

Universität der Bundeswehr München
Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik
Institut für Thermodynamik

Untersuchungen zum Verhalten von Borpartikeln in vorgemischten CH₄/O₂/N₂-Flammen

von Dipl.-Ing. Jan Veith

Vollständiger Abdruck der bei der
Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik
der Universität der Bundeswehr München
zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS (Dr.-Ing.)

eingereichten Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Matthias Gerdts

1. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. Michael Pfitzner

2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Stefan Schleichriem

Tag der Prüfung: 04.03.2016

Neubiberg, den 26.09.2016

Vorwort

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Thermodynamik an der Universität der Bundeswehr München.

Mein Dank gilt an erster Stelle Herrn Prof. Dr. rer. nat. Michael Pfitzner. Seine wissenschaftliche Betreuung, seine wertvollen Anregungen und vor allem sein Vertrauen haben im Wesentlichen zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen. Darüber hinaus möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefan Schlechtriem für die Übernahme des Co-Referats und Herrn Prof. Dr. rer. nat. Matthias Gerds für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission danken.

Mein Dank gilt außerdem den Kolleginnen und Kollegen am Institut für Thermodynamik sowie dem involvierten technischen Personal. Besonders zu erwähnen sind diesbezüglich vor allem Dipl.-Ing. Philipp Altenhöfer, Dipl.-Ing. Maxim Gessel, Dipl.-Ing. Daniel Riedmüller, Dr.-Ing. Roman Keppeler, Dr.-Ing. Sebastian Saegeler und Dr.-Ing. habil. Tobias Sander, die mir die Zeit am Institut nicht nur in fachlicher, sondern auch in persönlicher Hinsicht sehr bereichert haben. Insbesondere die gemeinsamen Grill- und Fußballabende werden mir immer in besonderer Erinnerung bleiben.

Meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, danke ich für den Rückhalt und die Unterstützung während meines Studiums und der Zeit am Institut.

Meiner Frau Tine danke ich für ihr Verständnis und ihre Unterstützung trotz räumlicher Entfernung und der fehlenden gemeinsamen Zeit.

Hattingen, den 26. September 2016

Jan Veith

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Stand der Forschung	4
1.2	Zielsetzung der Arbeit	10
2	Die heterogene Verbrennung mit Bor als Brennstoff	13
2.1	Grundlagen der Verbrennung fester Brennstoffe	14
2.1.1	Klassifizierung der Feststoffverbrennung	14
2.1.2	Verbrennungsregime und Zündbedingungen	16
2.1.3	Einfluss reagierender Feststoffpartikel auf beladene Gasströmungen	20
2.2	Grundlagen der Verbrennung von Borpartikeln	23
2.2.1	Zündverzug - Die erste Verbrennungsstufe	24
2.2.2	Zündung und Abbrand - Die zweite Verbrennungsstufe	26
3	Grundlagen reaktiver Zwei-Phasen-Strömungen	31
3.1	Erhaltungsgleichungen reaktiver Strömungen	31
3.1.1	Massenerhaltung	31
3.1.2	Impulserhaltung	32
3.1.3	Energieerhaltung	33
3.1.4	Spezieserhaltungsgleichungen	33
3.2	Grundlagen turbulenter Strömungen	34
3.2.1	Berechnung turbulenter Strömungen	34
3.2.1.1	Reynolds-gemittelte Navier-Stokes-Gleichungen (RANS)	35
3.2.1.2	Grobstruktursimulation (LES)	37
3.3	Grundlagen der vorgemischten Verbrennung	38
3.3.1	Laminare Flammengeschwindigkeit	38
3.3.2	Turbulente Flammenstrukturen	39
3.3.2.1	Verbrennungsregime	41
3.4	Modellierungsansätze für Mehrphasenströmungen	43
3.4.1	Euler-Euler-Modellierung	43
3.4.2	Euler-Lagrange-Modellierung	44

4	Modellierung der Borpartikelverbrennung	51
4.1	Erste Stufe der Verbrennung	52
4.2	Zweite Stufe der Verbrennung	55
4.3	Einfluss der Partikelsphärizität auf die Reaktionsrate	64
4.4	Implementierung des Abbrandmodells in OpenFOAM	66
4.4.1	Berücksichtigung des Schmelzens bzw. Erstarrens des Borpartikels	66
4.4.2	Stoffwerte	67
5	Validierung des Abbrandmodells anhand der Einzelpartikelbe-	69
5.1	Verifizierung und Validierung für diffusionslimitierte Verbrennungspro-	
	zesse	69
5.1.1	Verifizierung	70
5.1.2	Validierung	71
5.2	Validierung für kinetisch limitierte Verbrennungsprozesse	74
5.2.1	Experimentelle Untersuchungen	75
5.2.1.1	Prüfstands Aufbau	75
5.2.1.2	Messtechnik	76
5.2.1.3	Untersuchung des verwendeten Borpulvers	78
5.2.2	Ergebnisse der Messreihen	80
5.2.3	Ergebnisse der Nachberechnung	83
5.3	Untersuchung verschiedener Einflussparameter auf die Reaktionsge-	
	schwindigkeit	84
5.3.1	Untersuchung bei einer diffusionslimitierten Reaktion	84
5.3.2	Untersuchung bei einer kinetisch limitierten Reaktion	86
5.3.3	Zusammenfassung und Konsequenzen aus der Analyse	87
6	Untersuchung des Borabbrands in laminaren Bunsenbrennerflam-	91
6.1	Experimentelle Untersuchungen	91
6.1.1	Brennerkonzept	92
6.1.1.1	Partikelseeding	95
6.1.2	Messtechnischer Aufbau - Grundlagen der BO_2 -Chemilumineszenz	95
6.1.3	Auswahl der Betriebspunkte	98
6.1.4	Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen	99
6.1.4.1	Phänomenologische Auswertung	99
6.1.5	Auswertung der Messungen	102
6.1.5.1	Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Sauerstoff-	
	konzentrationen	102
6.1.5.2	Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Umge-	
	bungstemperaturen	106
6.2	Numerische Untersuchungen	108
6.2.0.1	Turbulenzmodellierung	109

6.2.0.2 Modellierung von Verbrennungsprozessen in der Gasphase	109
6.2.1 Einstellungen für das Fluid	113
6.2.1.1 Rechendomain und Vernetzung	113
6.2.1.2 Anfangs- und Randbedingungen	113
6.2.1.3 Zeitschritt	115
6.2.1.4 Einstellungen für die Partikelphase	115
6.2.2 Ergebnisse der numerischen Berechnungen	117
6.2.3 Beurteilung der Gasphase	117
6.2.4 Beurteilung der dispersen Phase	119
7 Zusammenfassung und Ausblick	129
Literatur	133
Anhang	149
A Ergänzungen zur Borverbrennung	149
A.1 Stoffwerte	149
A.2 Klassifizierungsmöglichkeiten der Metallpartikelverbrennung - Ergänzung	149
B Ergänzungen zum PSU-Modell	151
B.1 Einbeziehung fluorhaltiger Komponenten	151
B.1.1 Erste Verbrennungsstufe	151
B.1.2 Zweite Verbrennungsstufe	152
B.2 Ergänzungen zu den gasphasigen Borreaktionen	154
C Ergänzungen zu den experimentellen Untersuchungen	157
C.1 Aufnahmen der BO_2 -Chemilumineszenz	157

Nomenklatur

Abkürzungen

BVRAAM	Beyond visual range air-to-air missile
DNS	Direkte Numerische Simulation
ESA	European Space Agency
JANNAF	Joint Army-Navy-NASA-Air Force
LES	Large-Eddy-Simulation
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NIST	National Institute of Standards and Technology
PA	Princeton Aerodyne Gruppe
PIV	Particle Image Velocimetry
PSU	Pennsylvania State University
RANS	Reynolds-Averaged-Navier-Stokes

Griechische Formelzeichen

α	Verdampfungskoeffizient
α	Winkel des Flammenkegels
β	Temperaturabhängigkeit in einer Arrhenius Gleichung
Γ_k	Diffusivität der Spezies k
$\mathbf{\Gamma}$	Zufallsvektor
ε	turbulente Dissipationsrate
ε_k	Verhältnis des umgesetzten Massenstroms der Komponente k zum konvektiven Nettogesamtmassenstrom
θ_j	Oberflächenbedeckungsfaktor
λ	freie Weglänge der Moleküle
μ	dynamische Viskosität
μ_t	Wirbelviskosität
ν	kinematische Viskosität
ν_j	Hertz-Knudson-Faktor der Reaktion j

ν_k	Hertz-Knudsen-Faktor der Spezies k
$\nu_{k,j}$	stöchiometrische Koeffizienten der Spezies k in der Globalreaktion j
ρ	Dichte
σ_ε	Modellkonstante aus dem k- ε -Modell
σ_k	Modellkonstante aus dem k- ε -Modell
τ	charakteristische Zeit
τ_{dyn}	charakteristische dynamische Zeitskala eines Strömungsfeldes
$\tau_{i,j}$	viskoser Scherspannungstensor
τ_{str}	charakteristische Verweilzeit eines Partikels in einem Strömungsfeld
ϕ	Äquivalenzverhältnis
Ψ	Sphärizitätsfaktor
$\dot{\omega}_i$	reaktiver Umsatz
Ω	Rotation
ω	Rotationsgeschwindigkeit
ω	charakteristische turbulente Frequenz

Indizes

0	zu Beginn
∞	in der Umgebung bzw. sehr weit vom Partikel entfernt
<i>ad</i>	adiabat
<i>avail</i>	verfügbar
<i>B</i>	Bor
<i>b</i>	brennend
<i>bp</i>	Schmelzpunkt
<i>c</i>	chemisch
<i>CS1</i>	erste Verbrennungsstufe
<i>CS2</i>	zweite Verbrennungsstufe
<i>diff</i>	diffusiv
<i>dissoc</i>	Dissoziierung
<i>F</i>	Fluid
<i>ign</i>	Zündung
<i>k</i>	Spezies k
<i>kin</i>	kinetisch
<i>l</i>	laminar
<i>lim</i>	limitiert
<i>m</i>	Gemisch
<i>melt</i>	Schmelzen

<i>net</i>	netto
<i>P</i>	Partikel
<i>ref</i>	Referenz
<i>rel</i>	relativ zwischen Fluid und Partikel
<i>s</i>	auf der Partikeloberfläche
<i>st</i>	stöchiometrisch
<i>t</i>	turbulent
<i>vap</i>	Verdunstung
<i>vol</i>	Verdampfung

Dimensionslose Kennzahlen

Co	Courant-Zahl
Da	Damköhler-Zahl
Ka	Karlovitz-Zahl
Kn	Knudson-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
Sh	Sherwood-Zahl
St	Stokes-Zahl

Lateinische Formelzeichen

<i>A</i>	Oberfläche
<i>B</i>	Massen-Transfer-Zahl
B_F	Präexponentieller Faktor für eine Arrhenius Gleichung
C_μ	Modellkonstante aus dem k- ε -Modell
c_k	Konzentration der Spezies <i>k</i>
c_p	Wärmekapazität bei konstantem Druck
c_W	aerodynamischer Widerstandsbeiwert
$C_{\varepsilon 1}$	Modellkonstante aus dem k- ε -Modell
$C_{\varepsilon 2}$	Modellkonstante aus dem k- ε -Modell
c_{VM}	Widerstandsbeiwert durch virtuelle Masse
<i>d</i>	Durchmesser
d_P	Partikeldurchmesser
D_{kk}	Selbstdiffusionskoeffizient
D_{kl}	binärer Diffusionskoeffizient
D_{km}	binärer Diffusionskoeffizient der Spezies <i>k</i> im Gemisch <i>m</i>
<i>F/O</i>	Verhältnis von Brennstoff- zur Oxidatormenge
<i>f</i>	Volumenkraft
F	Kraftvektor

f_j	Verhältnis aus der Oxidatormolmenge auf dem Partikel und aus der Umgebung
f_{lim,O_2}	Limitierungsfaktor für die Reaktion GR7
G	Verhältnis von Oberfläche zu Volumen
g	Gravitationskonstante
h	Enthalpie
$\Delta H_{R,j}^{298}$	Reaktionsenthalpie der Reaktion j
$\Delta H_{vap-dissoc}$	Enthalpie der Verdampfung und Dissoziation
H_{298}^0	Standardenthalpie bei 298 K
H_{vol}^0	Standardverdampfungsenthalpie
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$K(t - \tau, \tau)$	Integralkern für Basset-Kraft
l_η	Kolmogrov Größe
l_t	Integrales Längenmaß
l_{ch}	charakteristische Länge der Geometrie
l_{str}	charakteristische Länge des Strömungsfeldes
M	molare Masse
m	Masse
N	Anzahl der Oxidatoren
n	molare Dichte
p	Druck
p_k^0	Gleichgewichtsdampfdruck der Spezies k
P_k	Produktionsterm der turbulenten kinetischen Energie
p_k	Partialdruck der Spezies k
q	Wärmestromdichte
\dot{Q}	Wärmestrom
Q^*	Wärmequelle
Q_R	Wärmemenge der Reaktion
R	Gaskonstante
r	Radius
R_j	Geschwindigkeit der Reaktion j
R_j	Geschwindigkeit der Reaktion j
R_u	universelle Gaskonstante
S	Quellterm
s	Entropie
s	Flammengeschwindigkeit
S_E	Energiequellterm
S_m	Massenquellterm
$S_{i,j}$	Schubspannungstensor

$S_M, S_{P,I}, S_{P,R}$	Impulsquellterme
$S_{Y,i}$	Speziesquellterm
T	Temperatur
t	Zeit
Δt	Zeitschritt
T_a	Aktivierungstemperatur
T_p	Partikeltemperatur
$t_{b,diff}$	charakteristische Zeitdauer des Diffusionsprozesses
$t_{b,kin}$	charakteristische Zeitdauer der Reaktionskinetik
u'	Schwankungsgeschwindigkeit
u	Strömungsgeschwindigkeit
\mathbf{u}	Geschwindigkeitsvektor
u_r	Geschwindigkeit des Diffusionsprozesses
V	Volumen
\mathbf{x}	Ortsvektor
X_k^0	Gleichgewichtmolenbruch der Spezies k
X_k	Molenbruch der Spezies k
x_p	Oxidschichtdicke
Y_k	Massenbruch der Spezies k

Operatoren

δ	Kronecker Symbol
∇	Nabla-Operator

KAPITEL 1

Einleitung

In der Luft- und Raumfahrttechnik sind feste Treibstoffe aufgrund ihrer großen Energiedichte bei der Entwicklung neuartiger Antriebskonzepte von besonderer Bedeutung. Bekannte Beispiel hierfür sind sog. FESTSTOFFBOOSTER. Feststoffbooster fanden bzw. finden Verwendung beim Space Shuttle der NASA sowie bei der Trägerrakete Ariane 5 der Europäischen Weltraumagentur ESA. Wie die Abb. 1.1 zeigt, werden Feststoffbooster an der Seite der Trägerrakete angebracht. Ihre Zündung erfolgt beim Start der Rakete zusammen mit dem Haupttriebwerk, um den notwendigen Schub zu erzeugen. Vorteile eines derartigen Antriebssystems bestehen in einem einfachen und kostengünstigen Aufbau, der im Vergleich zu Flüssigkeitsraketenantrieben ohne komplexe Einbauten wie beispielsweise Turbopumpen auskommt. Außerdem lassen sich Feststoffantriebe problemlos für längere Zeit lagern. Aus diesem Grunde kommen derartige Antriebe bei militärischen Flugkörpern besonders häufig zum Einsatz. Ein wesentlicher Nachteil besteht allerdings darin, dass sich ein solcher Antrieb nicht regeln lässt. Einmal gezündet, erzeugt er solange Schub, bis der mitgeführte Brennstoff vollständig aufgebraucht ist. In der Regel erfolgt dann eine Abtrennung der Booster von der Trägerrakete.

In den letzten Jahren hat sich vor allem der Einsatz fester Treibstoffe in luftatmenden Triebwerken, sog. STAUSTRAHLTRIEBWERKEN, als besonders effektive Antriebsmethode bewährt. Bei Staustrahltriebwerken wird der Oxidator nicht wie bei einer „klassischen Rakete“ mitgeführt, sondern der Sauerstoff aus der Umgebung genutzt. Dies beschränkt den Einsatzradius solcher Antriebskonzepte auf Flugbahnen innerhalb der Atmosphäre. Allerdings kann hierdurch viel Bauraum und folglich auch Gewicht eingespart werden. Ein derartiges Antriebskonzept nutzt beispielsweise die METEOR-Luft-Luft-Rakete der Fa. MBDA für einen Flugkörper mittlerer Reichweite (BVRAAM). Der grundsätzliche Aufbau dieses Flugkörpers ist in Abb. 1.2 dargestellt.

Zunächst beschleunigt ein klassischer Feststoffbooster die Rakete auf zweifache Über-



Abbildung 1.1: Bild einer Ariane 5 [Air15]

schallgeschwindigkeit. Im Anschluss werden die Lufteinlässe unterhalb der Rakete freigegeben und die Luft strömt in die Brennkammer. Nur bei derartig hohen Geschwindigkeiten erfolgt bei der Verzögerung der Strömung durch gasdynamische Stöße eine ausreichende Komprimierung der Luft in der Brennkammer, um eine effektive Verbrennung zu gewährleisten. Als Treibstoff wird erstmals Borpulver verwendet, das in Form von Agglomeraten in einer Kunststoffmatrix eingebettet ist. Eine stöchiometrisch fette Pyrolyse der Matrix erzeugt eine Mischung aus gasförmigen, sauerstoffarmen Kohlenwasserstoffen und größtenteils unverbrannten Borpartikeln. Das Gemisch aus Gas und Feststoffpartikeln strömt über ein Regelventil in das Gasleitrohr und von dort in die Brennkammer. Dort erfolgt eine Vermischung mit Luft und eine Verbrennung der Borpartikel. Durch dieses Konzept des Feststofftaustrahlantriebes erreicht die Rakete einen sehr großen Einsatzradius.

In der Regel finden bei Feststoffantrieben Gemische aus metallischen Partikeln Verwendung. Diese zeichnen sich durch eine besonders hohe Energiedichte aus. Insbesondere ist die Verwendung von Aluminium und Magnesium weit verbreitet. Es besteht jedoch bereits seit den sechziger Jahren ein großes Interesse auch Bor als Treibstoff einzusetzen. Wie Abb. 1.3 zeigt, weist Bor gegenüber anderen Elementen die höchste volumenbezogene Energiedichte auf. Der Heizwert liegt bei ca. 34 kcal/cm^3 und ist damit in etwa doppelt so hoch wie der von Aluminium oder Magnesium. Im Vergleich mit Kohlenwasserstoffen ist der Unterschied noch größer. Er beträgt in etwa 300 %. Betrachtet man die volumetrische Energiedichte, so fallen die Unterschiede insbesondere gegenüber den Kohlenwasserstoffen etwas geringer aus.

