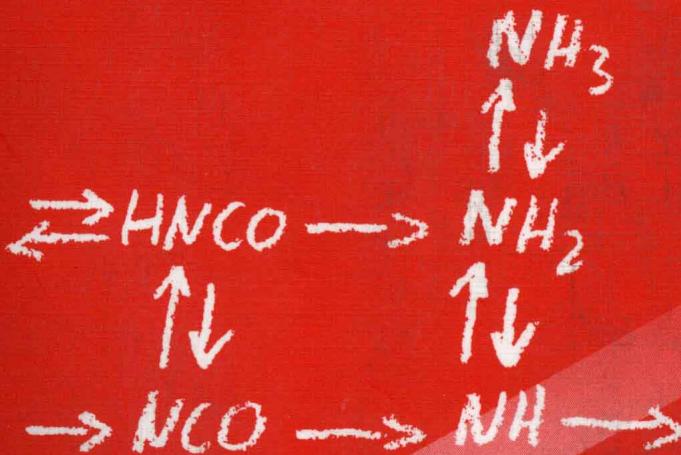


Warnatz · Maas

Technische Verbrennung

Physikalisch-Chemische Grundlagen,
Modellbildung, Schadstoffentstehung



Springer-Lehrbuch

Dr. rer. nat. Jürgen Warnatz

Dr. Ulrich Maas

Institut für Technische Verbrennung, Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 12, 7000 Stuttgart 80

ISBN 3-540-56183-8 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Warnatz, Jürgen: Technische Verbrennung: physikalisch-chemische Grundlagen

Modellbildung, Schadstoffentstehung / Jürgen Warnatz; Ulrich Maas.

Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris; Tokyo; Hong Kong;

Barcelona; Budapest: Springer, 1993

Springer-Lehrbuch

ISBN 3-540-56183-8

NE: Maas, Ulrich

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1993

Printed in Germany

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Buch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI, VDE) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.

Satz: Reproduktionsfertige Vorlage vom Autor

Druck: Mercedes-Druck, Berlin; Bindearbeiten: Lüderitz & Bauer, Berlin

62/3020 - 5 4 3 2 1 0 Gedruckt auf säurefreiem Papier

Springer-Lehrbuch



Vorwort

Verbrennung ist die älteste Technik der Menschheit; sie wird seit mehr als 1 000 000 Jahren benutzt. Etwa 90% unserer weltweiten Energieversorgung (zum Beispiel in Verkehr, Stromerzeugung, Heizung) beruhen heute auf Verbrennungsvorgängen, so daß es in jedem Fall lohnenswert ist, sich mit diesem Thema zu befassen.

Thema der Verbrennungsforschung war in der Vergangenheit sehr lange die Strömungsmechanik unter Berücksichtigung einer einfachen Wärmefreisetzung durch chemische Reaktion; diese Wärmefreisetzung wurde oft sogar mit Hilfe der Thermodynamik (also unter Annahme unendlich schneller Chemie) behandelt. Das ist einigermaßen nützlich, solange es nur um effektiven Ablauf stationärer Verbrennungsprozesse geht, jedoch nicht genügend, wenn instationäre Prozesse unter Einschluß von Vorgängen wie Zündung und Löschung oder wenn die Schadstoffbildung behandelt werden sollen. Gerade die Schadstoffbildung bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe wird das zentrale Problem der Zukunft sein.

Zentrales Thema dieses Buches ist daher, die Koppelung von Chemie und Strömung zu behandeln; außerdem stehen hier verbrennungsspezifische Themen der Chemie (Oxidation von Kohlenwasserstoffen, große Reaktionsmechanismen, Vereinfachung von Reaktionsmechanismen) und verbrennungsspezifische Themen der Strömungsmechanik (turbulente Strömung mit Dichteänderung durch Wärmefreisetzung, eventuelle Erzeugung von Turbulenz durch Wärmefreisetzung) im Vordergrund der Behandlung.

Ziel dieses Buches ist es jedoch nicht, auf der Seite der Chemie die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten und experimentelle Methoden der Bestimmung von Geschwindigkeitskoeffizienten und Reaktionsprodukten (dies ist Aufgabe der Reaktionskinetik) oder auf der Seite der Strömungsmechanik die Turbulenztheorie und die Erfassung von komplexen Geometrien (dies fällt in das Gebiet der Strömungsmechanik) zu behandeln, obwohl alle diese Dinge auch benötigt werden.

