	Baulch <i>et al.</i> (1972)
18	$H_2+O_2 \rightleftharpoons 2 OH$	$2.1 \cdot 10^{14}$	0	28979	geschätzt
19	$CO+OH \rightleftharpoons CO_2+H$	$4.0 \cdot 10^{12}$	0	4040	Gardiner <i>et al.</i> (1973)
20	$CO+O+M \rightleftharpoons CO_2+M$	$5.3 \cdot 10^{13}$	0	-2285	Warnatz (1984)

Tabelle 4.3: Globale, heterogene Gas/Partikel-Reaktionen und Reaktionswahrscheinlichkeitsdaten, $\alpha_j = A_j \cdot \exp(-T_{a_j}/T)$, auf Basis von Messungen an Flammruß Fl 101 (Degussa). Grundeinheiten für A_j sind cm, s und Mol.

Heterogene Kohlenstoff/Gas-Reaktionen				
j	Reaktion	A	T_a [K]	Referenz
1	$C(s) + O \rightarrow CO$	0.23	0	von Gersum & Roth (1992)
2	$2 C(s) + O_2 \rightarrow 2 CO$	0.1679	10060	von Gersum & Roth (1992)
3	$2 C(s) + 2 OH \rightarrow 2 CO + H_2$	0.25	0	Roth <i>et al.</i> (1990)

mit O, O₂ und OH, die Arrheniusverhalten zeigten:

$$\alpha_j = A_j \exp\left(-\frac{T_{a_j}}{T}\right) \quad j = 1..N_{het} \quad (4.2)$$

Die Koeffizienten sind in Tabelle 4.3 angegeben. Aus ihnen wurde gemäß Abschnitt 2.2.6.1 der Stoffumsatz aufgrund der heterogenen Reaktionen berechnet. Der Flammruß wurde dabei als reiner Kohlenstoff betrachtet, der Nichtkohlenstoffanteil von 1,5 Gewichtsprozent wurde also vernachlässigt.

4.3 Zündvorgänge und Flammenausbreitung

Eine Zündung in einem Gas/Partikel-Gemisches ist kein instantan ablaufendes Ereignis. Der Vorgang ist vielmehr zeitlich gestreckt. Nach der Reaktionsinduzierung, die in der Regel durch eine lokale Energiezufuhr über beispielsweise eine Stoßwelle, einen Glühdraht, eine heiße Wand, elektrische Funkenentladung usw. erfolgt, werden aufgrund der erhöhten Temperatur Reaktionen der Anfangsstoffe initiiert. Dadurch entstehen Radikale schneller, als sie durch Rückreaktionen oder andere Reaktionen wieder abgebaut werden können. Diese nun in größerer Menge vorliegenden Radikale lösen wiederum weitere Reaktionen aus, sodaß immer mehr stark reaktionsbereite Stoffe entstehen. In dieser ersten Phase ist in der Regel kein merklicher Temperaturanstieg zu beobachten, sondern nur ein exponentieller Anstieg der Radikalkonzentrationen. Diese Radikale setzen aber auch immer mehr Reaktionen in Gang, bei denen i.d.R. Wärme freigesetzt wird, sodaß nach einer gewissen Zeitspanne auch eine Temperaturerhöhung beobachtet werden kann. Die Zeit zwischen der eigentlichen Reaktionsinduzierung und dem merklichen Reaktionsbeginn, der anhand der Konzentrationen der Reaktionsprodukte oder der Temperatur identifiziert werden kann, wird als Induktions- oder Zündverzugszeit bezeichnet. Im Programm SENKIN der Sandia National Laboratories [46] wird z.B. der Zündzeitpunkt

als der Moment definiert, an dem die Anfangstemperatur gerade um 400 K überschritten wird.

Dieser Ablauf ist auch in dem hier für die Untersuchung herangezogenen Reaktionsgefäß zu beobachten, das mit einem stöchiometrischen Gemisch aus Methan und Luft sowie mit Kohlenstoffpartikeln gleichmäßig gefüllt ist. Die Zündung wird hier durch eine zum Zeitpunkt $t = 0$ plötzlich lokal erhöhte Temperatur (hot spot) ausgelöst. Ihr Verlauf ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Anfangsbedingungen für die Untersuchung des Zündverhaltens und der Flammenausbreitung unmittelbar nach der Zündung sind in Tabelle 4.4 zusammengefaßt.

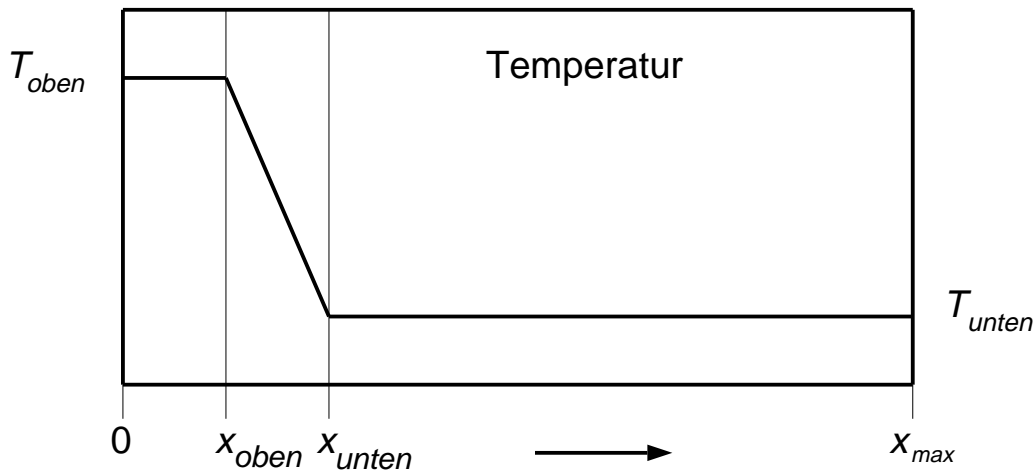


Abbildung 4.2: Gas- und Partikel-Temperaturprofil zum Zeitpunkt $t = 0$.

Der Einfluß der reaktiven Kohlenstoffpartikel auf das Zündverhalten eines stöchiometrischen CH_4/Luft -Gemisches in der Simulation wird im folgenden anhand der Verläufe der Temperatur sowie der Molenbrüche von HO_2 , OH und CO für eine stöchiometrische Methan/Luft-Mischung mit und ohne Kohlenstoffpartikel erläutert.

Abbildung 4.3 zeigt die zeitliche Entwicklung der Gastemperatur bis $300 \mu\text{s}$, links für das reine Gasgemisch und rechts für das Gas/Partikel-Gemisch. Der anfänglich aufgeprägte rampenförmige Temperaturverlauf bleibt während der ersten $100 \mu\text{s}$ quasi unverändert. Ohne Kohlenstoffpartikel dauert es ca. $125 \mu\text{s}$, bis eine Temperatur von 2200 K überschritten wird. Diese Zeitspanne ist um ca. 15% größer als in einem Gefäß, das mit dem gleichen Gemisch, jedoch mit anfänglich räumlich überall konstanter Temperatur von 1800 K , gefüllt ist. Im Vergleich bewirken die Partikel einen langsameren Temperaturanstieg während der Zündphase, weil sie einen Teil der bei den Vorreaktionen der Gasphase entstehenden Wärme absorbieren und weil ihre Reaktionen langsamer starten. Das führt dazu, daß 2200 K erst nach $148 \mu\text{s}$ erreicht werden. In allen Fällen läuft zum Zündzeitpunkt eine kleine Druck- und Temperaturstörung los und wird mehrfach an den Wänden reflektiert. Sie ist eine Auswirkung der einsetzenden Reaktionen, die zu einer Ausdeh-

Tabelle 4.4: Anfangsbedingungen für die Untersuchung des Zündverhaltens von mit Kohlenstoffpartikeln angereicherten Methan/Luft-Gemischen.

Anfangsbedingungen für die Untersuchungen zum Zündverhalten		
Gefäßlänge	x_{max}	3 cm
Temperaturverteilung	$T_G = T_P$	$0 \leq x \leq 0,2$ cm: 1800 K $0,2 \text{ cm} < x \leq 0,3$ cm: linear fallend von 1800 K auf 1500 K $0,3 \text{ cm} < x \leq 3$ cm: 1500 K
Druck	p	1 bar
Geschwindigkeiten	$u_G = u_P$	0
Partikeldurchmesser	D_P	370 nm
Partikel-Volumenanteil	ϵ	0,0079 %
Methan-Volumenanteil	X_{CH_4}	9,4992 %
Luft-Volumenanteil	X_{Luft}	90,4929 % (stöchiometrisches Methan/Luft-Verhältnis)

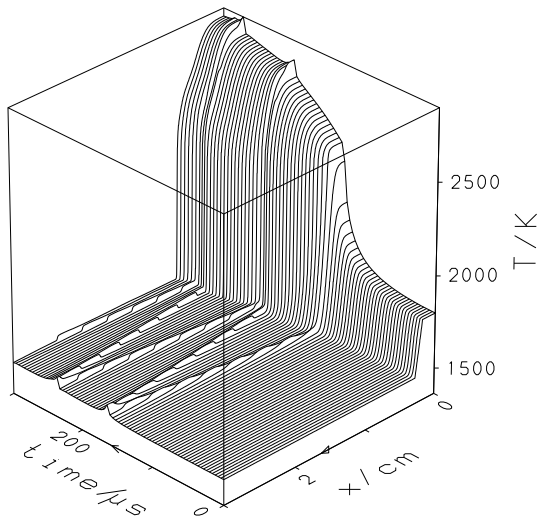
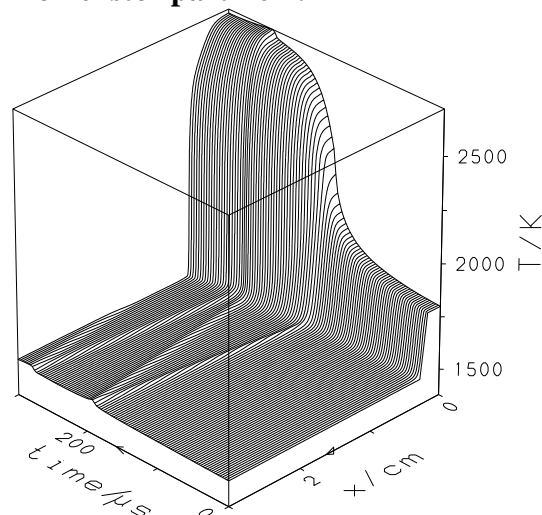
Reines CH₄/O₂-Gemisch**Gemisch aus CH₄/O₂ und Kohlenstoffpartikeln.**

Abbildung 4.3: Entwicklung des Gastemperaturverlaufs in einem geschlossenen Gefäß. Die Kohlenstoffpartikel verzögern den zeitlichen Temperaturanstieg.