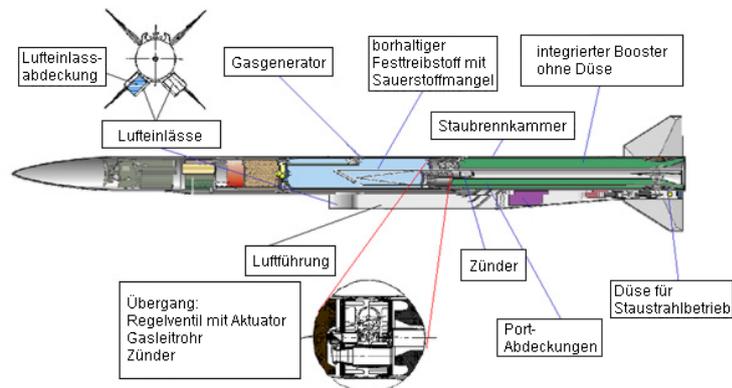


Abbildung 1.2: Aufbau einer METEOR Luft-Luft-Rakete mit Feststoffstaustrahlantrieb [Hus09]

Trotz der hohen Energiedichte wird Bor bis heute (mit Ausnahme des METEOR-Antriebs) größtenteils nur als Additiv in Feststoffraketen verwendet, um hierdurch zu einem höheren spezifischen Impuls zu erzielen und zum anderen, um durch die hohe Wärmekapazität des Bors Temperaturschwankungen zu dämpfen, damit ein größerer Ausbrand des Treibstoffes erreicht wird. Der Grund warum Bor nur selten als alleiniger Treibstoff Verwendung findet ist dem Umstand geschuldet, dass Bor ein sehr komplexes Abbrandverhalten aufweist. Problematisch ist hierbei insbesondere eine Oxidschicht, die sich in sauerstoffhaltigen Atmosphären ausbildet und das Partikel umschließt. Bei höheren Temperaturen schmilzt dieses Oxid. Entstandene Lücken auf der Partikeloberfläche werden hierdurch schnell wieder geschlossen. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einer selbstheilenden Oxidschicht. Dieser Vorgang verlangsamt den molekularen Transport und erschwert die Verbrennung. Für den Verbrennungsprozess ist es damit zwingend erforderlich, dass die Oxidschicht abgebaut wird. Dies erfolgt durch reaktive Verdampfungsprozesse, wodurch ein klassisches zweistufiges Abbrandverhalten entsteht. In der ersten Stufe erfolgt das Aufheizen und der Abbau der Oxidschicht, während in der zweiten Stufe sich der eigentliche Abbrand des Borkerns vollzieht. Da Bor eine sehr hohe Verdampfungstemperatur aufweist (ca. 3900 K bei 1 atm) erfolgt der Abbrand in Form von Oberflächenreaktionen.

Um Bor als Treibstoff für Raketen- oder Staustrahltriebwerke zu verwenden, ist eine detaillierte Kenntnis des Verbrennungsprozesses unumgänglich. Aus diesem Grunde haben sich bereits seit den späten sechziger Jahren Wissenschaftler und Forschungsgruppen auf experimenteller und theoretischer Basis mit der Verbrennung von Borpartikeln auseinandergesetzt. Die wichtigsten Schritte bis zur Erlangung des heutigen Kenntnisstandes werden im Folgenden kurz vorgestellt.

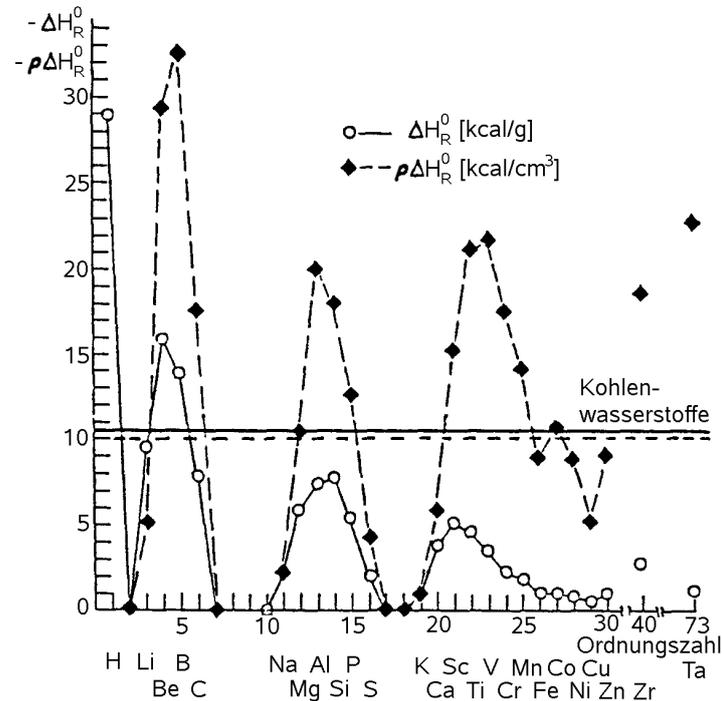


Abbildung 1.3: Volumen- und massenbezogener Heizwert einiger Elemente und Kohlenwasserstoffe [Gan93]

1.1 Stand der Forschung

Die ersten Veröffentlichungen zum Thema der Borpartikelverbrennung reichen zurück bis auf das Jahr 1969. Hierbei handelt es sich um vielfach zitierte Arbeiten der Forschungsgruppe um MAČEK und SEMPLE, J. [MS69]. Diese umfassen Experimente, bei denen einzelne Partikel unter unterschiedlichen Umgebungsbedingungen im heißen Abgas einer Gasflamme gezündet wurden. Es wurden Messungen hinsichtlich der Zündverzugszeit, Zündtemperatur und Abbrandzeit vorgenommen. In späteren Veröffentlichungen aus dem Jahre 1971 [MS71] und 1973 [Mač73] wurden die Ergebnisse von Experimenten vorgestellt, in denen Partikel mittels eines Laserstrahles gezündet wurden. Hierbei übte vor allem der Umgebungsdruck auf die Verbrennung einen wesentlichen Einfluss aus. Ferner kamen unterschiedliche Oxidatoren wie Sauerstoff, Wasserdampf und fluorhaltige Verbindungen zum Einsatz, um deren Wirken auf die Reaktion zu untersuchen.

Im gleichen Zeitraum haben GUREVICH et al. [GKO69] Untersuchungen an kristallinen und amorphen Partikeln unterschiedlicher Größenklassen durchgeführt. Die Partikel zündeten in einer mittels Plasmagenerator auf 4000-6000 K erhitzten Umgebung aus Sauerstoff und Wasserdampf. Bei den Experimenten wurden ebenfalls Messungen hinsichtlich der Zündbedingungen sowie charakteristischer Zeitskalen

durchgeführt. Sowohl die Untersuchungen von MAČEK und SEMPLE, J. [MS69] als auch von GUREVICH zeigten, dass Wasserdampf zu einer deutlichen Verbesserung der Zündeigenschaften führt. Eine Erhöhung des Umgebungsdruckes wirkt sich vor allem positiv auf eine Verkürzung der Abbrandzeit des Partikels aus.

Weitere bekannte Veröffentlichungen stammen von GAPONENKO et al. [Gap81], die erstmals ein Modell für die erste Verbrennungsstufe präsentierten sowie von ISHIKAWA und MATSUMOTO [IM83]. Letztere führten Experimente durch, bei denen nicht einzelne Partikel, sondern Partikelstaub im Abgas einer Bunsenbrennerflamme verbrannt wurde. Als Brenngas diente ein Gemisch aus CH_4 , H_2 , O_2 und N_2 . Mit Hilfe dieser Experimente wurde festgestellt, dass mit zunehmender Partikelkonzentration die Flammengeschwindigkeit der Gasflamme abnimmt. Als Grund hierfür wird die Wirkungsweise der Partikel während des Abbaus der Oxidschicht als Wärmesenke aufgeführt.

YAGODNIKOV [Yag96][Yag99] hat die turbulente Flammengeschwindigkeit derartiger Borstaubwolken mit Hilfe eines einfachen Abbrandmodells für die Partikel numerisch berechnet. Kinetische und diffusive Effekte wurden durch eine gemeinsame Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion für Temperatur und Durchmesser beschrieben. Mit diesem Ansatz ist es möglich, turbulente Fluktuationen der Temperatur und eine Variation der Partikelgrößenverteilung numerisch zu erfassen.

Weitere oft zitierte Publikationen stammen von der Forschergruppe um KING von der Atlantic Research Corporation. Die Forschungstätigkeit umfasst unter anderem die Nachverbrennung hoch mit Bor beladener Treibstoffe [Kin72][Kin73]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zudem ein Abbrandmodell entwickelt, mit dem eine Vorhersage der Zündverzugszeit aufgrund des Oxidschichtabbaus möglich ist. Das Modell basiert auf der Annahme, dass Sauerstoff durch die Oxidschicht, bestehend aus B_2O_3 , bis hin zur Bor-Boroxid-Grenzfläche diffundiert und nicht entgegengesetzt Bor durch die Oxidschicht hin zur Atmosphäre. Im Jahre 1989 wurde das Modell von KING dahingehend modifiziert, dass auch Reaktionsprozesse des Boroxids mit Wasserdampf berücksichtigt werden [Kin89]. In einer früheren Veröffentlichung vergleicht KING [Kin82] die bis dahin verfügbaren Modelle. Ferner werden die bis dahin von verschiedenen Forschern durchgeführten Experimente einer kritischen Betrachtung unterzogen. Kritik wird vor allem daran geübt, dass in den Experimenten in der Regel viel zu große Partikeldurchmesser verwendet wurden. Hierdurch konnte eine leichtere Zündung der Partikel erreicht werden. Bei realen Anwendungen kommen in der Regel deutlich kleinere Partikel zum Einsatz, da hierdurch kürzere Verweilzeiten erreicht werden können. Für die Verbrennung bedeutet dies unter Umständen einen Übergang von einer durch Diffusionsprozesse in eine durch Reaktionskinetik kontrollierte Verbrennung. Modelle müssen folglich in der Lage sein auch solche Prozesse

abzubilden.

KOMAR et al. [KTK83] stellten 1983 ein Messkonzept vor, um einzelne kleine Borpartikel im heißen Abgas eines Flachflammenbrenners zu zünden und mittels Hochgeschwindigkeitskamera und Stroboskoptechnik zu untersuchen. Diese Messtechnik ist bis heute für derartige Messungen ein bewährtes Konzept und wurde auch für diese Arbeit im Rahmen von Voruntersuchungen verwendet.

An der Pennsylvania State University arbeitete etwa zur selben Zeit eine Forschungsgruppe des Department of Mechanical Engineering um FAETH und TURNS mit Boragglomeraten. In einem Übersichtsartikel aus dem Jahre 1984 [Fae84] wird zunächst der Stand der Forschung bis zu diesem Zeitpunkt zusammengefasst. Der Fokus richtet sich vor allem auf eine effektive Zerstäubung und Verbrennung von Borschlämmen. Des Weiteren werden Themen wie B/O/H-Chemie sowie die Oberflächenbeschaffenheit der Oxidschicht und Diffusionsmechanismen innerhalb der Schicht näher behandelt. HOLL, J. T. et al. [Hol86] haben basierend auf den Vorüberlegungen Experimente an Boragglomeraten durchgeführt, die analog zu dem Messkonzept von KOMAR oberhalb eines Flachflammenbrenners gezündet wurden. Die Agglomerate wiesen hierbei einen Durchmesser von 175-800 μm und eine hochporöse Struktur auf. Durch das Aufschmelzen und Vergasen der Oxidschicht wurde das reine Bor freigegeben. Anschließend schmolz das Bor und formte einen Tropfen, der dann verbrannte. Durch Zugabe von Wasserdampf konnte bei niedrigen Sauerstoffgehalten eine Beschleunigung des Verbrennungsprozesses beobachtet werden.

Die Forschungsgruppe um YUASA und ISOLDA haben die Zündung und den Abbrand von Borklümpchen in einem Größenbereich von 5-8 mm sowohl bei atmosphärischen [YI91] als auch in Druckbereichen von 8-142 kPa [Yua98] in unterschiedlichen Umgebungen [YY00] untersucht. Hierbei wurden zum einen Zündbedingungen ermittelt, als auch Strahlungsmessungen durchgeführt. Abhängig vom Druck konnten zwei unterschiedliche Zündmechanismen ermittelt werden: eine Gasphasenzündung mit grün-weißer Flamme sowie eine flammenlose Zündung an der Partikeloberfläche.

Neben der Zündung von Partikeln in den heißen Abgasen einer Gasflamme eignen sich auch Experimente in einem Stoßwellenkanal, um die Verbrennungsmechanismen zu untersuchen. Hierbei ist der Umstand von besonderer Bedeutung, dass Druck, Temperatur und die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre unabhängig voneinander gewählt werden können. Umfangreiche Messungen in einem Stoßwellenkanal wurden von der Forschungsgruppe um KRIER und BURTON an der University in Illinois durchgeführt. Hierbei wurde zunächst der Einfluss der Sauerstoff- und Wasserdampfkonzentration mit Blick auf die Zündverzugszeit untersucht [Foe95]. In weiteren Experimenten wurde auch der Einfluss des Umgebungsdruckes, der Partikelgröße

sowie einer Umgebung mit Schwefelhexafluorid (SF_6) und Fluorwasserstoff (HF) ermittelt [Kri96][Kri98][SKB00]. In einem Artikel aus dem Jahre 1999 wurde über Experimente bei sehr hohen Drücken berichtet [FBK99].

Am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Lampoldshausen entwickelte MEINKÖHN [Mei85], basierend auf den Modellen von King sowie den bis dahin durchgeführten und veröffentlichten experimentellen Untersuchungen ein weiteres Modell, das ausschließlich den Zündvorgang eines einzelnen Partikels in einer ruhenden Umgebung beschreibt. In einem späteren Artikel aus dem Jahr 1993 wird ein Modell zur Zündung von Borstaubwolken vorgestellt [Mei93].

LI und WILLIAMS [LWT89] führten Versuche mit sehr kleinen Partikeldurchmessern (ca. $0,1 \mu\text{m}$) in einer von KOMAR vorgeschlagenen Messkonfiguration durch. Hierbei konnten unterschiedliche Verbrennungsmuster herausgefiltert werden. Das prägnante grüne Leuchten wurde auf die Emission von BO_2 zurückgeführt. Basierend auf diesen Experimenten wurde ein einfaches Verbrennungsmodell mit einem Einschrittmechanismus entwickelt und angepasst. Die Untersuchungen waren ein erster Schritt bei der Entwicklung eines sehr detaillierten und umfangreichen Verbrennungsmodells, das im Gegensatz zu KING von gelöstem $(\text{BO})_n$ in der Oxidschicht ausgeht. Dieses Konzept wurde erstmals in Form theoretischer Überlegungen von GLASSMAN et al. [GWA85] vorgeschlagen und durch Berechnungen relativer Löslichkeiten von BO und B_2O_3 bestätigt. Das Modell beinhaltet den Diffusionsprozess von $(\text{BO})_n$ in der Oxidschicht sowie vier weitere globale Reaktionen in der Zündphase. Zusätzlich erfolgt eine Aufschlüsselung in Elementarreaktionen. Für die zweite Phase der Verbrennung wurden Geschwindigkeitskonstanten aus den Experimenten ermittelt. Hierfür wurden zusätzliche Versuche an kristallinen Partikeln mit $0,1$, 7 und $10 \mu\text{m}$ von LI [Li91] durchgeführt und der Radiusverlauf über die Zeit mittels Laserlichtstreuung gemessen. Das Verbrennungsmodell wurde 1993 [LW93] um Oxidationsmechanismen an der Partikeloberfläche bei niedrigen Temperaturen sowie einer Grenztemperatur (1650K) für Zünd- und Lösprozesse erweitert.

Aufbauend auf dem Modell von LI und WILLIAMS wurde an der Pennsylvania State University durch die Forschungsgruppe um K. K. KUO durch weitere Experimente und theoretische Überlegungen ein vereinfachtes Modell entwickelt, das durch wenige globale Reaktionsschritte eine einfache aber dennoch genaue Simulation der Borpartikelverbrennung ermöglicht. Ausgangspunkt waren Forschungsarbeiten von JARYMOWYCZ et al. [JYK93] zur Verbrennung pyrolisierender Bortreibsätze. In einer Veröffentlichung aus dem Jahre 1994 befasst sich YEH et al. [Yeh94] mit dem Zündverhalten von Borpartikeln, die zuvor mit Magnesium beschichtet wurden. Hierfür wurden Experimente an amorphen Einzelpartikeln vorgenommen, die im Abgas eines Flachflammenbrenners gezündet wurden. Die Partikel wiesen einen mitt-

leren Durchmesser von $d_P = 2\text{-}3\ \mu\text{m}$ auf. Es zeigte sich, dass durch die Beschichtung eine geringfügige Verkürzung der Zündverzugszeit erreicht werden konnte. Diese Experimente wurden 1995 [YK95] durch Untersuchungen an kristallinen Partikeln erweitert. Ein besonders wichtiger Aspekt der Forschungsarbeiten bestand in der Lösung der umstrittenen Frage zur Diffusion in der Oxidschicht. Mittels Experimenten an einem ENVIRONMENTAL-SCANNING-ELEKTRONENMIKROSKOP konnte gezeigt werden [Yeh97], dass sich bei hohen Temperaturen in der Oxidschicht ein glasartiger Komplex aus gelöstem Bor bildet, der durch die Oxidschicht bis hin zur Atmosphäre diffundiert. Dies entspricht im wesentlichen der Annahme von WILLIAMS und widerspricht der von KING. Die genannten Untersuchungen führten zur Entwicklung des Verbrennungsmodells [YK96], im Folgenden PSU-Modell genannt. Eine Beschreibung dieses Modells erfolgt im Kapitel 4. Letztmalig erweitert wurde das Modell 2001 durch ULAS et al. [UKG01]. Basierend auf Experimenten an einem Mehrflammdiffusionsbrenner konnte der Einfluss von fluorhaltigen Komponenten auf den Abbrand von Borpartikeln untersucht werden. Die Ergebnisse flossen anschließend in das PSU-Modell mit ein.

Das wohl umfassendste, damit aber auch komplexeste Verbrennungsmodell für Borpartikel, wurde von Wissenschaftlern des Department of Mechanical and Aerospace Engineering der Princeton University sowie Mitarbeitern des Forschungszentrums Aerodyne Research Inc. entwickelt [Yet89][Bro91][Yet91][Bro92][Bro94][Bro95][Zho96][Yet98][Zho98b][Zho99]. Im Folgenden wird dieses als PA-Modell bezeichnet. In mehreren Schritten wurde zunächst ein Modell entwickelt, das die Reaktion eines Borpartikels in einer umgebenden Gasphase beschreibt. Später erfolgte eine Anpassung des Modells unter Berücksichtigung von Oberflächenreaktionen. Hierbei wurde unterschieden zwischen Partikeln, die von einer Oxidschicht umschlossen werden und reinen Borpartikeln. Das entwickelte Gesamtmodell wurde an festen Borpartikeln mit flüssiger Oxidschicht getestet. Ein wesentlicher Unterschied des PA-Modells im Vergleich mit anderen Modellen besteht darin, dass sämtliche maßgebende Teilprozesse modelliert werden und man sich nicht wie im PSU-Modell auf wenige globale Reaktionen zur Beschreibung des Verbrennungsprozesses beschränkt. Hierdurch wird einerseits eine sehr detaillierte Simulation ermöglicht, andererseits ist der Rechenaufwand außerordentlich hoch.