Dieses Buch beruht auf der schriftlichen Ausarbeitung einer Vorlesung zum Hauptfach Technische Verbrennung (*J. Wa.*) an der Universität Stuttgart. Die Behandlung des Themas ist entsprechend kompakt; daher ist auf weitergehende Literatur verwiesen

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlegende Begriffe und Phänomene	1
1.1	Einige grundlegende Begriffe	1
1.2	Grundlegende Flammentypen	2
1.3	Übungsaufgaben	6
2	Experimentelle Untersuchungen an Flammen	7
2.1	Messung von Geschwindigkeitsfeldern	7
2.2	Messung des Drucks	9
2.3	Messung von Dichtefeldern	9
2.4	Messung von Konzentrationsfeldern	9
2.5	Messung von Temperaturfeldern	14
2.6	Messung von Partikelgrößen	16
3	Mathematische Beschreibung laminarer flacher Vormischflammen	17
3.1	Erhaltungsgleichungen für laminare flache Vormischflammen	17
3.2	Wärme- und Stofftransport	21
3.3	Die Beschreibung einer laminaren flachen Vormischflammenfront	22
3.4	Übungsaufgaben	26
4	Thermodynamik von Verbrennungsvorgängen	27
4.1	Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik	27
4.2	Standard-Bildungsenthalpien	28
4.3	Wärmekapazitäten	30
4.4	Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik	32
4.5	Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik	33
4.6	Gleichgewichtskriterien und Thermodynamische Funktionen	34
4.7	Gleichgewicht in Gasmischungen; Chemisches Potential	35
4.8	Bestimmung von Gleichgewichtszusammensetzungen in der Gasphase ...	36
4.9	Bestimmung adiabatischer Flammentemperaturen	39
4.10	Tabellierung thermodynamischer Daten	40
4.11	Übungsaufgaben	42

5	Transportprozesse	43
5.1	Einfache physikalische Deutung der Transportprozesse	43
5.2	Wärmeleitung	45
5.3	Viskosität	47
5.4	Diffusion	49
5.5	Thermodiffusion, Dufour-Effekt und Druckdiffusion	51
5.6	Vergleich mit dem Experiment	52
5.7	Übungsaufgaben	55
6	Chemische Reaktionskinetik	57
6.1	Zeitgesetz und Reaktionsordnung	57
6.2	Zusammenhang von Vorwärts- und Rückwärtsreaktion	59
6.3	Elementarreaktionen, Reaktionsmolekularität	59
6.4	Experimentelle Untersuchung von Elementarreaktionen	63
6.5	Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten	64
6.6	Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten	66
6.7	Übungsaufgaben	68
7	Reaktionsmechanismen	69
7.1	Eigenschaften von Reaktionsmechanismen	69
7.1.1	Quasistationarität	69
7.1.2	Partielle Gleichgewichte	73
7.2	Analyse von Reaktionsmechanismen	75
7.2.1	Empfindlichkeitsanalyse	75
7.2.2	Reaktionsflußanalysen	79
7.2.3	Eigenwertanalysen von chemischen Reaktionssystemen	81
7.3	Steifheit von gewöhnlichen Differentialgleichungssystemen	85
7.4	Vereinfachung von Reaktionsmechanismen	86
7.5	Radikalkettenreaktionen	87
7.6	Übungsaufgaben	90
8	Laminare Vormischflammen	91
8.1	Die vereinfachte thermische Theorie der Flammenfortpflanzung von Zeldovich ..	91
8.2	Numerische Lösung der Erhaltungsgleichungen	92
8.2.1	Ortsdiskretisierung	93
8.2.2	Anfangs- und Randwerte, Stationarität	95
8.2.3	Explizite Lösungsverfahren	96
8.2.4	Implizite Lösungsverfahren	97
8.2.5	Semi-implizite Lösung von partiellen Differentialgleichungen	97
8.2.6	Implizite Lösung von partiellen Differentialgleichungen	98
8.3	Flammenstrukturen	99
8.4	Flammengeschwindigkeit	104
8.5	Empfindlichkeitsanalyse	106
8.6	Übungsaufgaben	107