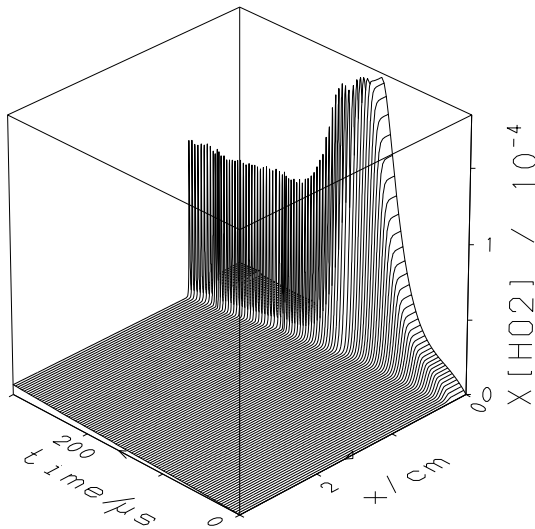
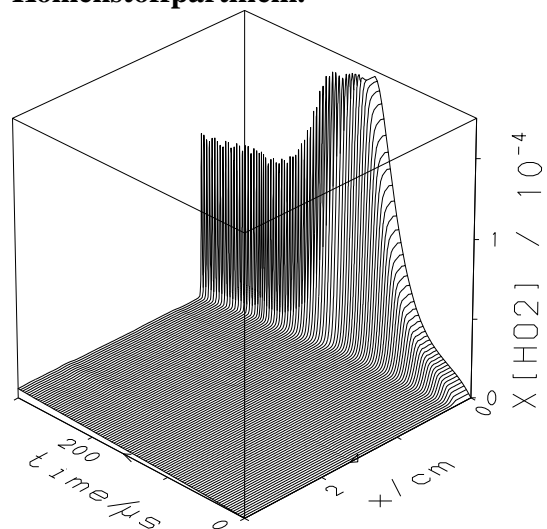
Reines CH₄/O₂-Gemisch**Gemisch aus CH₄/O₂ und Kohlenstoffpartikeln.**

Abbildung 4.4: Entwicklung des HO₂-Radikalprofils in einem geschlossenen Gefäß. Geringe Unterschiede zeigen sich im zeitlichen Anstiegsverhalten im Bereich der hohen Anfangstemperatur.

nung des Gases und einer gasdynamischen Druck- und Temperaturerhöhung führen. Diese Information wird von der kleinen Störung mit Schallgeschwindigkeit durch das Gefäß transportiert. Im Fall mit Partikeln ist diese Welle schwächer, weil die wärmeabsorbierenden Partikel eine Verringerung der Energiefreisetzung pro Zeiteinheit im Gas verursachen. Der Ort der Flamme ist jeweils an den steilen Temperaturgradienten zu erkennen.

Die entsprechenden HO₂-Profile in Abb. 4.4 für den Fall mit Partikeln und für den Fall ohne Partikel haben eine ähnliche Grundform. Anfangs wächst in beiden Fällen die HO₂-Radikalkonzentration an, bis sie einen Maximalwert von ca. $1,8 \cdot 10^{-4}$ ohne Partikel bzw. $1,65 \cdot 10^{-4}$ mit Partikeln erreicht hat. In diesem Moment läuft die Flamme los, und im anfänglich 1800 K heißen Gebiet fällt die HO₂-Radikalkonzentration wieder auf beinahe null. Dort sind die Gase nun verbrannt. Der in den Abbildungen erkennbare schmale Peak markiert den Bereich der Flamme, in der ständig neue HO₂-Radikale gebildet werden. Geringe Unterschiede durch die Partikelzugabe werden bei der Anstiegsgeschwindigkeit der HO₂-Rampe und ihrem Spitzenwert deutlich. Beide werden durch die Partikelzugabe verringert, da die heterogenen Reaktionen einen Teil der OH- und O-Radikale verbrauchen, die ohne Partikel für die Bildung von HO₂ zur Verfügung stehen.

Deutlicher unterscheiden sich die Profile der OH-Radikale. In Abbildung 4.5 sind ihre zeitlichen Entwicklungen für den Fall ohne Partikel (links) und mit Partikeln (rechts) dargestellt. Da OH in den heterogenen Gas/Partikel-Reaktionen verbraucht wird, ist die

Reines CH₄/O₂-Gemisch

Gemisch aus CH₄/O₂ und Kohlenstoffpartikeln.

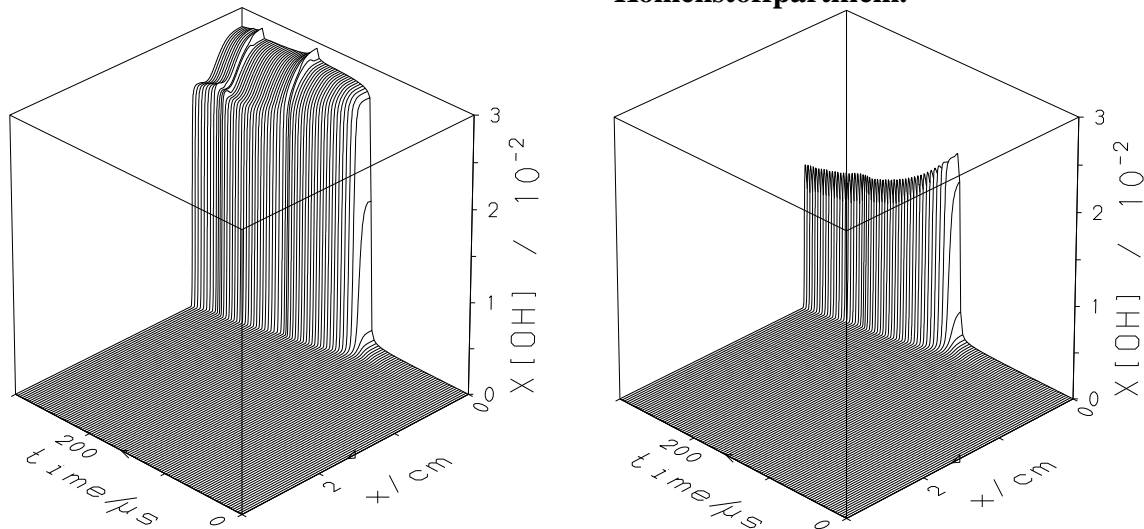


Abbildung 4.5: Entwicklung des OH-Radikalprofils in einem geschlossenen Gefäß. Die Partikelreaktionen verbrauchen hinter der Reaktionsfront verstärkt OH-Radikale.

OH-Konzentration im heterogenen Reaktionsbereich hinter der Flamme im rechten Teil der Abbildung 4.5 deutlich geringer als im linken Teil.

Reines CH₄/O₂-Gemisch

Gemisch aus CH₄/O₂ und Kohlenstoffpartikeln.

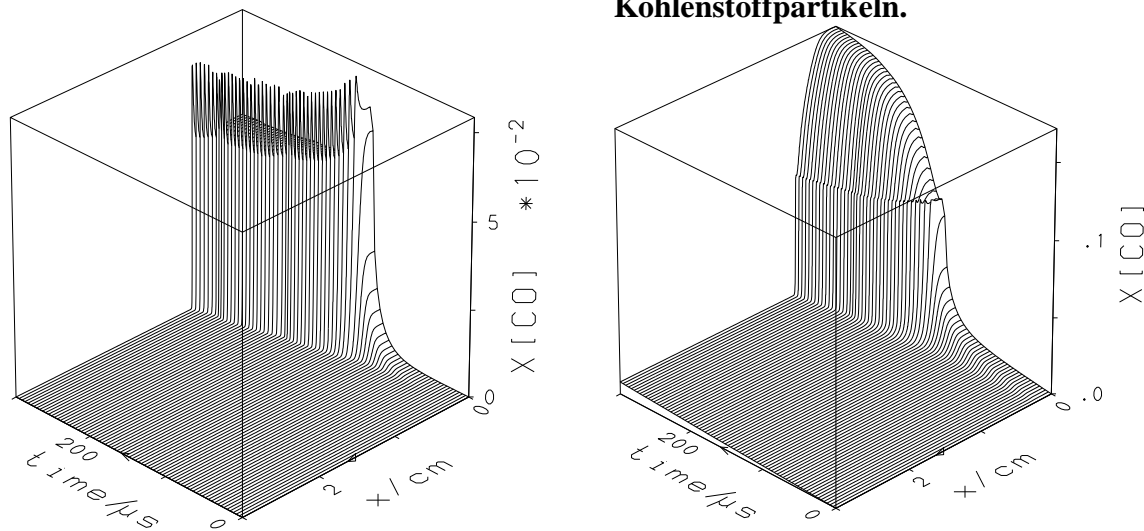


Abbildung 4.6: Entwicklung des CO-Profiles in einem geschlossenen Gefäß. Die Partikelreaktionen produzieren CO hinter der Reaktionsfront.

Die CO-Konzentrationsprofile zeigen dementsprechend durch die Partikelreaktionen eine

deutliche Erhöhung im Bereich der verbrannten Gase hinter der Flamme (Abbildung 4.6), da die zur Weiterreaktion von CO in CO₂ notwendigen O- und OH-Radikale durch die heterogenen Reaktionen teilweise aufgebraucht wurden.

Die Simulationen zeigen insgesamt, daß die Zündverzugszeit unter den gegebenen Umständen bereits durch die Zugabe geringer Mengen von reaktionsfähigen Kohlenstoffpartikeln spürbar erhöht werden kann.

4.4 Einfluß von Partikelgröße und –konzentration

Um den Einfluß der Partikelgröße auf die Entstehung und das Fortschreiten von Flammen zu untersuchen, wurden Simulationsrechnungen über $120 \mu\text{s}$ mit den in Tabelle 4.5 angegebenen Anfangsbedingungen durchgeführt. Im Gegensatz zur Untersuchung des Zündverhaltens wurde hier ein zum Zeitpunkt $t = 0$ stöchiometrisches H_2/O_2 -Gemisch verwendet, das mit Partikeln einer bestimmten Größe angereichert war. Es wurden Testrechnungen mit drei verschiedenen Anfangspartikeldurchmessern durchgeführt. Bei allen Rechnungen betrug der Partikelvolumenanteil $\epsilon = 7,9 \cdot 10^{-5}$, d.h. die Partikelkonzentrationen wurden jeweils angepaßt. Die entsprechenden Werte für die drei Testfälle sind in Tabelle 4.5 unter dem Stichwort „Variierte Größen“ aufgeführt. Als Referenz dienen Zündvorgang und Flammenausbreitung in einem stöchiometrischen Gasgemisch aus H_2 und O_2 **ohne Partikel**, dessen Temperatur- und H_2 -Molenbruchentwicklungen in Abbildung 4.7 dargestellt sind.