Die Forschungsgruppe um GANY vom Technion - Israel Institute of Technology in Haifa führte Simulationen von Feststoffstaustrahltriebwerken mit Bor als Treibstoff durch. Hierbei wurde erstmals ein Borverbrennungsmodell anhand eines konkreten Anwendungsfalls getestet. In einem Artikel von 1991 wurden die CFD-Ergebnisse präsentiert [NG91]. Für die Modellierung der Borverbrennung wurde ein einfacher Einschnittmechanismus gewählt, der sich stark an dem Ansatz von King orientiert. Durch die Berechnungen konnten Bedingungen formuliert werden, unter denen eine effiziente Zündung und Verbrennung der Partikel in der vorgestellten Brennkammer erreicht werden kann. Ein späterer Artikel befasst sich mit dem Einsatz von

Nachbrennern in Feststoffstaustrahltriebwerken [Gan93]. Hierbei wird Bypass-Luft in den hinteren Teil der Brennkammer zugeführt, um durch die lokale Erhöhung der Sauerstoffkonzentration eine bessere Verbrennungseffektivität zu erreichen. Neben der Simulation von Feststoffstaustrahltriebwerken befasste sich die Forschungsgruppe auch mit der Reaktion von Borpartikeln in heißen Atmosphären, bestehend aus Wasserdampf und Wasserstoff [RGT98]. Hierzu wurden experimentelle Untersuchungen mit amorphen Borpulver ($d_P < 1 \mu\text{m}$) bei einer Temperatur von 733-753 K durchgeführt. Es wurde eine starke Reaktion zwischen der Oxidschicht der Partikel und der Atmosphäre beobachtet.

Am Institut für Thermodynamik der Universität der Bundeswehr München wurde ab dem Jahre 2009 von HUSSMANN und PFITZNER verstärkt daran geforscht, mit Hilfe einer geeigneten Modellierung die zweiphasigen Strömungs- und Verbrennungsvorgänge in Staustrahltriebwerken zu simulieren. In der Dissertation von HUSSMANN [Hus09] sowie einem zweiteiligen Artikel [HP10a][HP10b] wurden die Ergebnisse publiziert. In einem ersten Schritt wurde zunächst eine sehr umfangreiche Literaturrecherche durchgeführt, um einen Überblick über den bis dato erreichten Stand der Forschung zu erhalten. Anschließend wurde ein geeignetes Verbrennungsmodell ausgewählt. Es zeigte sich, dass das PA-Modell aufgrund seiner Komplexität nur sehr schwierig im Kontext einer CFD-Simulation genutzt werden kann. Von den Autoren wurde deshalb das PSU-Modell als Basis für die Verbrennungsmodellierung ausgewählt, da mit diesem Modell aufgrund der wenigen globalen Reaktionsschritte mit einem akzeptablen Rechenaufwand eine verhältnismäßig hohe Genauigkeit erzielbar ist. Das PSU-Modell wurde allerdings nicht in der ursprünglich veröffentlichten Form implementiert, da einige wichtige Aspekte der Borverbrennung im Originalmodell nicht berücksichtigt wurden. Besonders hervorzuheben bei der Erweiterung ist eine detaillierte Betrachtung der Stoffkonzentrationen an der Partikeloberfläche, die Möglichkeit der Verdunstung festen Bors bei sehr hohen Temperaturen sowie eine Berücksichtigung des Aufschmelzens und Erstarrens der Partikel und einer damit verbundenen Temperaturlimitierung.

Seit dem Jahr 2010 ist in China im Hinblick auf die Borverbrennung eine verstärkte Forschungsaktivität zu beobachten. YANG et al. [Yan13] von der Zhejiang University befassten sich mit dem Einfluss der Partikelgröße und dem Umgebungsdruck auf die Reaktivität der Boroxidation mit Hilfe thermogravimetrischer Messungen. AO et al. [Ao14a] untersuchten den Einfluss unterschiedlicher Oxidschichtdicken auf die Zündung und Verbrennung von Borpartikeln. Hierzu wurden die Partikel in einer sauerstoffhaltigen Umgebung aufgeheizt und verweilten anschließend für unterschiedliche Zeitdauern in diesem Zustand. Je länger die Verweildauer war, desto dicker wurde die Oxidschicht. Anschließend wurden die Partikel lasergestützt gezündet und thermogravimetrische Messungen durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass die Aktivierungsenergie nahezu unabhängig von der Oxidschichtdicke ist. Lediglich der

Zündverzugszeit nimmt mit steigender Schichtdicke stark zu. In einem weiteren Artikel befassen sich AO et al. [Ao14b] mit der Zündung und Verbrennung von Gemischen aus amorphen und kristallinen Borpulver. Die Zündung erfolgte ebenfalls mit Hilfe eines Lasers. Die Ergebnisse zeigen, dass bei einem Massenanteil von amorphen Borpulver unter 0,33 nur schwierig eine Zündung des Gemisches erfolgen kann. Mit steigendem Massenanteil nimmt die Möglichkeit einer vollständigen Verbrennung stark zu. Außerdem sinkt die Zündverzugszeit stark.

HU et al. [Hu12] vom College of Aerospace and Materials Engineering in Changsa führten 2012 Simulationen von Staustrahltriebwerken durch. Hierbei sollte überprüft werden, ob sich mit Hilfe von hohen Geschwindigkeitsunterschieden zwischen Partikel und Gasströmung mit Hilfe der Stokes-Kräfte die Oxidschicht effektiv entfernen lässt, um so eine verbesserte Zündung zu erreichen. Es konnte gezeigt werden, dass sich aufgrund der hohen Geschwindigkeitsunterschiede eine Grenzschicht entlang der Partikeloberfläche ausbildet, wobei die hierdurch bedingten Scherkräfte zu einem Abtrag der Oxidschicht führen.

Ein weiteres Forschungsfeld, das in den letzten Jahren verstärkt in den Fokus gerät, ist die Untersuchung von Borpulver mit einem mittleren Durchmesser im Nanobereich. S. ACHARYA et al. [AKD12] untersuchten die Zündung und Verbrennung eines solchen Nanopulvers im heißen Abgas einer Ethanol-Spray-Flamme. Hierbei wurde als Messtechnik auf die sog. CHEMILUMINESZENZ zurückgegriffen. Bei dieser Messtechnik macht man sich das Eigenleuchten einer bestimmten Stoffspezies zu Nutzen, in diesem Fall von BO_2 , um die Reaktionszone bestimmen zu können. Es konnte gezeigt werden, dass im Bereich von Nanopartikeln, die Zündverzugszeit mit zunehmendem Partikeldurchmesser ansteigt.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Die Ergebnisse der vorstehend zitierten Forschungsarbeiten haben einen großen Beitrag dazu geleistet, die Verbrennung von Borpartikeln besser zu verstehen. Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen sind Modelle entwickelt worden, die den Abbrand und die damit verbundene Wärmefreisetzung in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern, wie Partikeldurchmesser oder Sauerstoffkonzentration, beschreiben und somit berechenbar machen. Durch die Anwendung derartiger Modelle in Kombination mit den Methoden der numerischen Strömungsmechanik lassen sich komplexe technische Anwendungen, wie beispielsweise Staustrahltriebwerke simulieren. Hierbei muss vor allem bei sehr hohen Partikelbeladungen immer ein Kompromiss zwischen der Genauigkeit der Modellierung und der erforderlichen Rechenzeit gefunden werden. Aus diesem Grunde werden bis zum heutigen Tage stark vereinfachte Einschnittmechanismen für die Beschreibung des Partikelabbrands verwendet. Besonders zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang die Nachberechnungen einer Staustrahlbrennkammer

von NATAN und GANY [NG91].

Durch die Anwendung einfacher Berechnungsmodelle lassen sich zwar grundsätzlich Abläufe und Einflüsse auf Verbrennungssysteme mit Bor als Treibstoff beschreiben, allerdings wird hierbei das sehr komplexe Abbrandverhalten der Partikel nicht hinreichend genau erfasst. Eine wesentlich höhere Genauigkeit bietet das von HUSSMANN weiterentwickelte PSU-Modell. Bereits in seiner Dissertation aus dem Jahre 2009 konnte er zeigen, dass es sich gut für die Implementierung in einen Strömungslöser eignet. Allerdings erfolgte mangels Ergebnissen von konkreten Experimenten keine Validierung hinsichtlich der Genauigkeit der durchgeführten Rechnungen.

Die nachfolgend mitgeteilten Untersuchungen haben deshalb das Ziel, nicht nur einen Strömungslöser zu entwickeln, mit dessen Hilfe sich reaktive Zwei-Phasen-Strömungen mit Bor als Treibstoff berechnen lassen, sondern auch einen ersten Schritt hin zu einer Validierung des Modells anhand eines geeigneten Experiments zu unternehmen. Hierzu wurde ein Brenner entwickelt, der vorgemischte Gasflammen über einen weiten Betriebsbereich stabil erzeugen kann. In diese Flammen wurden Borpulver injiziert und deren Abbrand mittels eines optischen Systems beobachtet.

KAPITEL 2

Die heterogene Verbrennung mit Bor als Brennstoff

Nachfolgend werden das Zünd- und Abbrandverhalten fester Brennstoffe betrachtet sowie unterschiedliche Modellierungsansätze erörtert. Der besondere Fokus liegt auf den sog. **ENERGETIC MATERIALS**, die eine Brennstoffklasse mit besonders hohen Reaktionsenthalpien darstellt. Im Gegensatz zur Verbrennung gasförmiger und flüssiger Brennstoffe, für die insbesondere durch die intensive Forschungsaktivität in den letzten Jahrzehnten umfassende detaillierte Kenntnisse gewonnen wurden, liegen bezüglich des Abbrandverhaltens von Feststoffpartikeln nur generelle Erkenntnisse vor. Dies ist nicht zuletzt dem Umstand geschuldet, dass der Verbrennungsprozess fester Partikel von vielen unterschiedlichen Faktoren abhängig ist. Ein Beispiel hierfür zeigt sich im Vergleich mit der sog. **TRÖPFCHENVERBRENNUNG**. Die Besonderheit flüssiger Brennstoffe liegt darin, dass diese durch die Wärmeeinwirkung der Reaktion zunächst verdampfen und anschließend im gasförmigen Zustand verbrennen. Somit spielt bei der Modellierung hauptsächlich der Verdampfungsprozess und die anschließende Verbrennung der gasförmigen Stoffe eine entscheidende Rolle. Betrachtet man im Gegensatz dazu das in dieser Arbeit als Brennstoff verwendete Element Bor, so liegt die Schmelztemperatur bei ca. 2350 K, die Siedetemperatur wird jedoch erst bei ca. 3931-4139 K erreicht. Chemische Reaktionen setzen aber bereits bei Temperaturen von 1550 K ein. Somit finden Reaktionsprozesse nicht in der Gasphase, sondern auf der Oberfläche des Partikels statt. Aus diesem Grund spricht man auch von sog. **OBERFLÄCHENREAKTIONEN**. Bei diesem Prozess lagern sich Moleküle des Oxidators unter Ausbildung einer chemischen Bindung auf der Oberfläche des Partikels an. Durch externe Zuführung von Energie erfolgt im Anschluss daran die Reaktion. Eine entscheidende Rolle spielt deshalb die Diffusion des Oxidators hin zur Partikeloberfläche.

Im folgenden Kapitel werden die wesentlichen Merkmale und Forschungsergebnisse im Hinblick auf die Verbrennung fester Partikel aufgezeigt und erläutert. Hierbei wird vor allem das sehr komplexe Verhalten des Abbrands von Borpartikeln näher betrachtet.

2.1 Grundlagen der Verbrennung fester Brennstoffe

In diesem Abschnitt werden die Mechanismen der Feststoffpartikelverbrennung betrachtet, bevor im speziellen Bor als Energieträger behandelt wird. Hierbei wird zunächst auf den Unterschied eingegangen zwischen Partikeln, die zunächst verdampfen und anschließend in der Gasphase verbrennen und Partikeln, die im festen Zustand verbleibend an ihrer Oberfläche reagieren. Im Anschluss daran werden die sich bei einer Reaktion ausbildenden Verbrennungsregime beschrieben. Hierbei spielt zum einen die diffusive Geschwindigkeit eine Rolle, mit der Oxidatoren an die Partikeloberfläche gelangen und zum anderen die Geschwindigkeit der Reaktion, die stark abhängig von der Größe der Partikeloberfläche ist. Abschließend wird ein Überblick über hochbeladene Gasströmungen gegeben, in denen der Einfluss der Partikel untereinander nicht vernachlässigt werden darf. Hierdurch kann es verglichen mit einem einzelnen Partikel in einer konstanten Umgebung zu einem sehr unterschiedlichen Abbrandverhalten kommen.

2.1.1 Klassifizierung der Feststoffverbrennung

Grundsätzlich kann ein Feststoffpartikel in unterschiedlicher Art und Weise verbrennen. Betrachtet man beispielsweise ein Aluminiumpartikel, so stellt man fest, dass unter Einbringung von Energie das Partikel zunächst aufschmilzt, anschließend verdampft und letztendlich der Dampf in Form einer Gasphasenreaktion reagiert. Dieses Verhalten unterscheidet sich somit im Wesentlichen nicht von der Tröpfchenverbrennung flüssiger Brennstoffe. Die andere Möglichkeit besteht darin, dass keine Verdampfung des Partikels stattfindet, der Oxidator sich an der festen Oberfläche des Partikels anreichert und dort mit dem Brennstoff reagiert. Es ist also zunächst ein Kriterium erforderlich, um zu unterscheiden in welcher der beiden Arten ein Feststoffpartikel verbrennt. Hierzu kann man sich den besonderen Umstand zu Nutzen machen, dass metallische Feststoffpartikel bei einer Reaktion mit Sauerstoff eine fest definierte Flammentemperatur aufweisen (vgl. GLASSMAN und YETTER [GY08]). Diese Temperatur entspricht der Verdampfungs-Dissoziationstemperatur $T_{vap-dissoc}$ des sich bei der Reaktion bildenden Oxids. Eine vorausgehende Verdampfung kann also nur dann einsetzen, wenn die Enthalpie für die Verdampfung und Dissoziation $\Delta H_{vap-dissoc}$ größer ist als die erforderliche Enthalpie um ein Partikel über seine Verdampfungstemperatur hinaus zu erwärmen. Somit ergibt sich folgendes Kriterium:

$$\Delta H_{vap-dissoc} > Q_R - (H_{T_{vol}}^0 - H_{298}^0) = \Delta H_{avail} \quad (2.1)$$

mit Q_R als die freigesetzte Wärme der Reaktion und $(H_{T_{vol}}^0 - H_{298}^0)$ als erforderliche Enthalpiedifferenz für einen Verdampfungsprozess des Partikels. Dieser Ansatz setzt allerdings voraus, dass keine Verdunstung oder Kondensation zwischen 298 K und

der Verdampfungstemperatur stattfindet. Ist dies der Fall, genügt ein Vergleich der Schmelztemperatur und der Temperatur in der das entstehende Oxid in seine entsprechenden Gasphasenmoleküle dissoziiert, um festzustellen, ob ein Partikel dampfphasig reagiert. Die Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die entsprechenden Stoffwerte für eine Auswertung gemäß dem sog. GLASSMAN-KRITERIUM. Betrachtet man beispielsweise das Metall Aluminium, so zeigt sich, dass die Schmelztemperatur deutlich unterhalb der Zersetzungstemperatur von Al_2O_3 liegt. In diesem Fall reagiert das Partikel in Form einer abgelösten Diffusionsflamme. Ähnlich verhält es sich mit den Metallen Beryllium (Be), Chrom (Cr), Eisen (Fe), Hafnium (Hf), Lithium (Li), Magnesium (Mg) und Titanium (Ti). Da bei einigen dieser Metalle, wie beispielsweise Eisen, die Temperaturen nicht sehr weit auseinander liegen, ist eine derartige Verbrennung nur in einer reinen Sauerstoffumgebung bei 1 atm Druck möglich.

Jegliche Form von Energieverlusten führt somit zu einer Änderung der Verbrennungsform hin zu einer sog. OBERFLÄCHENREAKTION. Bei diesem Modus findet keine Verdampfung des Partikels vor der eigentlichen Reaktion statt. Grundsätzlich ist für viele Metalle die Verbrennungsform abhängig vom jeweiligen System. Hierbei spielt unter anderem der Druck und auch die Konzentration des Oxidators eine Rolle. Ein genaue Untersuchung hinsichtlich der Verbrennungsform kann deshalb nur erfolgen, in dem die adiabate Flammtemperatur für ein entsprechendes System untersucht wird. In Abb. 2.1 sind hierfür exemplarisch einige Systeme mit unterschiedlichen Äquivalenzverhältnissen bei 1 atm und einer Anfangstemperatur von 298 K aufgezeigt.

Betrachtet man beispielsweise die Systeme $\text{Al} - \text{O}_2$ und $\text{Mg} - \text{O}_2$, so erkennt man, dass die Verbrennungstemperatur nahezu konstant für unterschiedliche Äquivalenzverhältnisse verläuft. Dies entspricht der Tatsache, dass die maximal mögliche Temperatur bei der Verbrennung metallischer Partikel der Siedetemperatur ent-

Tabelle 2.1: Verschiedene Stoffwerte für das Glassman-Kriterium [GY08]

Metal	T_{bp} [K]	Oxide	T_{vol} [K]	$\Delta H_{f,298}$ [kJ/mol]	ΔH_{vol} [kJ/mol]	$\Delta H_{T_{vol}} - \Delta H_{298} + \Delta H_{vol}$ [kJ/mol]
Al	2791	Al_2O_3	4000	-1676	1860	2550
B	4139	B_2O_3	2340	-1272	360	640
Be	2741	BeO	4200	-608	740	1060
Cr	2952	Cr_2O_3	3280	-1135	1160	1700
Fe	3133	FeO	3400	-272	610	830
Hf	4876	HfO_2	5050	-1088	1014	1420
Li	1620	Li_2O	2710	-599	400	680
Mg	1366	MgO	3430	-601	670	920
Si	3173	SiO_2	2860	-904	606	838
Ti	3631	Ti_3O_5	4000	-2459	1890	2970
Zr	4703	ZrO_2	4280	-1097	920	1320

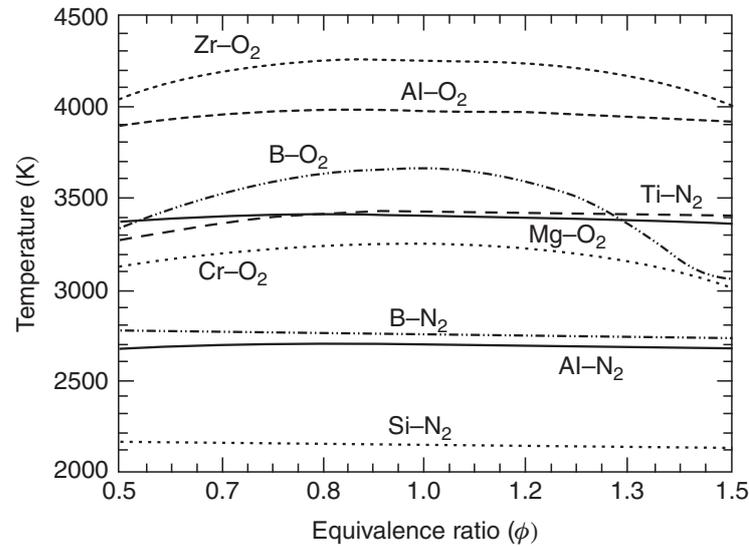


Abbildung 2.1: Adiabate Verbrennungstemperaturen für verschiedene Metall-Sauerstoff/Stickstoff Systeme als eine Funktion des Äquivalenzverhältnisses ϕ [GY08]

spricht. Anders hingegen verhält es sich bei den Systemen $B - O_2$ und $Zr - O_2$. Vor allem bei Bor ist ein deutlicher Anstieg der Verbrennungstemperatur für nahezu stöchiometrische Gemische zu erkennen, während die Temperatur für magere und fette Gemische stark absinkt. Diese Variation der Temperatur ist nur möglich, da die Siedetemperatur von ca. 4139 K nicht erreicht wurde. Aus diesem Grunde erfolgt gemäß dem Glassman-Kriterium keine Verdampfung des Partikels. Für Bor oder auch Zirkonium kann also selbst in einer reinen Sauerstoffatmosphäre das Kriterium nicht erfüllt werden. Dem entsprechend kann ein Abbrand nur in Form von Oberflächenreaktionen erfolgen.