9	Laminare Diffusionsflammen	109
9.1	Gegenstrom-Diffusionsflammen	109
9.2	Strahldiffusionsflammen	113
9.3	Diffusionsflammen mit schneller Chemie	115
9.4	Übungsaufgaben	118
10	Zündprozesse	119
10.1	Vereinfachte thermische Theorie der Explosion von Semenov	120
10.2	Thermische Theorie der Explosion von Frank-Kamenetskii	121
10.3	Selbstzündungsvorgänge: Zündgrenzen	123
10.4	Selbstzündungsvorgänge: Induktionszeit	126
10.5	Fremdzündung, Mindestzündenergie	127
10.6	Detonationen	131
10.7	Übungsaufgaben	133
11	Die Navier-Stokes-Gleichungen	
	dreidimensionaler reaktiver Strömungen	135
11.1	Die Erhaltungsgleichungen	135
11.1.1	Erhaltung der Gesamtmasse	137
11.1.2	Erhaltung der Speziesmassen	137
11.1.3	Erhaltung des Impulses	138
11.1.4	Erhaltung der Energie	138
11.2	Die empirischen Gesetze	139
11.2.1	Das Newtonsche Schubspannungsgesetz	139
11.2.2	Das Fouriersche Wärmeleitfähigkeitsgesetz	140
11.2.3	Ficksches Gesetz und Thermodiffusion	140
11.2.4	Ermittlung von Transportkoeffizienten aus molekularen Eigenschaften	141
11.3	Definitionen und Gesetze aus der Vektor- und Tensorrechnung	141
11.4	Übungsaufgaben	143
12	Turbulente reaktive Strömungen	145
12.1	Einige Grunderscheinungen	145
12.2	Direkte Simulation	147
12.3	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (PDF's)	147
12.4	Zeitmittelung und Favre-Mittelung	149
12.5	Gemittelte Erhaltungsgleichungen	151
12.6	Turbulenzmodelle	153
12.7	Mittlere Reaktionsgeschwindigkeiten	157
12.8	Eddy-Break-Up-Modelle	162
12.9	Large-Eddy Simulation (LES)	163
12.10	Turbulente Skalen	163
12.11	Übungsaufgaben	165

13	Turbulente Diffusionsflammen	167
13.1	Typen von turbulenten Diffusionsflammen	167
13.2	Diffusionsflammen mit „unendlich“ schneller Chemie	170
13.3	Flamelet-Modell für endlich schnelle Chemie	172
13.4	Flammenlöschung	175
13.5	Übungsaufgaben	177
14	Turbulente Vormischflammen	179
14.1	Flamelet-Behandlung	179
14.2	Weitere Modelle	181
14.3	Turbulente Flammengeschwindigkeit	181
14.4	Flammenlöschung	183
14.5	Übungsaufgaben	186
15	Verbrennung flüssiger und fester Brennstoffe	187
15.1	Tröpfchen- und Spray-Verbrennung	187
15.1.1	Verbrennung von Einzeltröpfchen	188
15.1.2	Verbrennung eines Sprays	190
15.2	Kohleverbrennung	191
16	Motorklopfen	193
16.1	Grundlegende Phänomene	193
16.2	Hochtemperatur-Oxidation	195
16.3	Klopfschäden	200
16.4	Übungsaufgaben	200
17	Stickoxid-Bildung	201
17.1	Thermisches NO (Zeldovich-NO)	201
17.2	Promptes NO (Fenimore-NO)	204
17.3	Konversion von Brennstoff-Stickstoff in NO	207
17.4	NO-Reduktion durch primäre Maßnahmen	210
17.5	NO-Reduktion durch sekundäre Maßnahmen	210
18	Bildung von Kohlenwasserstoffen und Ruß	213
18.1	Unverbrannte Kohlenwasserstoffe	213
18.1.1	Flammenlöschung durch Streckung	213
18.1.2	Flammenlöschung an der Wand und in Spalten	214
18.2	Bildung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) ..	216
18.3	Rußbildung	217
19	Literaturverzeichnis	219

1 Grundlegende Begriffe und Phänomene

1.1 Einige grundlegende Begriffe

Bei der quantitativen Behandlung von chemisch reaktiven Gasströmungen (wie z. B. Verbrennungsprozessen) und den dabei auftretenden Gasmischungen werden einige grundlegende Definitionen und Begriffe verwendet, die an dieser Stelle kurz beschrieben werden sollen.

Die *Masse* m (Einheit kg) ist eine Grundgröße im SI-System. Der *Massenbruch* w_i ist der auf die Gesamtmasse m bezogene Massenanteil m_i des Stoffes i in einer Mischung ($w_i = m_i / m$).

Die *Stoffmenge* n_i (Einheit mol) ist ein Maß für die Anzahl von Teilchen des Stoffes i , wobei 1 mol eines Stoffes $6,023 \cdot 10^{23}$ Teilchen (Atome, Moleküle, o.ä.) entspricht ($N_L = \text{Loschmidt-Zahl}$ (auch *Avogadro-Zahl* genannt) = $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Der *Molenbruch* x_i des Stoffes i bezeichnet den Anteil der Stoffmenge n_i des Stoffes i an der Gesamtstoffmenge n der Mischung ($x_i = n_i / n$).

Die *molare Masse* M_i (Einheit kg/mol) des Stoffes i ist die Masse der Stoffmenge 1 mol. Beispiele sind: $M_C = 0,012 \text{ kg/mol}$, $M_H = 0,001 \text{ kg/mol}$, $M_O = 0,016 \text{ kg/mol}$, $M_{\text{CH}_4} = 0,016 \text{ kg/mol}$. Die *mittlere molare Masse* eines Gemisches \bar{M} (Einheit kg/mol) beschreibt die mittlere Masse der verschiedenen Stoffe in einem Gemisch ($\bar{M} = \sum x_i M_i$).