Tabelle 4.5: Anfangsbedingungen: Gemeinsame und variierte Größen

Gemeinsame Anfangsbedingungen für alle Testfälle zur Untersuchung des Partikelgrößeneinflusses		
Gasdruck	p	1 bar
Temperatur	T_G (= T_P)	$0 \leq x \leq 0,2 \text{ cm}$: 1100 K $0,2 \text{ cm} < x \leq 0,3 \text{ cm}$: linear fallend von 1100 K auf 800 K $0,3 \text{ cm} < x \leq 3 \text{ cm}$: 800 K
Partikelvolumenanteil	ϵ	0,0079%
H_2/O_2 -Verhältnis		stöchiometrisch

Variierte Größen		
Testfall Nr.	Partikel-durchmesser [μm]	Partikel-konzentration [cm^{-3}]
1	37	$3 \cdot 10^3$
2	3,7	$3 \cdot 10^6$
3	0,37	$3 \cdot 10^9$

In der Darstellung der Temperaturentwicklung ist deutlich eine Zündverzugszeit von ca. $35 \mu\text{s}$ zu erkennen, in der die Temperatur auf Anfangsniveau bleibt. Zum Zündzeitpunkt

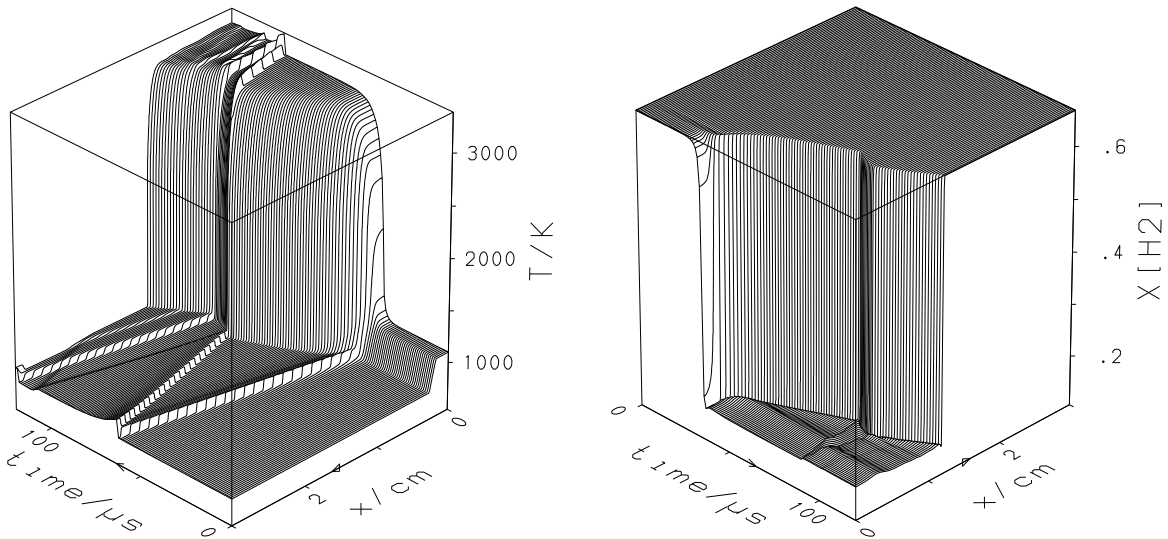
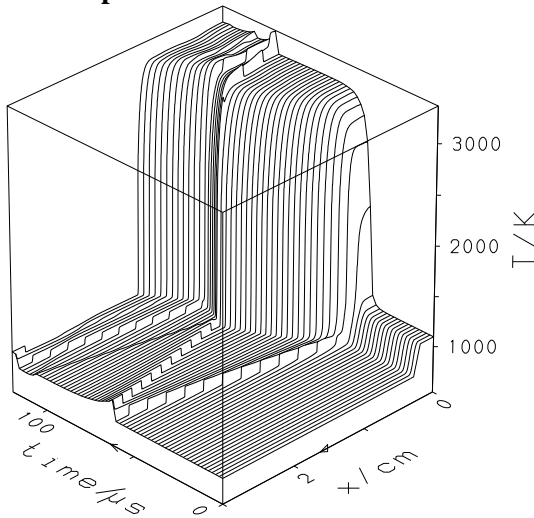
Gastemperatur**H₂-Molenbruch**

Abbildung 4.7: *Homogenes, stöchiometrisches H₂/O₂-Gemisch. Die Zündverzugszeit beträgt ca. 35 μ s. Die durch die Volumenausdehnung induzierte Druckwelle zeigt sich als durch das Gefäß hin- und herlaufender kleiner Temperatursprung. Zur besseren Erkennbarkeit der Effekte wurde das Koordinatensystem in der rechten Teilabbildung gedreht.*

steigt die Temperatur stark an. Die Druckwelle, die aufgrund der Volumenausdehnung bei Verbrennungsbeginn entsteht, zeigt sich wieder als kleiner Temperatursprung von $\delta T = 300$ K, der das Gefäß mit Schallgeschwindigkeit von Wand zu Wand durchreißt und jeweils reflektiert wird. Bei der Zündung läuft auch die Flammenfront los, allerdings mit deutlich geringerer Geschwindigkeit als die Druckwelle. Die reflektierte Druckwelle trifft die Flammenfront bei ca. 75 μ s und bewirkt eine leichte Temperaturerhöhung im verbrannten Gas und eine leichte Verringerung der Flammenausbreitungsgeschwindigkeit. Letztere kann auch anhand der Entwicklung des H₂-Molenbruchprofils nachvollzogen werden (Abbildung 4.7 rechts), wobei die umgekehrte Orientierung von Orts- und Zeitachse in den beiden Abbildungen beachtet werden muß. Der steile Gradient im H₂-Molenbruchprofil markiert den jeweiligen Ort der Flamme. Hier ist deutlich zu erkennen, daß eine kurzzeitige Umkehr der Bewegungsrichtung der Flamme erfolgt. Der Temperaturverlauf läßt darüberhinaus erkennen, daß beim Auftreffen der Druckstörung auf die Flammenfront eine Expansionswelle von der Flammenfront in Richtung unverbranntes Gas ausgeht, die sich in einer Temperaturabsenkung äußert. Währenddessen läuft die ursprüngliche Druckstörung als Druckerhöhung ins verbrannte Gas hinein und wird später an der Gefäßwand bei $x = 0$ reflektiert.

Die Simulationen eines stöchiometrischen H_2/O_2 -Gemisches mit Partikeln zeigten, daß für Testfall 1 ($D_P = 37 \mu\text{m}$, $n_P = 3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$) während der ersten $120 \mu\text{s}$ keine erkennbaren Unterschiede im zeitlichen Verhalten der wesentlichen Zustandsgrößen Gastemperatur, Druck und Molenbrüche gegenüber den Rechnungen ohne Partikel auftreten. Das ist auf die relativ kleine Partikeloberfläche zurückzuführen, die für Massen-, Impuls- und Energieaustausch zwischen den Phasen zur Verfügung steht. Das führt auch dazu, daß die Partikeltemperatur (Abbildung 4.8 rechts) dementsprechend weit hinter der Gastemperatur (Abbildung 4.8 links) zurückbleibt.

Gastemperatur



Partikeltemperatur

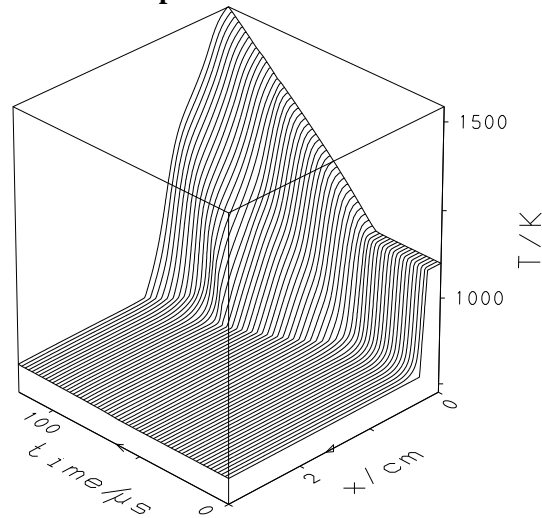


Abbildung 4.8: Stöchiometrisches, mit Partikeln angereichertes H_2/O_2 -Gemisch. Anfangsbedingungen: Druck $p = 1 \text{ bar}$, Partikelvolumenanteil $\epsilon = 7,9 \cdot 10^{-5}$, Partikeldurchmesser $D_P = 37 \mu\text{m}$ (Testfall 1). Die Temperaturachsen sind unterschiedlich skaliert. Die Partikeltemperatur (rechts) bleibt deutlich hinter der Gastemperatur (links) zurück.

Bei demselben Partikelvolumenanteil von 0,0079 % bewirkt dagegen ein deutlich kleinerer Partikeldurchmesser von 370 nm mit einer Partikelkonzentration von $n_P = 3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ (Testfall 3), daß die Partikeltemperatur (Abb. 4.9 oben rechts) der Gastemperatur (Abb. 4.9 oben links) quasi sofort folgt.

Außerdem steigt die Zündverzugszeit von $35 \mu\text{s}$ auf $38 \mu\text{s}$ an. Der Zündzeitpunkt ist sowohl im Gastemperaturverlauf (Abb. 4.9 oben links) als auch in der Entwicklung des Partikeldurchmessers (Abb. 4.10) ablesbar. Mit dem drastischen Temperaturanstieg zu diesem Zeitpunkt geht nämlich eine deutliche Abnahme des Partikeldurchmessers einher. Aufgrund der Bewegung des verbrannten Gases und der damit verbundenen Beschleunigung der Partikel über Strömungswiderstandskräfte sind die Partikel nicht mehr