2.1.2 Verbrennungsregime und Zündbedingungen

In Abschnitt 2.1.1 wurde bereits ein erstes Kriterium genannt, wodurch sich der Abbrand fester Partikel beschreiben lässt. Ob ein Partikel zunächst verdampft oder direkt an der Oberfläche im festen Zustand reagiert ist dabei im Wesentlichen abhängig von thermodynamischen Größen. Für den Abbrand sind jedoch auch andere Faktoren entscheidend, die sich nicht in thermodynamischen Größen ausdrücken lassen. Hierzu sei zum Beispiel die Größe der Partikel genannt. Eine bekannte Klassifizierung hinsichtlich der Beurteilung von Verbrennungsprozessen metallischer Partikel wurde von WILLIAMS [Wil97] in seinem Beitrag veröffentlicht (s. Tab. A.2). Als Basis hierfür dient die Unterscheidung, ob sowohl das Metall als auch sein Oxid verdampfbar sind oder nicht. Betrachtet man beispielsweise das Metall Aluminium, so liegt eine Kombination aus einem verdampfbaaren Metall und einem nicht verdampfbaaren Produkt vor. Gleiches gilt unter anderem auch für Magnesium. Beim Abbrand von Borpartikeln entsteht hingegen ein verdampfbares Produkt, das Metall

selber hingegen verdampft nicht.

Zusätzlich wird auch noch eine mögliche Löslichkeit des Produktes im metallischen Feststoffpartikel als Unterscheidungsmerkmal eingeführt. Diffundiert beispielsweise das durch die Reaktion entstandene gasförmige Oxid in die Partikelstruktur, kann als Folge dessen der Verbrennungsprozess gestört werden. Eine andere Möglichkeit besteht in dem Aufbrechen der Partikelstruktur. Mit Blick auf die Borpartikelverbrennung ist eine Löslichkeit von B_2O_3 in Bor nicht gegeben. Insofern kann das Oxid auch nicht in das Partikel eindringen.

Die vorstehenden Betrachtungen zeigen, dass Metallpartikel entweder homogen in Form von Gasphasenreaktionen oder auch heterogen in Form von Oberflächenreaktionen verbrennen können. In diesem Zusammenhang muss auch der Begriff ZÜNDUNG eindeutig geklärt werden. Hierzu ist zunächst eine genauere Betrachtung der relevanten Zeitskalen für den Energie- und Massentransport nötig, die wie später gezeigt wird, zu zwei unterschiedlichen Verbrennungsregimen führen. Versteht man unter einem gezündeten Partikel den Zustand, dass durch Zuführung von Energie eine selbstständige Aufrechterhaltung des Reaktionsprozesses gewährleistet ist, so muss sichergestellt werden, dass zum einen durch diffusive Vorgänge genügend Sauerstoff für eine Reaktion an die Oberfläche gelangt und zum anderen während der gesamten Abbrandphase genügend Energie durch die Reaktion freigesetzt wird, um die Zündbedingung einzuhalten. Somit definieren zwei Skalen die Reaktion des Partikels - die Diffusionsgeschwindigkeit und die Geschwindigkeit der Reaktionskinetik. Beide können limitierend auf die Verbrennung wirken. Kann beispielsweise durch Diffusion weniger Sauerstoff an die Partikeloberfläche transportiert werden, als bei den reaktiven Prozessen umgesetzt wird, so spricht man von einem diffusionslimitierten Prozess. Ist im Gegensatz dazu der reaktive Umsatz des Oxidators sehr viel langsamer als der diffusive Transport, wird von einem kinetisch limitierten Prozess gesprochen. Eine Verdeutlichung dieses Prinzips zeigt die Abb. 2.2. Bei einer kinetisch limitierten Verbrennung entspricht sowohl die Temperatur als auch die Sauerstoffkonzentration an der Partikeloberfläche in etwa den Umgebungsbedingungen. Die diffusionslimitierte Verbrennung zeichnet sich dadurch aus, dass zum einen die Oberflächentemperatur des Partikels sehr weit oberhalb der Umgebungstemperatur liegt und zum anderen die Sauerstoffkonzentration aufgrund des langsamen Diffusionsprozesses auf Oberfläche sehr stark absinkt.

Eine Unterscheidung dieser beiden Prozesse kann durch eine sog. DAMKÖHLER-ZAHL erfolgen, die wie folgt definiert ist:

$$Da = \frac{t_{b,diff}}{t_{b,kin}} \quad (2.2)$$

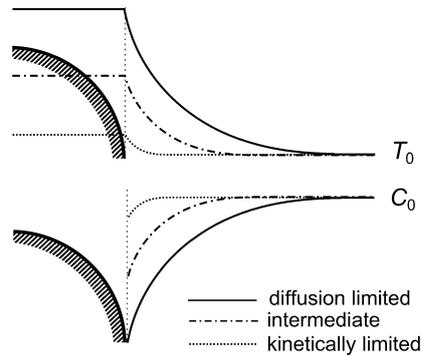


Abbildung 2.2: Verlauf der Sauerstoffkonzentration und Temperatur in der Umgebung eines Partikels [Soo15]

Eine Damköhler-Zahl von eins stellt hierbei eine Transition zwischen diffusionslimitierter und kinetisch limitierter Verbrennung dar. Im Folgenden soll nun gezeigt werden, welche Faktoren einen Einfluss auf das Verbrennungsregime ausüben. Hierbei wird der Einfachheit halber nur von Sauerstoff als Oxidator ausgegangen. Betrachtet man zunächst den diffusionslimitierten Fall, so kann die Änderung der Masse eines Partikels, bezogen auf dessen Oberfläche gemäß KUO [Kuo05] wie folgt berechnet werden:

$$\frac{\dot{m}}{4\pi r_P^2} = \frac{\rho D}{r_P} \ln(1 + B) \quad (2.3)$$

Hierbei ist B die sog. MASSEN-TRANSFER-ZAHL, und lässt sich für ein heterogen brennendes Partikel schreiben als

$$B = \frac{(F/O)_{st} Y_{0,\infty} + Y_{F,s}}{(1 - Y_{F,s})} \quad (2.4)$$

Für einen nicht verdampfbaren Brennstoff gilt hierbei $Y_{F,s} = 0$, wodurch sich die Gleichung 2.4 vereinfachen lässt zu

$$B = (F/O)_{st} Y_{0,\infty} \quad (2.5)$$

Durch Einsetzen von B in Gleichung 2.3 und anschließender Integration der Differen-

tialgleichung lässt sich hieraus die Abbrandzeit $t_{b,diff}$ bestimmen

$$t_{b,diff} = \frac{\rho_P d_0^2}{8\rho D \ln[1 + (F/O)_{st} Y_{0,\infty}]} \quad (2.6)$$

Wie man anhand der Gleichung 2.6 erkennen kann, ist die Abbrandzeit quadratisch abhängig von dem Partikeldurchmesser. Man spricht in diesem Zusammenhang deshalb auch von einem d^2 -Gesetz.

Wird von einer kinetisch limitierten Reaktion ausgegangen, so entspricht die Konzentration von Sauerstoff auf der Partikeloberfläche in etwa der in der Umgebung. Es besteht daher der Zusammenhang $Y_{O_2,s} = Y_{O_2,\infty}$. Wird zudem von einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit ausgegangen, so lässt sich die Massenänderung des Partikels schreiben als

$$\frac{\dot{m}}{4\pi r_P^2} = M_P \cdot k \cdot p \cdot X_{O_2,\infty} \quad (2.7)$$

Die Lösung der Gleichung ergibt für die Abbrandzeit

$$t_{b,kin} = \frac{\rho_P d_0}{2M_P \cdot k \cdot p \cdot X_{O_2,\infty}} \quad (2.8)$$

In diesem Fall ist die Abbrandzeit nur noch linear abhängig von dem Partikeldurchmesser bzw. folgt einem d^1 -Gesetz. Aus den Gleichungen 2.6 und 2.8 lässt sich nun die Damköhler-Zahl zu

$$Da = \frac{2M_P \cdot d_0 \cdot k \cdot p \cdot X_{O_2,\infty}}{8\rho D \ln[1 + (F/O)_{st} Y_{0,\infty}]} \quad (2.9)$$

bestimmen. Hieraus lässt sich ableiten, dass große Partikel bei hohen Drücken bevorzugt im diffusionslimitierten Regime verbrennen, während kleine Partikel bei niedrigen Drücken in der Regel kinetisch limitiert reagieren.

Die bisherige Beschreibung der Regime bei Feststoffpartikeln gelten streng genommen nur in einer stationären Betrachtung des Verbrennungsprozesses. Da sich hierbei der Partikeldurchmesser aufgrund des Massenverlustes durch die Reaktion nicht ändert,

kann eindeutig bestimmt werden, ob eine kinetische- oder eine diffusive Limitierung vorliegt. In der Realität ist jedoch eine Transition zwischen beiden Regimen während des Verbrennungsprozesses möglich. Als Beispiel wird ein Partikel gewählt, das aufgrund seiner Größe und bedingt durch die äußeren Bedingungen (ausreichend hohe Umgebungstemperatur und Sauerstoffkonzentration) in Form einer diffusionslimitierten Reaktion verbrennen kann. Das noch kalte Partikel wird zum Zeitpunkt t_0 in die heiße Umgebung gegeben. Es heizt auf, mit zunehmender Temperatur setzen Oberflächenreaktionen ein. Aufgrund der noch niedrigen Partikeltemperatur sind diese Reaktion aber deutlich langsamer als der diffusive Transportprozess. Somit ist die Reaktion noch kinetisch limitiert. Mit zunehmender Temperatur werden die Reaktionen schneller, bis an einem bestimmten Punkt ein Umschlag zu einer diffusionslimitierten Verbrennung stattfindet. Diesem Transitionspunkt kann eine eindeutige Temperatur zugeordnet werden - die Zündtemperatur T_{ign} . Somit ist die Zündtemperatur für ein Feststoffpartikel nicht nur durch thermodynamische Größen wie Stoffkonzentrationen definiert, sondern auch durch physikalische Größen, wie dem Partikeldurchmesser. Mit Überschreiten dieser Temperatur ist in Folge der Diffusionslimitierung eine starke Zunahme der Partikeltemperatur verbunden. Gleichzeitig sinkt der Partikeldurchmesser. Beide Effekte führen dazu, dass die Wärmeverluste immer weiter ansteigen und schließlich die durch die Reaktion freigesetzte Wärme übertreffen. An diesem Punkt erreicht das Partikel seine maximale Temperatur T_{Ext} , die gleichzeitig die Transition zurück in eine kinetische Limitierung und ein Verlöschen des Partikels bedeutet. Die Partikeltemperatur fällt wieder ab und nähert sich der Umgebungstemperatur an, bis dass das Partikel vollständig verbrannt ist. Eine vollständige Verbrennung setzt allerdings nur dann ein, wenn die Umgebungsbedingungen in Bezug auf eine ausreichende Sauerstoffkonzentration bzw. eine ausreichend hohe Umgebungstemperatur dies auch ermöglichen. In diesem Zusammenhang zeigt sich die Schwierigkeit bei der Verbrennung einzelner Partikel. In der Regel ist nur in einer sehr kleinen Spanne eine selbsterhaltende Reaktion bei der Partikelverbrennung möglich. Je größer das Partikel, desto länger ist die Phase zwischen Zündung und Verlöschen. Mit kleiner werdender Partikelgröße wird dieser Bereich zwischen Zündung und Verlöschen immer kürzer, bis irgendwann beide Punkte aufeinander liegen und keine Zündung, also ein Übergang in den diffusionslimitierten Bereich stattfindet. Bei dieser rein kinetischen Limitierung besteht deshalb immer eine Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen. Ist die Umgebungstemperatur und der Sauerstoffgehalt hoch genug, kann das Partikel vollständig abbrennen, ist dies nicht der Fall, ist ein vollständiger Abbrand nur schwer zu erreichen.

2.1.3 Einfluss reagierender Feststoffpartikel auf beladene Gasströmungen

Bei Anwendungen, in denen metallische Partikel wie Aluminium oder Bor als Treibstoff verwendet werden, ist die Beschreibung der Einzelpartikelverbrennung jedoch nicht mehr angemessen. In diesem Fall werden sehr hohe Partikelbeladungen gewählt, da der erzeugte Wärmeeintrag groß genug sein muss, um die Strömung zu erwärmen.

In diesem Zusammenhang spielt eine weitere Kennzahl, die sog. **KNUDSEN-ZAHL**, eine wichtige Rolle. Diese vergleicht die freie Weglänge der umgebenden Moleküle in der Gasphase mit dem Durchmesser des Partikels. Sie ist definiert über

$$Kn = \frac{\lambda}{2d} \quad (2.10)$$

Hierbei stellt λ die freie Weglänge der Moleküle dar und lässt sich wie folgt berechnen

$$\lambda = \frac{2\mu}{p \left(\frac{8M}{\pi RT} \right)^{0.5}} \quad (2.11)$$

Knudsen-Zahlen größer als eins bedeuten, dass die Partikel nicht mehr als makroskopische Teilchen in einem Gaskontinuum angesehen werden können, sondern dass sie sich vielmehr nun ähnlich wie große Moleküle verhalten [GY08]. Aus diesem Grunde ist die Reaktivität von Nanopulver ($d_p \leq 100 \text{ nm}$) nur abhängig von der Reaktionskinetik und nicht von Transportprozessen.

In der Regel werden feste Brennstoffe in Form von Suspensionen verwendet. Bei einem derartigen Vorgang werden ganze Partikelschwärme mit heißen Gasen mit einem entsprechenden Oxidatorgehalt gemischt und gezündet. Hierbei stellt die Konzentration der Partikelphase eine entscheidende Größe zur Beurteilung des Gemisches dar. So führt eine hinreichend große Partikelkonzentration dazu, dass während der Reaktion der Sauerstoffgehalt merklich reduziert wird. Gleichzeitig ist dies aber auch mit einer deutlichen Zunahme der Temperatur verbunden. Beide Parameter haben einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wodurch stark konzentrierte Suspensionen nicht mehr wie ein einzelnes Partikel behandelt werden können.

Bei experimentellen Untersuchungen von M. J. SOO et al. [Soo13] wurden Aluminiumpartikel mit unterschiedlichen Beladungskonzentrationen einem Brenngasgemisch aus Methan und Luft (stöchiometrisch und leicht mager bei $\phi = 0,8$) beigemischt und die Wechselwirkungen zwischen reagierender Gas- und Feststoffphase untersucht. Der mittlere Partikeldurchmesser betrug ca. 5,6-6,9 μm .

Die Abb. 2.3 zeigt den Einfluss der Beladungskonzentration auf die bei den Experimenten mit Hilfe eines spektographischen Verfahrens (s. [Gor07]) gemessenen Flammentemperaturen. Als Flammentemperatur ist im vorliegenden Fall nicht die Temperatur der Gasphasenreaktion definiert, sondern die Temperatur, die sich hinter

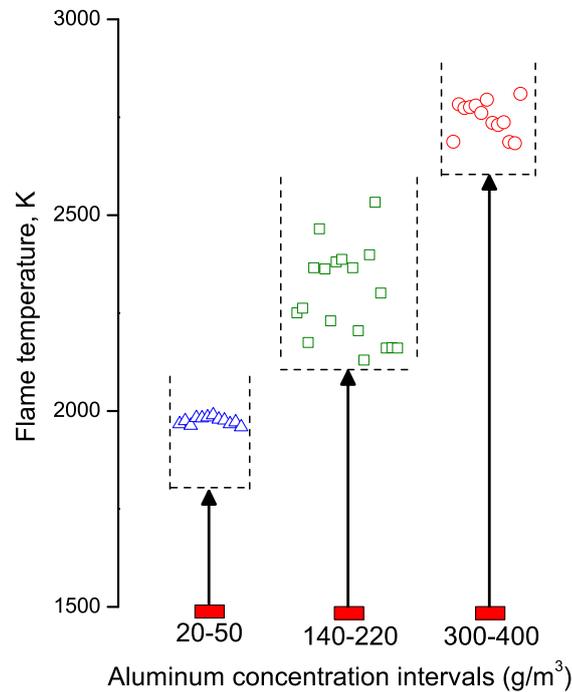


Abbildung 2.3: Von M. J. SOO et al. [Soo13] gemessene Flammentemperaturen bei unterschiedlicher Beladungskonzentration

der eigentlichen Gasflamme bei einer Reaktion der Feststoffphase einstellt. Bei sehr niedrigen Beladungskonzentrationen von $20\text{-}50\text{ g/m}^3$ wird eine Temperatur von ca. 2000 K erreicht. Das entspricht der Flammentemperatur von Methan-Luft-Gemischen. Der Wärmeeintrag der Partikel ist in diesem Fall vernachlässigbar. Wird die Konzentration auf $140\text{-}220\text{ g/m}^3$ erhöht, ist dies mit einem Anstieg der Flammentemperatur auf 2300 K verbunden. Bei einer Konzentration von $300\text{-}400\text{ g/m}^3$ wird eine Temperatur von nahezu 2800 K erreicht. Dieses Verhalten zeigt, dass mit größer werdender Beladungskonzentration eine Verschiebung von einem kinetisch limitierten Regime in Richtung einer Diffusionslimitierung stattfindet. Hierdurch verlieren einige Modellansätze, die auf Messungen an Einzelpartikeln basieren, ihre Gültigkeit, da der Beladungsfaktor nicht berücksichtigt wird.

Zugleich zeigen die Experimente von M. J. SOO et al. [Soo13] auch besonders zu beachtende Effekte bezüglich der Wechselwirkung zwischen Gas- und Feststoffflamme. Die Abb. 2.4 zeigt Flammenbilder für die drei unterschiedlichen Beladungskonzentrationen. Bei einer niedrigen Beladung sind einzelne Partikeltrajektorien zu erkennen, die näherungsweise mit gleicher Leuchtintensität die Kohlenwasserstoffflamme durchdringen. Wird die Konzentration erhöht, steigt die Leuchtintensität der Trajektorien hinter der Flammenfront stark an, was für eine Zündung der Partikel und damit

einen Übergang in eine Diffusionslimitierung spricht. Zugleich bildet sich an der Spitze ein Bereich aus, der hell leuchtet und in dem einzelne Trajektorien nicht mehr zu unterscheiden sind. Mit weiter ansteigender Konzentration wandert dieser Bereich immer mehr Richtung Brenneraustritt, so dass eine zweite Flammenfront hinter der eigentlichen Kohlenwasserstoffflamme entsteht. Ein ähnliches Verhalten konnten auch JULIEN et al. [Jul15] für Eisenpartikel in einer Methan-Luft-Flamme zeigen.