Oft werden statt Molen- oder Massenbrüchen die hundertfachen Werte (*Mol-%* bzw. *Massen-%*) benutzt. Für Massen- und Molenbrüche gelten die folgenden Zusammenhänge, die sich durch einfache Rechnung leicht verifizieren lassen (S bezeichnet die Anzahl verschiedener Spezies):

$$w_i = \frac{M_i n_i}{\sum_{j=1}^S M_j n_j} = \frac{M_i x_i}{\sum_{j=1}^S M_j x_j}, \quad (1.1)$$

$$x_i = \frac{w_i / M_i}{\sum_{j=1}^S w_j / M_j} \quad (1.2)$$

Dichten sind mengenunabhängige (*intensive*) Größen, die sich als Quotient der entsprechenden mengenabhängigen (*extensiven*) Größen und des Volumens V ergeben. Beispiele sind:

$$\text{Massendichte (Dichte)} \quad \rho = m/V \quad (\text{in kg/m}^3)$$

$$\text{Stoffmengendichte (Konzentration)} \quad c = n/V \quad (\text{in mol/m}^3)$$

Es gilt dann (wie sich durch einfaches Nachrechnen leicht überprüfen läßt):

$$\frac{\rho}{c} = \frac{m}{n} = \bar{M}. \quad (1.3)$$

Bei chemischen Prozessen ist es üblich, Konzentrationen chemischer Spezies durch in eckige Klammern eingeschlossene Symbole zu kennzeichnen (z.B. $c_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_2\text{O}]$).

Für die bei Verbrennungsprozessen vorliegenden Gase und Gasmischungen läßt sich eine einfache Zustandsgleichung angeben, die den Zusammenhang zwischen Temperatur, Druck und Dichte des Gases beschreibt (*ideales Gasgesetz*),

$$pV = nRT \quad (1.4)$$

wobei p (in Pa) den Druck, V (in m^3) das Volumen, n (in mol) die Stoffmenge, T (in K) die absolute Temperatur und R die *allgemeine Gaskonstante* bezeichnen ($R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$). Es gilt damit:

$$c = \frac{p}{RT} \quad ; \quad \rho = \frac{p\bar{M}}{RT} = \frac{p}{RT} \sum_{i=1}^s \frac{w_i}{M_i} \quad (1.5)$$

Bei sehr hohem Druck oder bei tiefen Temperaturen müssen Realgaseffekte berücksichtigt werden. Dies geschieht mittels genauerer Zustandsgleichungen (z.B. *van der Waalssche* Zustandsgleichung; Einzelheiten in Lehrbüchern der physikalischen Chemie).

1.2 Grundlegende Flammentypen

Bei Verbrennungsprozessen unterscheidet man einige grundlegende Flammentypen, die im folgenden kurz beschrieben werden sollen.

Laminare Vormischflammen: Bei laminaren Vormischflammen sind Brennstoff und Oxidationsmittel vorgemischt und die Strömung verhält sich laminar. Beispiele hierfür sind laminare flache Flammen und (unter speziellen Bedingungen) Bunsenbrennerflammen (siehe Abb. 1.1).

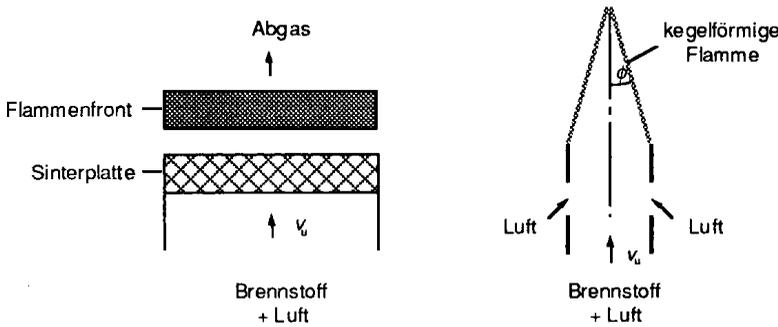
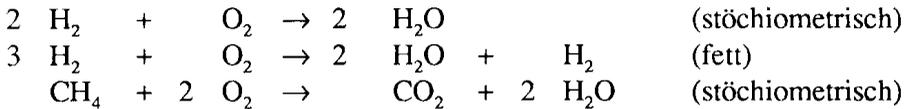


Abb. 1.1. Schematische Darstellung einer laminaren flachen Flamme (links) und einer Bunsenbrennerflamme (rechts)

Eine vorgemischte Flamme brennt *stöchiometrisch*, wenn Brennstoff (z. B. ein Kohlenwasserstoff) und Oxidationsmittel (z. B. Luft) sich gegenseitig vollständig verbrauchen unter Bildung lediglich von Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O). Bei Überschuß von Brennstoff heißt die Verbrennung *fett*, bei Überschuß von Oxidationsmittel *mager*. Beispiele sind:



Jedes Stoffsymbol in solch einer Reaktionsgleichung repräsentiert dabei die Stoffmenge 1 mol. Die erste Gleichung bedeutet also: 2 mol H_2 reagieren mit 1 mol O_2 unter Bildung von 2 mol H_2O .