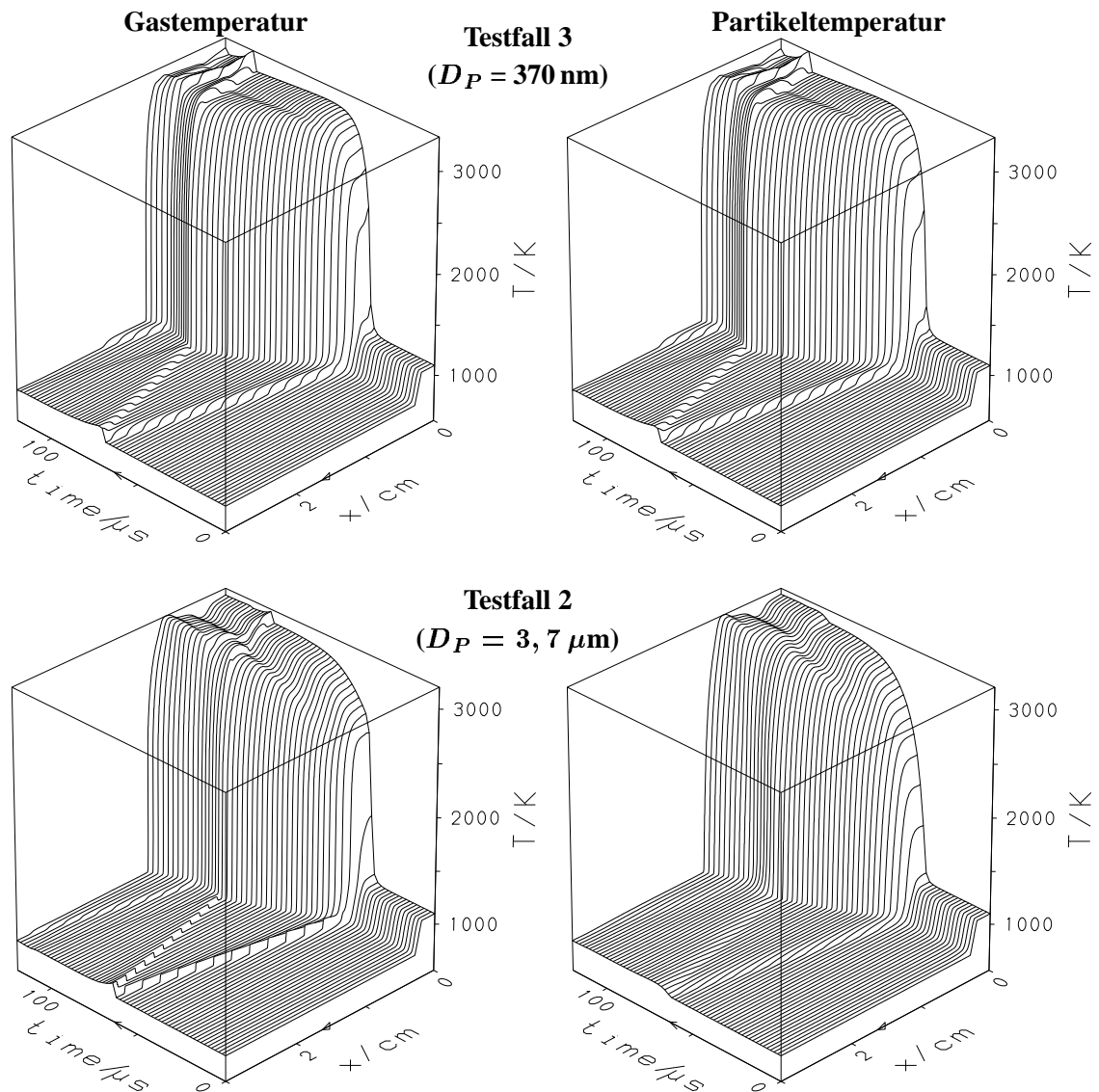


Abbildung 4.9: Gas- und Partikeltemperaturverläufe in einem stöchiometrischen, mit Partikeln angereicherten H_2/O_2 -Gemisch. Anfangsbedingungen: Druck $p = 1 \text{ bar}$, Partikelvolumenanteil $\epsilon = 7,9 \cdot 10^{-5}$ für die Testfälle 2 und 3. Im Gegensatz zu Testfall 1 folgt die Partikeltemperatur der Gastemperatur sehr schnell.

gleichmäßig verteilt, sodaß der Partikeldurchmesser hinter der Flamme nicht gleichmäßig abnimmt.

Deutlicher wird dieser Effekt im zweiten Testfall, bei dem bei gleichem Partikelvolumenanteil die Kohlenstoffpartikel mit $D_P = 3,7 \mu\text{m}$ 10mal kleiner als im ersten Testfall sind. Abbildung 4.11 zeigt im linken Teil die Entwicklung des Partikeldurchmessers und im rechten Teil die Entwicklung des Partikelvolumenanteils. Im Bereich der verbrannten Ga-

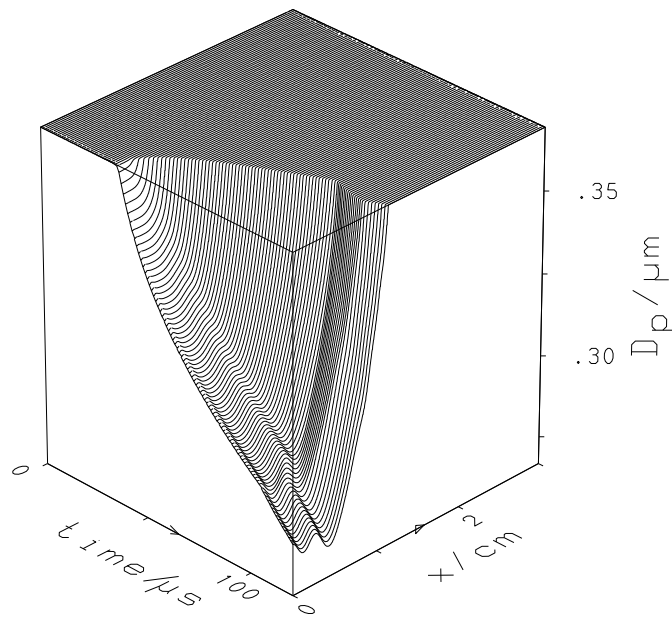


Abbildung 4.10: Entwicklung des Partikeldurchmessers in einem stöchiometrischen, mit Partikeln angereicherten H_2/O_2 -Gemisch. Anfangsbedingungen: Druck $p = 1$ bar; Partikeldurchmesser $D_P = 370$ nm, Partikelvolumenanteil $\epsilon = 7,9 \cdot 10^{-5}$ (Testfall 3). Der Zündzeitpunkt ist am Einbruch des Partikeldurchmessers bei $38 \mu s$ erkennbar. (gedrehtes Koordinatensystem)

se nimmt der Partikeldurchmesser schnell ab. Für $t > 80 \mu s$ ist bei $x \approx 0,7$ cm ein lokales Maximum des Partikeldurchmessers zu beobachten, beim Partikelvolumenanteil ist an gleicher Stelle ein noch deutlicheres lokales Maximum zu erkennen. Diese Unterschiede sind auf die Expansion des verbrannten Gases zurückzuführen. Das verbrannte Gas beschleunigt über Strömungswiderstandskräfte die Partikel in Richtung Flammenfront bzw. unverbranntes Gas. Da ein geschlossenes Gefäß betrachtet wird, wächst dadurch im Bereich des unverbrannten Gases hinter der bei der Zündung ausgesandten Expansionswelle und an der rechten Wand bei $x = 3$ cm der Partikelvolumenanteil an. Die Expansionswelle veranschaulicht hier die größte Informationsausbreitungsgeschwindigkeit im System. In die Flammenfront geratene Partikel werden dort aufgrund der vorliegenden hohen Temperaturen und Radikalkonzentrationen sehr schnell oxidiert, was das lokale Minimum des Partikelvolumenanteils im Bereich der Flammenfront erklärt. Die Partikeltemperatur (Abb. 4.9 unten rechts) folgt auch in diesem Fall quasi sofort der Gastemperatur (Abb. 4.9 unten links).

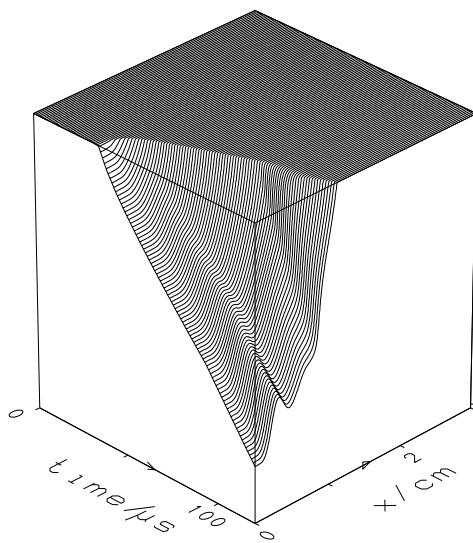
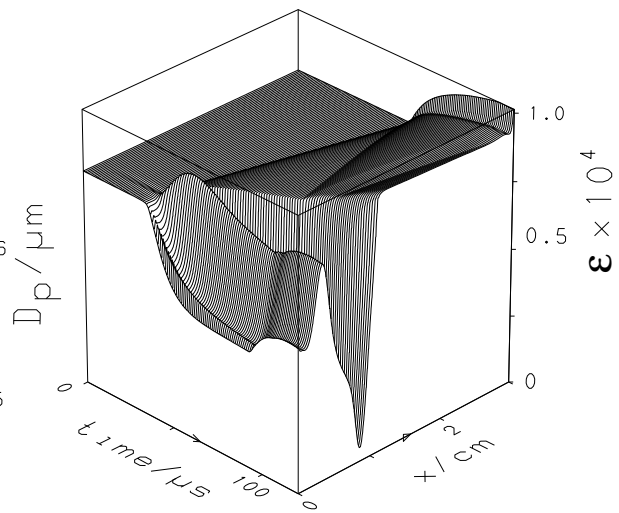
Partikeldurchmesser**Partikelvolumenanteil**

Abbildung 4.11: Stöchiometrisches, mit Partikeln angereichertes H_2/O_2 -Gemisch. Anfangsbedingungen: Druck $p = 1$ bar, Partikeldurchmesser $D_P = 3,7 \mu\text{m}$, Partikelvolumenanteil $\epsilon = 7,9 \cdot 10^{-5}$ (Testfall 2). Die Abnahme des Partikeldurchmessers ist am Ende der simulierten Zeitspanne noch nicht abgeschlossen. Beim Partikelvolumenanteil tritt im Bereich der Flammenfront ein lokales Minimum auf. (gedrehtes Koordinatensystem)

4.5 Einfluß des Partikelvolumenanteils

Während im vorangehenden Abschnitt der Feststoffvolumenanteil zum Zeitpunkt $t = 0$ einheitlich $\epsilon = 7,9 \cdot 10^{-5}$ betrug, wurden zur Untersuchung des Einflusses des Partikelvolumenanteils zusätzlich Rechnungen mit einem zehnfach höheren anfänglichen Partikelvolumenanteil durchgeführt. Die beiden betrachteten Fälle sind durch die folgenden Partikeldaten zum Zeitpunkt $t = 0$ charakterisiert:

	Partikelbeladung	
	niedrig	hoch
D_P	3,7 μm	
n_P	$3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$	$3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$
ϵ	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$

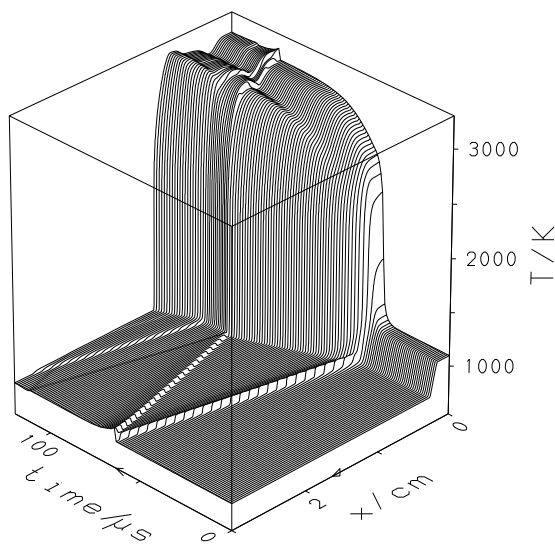
Die Partikel waren wiederum in einem stöchiometrischen H_2/O_2 -Gemisch suspendiert. Der Fall mit der niedrigeren Partikelbeladung entspricht dem Testfall 2 aus Abschnitt 4.4, während im anderen Fall die Partikelbeladung bei gleichem Partikeldurchmesser um den Faktor 10 höher ist.