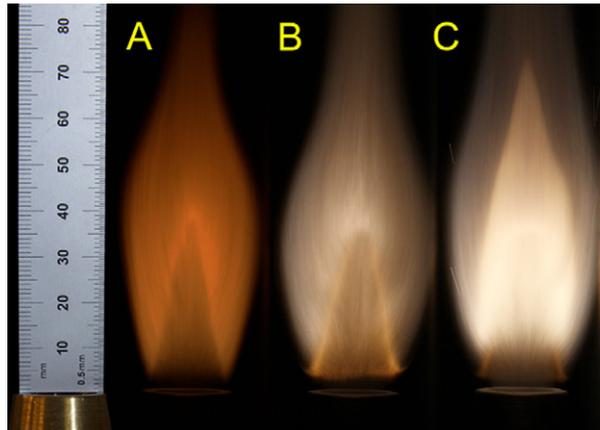
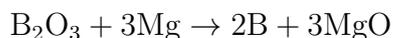


Abbildung 2.4: Flammenbilder für unterschiedliche Beladungskonzentrationen (A) 20-50 g/m³, (B) 140-200 g/m³ und (C) 300-400 g/m³[Soo13]

2.2 Grundlagen der Verbrennung von Borpartikeln

In Abschnitt 2.1 wurden die Grundlagen der Verbrennung fester Brennstoffe aufgezeigt, und verdeutlicht welche Phänomene und Herausforderungen hiermit verbunden sind. In diesem Abschnitt wird nun der Fokus speziell auf den Brennstoff Bor gerichtet. Das Element Bor zählt zu den Halbmetallen und ist mit der Ordnungsnummer 5 im Periodensystem der Elemente aufgeführt. In der Natur liegt es in Form des Oxids B₂O₃ vor. Aus einer Reduktion dieses Oxids mit Magnesiumpulver lässt sich gemäß der Gleichung



amorphes Bor gewinnen. Dieses liegt in der Regel in Form eines bräunlichen Pulvers vor (s. Abb. 2.5).

Wie bereits im Eingangskapitel 1.1 näher beleuchtet wurde, ist Bor vor allem wegen seiner extrem hohen Energiedichte ein Brennstoff, der insbesondere für die Entwicklung hoch effektiver Antriebskörper besonders vielversprechende Eigenschaften besitzt. Dennoch gibt es bis heute nur wenige Anwendungsbeispiele, in denen Bor als Treibstoff eingesetzt wird. Der Grund hierfür liegt in der Komplexität des Zünd-



Abbildung 2.5: Handelsübliches Borpulver der Fa. H.C. Starck [HC 15]

und Abbrandverhaltens dieses Metalls. Viele der hierfür maßgebenden Faktoren wurden in der Vergangenheit beleuchtet, wodurch große Fortschritte für das Verständnis der Reaktionschemie- und -kinetik erzielt wurden. Modellierungsstrategien wurden entwickelt und verbessert, jedoch ohne konkrete Validierung anhand realer Anwendungsbedingungen. Die bis dato wichtigsten Erkenntnisse werden in diesem Abschnitt näher beschrieben.

2.2.1 Zündverzug - Die erste Verbrennungsstufe

Gemäß der in Abschnitt 2.1.2 angegebenen Definition versteht man unter der Zündung von Borpartikeln den Übergang von einem kinetisch limitierten in einen diffusionslimitierten Prozess. Die Zündung von Borpartikeln ist ein äußerst komplexer Vorgang und aus diesem Grund seit vielen Jahrzehnten sowohl Gegenstand experimenteller als auch numerischer Untersuchungen. Die Komplexität ist im Wesentlichen dem Umstand geschuldet, dass Borpartikel in sauerstoffhaltigen Umgebungen von einer Oxidschicht aus B_2O_3 umgeben sind. Diese weist mit ca. 723 K eine sehr niedrige Schmelztemperatur auf. Dies hat zur Folge, dass durch den flüssigen Zustand kleine Löcher in der Oxidschicht sofort wieder verschlossen werden können und hierdurch der Kontakt des reinen Borkerns mit der Atmosphäre unterbrochen wird. Eine Verbrennung des Partikels kann nur erfolgen, wenn zunächst die Oxidschicht entfernt wird. Das kann zum Beispiel durch externe Wärmezufuhr und einen dadurch verbundenen Verdampfungsprozess geschehen. Die Zeit, die hierfür benötigt wird, entspricht einem zusätzlichen Zündverzug.

Die Oxidschichtdicke ist grundsätzlich davon abhängig, in welcher Umgebung das Partikel gelagert wird. Für atmosphärische Bedingungen entspricht diese ca. 1,7% des Partikeldurchmessers. AO et al. [Ao14a] konnten allerdings zeigen, dass sich durch unterschiedlich lange Aufheizphasen bei 873 K Oxidschichtdicken von bis zu 5% erreichen lassen. Wenngleich das noch immer eine relativ dünne Schicht darstellt, ist der sich hierdurch einstellende Zündverzug für den Gesamtprozess nicht zu ver-

nachlässigen. Der Abbau dieser Oxidschicht muss deshalb sowohl bei theoretischen Überlegungen als auch bei experimentellen Untersuchungen immer in die Betrachtung einbezogen werden.

Erstmals beobachtet wurde der zweistufige Abbrand bei experimentellen Untersuchungen von MAČEK und SEMPLE, J. [MS69]. Hierzu wurden kristalline Borpartikel zweier unterschiedlicher Größenklassen mit einem mittleren Durchmesser von $34,5\ \mu\text{m}$ bzw. $44,2\ \mu\text{m}$ in der heißen Abgaszone eines Flachflammenbrenners gezündet. Die Gastemperaturen variierten zwischen 1800 K und 2900 K. Die Sauerstoff- und die Wasserdampf-molenbrüche lagen in einem Bereich von 0.08 bis 0.37 bzw. 0 bis 0.21. Die Untersuchungen zeigten, dass das Partikel für eine kurze Zeitperiode aufleuchtet bevor es wieder erlischt, erneut zündet und deutlich heller leuchtet als zuvor.

Zur gleichen Zeit wurden ebenfalls Experimente von GUREVICH et al. [GKO69] durchgeführt. Hierbei wurden amorphe und kristalline Borpartikel verschiedener Größenklassen (zwischen 20 und $260\ \mu\text{m}$) in einem Argonstrahl auf 4000 bis $6000\ ^\circ\text{C}$ erhitzt und anschließend einer wasserdampf- und sauerstoffhaltigen Atmosphäre ausgesetzt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass wasserdampfhaltige Atmosphären deutlich besser die Oxidschicht angreifen als reiner Sauerstoff. Dieses Verhalten wurde 1974 von VOVCHUK et al. [Vov74] bestätigt, die B_2O_3 -Partikel bei 600 bis $1400\ ^\circ\text{C}$ in Sauerstoff- und Wasserdampf-atmosphären vergast haben. Ferner wurde eine globale Reaktionsgleichung zur Bildung von Metaborsäure HBO_2 vorgeschlagen und die Aktivierungsenergie und Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt.

Eine der grundlegenden Fragen in diesem Zusammenhang bestand lange Zeit darin, zu klären, durch welche chemischen Mechanismen die Oxidschicht abgebaut werden kann. Eine Vorstellung hierzu wurde u.a. von KING [Kin72] in einer Veröffentlichung aus dem Jahre 1972 zur Nachverbrennung hoch mit Bor beladener Treibstoffe vorgeschlagen. Hierbei diffundiert Sauerstoff durch die Oxidschicht hindurch zu der Grenzfläche zwischen Oxidschicht und Borkern und führt dort zu einer Art reaktiven Verdampfungsprozess. Eine entgegengesetzte Diffusion von Bormolekülen durch die Oxidschicht bis hin zur Grenzfläche der Atmosphäre wird hierbei ausgeschlossen. Diese Vorstellung war lange Zeit umstritten und konnte erst durch YEH und KUO [YK95] widerlegt werden. Mittels eines ENVIRONMENTAL SCANNING-Elektronenmikroskop wurden Experimente in Argon-, Sauerstoff- und Wasserdampf-atmosphären durchgeführt. Hierbei wurde festgestellt, dass sich an der Grenzfläche zwischen Bor (B) und Boroxid (B_2O_3) aus beiden Stoffen ein glasartiger, amorpher $(\text{BO})_n$ -Komplex mit Polymerstruktur bildet. Der $(\text{BO})_n$ -Komplex diffundiert durch die Oxidschicht und kann anschließend mit Sauerstoff oder Wasserstoff aus der Atmosphäre weitere Verbindungen eingehen.

Dieser Ansatz wurde bereits von MOHAN und WILLIAMS [MW72] ausführlich diskutiert und gegenüber dem Ansatz von King favorisiert. Im Konferenzbeitrag von GLASSMAN et al. [GWA85] wird dies aufgrund von Berechnungen relativer Löslichkeiten von BO und O₂ in B₂O₃ sowie einer Abschätzung der Geschwindigkeit des Lösungsvorgangs untermauert.

Da der Abbau der Oxidschicht in sauerstoff- und wasserdampfhaltigen Atmosphären ein reaktiv langsamer Prozess ist, wird hierdurch der Einsatz von Bor als Treibstoff in technisch relevanten Antrieben sehr problematisch. Aufgrund ihrer begrenzten Baulänge müssen die Partikel möglichst früh ihre Energie freisetzen. Um dies zu erreichen, wurde unter anderem auch der Einfluss fluorhaltiger Komponenten in der Atmosphäre auf den Zündverzug untersucht. Da Fluor ein stark reaktives Element ist, erhoffte man sich hierdurch einen schnelleren Abbau der Oxidationsschicht und folglich eine frühe Zündung der Partikel.

MAČEK [Mač73] konnte zeigen, dass der Zündverzug durch Beimischung von NF₃ in eine sauerstoffhaltige Atmosphäre deutlich reduziert wurde. Diese Ergebnisse wurden durch ULAS et al. [UKG01] bestätigt. In dessen Experimenten wurden Partikel in den Abgasen eines Mehrflammdiffusionsbrenners injiziert. Hierzu wurde Methan mit einer Mischung aus O₂, N₂ und NF₃ verbrannt. Eine deutliche Unterscheidung zwischen erster und zweiter Zündstufe war nicht mehr möglich, da die Oxidschicht in fluorhaltigen Umgebungen sehr viel schneller abgebaut werden konnte. An der University of Illinois haben FOELSCH, SPALDING, BURTON UND KRIER Versuche mit Borpartikeln (24 µm) in einem Stoßwellenkanal durchgeführt und dabei den Einfluss fluorhaltiger Komponenten auf den Zündverzug untersucht. HF bringt hierbei keine Verbesserung, während Schwefelhexafluorid (SF₆) zu einer signifikanten Verkürzung der Zeitspanne führt. Dies ist vor allem dem Umstand geschuldet, dass SF₆ durch Dissoziation Fluoratome freisetzen kann.

2.2.2 Zündung und Abbrand - Die zweite Verbrennungsstufe

Die zweite Verbrennungs- oder Zündstufe beschreibt den eigentlichen Abbrand des Borpartikels. Nachdem durch die in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Mechanismen die Oxidschicht vollständig abgebaut wurde, liegt der Kern aus reinem Bor frei und steht in Kontakt mit der Atmosphäre. Sofern sich Oxidatoren in der Atmosphäre befinden, setzen in Abhängigkeit von der Temperatur chemische Reaktionen auf der Oberfläche des Partikels ein. Im Folgenden werden nun die unterschiedlichen Faktoren aufgezeigt, die zum einen eine Zündung und zum anderen den Abbrand der Borpartikel beeinflussen.

Damit eine Zündung und der damit einhergehende Übergang in ein diffusionslimitiertes Verbrennungsregime erfolgt, bedarf es bestimmter Kriterien, die hierfür erfüllt sein

müssen. Diese Kriterien bestehen, wie bereits in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, aus einer hinreichend hohen Umgebungstemperatur und Konzentration an Oxidatoren. Ferner ist auch die Größe des Partikels entscheidend. Basierend auf diesen Überlegungen haben zahlreiche Forscher und Forschungsgruppen Untersuchungen experimenteller und theoretischer Natur durchgeführt, um Bedingungen zu formulieren, die eine Zündung von Borpartikeln ermöglichen.

Basierend auf ihren experimentellen Untersuchungen konnten MAČEK und SEMPLE, J. [MS69] Zündbedingungen festlegen. Hierbei zeigte sich, dass die Zündtemperatur deutlich abnahm, wenn neben Sauerstoff auch Wasserdampf in der Umgebung vorhanden war. Dies war bereits ein erstes Zeichen dafür, dass Wasserdampf als Reaktionsbeschleuniger wirkt. Die ermittelte Zündtemperatur lag in der trockenen Umgebung bei 1992 ± 16 K und in einer feuchten Umgebung nur bei 1860 ± 24 K. Eine Abhängigkeit der Gastemperatur oder des Partikeldurchmessers auf die Zündtemperatur konnte nicht ermittelt werden. Allerdings wurden in den Versuchen nur Partikel zweier Größenklassen verwendet, die relativ nah beieinander lagen ($34,5 \mu\text{m}$ und $44,2 \mu\text{m}$). Hierdurch war eine Beurteilung des Durchmesserereinflusses auf die Zündtemperatur nur schwer möglich. Ausgehend von den theoretischen Überlegungen in Abschnitt 2.1.2 ist eine derartige Abhängigkeit allerdings zu erwarten. Dies konnte erstmals auch durch die Versuche von GUREVICH et al. [GKO69] bestätigt werden. Die Ergebnisse der Experimente sind in der Abb. 2.6 dargestellt.

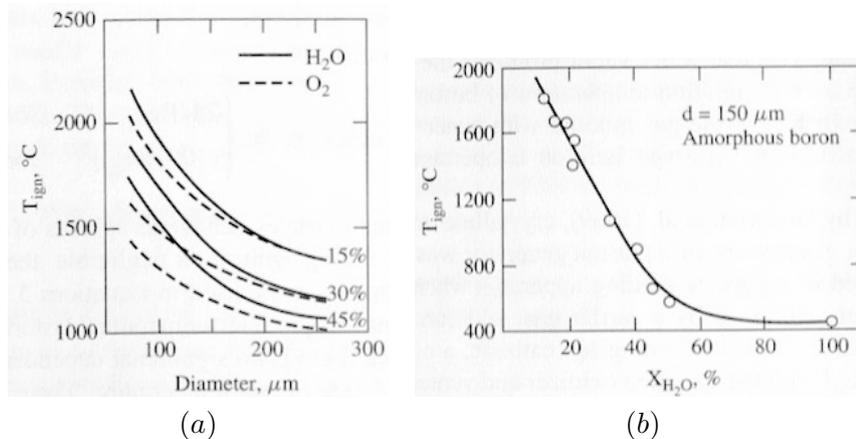


Abbildung 2.6: Einfluss des (a) Partikeldurchmessers und (b) Molanteils Wasserdampf auf die Zündtemperatur [GKO69], modifiziert durch: [KA12]

Der Verlauf in Abb. 2.6. zeigt, dass mit zunehmenden Partikeldurchmesser und zunehmender Sauerstoffkonzentration die Zündtemperatur stark abnimmt. Zugleich bestätigt es die Ergebnisse von MAČEK, dass wasserdampfhaltige Atmosphären die Zündtemperatur stark absenken. Dieser Effekt ist vor allem bei kleineren Partikeln ($<100 \mu\text{m}$) stark ausgeprägt, während bei großen Partikeln ($>200 \mu\text{m}$) nahezu kein

Unterschied zu erkennen ist. In der Abb. 2.6.b ist exemplarisch für ein Partikel mit einem Durchmesser von $d_p = 150 \mu\text{m}$ die Zündtemperatur in Abhängigkeit vom Wasserdampfgehalt dargestellt. Hierbei stellte sich heraus, dass insbesondere in einem Bereich von 0-50 %, mit zunehmender Menge Wasserdampf, eine signifikante Verringerung der Zündtemperatur erreicht wird. Die Temperaturdifferenz beträgt für diesen Fall ca. 2000 K. Durch die Experimente konnte ferner eine Aussage bezüglich des Einflusses der Festkörperstruktur auf die Zündtemperatur getroffen werden. Amorphe Borpartikel wiesen hierbei eine deutlich geringere Zündtemperatur auf, als Partikel mit einer kristallinen Struktur.

MAKINO [Mak13] hat aufgrund von theoretischen Überlegungen Zündbedingungen in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt, der Temperatur und dem Partikeldurchmesser definiert. Hierbei wurde von kristallinem Borpulver ausgegangen. Der Einfluss von Wasserdampf auf das Zündverhalten wurden nicht berücksichtigt. Aus den Ergebnissen der Untersuchungen ist ableitbar, in welchen Bereichen eine Zündung ungefähr möglich ist. Zusätzlich wurden bekannte Experimente aus der Literatur hinsichtlich der formulierten Zündbedingungen untersucht. Dabei zeigte sich, dass nahezu alle bis dahin publizierten Versuchsergebnisse dieser Bedingung entsprachen.

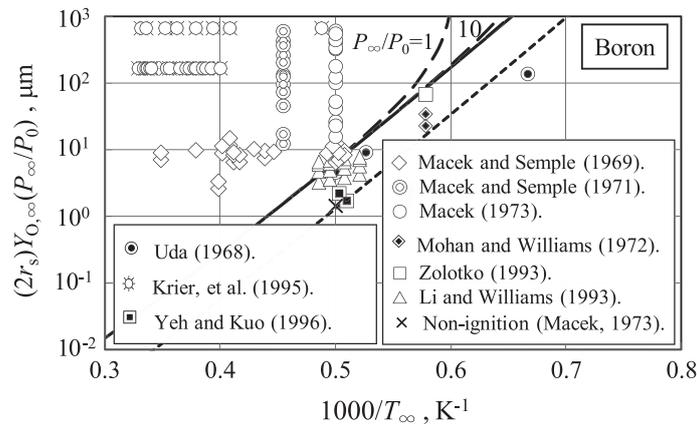


Abbildung 2.7: Zündbedingungen für einen vollständigen Abbrand von Borpartikeln [Mak13]

Ein wesentlicher Kritikpunkt an diesen Untersuchungen ist jedoch der Umstand, dass bei den Experimenten in der Regel von kugelförmigen Partikeln ausgegangen wurde. Diese Annahme stellt eine sehr starke Vereinfachung dar, da hierdurch ein einfacher Zusammenhang zwischen Partikeloberfläche und Partikelvolumen hergestellt wird, deren Verhältnis proportional zum reziproken Wert des Durchmessers ist. Sowohl für die Zündung, als auch für den Abbrand ist dieser Wert entscheidend, da alle wichtigen Prozesse auf der Partikeloberfläche stattfinden. Dazu zählen chemische Reaktionen, aber auch Transportprozesse für Energie und Masse. Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, zeigen, dass die Annahme kugel-

förmiger Partikel nur für sehr kleine Partikel hinreichend genau ist. Größere Partikel weisen im Vergleich zu einer Kugel eine bis um den Faktor 10 vergrößerte Partikeloberfläche auf. Der sich hieraus ergebende Einfluss wurde bis heute noch in keiner der Untersuchungen hinreichend beleuchtet.