Schreibt man die Reaktionsgleichung so, daß sie den Umsatz von genau einem Mol Brennstoff beschreibt, so läßt sich der Molenbruch des Brennstoffs in einer stöchiometrischen Mischung leicht berechnen:

$$x_{\text{Br, stöch.}} = \frac{1}{1 + \nu} \quad (1.6)$$

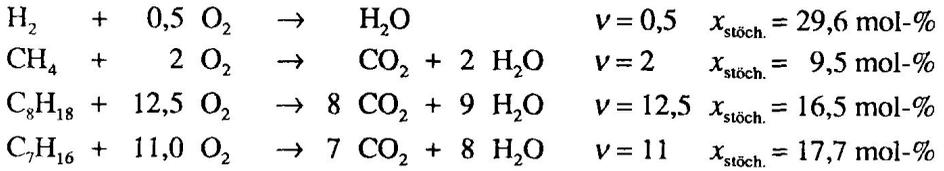
Dabei ist ν die Zahl der O_2 -Moleküle in der Reaktionsgleichung bei vollständiger Umsetzung zu CO_2 und H_2O . Beispiel:



Bei Verbrennung mit Luft muß außerdem berücksichtigt werden, daß trockene Luft nur zu ca. 21 % aus Sauerstoff besteht (daneben 78% Stickstoff, 1% Edelgase). Mit $x_{\text{N}_2} = 3,762 x_{\text{O}_2}$ für Luft ergibt sich damit für den Molenbruch des Brennstoffs in einer stöchiometrischen Mischung mit Luft

$$x_{\text{Br, stöch.}} = \frac{1}{1 + \nu \cdot 4,762}, \quad (1.7)$$

wobei auch hier ν die Zahl der O_2 -Moleküle in der Reaktionsgleichung bei vollständiger Umsetzung zu CO_2 und H_2O bezeichnet. Beispiele sind



Mischungen aus Brennstoff und Luft werden durch eine *Luftzahl* $\lambda = x_{Br, st\ddot{o}ch.} / x_{Br}$ oder deren reziproken Wert, das *Äquivalenzverhältnis* Φ ($\Phi = 1 / \lambda$), charakterisiert. Man unterscheidet hiernach drei verschiedene Arten von Verbrennungsprozessen:

fette Verbrennung:	$\Phi > 1$,	$\lambda < 1$
stöchiometrische Verbrennung:	$\Phi = 1$,	$\lambda = 1$
magere Verbrennung:	$\Phi < 1$,	$\lambda > 1$

Der Fortschritt laminarer flacher Vormischflamme läßt sich stets durch eine *laminare Flammengeschwindigkeit* v_l (in m/s) charakterisieren, die nur vom jeweiligen Gemisch, dem Druck, und der Anfangstemperatur abhängt (siehe Kapitel 8).

Ist bei einer laminaren flachen Flamme die Flammengeschwindigkeit v_l kleiner als die Anströmgeschwindigkeit v_u des Frischgases (vergl. Abb. 1.1), so hebt die Flamme ab. Aus diesem Grund muß für die flache Flamme immer die Ungleichung $v_l > v_u$ gelten. Kurz vor dem Abheben der Flamme ist $v_l \approx v_u$, so daß sich auf diese Weise laminare Flammengeschwindigkeit messen lassen.

Beim Bunsenbrenner kann man ebenfalls näherungsweise annehmen, daß die Flamme flach ist (die Flammendicke ist sehr klein gegenüber dem Krümmungsradius). Es ergibt sich dann (vergl. Abb. 1.1)

$$v_l = v_u \sin \phi \tag{1.8}$$

Probleme bei dieser vereinfachten Betrachtung bereiten die Flammenspitze (obige Annahme gilt hier nicht), die Abkühlung am Brennerrand und das relativ komplizierte Geschwindigkeitsfeld.