In Abbildung 4.12 sind die Temperaturverläufe für niedrige Partikelbeladung (links) und zehnfach höhere Partikelbeladung (rechts) dargestellt. Der Vergleich der Bilder verdeutlicht, daß die höhere Partikelbeladung zu einer starken Verminderung der maximalen Temperatur führt. Bei der höheren Partikelbeladung werden maximal ca. 1800 K erreicht, gegenüber ungefähr 3000 K bei der niedrigeren Partikelbeladung. Erklären läßt sich dieses Ergebnis dadurch, daß mehr Partikel dem sich aufheizenden Gas mehr Wärme entziehen und daß die Partikel durch die Partikelreaktionen zu einem erhöhten Verbrauch an O- und OH-Radikalen führen, was in den Molenbruchprofilen von O und OH deutlich wird, die in Abbildung 4.13 links für den weniger partikelbeladenen Fall und rechts für den stärker partikelbeladenen Fall dargestellt sind.

Ein weiterer deutlicher Unterschied besteht in der Ausbildung der durch die Volumenausdehnung bei der Zündung initiierten Druckstörung, die auch im Temperaturprofil sichtbar ist. Diese Störung wird bei höherer Partikelanzahl stark gedämpft und ist nach der ersten Reflexion an der Gefäßwand bei x_{max} kaum noch zu erkennen. Das wird durch einen höheren Impulsverlust des Gases an die Partikel über die Strömungswiderstandskraft bewirkt. Die schon im vorangehenden Abschnitt beschriebenen lokalen Minima und Maxima im Bereich der Flamme und des verbrannten Gases treten auch für die höhere Partikelbeladung auf.

Abbildung 4.14 zeigt die Verläufe des Partikeldurchmessers für niedrige Partikelbeladung und hohe Partikelbeladung. Der Partikeldurchmesser nimmt im Bereich des verbrannten Gases und der Flamme in beiden Fällen deutlich ab. Bei höherer Partikelbeladung erfolgt

Partikelvolumenanteil $\epsilon = 7,9 \cdot 10^{-5}$
(Part.-Konzentr. $n_P = 3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$)



Partikelvolumenanteil $\epsilon = 7,9 \cdot 10^{-4}$
(Part.-Konzentr. $n_P = 3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$)

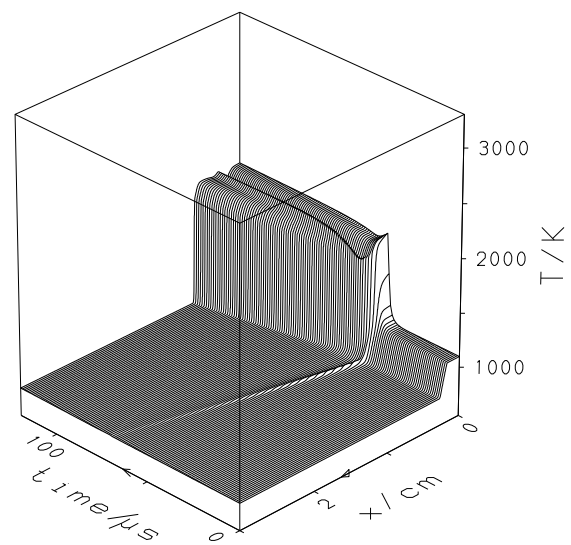


Abbildung 4.12: Gastemperaturentwicklung in stöchiometrischen, mit Partikeln angereicherten H_2/O_2 -Gemischen bei verschiedenen Partikelvolumenanteilen. Anfangsbedingungen: Druck $p = 1 \text{ bar}$, Partikeldurchmesser $D_P = 3,7 \mu\text{m}$. Unterschiede zeigen sich vor allem bei der erreichten Maximaltemperatur und in der Ausbildung der durch die Volumenausdehnung zum Zündzeitpunkt ausgesandten Störung.

Partikelvol.-anteil $\epsilon = 7,9 \cdot 10^{-5}$

Partikelvol.-anteil $\epsilon = 7,9 \cdot 10^{-4}$

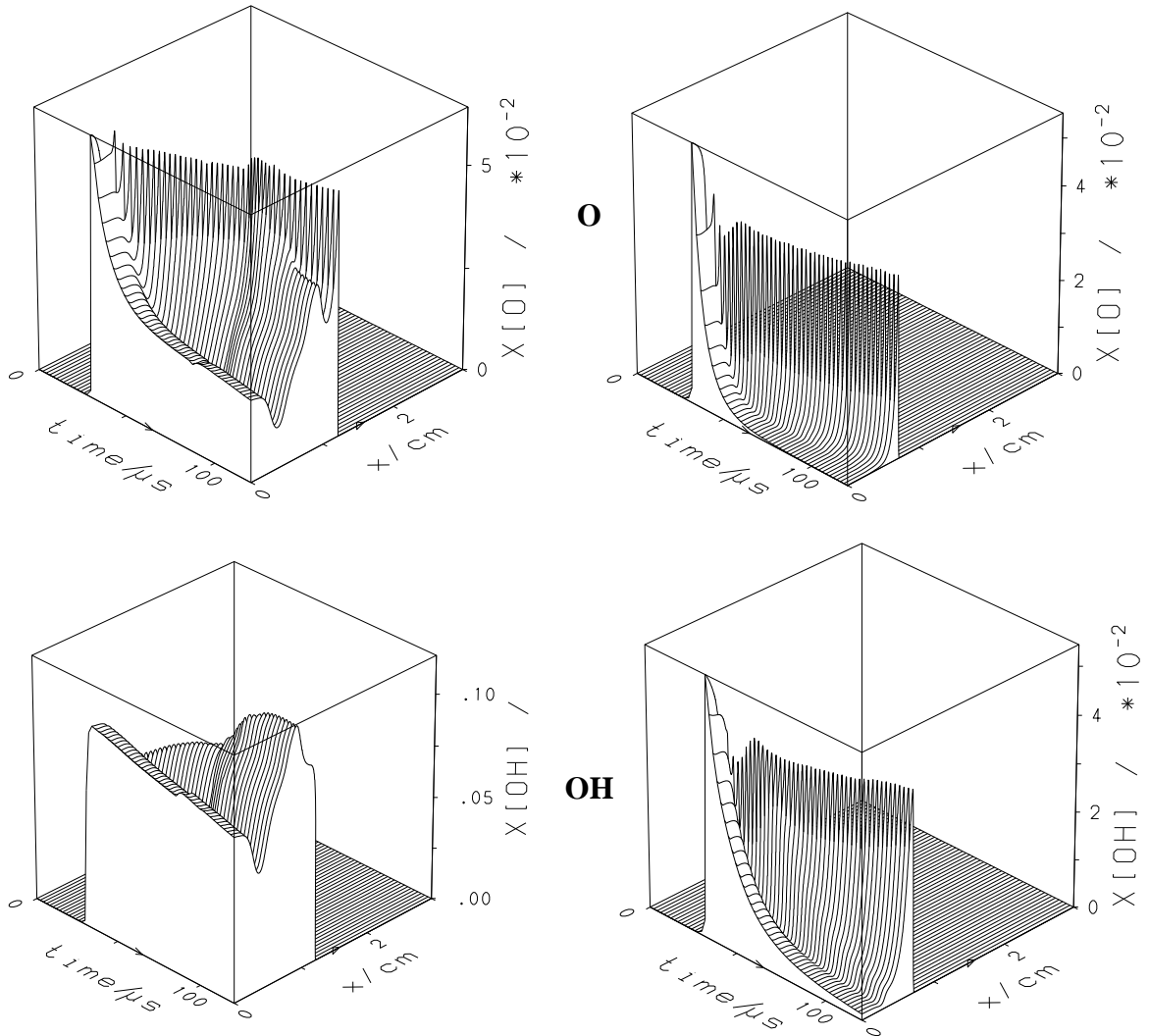


Abbildung 4.13: Entwicklung der Molenbruchprofile von O und OH für die Partikelvolumenanteile $\epsilon = 7,9 \cdot 10^{-5}$ und $\epsilon = 7,9 \cdot 10^{-4}$. Der höhere Partikelvolumenanteil führt durch die heterogenen Reaktionsvorgänge zu einer stärkeren Abnahme der O- und OH-Konzentrationen im Bereich hinter der Reaktionsfront. Die Molenbruchachsen sind unterschiedlich skaliert. Das Koordinatensystem ist zur besseren Übersichtlichkeit gedreht dargestellt.

Partikelvolumenanteil $\epsilon = 7,9 \cdot 10^{-5}$
(Part.-Konzentr. $n_P = 3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$)

Partikelvolumenanteil $\epsilon = 7,9 \cdot 10^{-4}$
(Part.-Konzentr. $n_P = 3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$)

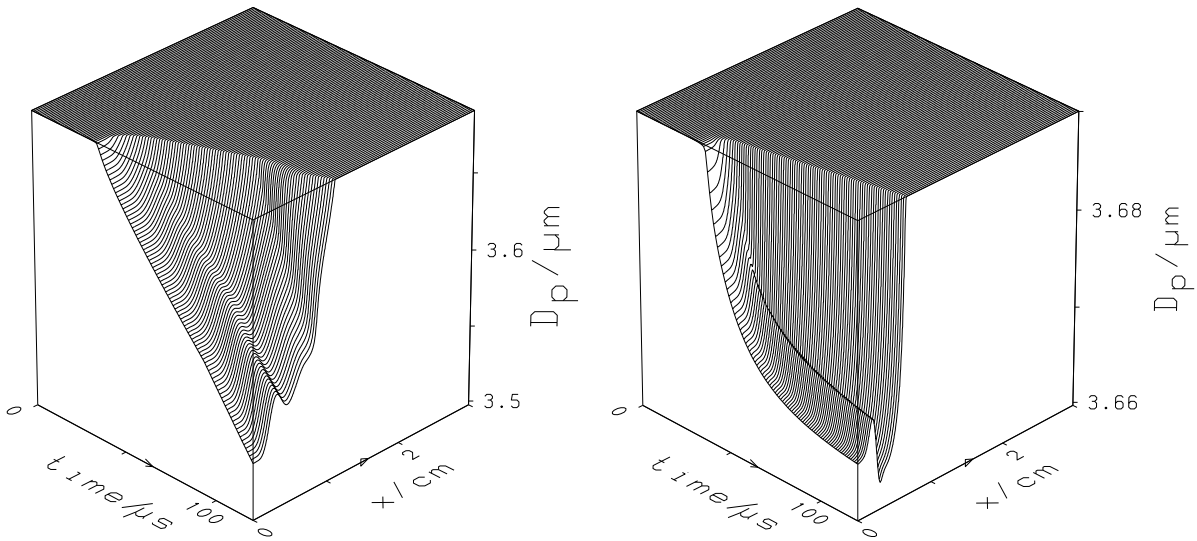


Abbildung 4.14: Entwicklung des Partikeldurchmessers in stöchiometrischen, mit Partikeln angereicherten H_2/O_2 -Gemischen bei verschiedenen Partikelvolumenanteilen. Anfangsbedingungen: Druck $p = 1 \text{ bar}$, Partikeldurchmesser $D_P = 3,7 \mu\text{m}$. Die Achsen für den Partikeldurchmesser D_P sind unterschiedlich skaliert. Im Fall des größeren Partikelvolumenanteils (rechts) erreicht der Partikeldurchmesser hinter der Reaktionsfront quasi schon einen stationären Wert, da die gasförmigen Partikelreaktionspartner aufgebraucht sind. (gedrehtes Koordinatensystem)

diese Abnahme jedoch langsamer. Der Partikeldurchmesser ist nach $120 \mu\text{s}$ im Bereich des verbrannten Gases und der Flamme auf ca. $3,66 \mu\text{m}$ abgefallen (Abb. 4.14 rechts), wobei ein stationärer Endwert erreicht zu sein scheint. Im Fall der niedrigeren Partikelbelastung (Abb. 4.14 links) erfolgt ein Abfall bis auf ca. $3,54 \mu\text{m}$, die Durchmesserabnahme weist aber noch einen starken zeitlichen Gradienten auf. Der fast vollständige Verbrauch der O- und OH-Radikale als Folge der erhöhten Partikelanzahl bringt die Partikelreaktionen schließlich quasi zum Erliegen.