Für den Abbau der Oxidschicht konnte bereits gezeigt werden, dass fluorhaltige Komponenten in der Atmosphäre zu einer deutlichen Beschleunigung des Prozesses führen. Deren Einsatz ist auch im Hinblick auf die zweite Stufe von Vorteil. Besonders erwähnenswert ist hierbei, dass vor allem die Bildung von HBO_2 deutlich reduziert wird. Die Folge ist eine nahezu Verdoppelung der freigesetzten Wärmemenge [KA12]. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die Reaktionsprodukte vollständig gasförmig vorliegen, während diese bei der reinen Verbrennung mit Sauerstoff und Wasserdampf teilweise auskondensieren können. Dies kann beispielsweise zu sog. ZWEI-PHASEN-VERLUSTEN in der Schubdüse eines Raketenantriebs führen, wodurch sich der spezifische Impuls stark verringert.

KAPITEL 3

Grundlagen reaktiver Zwei-Phasen-Strömungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Zwei-Phasen-Strömungen mit Reaktionen sowohl in der Gasphase, als auch in der Feststoffphase untersucht. Nachfolgend werden die für die Simulation derartiger Systeme erforderlichen Grundlagen und deren Modellierungsansätze betrachtet.

3.1 Erhaltungsgleichungen reaktiver Strömungen

Reaktive Strömungen können über ein System von Erhaltungsgleichungen beschrieben werden. Dieses System setzt sich zusammen aus der Massenerhaltungsgleichung und der Impulserhaltungsgleichung. Dieses System von Gleichungen wird auch zusammengefasst als die sog. NAVIER-STOKES-GLEICHUNGEN bezeichnet. Für die Beschreibung reaktiver Strömungen werden zudem weitere Gleichungen für den Erhalt der Energie sowie von Spezieskonzentrationen benötigt.

Diese Gleichungen gelten grundsätzlich auch für zweiphasige Strömungen. Allerdings müssen hierbei zusätzliche Kopplungsterme in die Gleichungen integriert werden, die einen Austausch von Energie, Impuls, Spezies oder Masse zwischen den einzelnen Phasen ermöglichen.

3.1.1 Massenerhaltung

Die Massenerhaltung besagt, dass in einem betrachteten Kontrollvolumen keine Masse entstehen bzw. keine Masse vernichtet werden kann. Eine Massenbilanz über dieses Kontrollvolumen führt bei einer einphasigen Strömung zu der Aussage, dass die zeitliche Änderung der Dichte dem konvektiven Transport der Masse entsprechen muss:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i}{\partial x_i} = 0 \tag{3.1}$$

Bei einer mehrphasigen Strömung muss zusätzlich beachtet werden, dass auch ein Massenaustausch zwischen fester und gasförmiger Phase stattfinden kann. Dies führt zu der modifizierten Massenerhaltungsgleichung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i}{\partial x_i} = S_m \quad (3.2)$$

Hierbei bezeichnet S_m den volumenbezogenen Massenstrom, der zwischen den Phasen ausgetauscht wird.

3.1.2 Impulserhaltung

Die Impulserhaltungsgleichung entsteht durch eine Bilanzierung aller an einem Kontrollvolumen angreifenden Kräfte. Für die einphasige Strömung lässt sie sich wie folgt darstellen:

$$\frac{\partial \rho u_j}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_j u_i}{\partial x_i} = \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} - \frac{\partial p}{\partial x_j} \quad (3.3)$$

Die viskosen Spannungen werden in der Regel über das Newton'sche Gesetz formuliert:

$$\tau_{ij} = 2\mu S_{ij} - \frac{2}{3}\mu \delta_{ij} \frac{\partial u_m}{\partial x_m} \quad (3.4)$$

mit

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (3.5)$$

Für die Berechnung von Zwei-Phasen-Strömungen muss die Impulsgleichung durch zusätzliche Quellterme ergänzt werden, um den Impulsaustausch untereinander beschreiben zu können. Dies führt zu der in Gleichung 3.3 dargestellten Form.

$$\frac{\partial \rho u_j}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_j u_i}{\partial x_i} = \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} - \frac{\partial p}{\partial x_j} + S_{j,M} + S_{j,P,I} + S_{j,P,R} \quad (3.6)$$

Hierbei repräsentieren die Quellterme $S_{j,M}$ und $S_{j,P,R}$ die Auswirkungen der äußeren Kräfte sowie den Impulsaustausch mit der Partikelphase entlang der Koordinatenrichtung j . Der durch den Stoffaustausch mittels heterogener Reaktionen oder auch Verdunstung hervorgerufene Impulsaustausch wird über den Term $S_{j,P,R}$ dargestellt.

3.1.3 Energieerhaltung

Für die Bilanzierung der Energie bieten sich verschiedene Zustandsgrößen an. So kann beispielsweise über die totale Enthalpie, die Enthalpie, die „fühlbare“ Enthalpie oder auch direkt über die Temperatur bilanziert werden. Der in dieser Arbeit genutzte CFD-Code OpenFOAM in der Version 2.0.1 löst die Energieerhaltungsgleichung über die Enthalpie h . Für die zweiphasige Strömung erhält man:

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i h}{\partial x_i} = \frac{Dp}{Dt} - \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + \tau_{i,j} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \dot{Q} + u_i S_M + S_E \quad (3.7)$$

mit S_E als Quellterm, der den Energieaustausch mit der festen Phase beschreibt. Die Wärmeleitung wird gemäß dem Fourier'schen Gesetz modelliert zu.

$$q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (3.8)$$

3.1.4 Spezieserhaltungsgleichungen

In vielen technischen Anwendungsfällen besteht das strömende Medium aus mehr als einer Komponente, die auch Spezies genannt werden. Betrachtet man beispielsweise Simulationen reagierender Gase, so setzt sich das Fluid neben Brennstoff und Oxidator auch aus allen benötigten Zwischen- und Endprodukten zusammen. In diesem Fall muss für jede Spezies eine Transportgleichung gelöst werden, die auch als Spezieserhaltungsgleichung bezeichnet wird. Reagierende Zwei-Phasen-Strömungen werden durch die Spezieserhaltungsgleichung 3.9 beschrieben.

$$\frac{\partial \rho Y_k}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_i Y_k)}{\partial x_i} = \dot{\omega}_i + S_{Y,k} \quad (3.9)$$

Genauer betrachtet ist nicht nur eine Gleichung, sondern ein ganzes Gleichungssystem zur Beschreibung erforderlich, dessen Größe von der Anzahl aller vorhandenen Spezies abhängt. Eine nahezu vollständige Berechnung von Methan-Luft-Flammen benötigt beispielsweise die Lösung einer Erhaltungsgleichung für 53 unterschiedliche Spezies. Da dies in der Regel eine sehr aufwendige Prozedur ist, wird in vielen Fällen

das System auf wenige Spezies reduziert.

Die linke Seite der Gleichung 3.9 beschreibt den Transport des Massenbruchs Y_i mit der Strömung. Die rechte Seite enthält zum einen einen Term, der den diffusiven Transport aufgrund von Konzentrationsunterschieden beschreibt¹ und zum anderen zwei verschiedene Quellterme. Hierbei stellt $\dot{\omega}_i$ die Produktionsrate für die chemischen Prozesse in der Gasphase dar, während $S_{Y,i}$ für den Speziesmassenaustausch zwischen Fluid und der dispersen Phase kennzeichnend ist.

3.2 Grundlagen turbulenter Strömungen

Nahezu alle technisch relevanten Strömungen müssen als turbulent angesehen werden. Dies gilt insbesondere für Strömungen mit chemischen Reaktionen, wie z.B. der Verbrennung in einem Ottomotor oder in der Brennkammer von Gasturbinen. Im Gegensatz zu laminaren Strömungen, die ein geschichtetes Strömungsfeld ohne konvektiven Impulsaustausch quer zur Hauptströmungsrichtung aufweisen, sind turbulente Strömungen zeitlich und räumlich chaotisch und stets dreidimensional. Die Turbulenz wird hierbei durch kleinste Störungen im Strömungsfeld hervorgerufen. Schwankungen senkrecht zur Hauptströmungsrichtung bewirken einen erhöhten Massenaustausch und Wärmeübergang. Dieses Verhalten wird auch turbulente Diffusion genannt. Zudem wirkt sich die Turbulenz auf einen stärkeren Impulsaustausch zwischen den Fluidteilchen aus. Dies bewirkt eine Reduzierung der kinetischen Energie. Turbulente Strömungen werden deshalb auch als dissipativ bezeichnet.

Um eine Strömung entweder als laminar oder als turbulent definieren zu können, erfolgt eine Klassifizierung mittels der Reynolds-Zahl. Diese dimensionslose Kennzahl beschreibt das Verhältnis aus Trägheitskräften und Reibungskräften und ist wie folgt definiert:

$$\text{Re} = \frac{\rho |u| l_{ch}}{\mu} \quad (3.10)$$

Die Variable l_{ch} wird als charakteristisches Längenmaß bezeichnet und ist abhängig von der durch- bzw. überströmten Geometrie.

3.2.1 Berechnung turbulenter Strömungen

Grundsätzlich werden turbulente Strömungen über die Erhaltungsgleichungen in Abschnitt 3.1 vollständig beschrieben. Für die Berechnung, werden die Gleichungen

¹ In OpenFOAM wird dieser Term standardmäßig nicht berücksichtigt

diskretisiert und mittels numerischer Verfahren gelöst. Hierbei muss die Diskretisierung sehr fein gewählt werden, um so die Auflösung der kleinsten turbulenten Skalen sicherzustellen. Dieses Lösungsverfahren wird als sog. DIREKTE NUMERISCHE SIMULATION (DNS) bezeichnet und ist aufgrund des sehr hohen Rechenaufwands nur für sehr kleine Geometrien und kleine Reynoldszahlen praktikabel. In einer Übersicht von POPE [Pop00] (s. Abb. 3.1) sind diesbezüglich für unterschiedliche Systeme die erforderliche Rechenzeiten aufgelistet, die bei einem Gigaflop (1000 Operationen pro Sekunde) für dieselbe Geometrie benötigt werden.

R_λ	Re_L	N	N^3	M	$N^3 M$	CPU	Time
25	94	104	1.1×10^6	1.2×10^3	1.3×10^9	20	min
50	375	214	1.0×10^7	3.3×10^3	3.2×10^{10}	9	h
100	1,500	498	1.2×10^8	9.2×10^3	1.1×10^{12}	13	days
200	6,000	1,260	2.0×10^9	2.6×10^4	5.2×10^{13}	20	months
400	24,000	3,360	3.8×10^{10}	7.4×10^4	2.8×10^{15}	90	years
800	96,000	9,218	7.8×10^{11}	2.1×10^5	1.6×10^{17}	5,000	years

Abbildung 3.1: Rechenzeiten bei einem Gigaflop für unterschiedliche Reynoldszahlen; N^3 : Knotenanzahl, M : Anzahl der Zeitschritte [Pop00]

Während bei einer niedrigen turbulenten Reynoldszahl (Re_L) von 94 lediglich eine Rechenzeit von 20 min benötigt wird, steigt diese für $Re_L=9218$ auf ungefähr 5000 Jahre an. Dabei nimmt die Anzahl der Knoten um sieben und die Anzahl der Zeitschritte um zwei Größenordnungen zu. Da technisch relevante Systeme zumeist bei hohen Reynoldszahlen operieren, ist die direkte numerische Simulation hierfür ungeeignet. Aus diesem Grunde wurden in den letzten Jahren Modellierungsstrategien und -modelle entwickelt um turbulente Strömungen auch in solchen Konfigurationen berechnen zu können.

3.2.1.1 Reynolds-gemittelte Navier-Stokes-Gleichungen (RANS)

In technischen Systemen interessieren meist nur mittlere Strömungsgrößen. Aus diesem Grunde liegt es nahe die Erhaltungsgleichungen zunächst zu mitteln. Hierdurch lässt sich der numerische Aufwand deutlich reduzieren. Turbulente Schwankungen können allerdings durch dieses Verfahren nicht aufgelöst werden, so dass deren Einfluss auf die Strömung entsprechend modelliert werden muss. Die Mittelung erfolgt, indem eine beliebige Erhaltungsgröße a in einen gemittelten Wert \bar{a} und eine entsprechende Schwankungsgröße a' aufgeteilt wird. Hierbei besteht der Zusammenhang

$$a = \bar{a} + a' \quad \text{mit} \quad \overline{a'} = 0 \quad (3.11)$$

Bei kompressiblen oder reaktiven Strömungen erfolgt zumeist eine massengewichtete Mittelung (FAVRE-MITTELUNG), da bei einer reinen zeitlichen Mittelung Terme

aus Dichtefluktuationen und Fluktuationen der Erhaltungsgröße entstehen, die nur schwierig zu berücksichtigen sind. Hierbei gilt:

$$\tilde{a} = \frac{\overline{\rho a}}{\bar{\rho}} \text{ mit } \overline{\rho a''} = 0 \quad (3.12)$$

Die hierdurch entstehenden, gemittelten Erhaltungsgleichungen lassen sich schreiben als:

Massenerhaltung:

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{u}_i}{\partial x_i} = \overline{S_m} \quad (3.13)$$

Impulserhaltung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{u}_j}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{u}_j \tilde{u}_i}{\partial x_i} = \\ \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\overline{\tau_{ij}} - \overline{\rho u'_i u'_j} \right) - \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_j} + \overline{S_{j,M}} + \overline{S_{j,P,I}} + \overline{S_{j,P,R}} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Energieerhaltung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{h}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{h}}{\partial x_i} = \\ \frac{D \bar{p}}{D t} - \frac{\partial \overline{\rho u'_i h'}}{\partial x_i} - \frac{\partial \overline{q_i}}{\partial x_i} + \overline{\tau_{i,j}} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \overline{\dot{Q}} + \overline{u_i S_M} + \overline{S_E} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Spezieserhaltung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{Y}_k}{\partial t} + \frac{\partial (\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{Y}_k)}{\partial x_i} = \\ \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\overline{\rho D_i} \frac{\partial \tilde{Y}_i}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (\overline{\rho u'_i Y_i''}) + \overline{\dot{\omega}_i} + \overline{S_{Y,i}} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Ein Vergleich zwischen den gemittelten und den ungemittelten Gleichungen zeigt, dass durch die Mittelung zusätzliche Terme entstehen, die aus Schwankungsgrößen zusammengesetzt sind. Da bei der Simulation diese Schwankungsgrößen nicht direkt berechnet werden können, müssen diese Terme modelliert werden. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist der zusätzliche Term in der Impulsgleichung $\overline{\rho u'_i u'_j}$, der sog. REYNOLDS-SPANNUNGS-TENSOR. Dieser Tensor beschreibt eine zusätzliche Schubspannung, die aufgrund turbulenter Schwankungen erzeugt wird. Für die Berechnung dieses Terms

wurden in den letzten Jahren unterschiedliche Turbulenzmodelle entwickelt. Als eines der bekanntesten Modelle ist in diesem Zusammenhang das $k - \varepsilon$ -Modell zu nennen. Wesentliche Beiträge zur Entwicklung dieses Modells stammen von W.P. JONES und LAUNDER [JL72][JL73] sowie LAUNDER und B. E. SPALDING [LS72]. Die zusätzliche Schubspannung wird hierbei über eine Wirbelviskosität berechnet, die sich wie folgt bestimmen lässt:

$$\mu_t = C_\mu \cdot \frac{\bar{\rho} \cdot k^2}{\varepsilon} \quad (3.17)$$

Hierbei ist $C_\mu = 0,09$ eine Modellkonstante. Zusätzlich werden die lokalen Werte für die turbulente kinetische Energie k und deren Dissipationsrate ε benötigt, die in Favre-gemittelten Gleichungen durch

$$\frac{\partial \bar{\rho} k}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho} \tilde{u}_i k) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\eta + \frac{\eta_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_i} \right] + P_k - \bar{\rho} \varepsilon \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial \bar{\rho} \varepsilon}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho} \tilde{u}_i \varepsilon) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\eta + \frac{\eta_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right] + \frac{\varepsilon}{k} (C_{\varepsilon 1} P_k - C_{\varepsilon 2} \bar{\rho} \varepsilon) \quad (3.19)$$

berechnet werden können. Dieses Modell wird vorzugsweise für Strömungen mit einem hohen Freistrahanteil genutzt. Bei wandnahen Strömungen weist es allerdings Schwächen auf. Hierfür eignet sich das $k - \omega$ -Modell von WILCOX [Wil88][Wil93]. Um die Stärken beider Modelle zu nutzen, entwickelte F. MENTER [Men93][Men94][MKL03] das sog. $k - \omega - SST$ -Modell. Hierbei wird mittels einer Verschneidungsfunktion beurteilt, inwieweit die zu berechnende Zelle in einer von einer Wand abhängigen bzw. unabhängigen Zone liegt. Unter Auswirkung dieses Kriteriums wird zwischen beiden Modellen hin und her geschaltet.

3.2.1.2 Grobstruktursimulation (LES)

Die immer höheren Anforderungen an die Genauigkeit numerischer Strömungsberechnungen, insbesondere bei der Auslegung neuartiger Brennkammersysteme, hat zur Konsequenz, dass die in Abschnitt 3.2.1.1 beschriebenen RANS-Berechnungen nicht mehr ausreichen, da die Modellierungsansätze für viele technische Problemstellungen nur unzureichende Vorhersagen liefern. Allerdings ist eine direkte numerische Berechnung trotz der heute zur Verfügung stehenden Rechnerleistung noch immer viel zu ressourcenintensiv. Aus diesem Grund wird seit einiger Zeit der Fokus verstärkt auf die sog. LARGE-EDDY-SIMULATION, kurz LES genannt, gerichtet. Grundlage dieser

Berechnungsform ist eine Filterung der Erhaltungsgleichungen¹. Für Strukturen, die kleiner als die Filterweite sind, erfolgt weiterhin eine Lösung der gemittelten Erhaltungsgleichungen, während darüber hinaus die Strömung in Form einer DNS gelöst wird. LES-Berechnungen können nur transient gelöst werden. Darum erfolgt eine Mittelung der Erhaltungsgrößen erst im Anschluss an die Simulation.

Da in der vorliegenden Arbeit LES-Simulationen nicht durchgeführt wurde, wird hier auf eine detaillierte Beschreibung dieser Funktionsweise verzichtet. Im Hinblick auf weitere Forschungsaktivitäten im Bereich der numerischen Simulation turbulenter, heterogener Strömungen, ist die Large-Eddy-Simulation aber durchaus ein vielversprechender Ansatz.