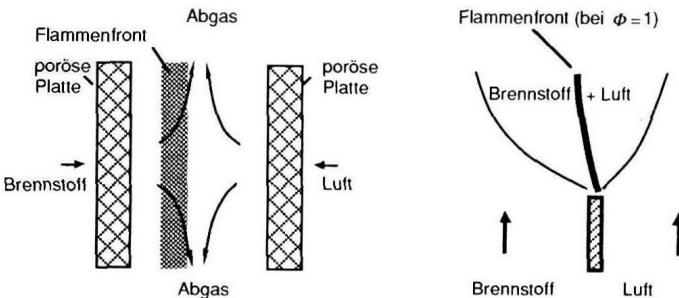


Abb. 1.2. Schematische Darstellung einer laminaren Gegenstromdiffusionsflamme (links) und einer laminaren Gleichstromdiffusionsflamme (rechts)

Laminare Diffusionsflammen: Bei laminaren Diffusionsflammen werden Brennstoff und Oxidationsmittel erst während der Verbrennung gemischt. Die Strömung verhält sich laminar. Beispiele hierfür sind *laminare Gegenstrom-* und *Gleichstrom-diffusionsflammen* (siehe Abb. 1.2).

Die Flammenfronten von Diffusionsflammen sind komplexer als die von Vormischflammen, da das Äquivalenzverhältnis Φ den ganzen Bereich von 0 (Luft) bis ∞ (reiner Brennstoff) abdeckt: $0 < \Phi < \infty$, das heißt fette Verbrennung findet auf der Brennstoff-Seite, magere auf der Luft-Seite statt. Die eigentliche Flammenfront, die sich oft durch intensives Leuchten anzeigt, ist in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung zu erwarten.

Teilweise vorgemischte laminare Diffusionsflammen: Diese Flammenform liegt im Übergangsbereich zwischen reinen Vormisch- und Diffusionsflammen. Praktische Beispiele sind die Flammen in Gasherden oder die Bunsenflamme bei Zugabe von wenig Primärluft.

Turbulente Vormischflammen: Hier brennen Vormischflammenfronten in einem turbulenten Geschwindigkeitsfeld. Bei hinreichend geringer Turbulenz bilden sich lokal gekrümmte und gestreckte laminare Vormischflammenfronten aus, so daß die Beschreibung der turbulenten Vormischflamme oft als einem Ensemble von vielen laminaren Vormischflammen erfolgen kann. Dieses sogenannte *Flamelet*-Konzept wird in Kapitel 14 genauer behandelt.

Vorgemischte turbulente Verbrennung wird immer dort benutzt, wo eine intensive Verbrennung auf kleinstem Raum stattfinden soll (Beispiele: Otto-Motor, Hochleistungs-Triebwerke). Gegenüber der Verbrennung in Diffusionsflammen (siehe unten) hat die vorgemischte Verbrennung den Vorteil, daß sie weitgehend rußfrei verläuft und daß hohe Temperaturen erzeugt werden. Da jedoch Brennstoff und Luft vorgemischt werden, erfordert sie erhöhte Sicherheitsvorkehrungen, damit das vorgemischte explosionsfähige Gemisch unmittelbar nach der Mischung auch wirklich verbrennt und sich keine großvolumigen (und damit sehr gefährlichen) Gaswolken bilden können.

Vormischflammen zeigen meist ein charakteristisches blaues oder manchmal blaugrünes Leuchten, das durch die Lichtemission von angeregtem CH und C₂ bewirkt wird.

Turbulente Diffusionsflammen: Hier brennen Diffusionsflammenfronten in einem turbulenten Geschwindigkeitsfeld. Auch hier können bei nicht allzu starker Turbulenz die schon erwähnten Flamelet-Konzepte zum Verständnis herangezogen werden (siehe Kapitel 13).

Aus den schon oben erwähnten Sicherheitsgründen werden in industriellen Feuerungen und Brennern überwiegend Diffusionsflammen eingesetzt. Wenn nicht sehr aufwendige Mischtechniken verwendet werden, leuchten Diffusionsflammen gelb wegen der thermischen Strahlung von glühenden Rußteilchen, die in den brennstoffreichen Bereichen der Diffusionsflammen gebildet werden.

1.3 Übungsaufgaben

Aufgabe 1.1. Es soll ein Tresor gesprengt werden. Dazu wird ein kleines Loch in einen 100 l fassenden Panzerschrank gebohrt, 5 l H_2 eingefüllt und eine Zündschnur eingefädelt. Um Geräusche zu vermeiden, wird der Tresor in einem kalten See ($T = 280\text{K}$) versenkt und gezündet. Die Reaktion kann als isochor (konstantes Volumen) angenommen werden. Untersuchen Sie das Resultat dieser Aktion unter der Annahme, daß der Tresor (Druck im Tresor vor der Zündung: $p = 1 \text{ bar}$) dem Sprengversuch standgehalten hat. a) Wieviel Mol Gas enthält der Tresor kurz vor der Zündung? Wie groß sind die Molenbrüche und Konzentrationen von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff? Wie groß ist die mittlere molare Masse? b) Wieviel Mol Gas sind nach der Reaktion noch übrig, wenn der Wasserstoff vollständig verbraucht wurde und das entstehende Wasser kondensiert? c) Wie groß ist der Druck im Tresor lange nach der Reaktion? Wie groß ist nun die mittlere molare Masse? Ist der Tresor jetzt leichter oder schwerer als vor der Zündung?