4.6 Einfluß der Partikelreaktivität

In diesem Abschnitt wird beispielhaft erläutert, welchen Einfluß eine Änderung der Reaktionswahrscheinlichkeiten der heterogenen Reaktionen auf die Zündprozesse im Gas/Partikel-Gemisch hat. Die früher gezeigten Rechenergebnisse mit den gemessenen Reaktionswahrscheinlichkeiten werden mit solchen verglichen, bei denen die Frequenz-

faktoren der Reaktionswahrscheinlichkeiten aller heterogener Reaktionen als $A_j = 0,9$ gewählt wurden. Bei einer Vergrößerung der Partikelreaktivität ist in erster Linie eine Vergrößerung der Zündverzugszeit zu beobachten. Leicht erkennbar wird dies beim Vergleich der zeitlich-örtlichen Bewegungslinien der Zellgrenzen des Rechengitters. Aufgrund des Gitteradaptionalgorithmus konzentrieren sich diese Linien an Orten mit hohen Druck- oder Temperaturgradienten. Im oberen Teil von Abbildung 4.15 ist die Zellgrenzenbewegung für Testfall 3 aus Tabelle 4.5 bei Verwendung der in Tabelle 4.3 angegebenen, gemessenen Reaktionswahrscheinlichkeiten dargestellt, im unteren Teil die Zellgrenzenbewegung bei künstlich erhöhten Reaktionswahrscheinlichkeiten. Sowohl im oberen als auch im unteren Diagramm in Abbildung 4.15 sind jeweils zwei breite schwarze Streifen zu erkennen, die eine Konzentrierung von Zellgrenzenlinien verdeutlichen.

An der jeweils linken Kurve ist die Bewegung der Flammenfront erkennbar, die jeweils rechte Kurve zeigt die bei der Zündung entstehende Druckwelle. Der Zündzeitpunkt ist anhand des Loslaufens dieser Druckwelle identifizierbar. Die Zündung verzögert sich also durch Erhöhung der Partikelreaktivität von ca. $38 \mu\text{s}$ auf $41 \mu\text{s}$, denn die verstärkten heterogenen Reaktionen verzögern durch den erhöhten Verbrauch von O- und OH-Radikalen die homogenen Gasphasenreaktionen. Die Steigung der Bewegungslinie der Druckwelle ist in beiden Fällen gleich. An ihr ist die Signalausbreitungsgeschwindigkeit ablesbar. Mit 870 m/s entspricht sie erwartungsgemäß der Schallgeschwindigkeit in einem stöchiometrischen H_2/O_2 -Gemisch bei $T_G = 800 \text{ K}$ ($R_G = 693 \text{ J/kg/K}$, $\gamma = 1,37$).

Nach der Zündung steigt die Gastemperatur jedoch im Fall erhöhter Partikelreaktivität schneller an, wie aus Abbildung 4.16 abgelesen werden kann. Innerhalb von $6,5 \mu\text{s}$ steigt die Temperatur von 1175 K auf 3000 K , während sie bei den weniger reaktiven Partikeln im selben Zeitraum nur von 1150 K auf 2000 K steigt.

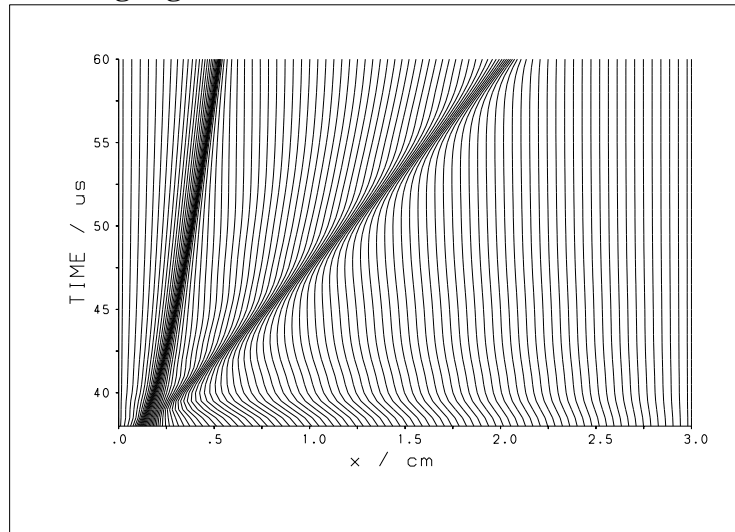
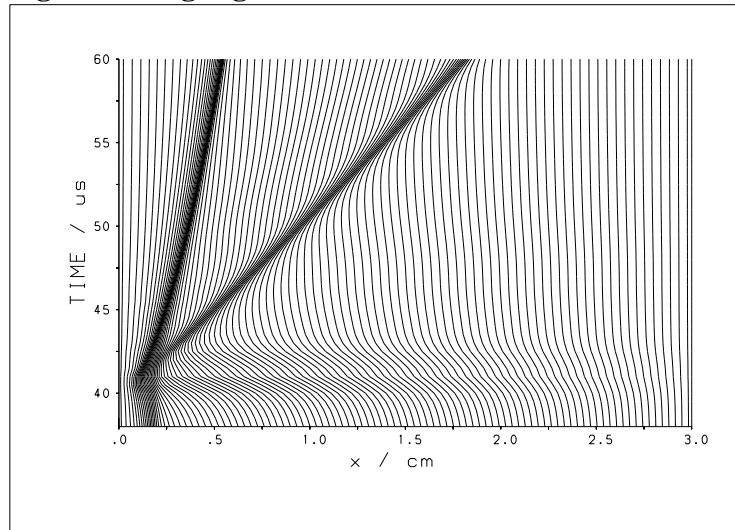
Zellgrenzbewegung bei Partikeln mit Reaktivitäten nach Tabelle 4.3**Zellgrenzbewegung bei Partikeln mit erhöhter Reaktivität**

Abbildung 4.15: Stöchiometrisches, mit Partikeln angereichertes H_2/O_2 -Gemisch. Anfangsbedingungen: Druck $p = 1 \text{ bar}$, Partikeldurchmesser $D_P = 0,37 \mu\text{m}$, Partikelvolumenanteil $\epsilon = 7,9 \cdot 10^{-5}$. Die Rechengitterzellen konzentrieren sich an den Orten starker Gradienten (linke schwarze Spur: Flamme, rechte schwarze Spur: durch Zündung initiierte Druckwelle). Die unterschiedlichen Zündzeitpunkte (Verzweigung der schwarzen Spuren) sind am unteren Rand der Diagramme deutlich zu erkennen.

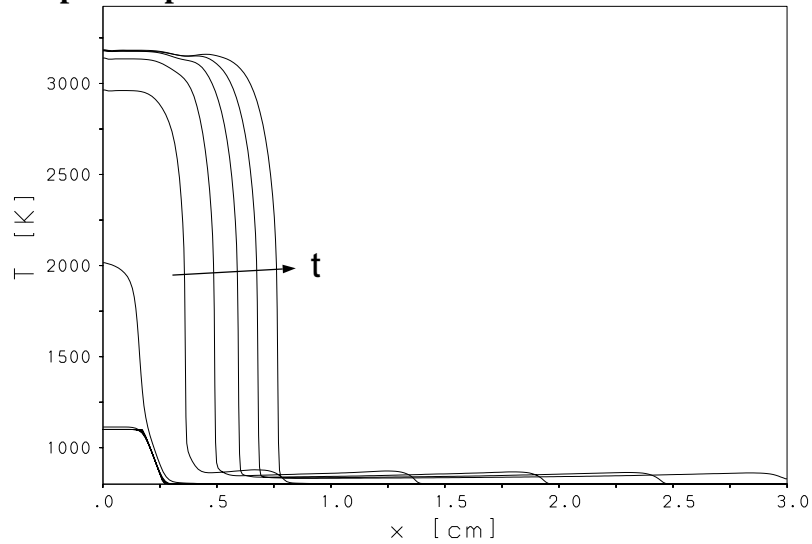
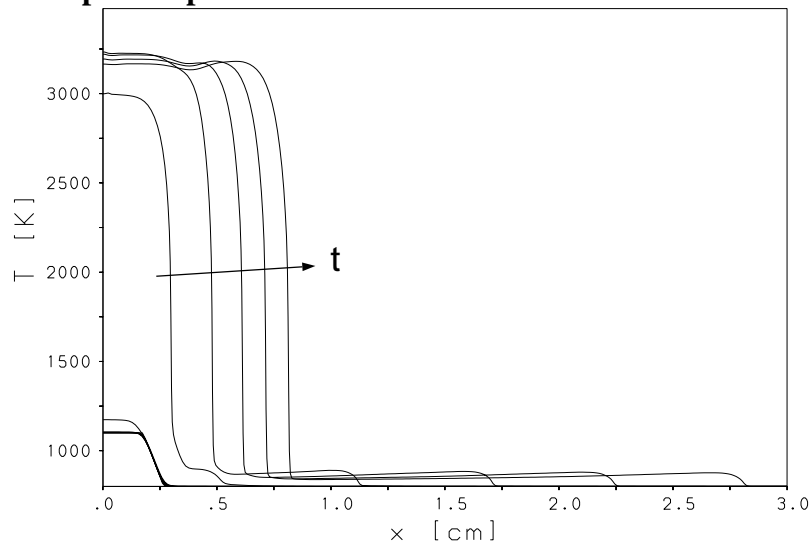
Temperaturprofile bei Partikelreaktivitäten nach Tabelle 4.3**Temperaturprofile bei Partikeln mit erhöhter Reaktivität**

Abbildung 4.16: Gastemperatur-Profile zu verschiedenen Zeitpunkten, $\Delta t = 6,5 \mu\text{s}$. Stöchiometrisches, mit Partikeln angereichertes H_2/O_2 -Gemisch. Anfangsbedingungen: Druck $p = 1 \text{ bar}$, Partikeldurchmesser $D_P = 0,37 \mu\text{m}$, Partikelvolumenanteil $\epsilon = 7,9 \cdot 10^{-5}$. Schnellerer Gastemperatur-Anstieg durch erhöhte Partikelreaktivität.