3.3 Grundlagen der vorgemischten Verbrennung

Unter dem Begriff „Verbrennung“ versteht man die selbsterhaltende Oxidation von Brennstoffen unter der Freigabe von Wärme. Das Gebiet, in dem schwerpunktmäßig die chemischen Reaktionen stattfinden, wird als „Flamme“ bezeichnet. Grundsätzlich unterscheidet man zwei verschiedene Arten von Verbrennungsprozessen. Sind Brennstoff und Oxidator vor der Flammenzone bereits gemischt, so spricht man von einer „vorgemischten Verbrennung“. Ist dies nicht der Fall so muss erst durch Diffusion ein zündfähiges Brennstoff-Oxidator-Gemisch gebildet werden. In diesem Fall spricht man von einer „nicht vorgemischten Verbrennung“ oder auch von einer DIFFUSIONSFLAMME. Da für die Vermischung eine entsprechende Zeitspanne benötigt wird, weisen diese Art von Flammen im Vergleich zu Vormischflammen eine deutlich langsamere Reaktionsgeschwindigkeit und folglich größere Flammenlängen auf. Des Weiteren sind auch die Flammentemperaturen geringer, da ein Teil der Energie durch Wärmeleitung umverteilt wird. Im Rahmen dieser Arbeit kamen nur vorgemischten Flammen zum Einsatz. Aus diesem Grunde wird im Weiteren auf eine detaillierte Beschreibung von Diffusionsflammen verzichtet.

3.3.1 Laminare Flammengeschwindigkeit

Bei einer vorgemischten Verbrennung kann das Gemisch in eine verbrannte und eine unverbrannte Zone unterteilt werden. Den Übergang zwischen beiden Bereichen stellt die sog. FLAMMENFRONT dar. Die Flammenfront ist in der Regel nur sehr dünn, wodurch ein nahezu sprunghafter Anstieg der Temperatur erreicht wird. Gleichzeitig erfolgt eine schnelle Abnahme der Sauerstoff- und Brennstoffkonzentration. Die hohe Temperatur in der Reaktionszone führt dazu, dass durch Wärmeleitungsprozesse die benötigte Zündtemperatur im unverbrannten Gemisch überschritten wird und das Gemisch dort ebenfalls zündet. Die Folge daraus ist, dass die Flammenfront mit einer bestimmten Geschwindigkeit in Richtung des unverbrannten Gemisches propagiert.

¹ In der Regel ist die Filterweite abhängig von der Zellgröße

Die Geschwindigkeit wird auch als laminare Flammengeschwindigkeit s_l bezeichnet.

In einem ruhenden Gemisch und ohne die Einwirkung äußerer Kräfte propagiert die Flamme vom Zündfunken aus in Form einer Kugelschale mit zunehmenden Durchmesser. In vielen Anwendungsfällen erfolgt die Verbrennung jedoch in einem strömenden Gemisch. Entspricht hierbei die Strömungsgeschwindigkeit exakt der Flammengeschwindigkeit, so bildet sich eine ortsfest brennende Flamme aus. Dieses Phänomen kann für die Bestimmung der Flammengeschwindigkeit ausgenutzt werden. Ausgangspunkt ist hierbei ein gewöhnlicher Bunsenbrenner (s. 3.2). Nach Zündung des ausströmenden Gemisches bildet sich eine kegelförmige Flamme aus, die am Austritt des Brenners verankert ist. Der obere Winkel des Kegels α definiert bei bekanntem Durchmesser des Brenners die Fläche der Flammenfront. Da der Grundsatz der Massenerhaltung auch hierbei gewährleistet werden muss, führt das Aufstellen der entsprechenden Gleichung zu der Funktion

$$s_l = -u_0 \cdot \sin \alpha_l \quad (3.20)$$

Die Gleichung 3.20 zeigt, dass für die Bestimmung der laminaren Flammengeschwindigkeit somit nur die Anströmgeschwindigkeit des unverbrannten Gemisches, sowie der Winkel α_l bekannt sein muss, um die Flammengeschwindigkeit zu bestimmen. Optische Messmethoden wie die Laser-Induzierte-Fluoreszenz (LIF), die OH*-Chemilumineszenz oder Schlierenfotografie ermöglichen die Auflösung der Flammenfront. Hierdurch kann der Winkel α_l und folglich die Flammengeschwindigkeit mit einer hohen Genauigkeit bestimmt werden.

In der Vergangenheit wurde zahlreiche Messungen für verschiedene Brennstoffe und Äquivalenzverhältnisse durchgeführt. Die Abb. 3.3 zeigt die Flammengeschwindigkeit für verschiedene Brenngase. Das Maximum wird nahe der stöchiometrischen Mischung auf der luftarmen Seite erreicht.

3.3.2 Turbulente Flammenstrukturen

In den meisten technischen Anwendungen bei denen Verbrennungsprozesse eine Rolle spielen, wie beispielsweise beim Ottomotor oder einer Gasturbinenbrennkammer, verlaufen diese nicht in einer laminaren sondern in einer turbulenten Umgebung. Der allgemeine Charakter einer turbulenten Strömung wurde bereits im Abschnitt 3.2 umfassend erläutert. Dabei wurde vor allem der Einfluss turbulenter Fluktuationen auf das Geschwindigkeitsfeld erörtert. Mit der Strömung werden aber auch skalare Größen wie Temperatur, Dichte und Stoffkonzentrationen transportiert. Hierdurch bedingt können auf unterschiedliche Art und Weise die Fluktuationen auch einen

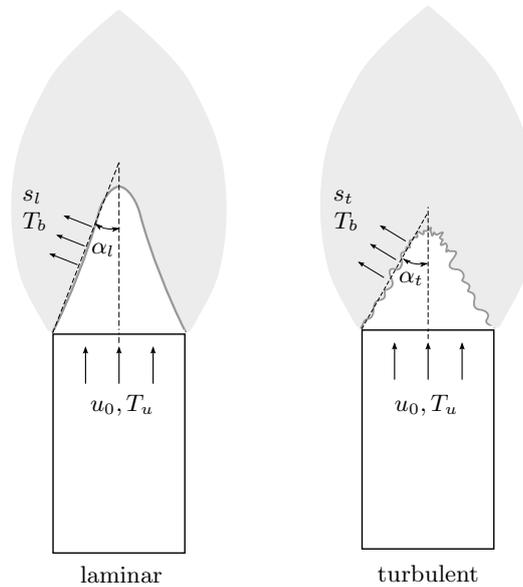


Abbildung 3.2: Definition der Flammengeschwindigkeit für einen Bunsenbrenner

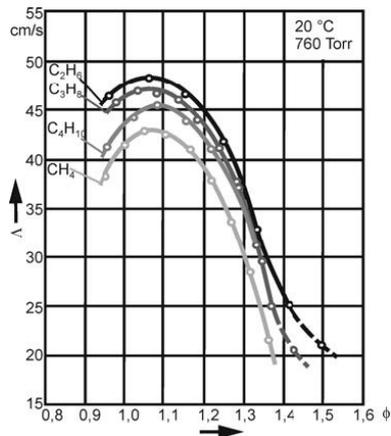


Abbildung 3.3: Flammengeschwindigkeit für verschiedene Kohlenwasserstoffe [Joo06]

Einfluss auf den Verbrennungsprozess nehmen.

Während bei Diffusionsflammen die Turbulenz im Wesentlichen die Durchmischung des Brennstoffes mit dem Oxidator verbessert, wird bei vorgemischten Flammen der chemische Reaktionsprozess beeinflusst. Ausschlaggebend hierfür sind die Größe der vorhandenen Wirbel und die durch sie transportierte kinetische Energie. Betrachtet man die in Abschnitt 3.3.1 vorgestellte Bunsenbrennerflamme, so werden bei einem plötzlichen Umschlag von laminarer zu turbulenter Strömung Wirbel in die Strömung injiziert. Sobald diese Wirbel die Flammenfront passieren, führt dies zu einer zeitlich chaotischen Aufwulung und Zerklüftung der Flammenfront. In der Regel ist mit

zunehmender Turbulenz auch eine Zunahme der Flammengeschwindigkeit verbunden. Dies lässt sich nach DAMKÖHLER [Dam40] darauf zurückführen, dass eine anfangs glatte Flammenfront A durch die Aufwellung auf A_t vergrößert wird. Da auch in diesem Fall die Massenerhaltung gewährleistet sein muss, ergibt sich hieraus:

$$\frac{s_t}{s_l} = \frac{A_t}{A} \quad (3.21)$$

Für die bereits beschriebene Bunsenbrennerflamme erfolgt bei gleicher Ausströmgeschwindigkeit beim Umschlag von einer laminaren zu einer turbulenten Strömung eine plötzliche Verkürzung der Flammenfront (s. 3.2).

3.3.2.1 Verbrennungsregime

Bei der Wechselwirkung zwischen Turbulenz und Flamme entstehen unterschiedliche Verbrennungsregime, die entsprechend der Abbildung 3.4 in einem sog. BORGHIDIAGRAMM aufgetragen und unterschieden werden können. Für die Unterscheidung spielen zwei Kennzahlen eine entscheidende Größe. Die sog. DAMKÖHLER-ZAHL beschreibt das Verhältnis zwischen dem turbulenten Zeitmaß eines Wirbels und dem chemischen Zeitmaß. Das integrale Längenmaß beschreibt hierbei die maximal zu erwartende Wirbelgröße.

$$Da = \frac{\tau_t(l_t)}{\tau_c} = \frac{l_t/u'(l_t)}{l_F/s_l} \quad (3.22)$$

Die sog. KARLOVITZ-ZAHL beschreibt das Verhältnis zwischen dem chemischen Zeitmaß und dem Zeitmaß eines Wirbels mit der Kolmogorov Größe l_η . Dieses Maß beschreibt die kleinstmögliche Wirbelgröße.

$$Ka = \frac{\tau_c}{\tau_t(l_\eta)} = \frac{u'(l_\eta)/l_\eta}{s_l/l_F} \quad (3.23)$$

Anhand der in Gleichung 3.22 und 3.23 definierten Kennzahlen lassen sich nun folgende Bereiche der vorgemischten Verbrennung aufzeigen:

Bei $Ka < 1$ ist selbst der Kolmogorov-Wirbel größer als die laminare Flammendicke. In diesem Fall wird davon ausgegangen, dass die innere Struktur der Flamme nicht durch den Wirbel beeinflusst wird. Ist dies der Fall kann die turbulente Flamme als eine Aneinanderreihung kurzer laminarer Flammen, sog. FLAMELETS, beschrieben

werden, die durch Turbulenz gefaltet werden. Für $u' < s_l$ ist die Schwankung jedoch zu gering, als dass die Flammenfront gefaltet werden kann. In diesem Fall findet lediglich eine leichte Aufwellung der Oberfläche statt. In diesem Zusammenhang wird von einer „gewellten Flammenfront“ gesprochen. Im BORGHI-DIAGRAMM entspricht dies dem Regime „wrinkled flame“.

Mit steigendem Turbulenzgrad erhöht sich die Geschwindigkeit der Schwankung bis ein Wert erreicht wird, der über der laminaren Flammengeschwindigkeit liegt ($u' > s_l$). In diesem Fall ist eine Faltung der Flammenfront möglich und damit kann eine Interaktion der Flammenfronten miteinander erfolgen. Zudem lösen sich einzelne Inseln heraus. Der Bereich der „gefalteten Flammenfront“ entspricht im BORGHI-DIAGRAMM dem Regime „wrinkled flames with pockets“.

Bei $\mathbf{Ka} > 1$ und $\mathbf{Da} > 1$ führen die großen Wirbel weiterhin zu einer Aufwellung der Flammenfront. Die Kolmogorov-Wirbel hingegen sind jetzt kleiner als die laminare Flammendicke. Somit hat die Turbulenz nun auch einen direkten Einfluss auf die Reaktionszone, da die Wirbel die innere Struktur der Flammenfront gegenüber einer laminaren Flamme ändern. Die Konsequenz ist eine Aufdickung eben dieser und wird aus diesem Grunde als „thickened flame“ bezeichnet.

Für sehr kleine Damköhler-Zahlen ($\mathbf{Ka} \ll 1$) limitiert nur noch die Reaktionsgeschwindigkeit den Verbrennungsprozess, da die turbulente Vermischung sehr viel schneller abläuft als die chemische Reaktion. Dieses Regime wird als „ideal gerührter Reaktor“ bzw. „well-stirred reactor regime“ bezeichnet.

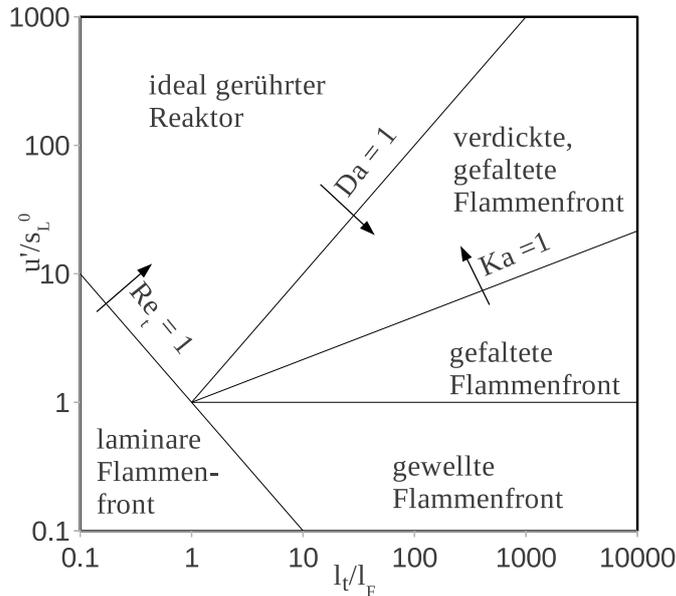


Abbildung 3.4: Borghi-Diagramm [Kep13]

3.4 Modellierungsansätze für Mehrphasenströmungen

In vielen Anwendungen spielen heutzutage Mehrphasenströmungen eine wichtige Rolle. Beispiele hierfür sind Gasbläschen in Flüssigkeiten (z.B. beim Blasensieden), Flüssigkeitstropfen in einem gasförmigen Fluid (z.B. Spray) oder wie in der hier vorliegenden Arbeit in Form von Feststoffpartikeln in einem gasförmigen Fluid. Je nach der zu berechnenden Anwendung stehen für die Modellierung zwei unterschiedliche Ansätze zur Verfügung, die in diesem Abschnitt kurz vorgestellt werden.

3.4.1 Euler-Euler-Modellierung

Die EULER-EULER-MODELLIERUNG ist ein Verfahren, welches für die Beschreibung von hohen Partikelbeladungen von großer Bedeutung ist. Sie wird auch als Zwei-Fluid-Modell bezeichnet, da hierbei beide Phasen als Kontinuum betrachtet werden [LO13]. Die disperse Phase wird also nicht auf eine Partikel-basierte Schreibweise modelliert, sondern als homogenes Fluid mit einem eigenen Geschwindigkeits- und Temperaturfeld. Für jede Phase existiert somit auch ein eigener Satz an Erhaltungsgleichungen für Masse-, Impuls und Energie [FP08]. Eine Koppelung der Phasen erfolgt über sog. PHASENWECHSELWIRKUNGSTERME. Hierzu wird eine Funktion definiert, die den Volumenanteil der jeweiligen Phase in einem Kontrollvolumen einnimmt.

Die Vorteile dieses Modellierungsansatzes liegen darin, dass es effizient kodierbar ist und ein großer Bereich von Volumenfraktionen abgedeckt werden kann. Ferner kann der Turbulenzeinfluss direkt mit den zur Verfügung stehenden Turbulenz-

modellierungen berücksichtigt werden. Den Vorteilen stehen allerdings auch einige Einschränkungen gegenüber. Zum einen sind die Diffusionskoeffizienten, die für das Durchdringen der unterschiedlichen Phasen wichtig sind, in der Regel nicht ausreichend bekannt. Zum anderen muss für jede Partikelgröße ein eigener Satz Navier-Stokes-Gleichungen gelöst werden, so dass lediglich bei nahezu monodispersen Partikeln eine effiziente Berechnung möglich ist.

Da für die hier vorliegenden Untersuchungen vor allem niedrig beladene Strömungen mit einer detaillierten Partikelbeschreibung untersucht werden sollten, wurde aus diesem Grunde eine sog. EULER-LAGRANGE-MODELLIERUNG gewählt.

3.4.2 Euler-Lagrange-Modellierung

Im Gegensatz zu der Euler-Euler-Methode wird in der Euler-Lagrange-Methode lediglich das Fluid als Kontinuum mit den in Abschnitt 3.1 beschriebenen Erhaltungsgleichungen beschrieben. Die disperse Phase hingegen wird als endliche Anzahl von Teilchen repräsentiert, deren Bewegung durch Lösung der Impulsgleichung in der Lagrang'schen Betrachtungsweise berechnet wird. Hierbei wird jedes Partikel durch seinen Ort \mathbf{x}_P und seine Geschwindigkeit \mathbf{u}_P charakterisiert. Hinzu kommen mechanische Größen wie die Masse m_P sowie thermodynamische Größen wie die Temperatur T_P . Da diese Größen in der Regel abhängig von der Zeit sind, muss für jedes Partikel zusätzlich die entsprechenden Anfangsgrößen bekannt sein, wie z.B. die Anfangsposition $\mathbf{x}_P(t=0) = \mathbf{x}_{P,0}$. Ist der Anfangszustand sowie die Geschwindigkeit aller Partikel zu jedem Zeitpunkt bekannt, so ergibt sich die Partikeltrajektorie aus der Integration der Geschwindigkeit zu [LO13]

$$\mathbf{x}_P = \mathbf{x}_{P,0} + \int_0^t \mathbf{u}_P(\mathbf{x}_P, t) dt \quad (3.24)$$

Die Geschwindigkeit ist in der Regel nicht konstant, sondern wird beeinflusst durch die kontinuierliche Phase. Wie groß diese Beeinflussung ist, kann über die sog. STOKES-ZAHL abgeschätzt werden. Die Stokes-Zahl ist formelmäßig definiert als

$$\text{St} = \frac{\tau_{dyn}}{\tau_{str}} \quad (3.25)$$

und beschreibt das Verhältnis der charakteristischen dynamischen Zeitskala τ_{dyn} zu der charakteristischen Verweilzeit τ_{str} im Strömungsfeld. Unter der Annahme

kugelförmiger Partikel kann die Stokes-Zahl abgeschätzt werden über

$$\text{St} = \frac{\frac{d^2 \cdot \rho_P}{18\mu}}{\frac{l_{str}}{u_F}} = \frac{d^2 \cdot \rho_P \cdot u_F}{18\mu l_{str}} \quad (3.26)$$

mit l_{str} als charakteristischer Länge des Strömungsfeldes. Hieraus lassen sich drei unterschiedliche Szenarien ableiten:

$St \ll 1$ Die Eigendynamik der Partikel ist vernachlässigbar klein, wodurch sich diese passiv mit dem Fluid mitbewegen

$St \approx 1$ Partikel und Fluid besitzen eine starke Wechselwirkung untereinander

$St \gg 1$ Die disperse Phase wird aufgrund der geringen Verweilzeit in der Strömung kaum vom Fluid beeinflusst.

Partikel mit einer Stokes-Zahl deutlich unter eins werden beispielsweise als Tracer-Partikel verwendet, um hierdurch Strömungen sichtbar zu machen, ohne dass ihre Anwesenheit diese beeinflusst. Für die Berechnung ihrer Trajektorien ist lediglich die Strömungsgeschwindigkeit des Fluids nötig. Liegt die Stokes-Zahl jedoch in einem Bereich um eins, so muss die Wechselwirkung zwischen Fluid und disperser Phase ermittelt werden. Dies geschieht durch Aufstellen des Impulssatzes für jedes Partikel in der Form

$$m_P \cdot \frac{d\mathbf{u}_P}{dt} = \sum_i \mathbf{F}_{i,P} \quad (3.27)$$

Die Variable $\mathbf{F}_{i,P}$ beschreibt die einzelnen am Partikel angreifende Kräfte, die einen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Partikels ausüben. Diese einzelnen Kräften werden im Folgenden kurz vorgestellt und formelmäßig definiert.