Aufgabe 1.2. a) Wieviel O_2 benötigt man zur stöchiometrischen Verbrennung von CH_4 und von C_8H_{18} (Stoffmengenverhältnis und Massenverhältnis)? b) Welche Molenbrüche und Massenbrüche besitzen stöchiometrische Gemische von CH_4 und von C_8H_{18} mit Luft? c) Wieviel Luft benötigt man zur Bereitung eines C_8H_{18} -Gemisches mit der Luftzahl $\lambda=1.5$?

2 Experimentelle Untersuchungen an Flammen

Moderne numerische Verfahren zur Simulation von Verbrennungsprozessen tragen wesentlich zu einem Verständnis der komplexen Teilprozesse (Strömung, molekularer Transport und chemische Reaktion) bei. Eine Entwicklung realistischer Simulationsmodelle ist aber nur möglich, wenn experimentelle Verfahren Informationen über Geschwindigkeit, Temperatur und Konzentrationen der reagierenden Gase mit hoher zeitlicher und räumlicher Auflösung liefern, welche die mathematischen Modelle verifizieren oder zu neuen Modellvorstellungen beitragen.

Insbesondere die Entwicklung leistungsfähiger *laserspektroskopischer Methoden* hat zu erheblichen Fortschritten auf dem Gebiet der Diagnostik von Verbrennungsprozessen beigetragen (siehe z.B. Wolfrum 1986, 1992). Auf die Diagnostik von Verbrennungsprozessen kann hier jedoch nur kurz eingegangen werden, da moderne Nachweismethoden (insbesondere die Laser-Diagnostik) sehr spezieller Natur sind und spezifische Kenntnisse hauptsächlich von Molekülbau und spektroskopischen Methoden verlangen.

Der Zustand eines chemisch reagierenden Gasgemisches in einem Punkt ist vollständig beschrieben, wenn Geschwindigkeit \vec{v} , Temperatur T , Druck p , Dichte ρ und die Gaszusammensetzung x_i bzw. w_i bekannt sind. Moderne Methoden arbeiten mit einer hohen örtlichen und zeitlichen Auflösung, so daß selbst zweidimensionale und in Zukunft auch dreidimensionale Felder dieser Größen gemessen werden können. Weiterhin besteht naturgemäß ein Trend zu *berührungsfreien* optischen Methoden, die im Gegensatz zu konventionellen Verfahren, wie z.B. der Probenentnahme, nicht störend in das Reaktionssystem eingreifen.

2.1 Messung von Geschwindigkeitsfeldern

Die Messung von Geschwindigkeiten in Stömungen bezeichnet man im allgemeinen als *Anemometrie*.

Ein einfaches Instrument zur Messung von Geschwindigkeiten ist das *Hitzdraht-anemometer*. Bei diesem Verfahren wird in die zu vermessende Strömung ein elek-

trisch beheizter Platindraht eingebracht. Je nach Strömungsgeschwindigkeit ändert sich die Temperatur und damit der Widerstand des Platindrahtes, woraus sich Betrag und Richtung der Strömungsgeschwindigkeit berechnen läßt. Nachteile dieser Methode sind die Störung des Geschwindigkeitsfeldes durch die Sonde und die Tatsache, daß die Oberfläche des Platindrahtes katalytisch in der Verbrennungsprozeß eingreifen kann.

Bei der *Teilchenspur-Methode* (engl.: *particle tracking*) werden einer Strömung Teilchen im Mikrometer-Bereich zugesetzt. Sie folgen der Strömung und können photographisch bei definierter Belichtungszeit anhand ihrer Teilchenspuren zur Vermessung von Geschwindigkeiten und sogar ganzer Geschwindigkeitsfelder verwendet werden. Auch hier ist einer der Nachteile des Verfahrens, daß die zugesetzten Teilchen den Verbrennungsprozeß beeinflussen können.

Ein Vergleich zwischen Teilchenspur-Geschwindigkeitsmessungen (Tsuji u. Yamaoka 1971) und berechneten Geschwindigkeiten (Dixon-Lewis et al. 1985) in einer Gegenstrom Diffusionsflamme (siehe Kapitel 9) ist in Abb. 2.1 dargestellt. Es zeigt sich, daß trotz einer Streuung der Meßwerte diese Methode eine recht zuverlässige Bestimmung von Geschwindigkeiten erlaubt; bei hohen Beschleunigungen gibt es jedoch ein Überschießen der Teilchen.