4.7 Einfluß der Wärmestrahlung

Nach Angaben von Richter et al. [47] sind die wesentlichen absorbierenden und emittierenden Komponenten bei der Verbrennung fossiler Stoffe Wasserdampf (H_2O) und Kohlendioxid (CO_2) sowie die suspendierten Feststoffe. In geringerem Maße absorbieren und emittieren auch Methan (CH_4) und Kohlenmonoxid (CO). Stoffe wie z.B. O_2 , N_2 , H_2 , trockene Luft oder Edelgase sind dagegen praktisch diatherm, d.h. für Wärmestrahlung durchlässig. Für die hier betrachteten H_2/O_2 /Kohlenstoffpartikel-Systeme wurden daher die Absorptions- und Emissionseigenschaften von Wasserdampf, Kohlendioxid und Partikeln modelliert. Die Endflächen des Reaktionsraumes wurden als graue, diffus reflektierende Oberflächen angenommen. Die Berechnungen wurden mit einem Wandemissionsgrad von $\varepsilon_W = 0,3$ bzw. 0 durchgeführt. Bei einer als grau strahlend und strahlungsundurchlässig (Transmissivität $\tau_W = 0$) angenommenen Wand ergibt sich daraus ein Absorptionsgrad $\alpha_W = \varepsilon_W = 0,3$ und ein Reflexionsgrad $\rho_W = 1 - \alpha_W - \tau_W = 0,7$ bzw. 1. Für die Berechnung der Partikelemissivitäten wurden die relativen Absorptionswirkungsquerschnitte von Brummel [48] für „repräsentative Kohlenaschen“ verwendet.

Zur Beantwortung der Frage, ob die Wärmestrahlung in den untersuchten Gas/Partikel-Gemischen von Bedeutung ist, müssen in einem ersten Schritt nicht die um das Wärmestrahlungsmodell erweiterten, instationären Modellgleichungen der vorangehenden Abschnitte gelöst werden. Für eine Abschätzung geben Momentanbetrachtungen zu den Zeitpunkten $t = 0$ und $t = 60\mu\text{s}$ ausreichend genau Auskunft. Dazu werden die momentanen Änderungen $\dot{q}_{rad_{G_i}}$ und $\dot{q}_{rad_{P_i}}$ der inneren Energie von Gas und Partikeln durch Wärmestrahlung in den einzelnen Zellen berechnet (Dimension: W/m^3). Unter der Annahme, daß die Strahlungsenergie nur in thermische Energie übergeht, lassen sich die zeitlichen Gradienten von Gas- und Partikeltemperatur nun in jeder Zelle mit den auf das Zellvolumen bezogenen Wärmekapazitäten von Gas und Partikeln $c_{V_{G_i}}$ und $c_{V_{P_i}}$ (Dimension: $\text{J}/\text{m}^3/\text{K}$) abschätzen:

$$\frac{dT_{G_i}}{dt} \leq \frac{\dot{q}_{rad_{G_i}}}{c_{V_{G_i}}} \quad (4.3)$$

$$\frac{dT_{P_i}}{dt} \leq \frac{\dot{q}_{rad_{P_i}}}{c_{V_{P_i}}} \quad (4.4)$$

In den untersuchten drei Testfällen hat das Gas zum Zeitpunkt $t = 0$ keinen Anteil an der Wärmestrahlung, weil die als absorbierend bzw. emittierend zu berücksichtigenden Gase H_2O und CO_2 noch nicht vorhanden sind. In Abbildung 4.17 sind der örtlich von der Partikelphase absorbierte Strahlungswärmestrom und die spezifische Wärmekapazität der Partikelphase für den Testfall 1 (relativ große Partikel mit $D_P = 37\mu\text{m}$) dargestellt. Erwartungsgemäß emittieren Gebiete mit höherer Partikeltemperatur, während

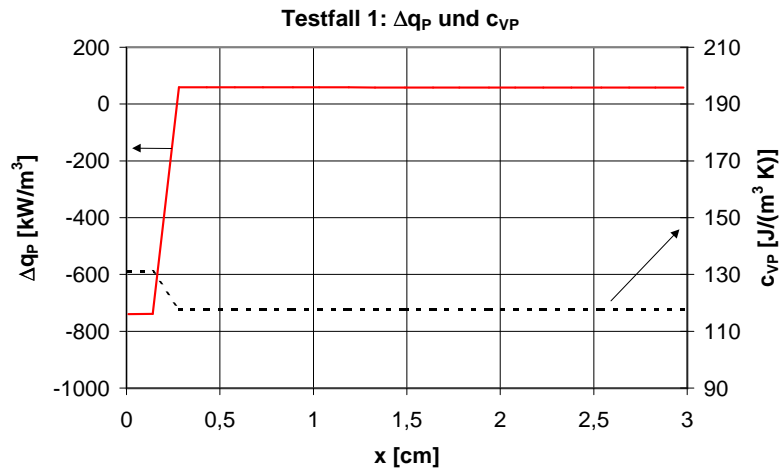


Abbildung 4.17: Strahlungswärmestrom in die Partikelphase und spezifische Wärmekapazität der Partikelphase zum Zeitpunkt $t = 0$ (Testfall 1, $D_P = 37 \mu\text{m}$). Negative Wärmeströme bedeuten Emission, positive Absorption. Die Wärmekapazität ist auf das Gesamtvolumen aus Gas und Partikeln bezogen und nicht auf das reine Partikelvolumen.

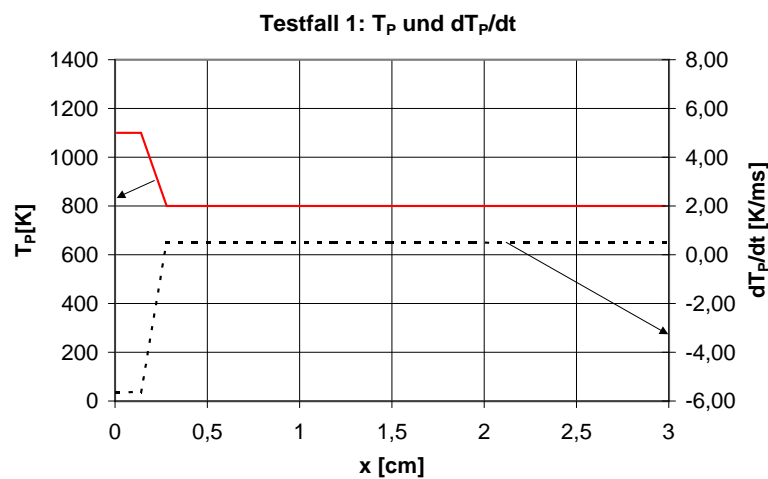


Abbildung 4.18: Partikeltemperatur und ihre zeitliche Veränderung durch Wärmestrahlung zum Zeitpunkt $t = 0$ (Testfall 1, $D_P = 37 \mu\text{m}$). Bei $x \rightarrow 0$ sinkt die Partikeltemperatur, für größere x steigt sie.

Gebiete mit niedrigerer Partikeltemperatur insgesamt Strahlungsenergie absorbieren. Der Verlauf der Partikeltemperatur zum Zeitpunkt $t = 0$ ist in Abbildung 4.18 eingetragen. Die zeitliche Temperaturänderung, die laut Gleichung 4.4 maximal dem Verhältnis $\Delta q_P / c_{V_P}$ entspricht, ist ebenfalls dort dargestellt. Die maximale zeitliche Temperaturänderung liegt bei 5 K/ms, woraus für die in den vorangehenden Abschnitten betrachteten Simulationszeiträume von $120 \mu\text{s}$ eine Temperaturänderung von ca. 0,6 K extrapoliert werden kann. Dabei sind keine Änderungen von Temperaturen, Drücken und Zusammensetzungen durch den Reaktionsablauf in der Gas- und Partikelphase berücksichtigt. Dies wird aber durch eine Betrachtung des bei $t = 60 \mu\text{s}$ eingefrorenen Systemzustandes ermöglicht. Hierzu wurde eine instationäre Rechnung mit Wärmestrahlungsmodell bis zu diesem Zeitpunkt durchgeführt. Jetzt nimmt auch das Gas an der Wärmestrahlung teil, weil nun absorbierende/emittierende Gaskomponenten im System vorhanden sind. Die Temperaturen von Gas und Partikeln bei $t = 60 \mu\text{s}$ sind in Abbildung 4.19 dargestellt, ihre zeitlichen Ableitungen in Abbildung 4.20. Es zeigt sich, daß auch hier die Wärmestrahlung nur zu äußerst geringen Temperaturänderungen führt. In der Gasphase ergeben sich über die restliche Rechenzeit von $60 \mu\text{s}$ nur Änderungen von ca. 0,3 K, für die Partikel von ca. 15 K.

Bei den Rechnungen mit Partikeldurchmesser $D_P = 3,7 \mu\text{m}$ ergibt sich eine Temperaturänderung von max. 1 K pro Mikrosekunde (Abbildung 4.21), also max. 120 K innerhalb der simulierten Zeitspanne. Die Temperaturprofile der Rechnungen mit und ohne Wärmestrahlung (Abbildung 4.22) zeigen jedoch, daß die Energiefreisetzung wiederum zu gering ist, um einen merklichen Einfluß auf das Reaktionsverhalten des Systems auszuüben.

Für den kleinsten der drei untersuchten Partikeldurchmesser ($D_P = 370 \text{ nm}$, Testfall 3) liefern die Angaben von Brummel [48] sehr kleine relative Wirkungsquerschnitte für die Absorption ($Q_{abs} < 0,01$), wodurch die Emissivität ε_P der Partikelphase sehr klein wird. Deshalb ergeben sich im Vergleich zu den 10mal größeren Partikeln kleinere absorbierte und emittierte Energien, die nur geringe zeitliche Temperaturänderungen bewirken können. Die entsprechenden Verläufe der maximalen, wärmestrahlungsbedingten Temperaturänderung bei $t = 60 \mu\text{s}$ (Abbildung 4.23) zeigen einen maximalen Temperaturabfall von knapp 1 K/ μs für die Partikel und 0,03 K/ μs im Gas.

Das hier verwendete Wärmestrahlungsmodell zeigt also für die untersuchten Kombinationen von Partikeldurchmessern und Partikelkonzentrationen keinen wesentlichen Einfluß der Wärmestrahlung auf das Reaktionsgeschehen.