Auch bei der *Laser-Doppler-Anemometrie* LDA (oder auch *Laser-Doppler-Velocimetrie* LDV genannt) werden Partikel dem Strömungssystem zugesetzt. Diese Teilchen streuen eingestrahktes Licht (man bezeichnet die Streuung von Licht an Teilchen, die größer sind als die Wellenlänge des Lichtes, als *Mie-Streuung*) zweier Laserstrahlen, die sich in einem bestimmten Punkt kreuzen. Über den bekannten Doppler-Effekt (Frequenzänderung des Streulichtes, siehe Lehrbücher der Physik) können zur Geschwindigkeit in diesem Punkt Aussagen gemacht werden. Der ganz wesentliche Nachteil dieser Methode ist, daß sie auf einzelne Punktmessungen beschränkt ist.

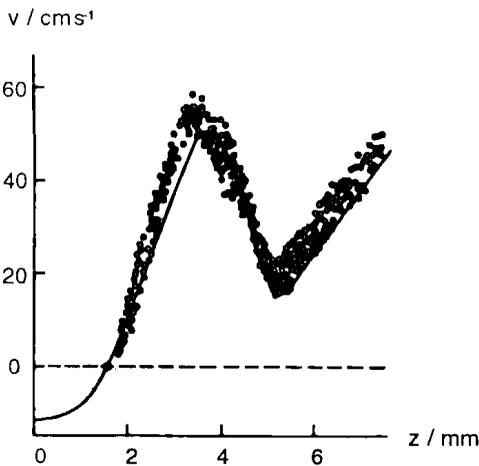


Abb. 2.1. Teilchenspur-Geschwindigkeitsmessungen (Punkte) und berechnete Geschwindigkeiten in einer Gegenstrom-Diffusionsflamme

2.2 Messung des Drucks

Druckvariationen in Flammen sind nicht sehr groß, wenn keine Stoßwellen oder Detonationen auftreten. Ist man nicht an geringen Druckschwankungen im Strömungssystem interessiert, so läßt sich der Druck leicht mittels herkömmlicher *Manometer* messen. Eine andere Methode, die auch sehr schnelle Druckschwankungen erfaßt, verwendet *piezoelektrische Umformer*. Dies sind im Prinzip Quarzkristalle, bei denen die durch Druckänderungen bedingte mechanische Deformation zu Änderungen der elektrischen Eigenschaften führen, welche sich messen lassen und Rückschlüsse auf den Druck erlauben (siehe Lehrbücher der Physik). Oft berechnet man das Druckfeld in einem Strömungssystem auch aus *Dichtemessungen* (vergl. Abschnitt 2.3).

2.3 Messung von Dichtefeldern

Ein modernes Verfahren für Dichtemessungen basiert auf dem Phänomen der *Rayleigh-Streuung*. Dies ist die elastische Streuung von Licht (Photonen) an Teilchen, die klein gegenüber der Wellenlänge des Lichts sind (z.B. Molekülen). Die Moleküle kehren nach der Wechselwirkung mit den Photonen in ihren ursprünglichen Zustand zurück (elastische Streuung). Normalerweise werden für Rayleigh-Streuung Laserlichtquellen eingesetzt, die sich durch hohe Intensität und große spektrale Auflösung auszeichnen (siehe Lehrbücher der Physik). Während ein Großteil des eingestrahnten Laserlichtes die zu untersuchende Gasmischung ungehindert durchdringt (geradelinige Licht-Ausbreitung), werden, je nach Konzentration der Teilchen, auch Photonen abgelenkt (gestreut). Aus der Messung des Streulichtes läßt sich dann auf die Dichte des Gases rückschließen. Eines der größten Probleme dieses Verfahrens ist seine Empfindlichkeit gegenüber Störungen durch Mie-Streuung, also durch Streuung von Licht an größeren Partikeln (vergl. Abschnitt 2.1). Aus diesem Grund ist eine Anwendung in technischen Systemen (Auftreten von Ruß- oder Asche-Partikeln) sehr schwierig.

Aus der Dichte läßt sich bei bekanntem Druck die Temperatur bestimmen, so daß Rayleigh-Streuung auch zur Bestimmung von Temperaturfeldern verwendet werden kann.

2.4 Messung von Konzentrationsfeldern

Probenentnahme: Eine häufig verwendete Methode zur Bestimmung der Gemischzusammensetzung in einem Verbrennungssystem ist die Probenentnahme mittels *Flammensonden*. In das System werden Kapillaren eingeführt, deren Wände gekühlt