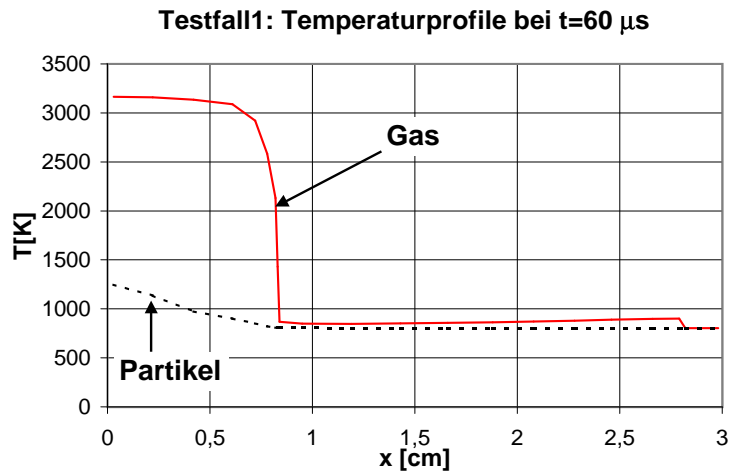


Abbildung 4.19: Temperaturprofile von Gas- und Partikelphase zum Zeitpunkt $t = 60 \mu\text{s}$ (Testfall 1, $D_P = 37 \mu\text{m}$). Die Partikeltemperatur bleibt auch mit Wärmeaustausch durch Strahlung deutlich hinter der Gastemperatur zurück.

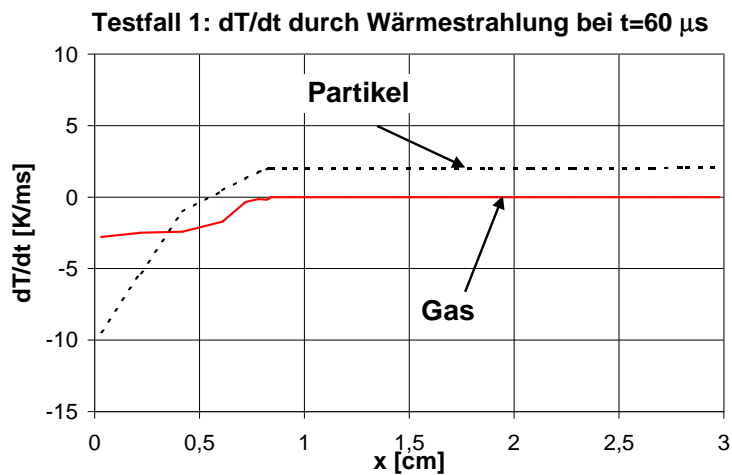


Abbildung 4.20: Zeitliche Ableitung der Temperaturen von Gas- und Partikelphase durch Wärmestrahlung zum Zeitpunkt $t = 60 \mu\text{s}$ (Testfall 1, $D_P = 37 \mu\text{m}$). Gas- und Partikeltemperatur im Bereich des verbrannten Gemisches nehmen geringfügig ab.

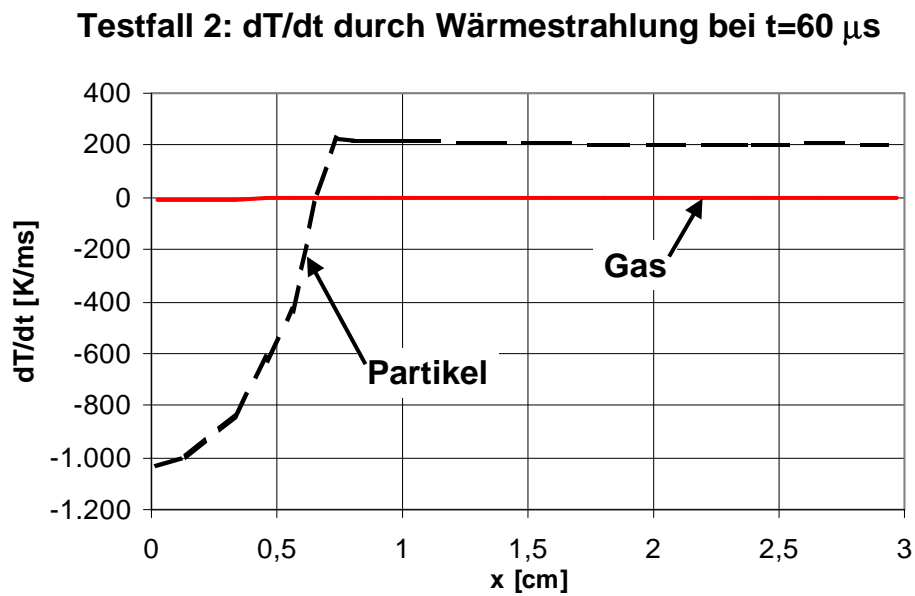


Abbildung 4.21: Zeitliche Veränderung der Temperaturen von Gas- und Partikelphase zum Zeitpunkt $t = 60 \mu s$ durch Wärmestrahlung (Testfall 2, $D_P = 3,7 \mu m$). Relativ starke Temperaturabnahme in der Partikelphase.

ohne Wärmestrahlungsmodell

mit Wärmestrahlungsmodell

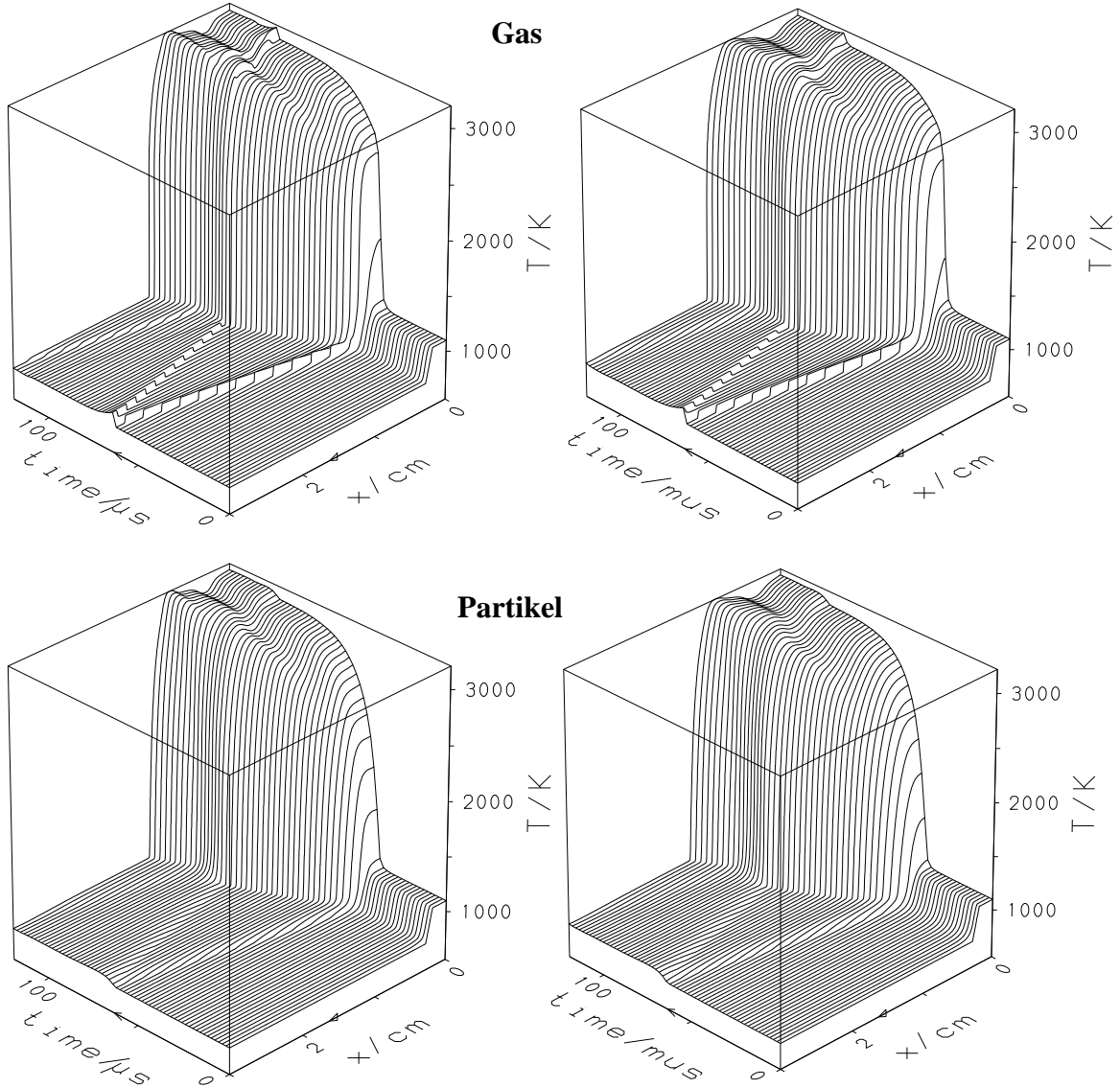


Abbildung 4.22: Entwicklung der Temperaturen von Gas und Partikeln. Anfangsbedingungen: Druck $p = 1 \text{ bar}$, Partikeldurchmesser $D_P = 3,7 \mu\text{m}$, Partikelvolumenanteil $\epsilon = 7,9 \cdot 10^{-5}$ (Testfall 2). Die Hinzunahme des Wärmestrahlungsmodells bewirkt keine sichtbare Veränderung.

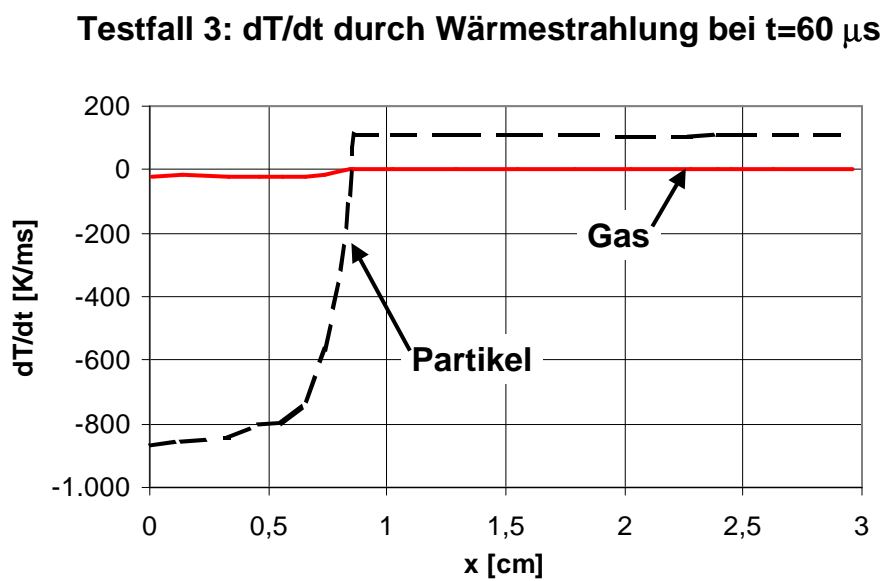


Abbildung 4.23: Zeitliche Veränderung der Temperaturen von Gas- und Partikelphase zum Zeitpunkt $t = 60 \mu\text{s}$ durch Wärmestrahlung (Testfall 3, $D_P = 370 \text{ nm}$). Wiederrum relativ geringe Temperaturveränderungen in Gas- und Partikelphase.