Die wichtigste Kraft ist die sog. **aerodynamische Widerstandskraft**,

$$\mathbf{F}_W = c_W \cdot A_P \cdot \frac{1}{2} \cdot \rho_F \cdot |\mathbf{u}_{rel}| \cdot \mathbf{u}_{rel} \quad (3.28)$$

Diese ist abhängig von der Relativgeschwindigkeit zwischen Partikel und Fluid \mathbf{u}_{rel} , der Dichte des Fluids ρ_F , der Oberfläche des Partikels A_P sowie dem empirischen Widerstandsbeiwert c_W und wirkt entgegengesetzt der Differenz zwischen

Partikelbewegung und Strömungsgeschwindigkeit. In OpenFOAM wird standardmäßig von kugelförmigen Partikeln ausgegangen. Hierfür sind abhängig von der Partikel-Reynoldszahl Re_P folgende

Korrelationen hinterlegt:

$$c_W = \begin{cases} 0,424 \cdot Re_P, & Re_P \geq 1000 \\ 24 \left(1 + \frac{1}{6} Re_P^{2/3}\right), & Re_P < 1000 \end{cases} \quad (3.29)$$

In Strömungen mit starken Druckgradienten wirkt zudem auch eine **Druckkraft** auf das Partikel. Dies ist insbesondere in gasdynamischen Stößen von besonderer Wichtigkeit oder auch auch bei sehr leichten und großen Partikeln wie Blasen. Sie ist formelmäßig definiert als

$$\mathbf{F}_D = m_P \frac{\rho_F}{\rho_P} (\mathbf{u}_F \nabla \mathbf{u}_F + \mu \nabla^2 \mathbf{u}_F) \quad (3.30)$$

Eine weitere Kraft stellt die sog. **hydrostatische Auftriebskraft** dar. Hierbei wird der Einfluss der Gravitation auf das Partikel berücksichtigt. Sie lässt sich berechnen aus

$$\mathbf{F}_A = m_P \cdot g (\rho_P - \rho_F) \quad (3.31)$$

Die drei vorgestellten Kräfte reichen für viele Anwendung zur Beschreibung der Partikeltrajektorien aus. Auch für diese Arbeit wurden keine weiteren Einflüsse berücksichtigt. Der Vollständigkeit halber werden im Folgenden weitere mögliche Kräfte kurz vorgestellt.

Durch die Haftbedingung an der Partikeloberfläche reißt das Partikel das umgebende Fluid mit sich und führt somit zu einer Beschleunigung. Dies führt zu einem zusätzlichen Widerstand, der als **virtuelle Masse** bezeichnet wird,

$$\mathbf{F}_{VM} = c_{VM} \frac{1}{2} m_F \left(\frac{d\mathbf{u}_F}{dt} - \frac{d\mathbf{u}_P}{dt} \right) \quad (3.32)$$

Die sog. **Basset-Kraft** beschreibt die Zähigkeitskraft, die sich aus einer instationären

Beschleunigung des Partikels relativ zum Fluid ergibt,

$$\mathbf{F}_B = 3\pi d_P \rho_F \nu_F \int_{-\infty}^t K(t - \tau, \tau) \frac{d(\mathbf{u}_F - \mathbf{u}_P)}{d\tau} d\tau \quad (3.33)$$

Der Term $K(t - \tau, \tau)$ führt jedoch zu einer hohen Komplexität des Ausdrucks und somit auch zu einem hohen Aufwand für die Berechnung. Des Weiteren spielt diese Kraft für $\rho_F/\rho_P \ll 1$, wie es in Gas-Feststoff-Strömungen der Fall ist, eher eine untergeordnete Rolle und ist deshalb vernachlässigbar.

Wird auch die Rotation berücksichtigt, so ergeben sich zwei weitere Kräfte, die einen Einfluss auf die Partikelbewegung ausüben.

Die Rotation eines sich parallel mit der Strömung mitbewegenden Partikels bewirkt durch die Haftbedingung an der Partikeloberfläche, dass das Fluid auf der einen Seite verzögert und auf der anderen Seite beschleunigt wird. Hierdurch entstehen Druckunterschiede entlang der Partikeloberfläche, die zu einer Kraft quer zur Strömungsrichtung führt. Diese Kraft wird als sog. **Magnus-Kraft** bezeichnet,

$$\mathbf{F}_M = c_M \frac{\pi}{8} \rho_F d_P^2 \frac{|\mathbf{u}_{rel}|}{|\omega_{rel}|} (\omega_{rel} \times \mathbf{u}_{rel}) \quad (3.34)$$

Bewirkt der Geschwindigkeitsgradient eine Scherung der Strömung, führt dies ebenfalls zu einer unregelmäßigen Dichteverteilung und somit zu einer Querkraft auf das Partikel in Richtung der größeren Relativgeschwindigkeit. Dieses Kraft wird als **Saffman-Kraft** bezeichnet und lässt sich mittels eines empirischen Beiwerts c_S bestimmen zu

$$\mathbf{F}_S = c_S \frac{1}{4} \rho_F d_P^2 \frac{\sqrt{\nu_F}}{\sqrt{\Omega_F}} (\mathbf{u}_{rel} \times \Omega_F) \quad (3.35)$$

mit $\Omega_F = \nabla \times \mathbf{u}_F$ als Rotation des Fluidgeschwindigkeitsfeldes. Diese Kraft spielt hauptsächlich in Wandnähe sowie am Rand von Freistrahlen eine Rolle.

Die Lagrang'sche Betrachtungsweise ermöglicht es, unterschiedliche Partikelgrößen innerhalb einer Phase miteinzubeziehen. Des Weiteren lassen sich Stoff- und Wärmetransportphänomene wesentlich detaillierter beschreiben. Für eine große Anzahl von Partikeln ist dieses Verfahren jedoch sehr rechenaufwendig, da für jedes Partikel eine Bewegungsgleichung gelöst werden muss. Aus diesem Grunde wird in der Regel

nicht jedes Partikel einzeln simuliert, sondern mehrere Partikel zu einem sog. CLUSTER zusammengefasst, der durch ein repräsentatives Partikel in Masse, Temperatur, Geschwindigkeit etc. definiert wird. In OpenFOAM hat sich hierfür anstelle von CLUSTER der Begriff CLOUD eingebürgert.

Eine weitere Schwierigkeit stellt in der Lagrang'schen Betrachtungsweise das Einbeziehen turbulenter Effekte der kontinuierlichen Phase auf die disperse Phase dar. Da im Gegensatz zum Zwei-Fluid-Modell die Turbulenzmodelle nur in der Euler'schen Betrachtungsweise Anwendung finden können, muss für die turbulente Dispersion der Partikelphase ein zusätzliches Modell definiert werden. Dieses beruht in der Regel auf einem stochastischen Ansatz. In OpenFOAM wird hierzu zunächst die lokale Geschwindigkeitsschwankung des Fluids am aktuellen Partikelort bestimmt. Diese lässt sich für RANS-Simulationen aus der kinetischen Energie berechnen,

$$u'_F = \sqrt{\frac{2}{3}k} \quad (3.36)$$

Der Einfluss der Schwankungsgeschwindigkeit des Fluids auf das Partikel wird beschrieben über

$$\mathbf{u}_{P,turb} = \mathbf{\Gamma} \cdot u'_F \quad (3.37)$$

Hierbei stellt $\mathbf{\Gamma}$ ein Zufallsvektor mit Mittelwert null und einer Standardabweichung von eins dar. Dieser Vektor wird nun auf den mittleren Geschwindigkeitsvektor des Partikel addiert und führt somit zu einer stochastischen Bahnberechnung. Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass dieses Modell nur dann gilt, wenn die Verweildauer des Partikels in dem turbulenten Wirbel kleiner als dessen Lebensdauer τ_e ist und die in diesem Zeitintervall zurückgelegte Strecke kürzer als die Wirbelgröße l_e ist. Lebensdauer und Größe des Wirbels lassen sich bestimmen über

$$l_e = C_\mu^{3/4} \frac{k^{3/2}}{\varepsilon}, \quad \tau_e = \frac{l_e}{\sqrt{\frac{2}{3}k}} \quad (3.38)$$

Die Verweildauer des Partikels in dem Wirbel ergibt sich aus der Relativgeschwindig-

keit zwischen Partikel und Fluid zu

$$\tau_{P,e} = \frac{C_\mu^{3/4} k^{3/2}}{|\mathbf{u}_{\text{rel}}| \varepsilon} \quad (3.39)$$

C_μ ist eine Konstante aus dem k- ε -Modell mit einem Wert von 0.09. Zusätzlich bietet OpenFOAM ein Modell an, in dem davon ausgegangen wird, dass die Strömung in Richtung des negativen Gradienten der kinetischen Energie gestört wird ($-\nabla k$) und nicht in eine zufällige Raumrichtung. Die grundsätzliche Prozedur ändert sich dabei nicht. Auch hierbei wird ein Zufallsvektor generiert, allerdings mit einer vorgegebenen Richtung.

Realistische Simulation von Mehrphasenströmungen in der Euler-Lagrange'schen Betrachtungsweise müssen zudem Partikelkollisionen berücksichtigen. Hierzu zählen Kollision zwischen Partikel und Wand, als auch zwischen Partikel und Partikel. Da für die in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen beide Effekte eine untergeordnete Rolle spielen, werden sie an dieser Stelle lediglich erwähnt, auf deren Modellierung wird aber nicht weiter eingegangen. Für Partikel-Wand-Interaktionen steht in OpenFOAM ein einfaches Stoßmodell zur Verfügung. Ein Modell für Partikel-Partikel-Interaktionen ist in der genutzten Version nicht implementiert.

Das bisher beschriebene Verfahren beschreibt den Einfluss der kontinuierlichen Phase auf die Partikelphase und wird aus diesem Grunde EIN-WEGE-KOPPELUNG genannt. In der Realität üben jedoch große aber auch viele kleine Partikel ebenfalls einen Einfluss auf die Strömung aus. Wird dies berücksichtigt spricht man von einer ZWEI-WEGE-KOPPELUNG. Die Koppelung erfolgt über die in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Quellterme in den jeweiligen Erhaltungsgleichungen.

KAPITEL 4

Modellierung der Borpartikelverbrennung

Im Kapitel 1 wurde bereits aufgezeigt, dass in der Vergangenheit mehrere Verbrennungsmodelle entwickelt wurden, die zum Teil aufeinander aufbauen, aber sich dennoch stark in Komplexität und Detaillierungsgrad voneinander unterscheiden. In seiner Dissertation von 2009 [Hus09] sowie in einem zweiteiligen Artikel [HP10a][HP10b] hat HUSSMANN die Vor- und Nachteile der einzelnen Modellansätze hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit in numerischen Strömungslösern untersucht. Ziel war es, hierdurch die Berechnung von Feststoffstaustrahltriebwerken mit Bor als Treibstoff einerseits zu ermöglichen und andererseits einen höheren Detaillierungsgrad zu erreichen, als mit bis dahin üblicherweise verwendeten Einschnittmechanismen. Zur Auswahl standen das äußerst komplexe Modell der Princeton/Aerodyne-Gruppe (PA-Modell) und das einfachere Modell der Pennsylvania-State-University (PSU-Modell). Relativ schnell zeigte sich, dass das PA-Modell zu umfangreich ist, um hiermit Berechnungen in einer akzeptablen Rechenzeit durchzuführen. Aus diesem Grunde entschied sich HUSSMANN für das PSU-Modell in Verbindung mit Erweiterungen zur Erhöhung des Detaillierungsgrades. Der Kern dieser Erweiterung besteht in einer ausführlichen Berechnung der Stoffkonzentrationen auf der Partikeloberfläche. Hierdurch können diffusive Limitierungen besser bestimmt werden. Des Weiteren wurden einige Reaktionsgeschwindigkeiten kritisch hinterfragt sowie eine Verdunstung des Bors oberhalb der Schmelztemperatur berücksichtigt. Das Modell unterscheidet drei verschiedene Phasen des Borpartikelabbrands. Zunächst wird das Partikel konvektiv oder durch Strahlung aufgeheizt. Im Anschluss erfolgt die reaktive Verdampfung der Oxidschicht, die das Partikel umgibt. Erst wenn die Oxidschicht vollständig entfernt wurde, erfolgt die Zündung und Verbrennung des Partikels.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das erweiterte PSU-Modell in den numerischen Strömungslöser OpenFOAM implementiert. Nachfolgend werden in diesem Kapitel die Grundlagen des Modells erläutert und auf die Unterschiede zum ursprünglichen PSU-Modell hingewiesen.

4.1 Erste Stufe der Verbrennung

Die erste Verbrennungsstufe beschreibt den Abbau der umgebenden Oxidschicht. Die Modellierung entspricht hierbei im Wesentlichen dem originalen PSU-Modell. Einzig für die Material- und die Transportgrößen wurde eine Temperaturabhängigkeit eingeführt. Die Bestimmung der Wärmekapazitäten sowie der Reaktionsenthalpien erfolgt mit Hilfe der NIST-JANAF-Tabellen [Cha98] sowie der thermodynamischen Datenbank von BURCAT und RUSCIC [BR05]. Die Oxidschicht, die das Partikel umgibt, besteht aus dem Boroxid B_2O_3 und liegt bereits ab einer Temperatur von 723 K in einem flüssigen Zustand vor. Da die Oxidschicht im Vergleich zum Partikelradius als sehr dünn angesehen werden kann (ca. 1 bis maximal 6 % des Ursprungsradius [Zho98a]), ist der Wärmeeintrag bei der Betrachtung einzelner Partikel vernachlässigbar klein. Aufgrund des flüssigen Zustands weist die Oxidschicht die Fähigkeit zur Selbstheilung auf. Das bedeutet, dass eventuell während der Verdampfung bildende Löcher sofort wieder geschlossen werden und der Borkern somit nicht in Kontakt mit der Gasatmosphäre steht. Somit kann eine Reaktion des Borkerns erst erfolgen, nachdem die Oxidschicht vollständig abgebaut wurde [Mei04].

Untersuchungen der PSU-Gruppe haben gezeigt, dass an der Grenzfläche vom Bor zum Boroxid eine Gleichgewichtsreaktion zur Bildung von $(BO_n)(l)$ -Molekülen führt, die durch polymerartige Verkettungen einen $(BO_n)(l)$ -Komplex bilden. Dieser Komplex diffundiert durch die Oxidschicht zur Oxidschicht-Gasatmosphären-Grenze. Der Kontakt mit der Gasatmosphäre führt zu einer heterogenen Reaktion mit den Gasspezies sowie dem Einsetzen eines Verdampfungsvorganges. Das PSU-Modell berücksichtigt vier verschiedene Oxidatoren: Sauerstoff (O_2), Wasserdampf ($H_2O(g)$) sowie Fluor (F) und Fluorwasserstoff (HF). Der Verdampfungsprozess wird über den Mechanismus GR1 modelliert und ergibt im Wesentlichen die gasförmige Spezies $B_2O_2(g)$.



Der Wert $\Delta H_{R,1}^{298}$ stellt die Reaktionsenthalpie der globalen Reaktion GR1 dar und ist nach SCHEER [Sch58] mit $\Delta H_{R,1}^{298} = 72,4 \text{ kcal/mol}$ angegeben.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird berechnet über

$$R_1 = \frac{p_{B_2O_2}^0}{\frac{1}{\alpha_1 \nu_1} + \frac{2R_u T_{PRP}}{D_{B_2O_2,g} Sh}} \quad (4.1)$$

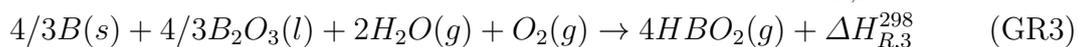
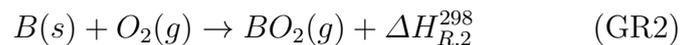
Hierbei stellt $p_{B_2O_2}^0$ den Gleichgewichtsdampfdruck der Spezies B_2O_2 , α_1 den Verdampfungskoeffizienten des $(BO)_n$ -Polymers, $D_{B_2O_2}$ den Diffusionskoeffizienten von B_2O_2 in der umgebenden Gasmischung, Sh die Sherwood-Zahl, R_u die universelle Gaskonstante, T_P die Partikeltemperatur und r_P den Partikelradius dar. Die Größe ν_1 wird als sog. HERTZ-KNUDSEN-FAKTOR bezeichnet. Dieser beschreibt die Molenstromdichte, in diesem Fall für die Spezies B_2O_2 , der auf eine Oberfläche treffenden Moleküle. Bei einer Betrachtung der Gleichung 4.1 zeigt sich, dass der erste Term im Nenner den kinetischen Widerstand repräsentiert, während der zweite Term einem diffusiven Widerstand entspricht, der durch die Bildung von B_2O_2 in der Gasphase entsteht. Der Gleichgewichtsdampfdruck berechnet sich nach SCHEER [Sch58] zu

$$\log p_{B_2O_2}^0 = 6,609 - \frac{72400}{4,575 \cdot T_P} \quad (4.2)$$

Die weiteren Parameter berechnen sich zu

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 0,03 \\ \nu_1 &= 6,06 T_P^{-0,5} && \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ atm s}} \right] \\ D_{B_2O_2,g} &= 1,937 \cdot 10^{-5} \frac{T_P^{3/2}}{P} && \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] \\ R_u &= 82,06 && \left[\frac{\text{cm}^3 \text{ atm}}{\text{mol K}} \right] \end{aligned} \quad (4.3)$$

Zusätzlich zu dem sehr langsamen Verdampfungsprozess tragen auch Oberflächenreaktionen von Oxidatoren und dem $(BO)_n$ -Polymer zum Abbau der Oxidationsschicht bei. Die Globalreaktion GR2 beschreibt hierbei die Reaktion mit reinem Sauerstoff. Zusätzlich entsteht in wasserdampfhaltigen Atmosphären ein weiterer Reaktionspfad über die Globalreaktion GR3. Diese lassen sich aufstellen zu



mit den Standardreaktionsenthalpien $\Delta H_{R,2}^{298} = -68,0 \text{ kcal/mol}$ und $\Delta H_{R,3}^{298} = -21,0 \text{ kcal/mol}$. Die Reaktionsraten werden berechnet über

$$R_j = \frac{X_{BO}^0}{\frac{1}{\alpha_j \nu_j p_k} \frac{x_P}{D_{BO, B_2O_3} n}}, \quad j = 2, 3 \quad (4.4)$$

Hierbei stellt j die Reaktionsnummer, X_{BO}^0 den Molenbruch im Gleichgewicht von $(BO)_n$ an der Grenzfläche von Bor zu Boroxid, α_j die Reaktionswahrscheinlichkeit, ν_j den Hertz-Knudson Faktor, p_k den Partialdruck der Spezies k und n die molare Dichte des Boroxids dar. Die einzelnen Werte lassen sich berechnen über

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= 0,035 \\ \nu_2 &= 7,84 T_P^{-0,5} && \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ atm s}} \right] \\ D_{BO, B_2O_3} &= 5,11 \cdot 10^{-5} \exp(-7500/T_P) && \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] \\ n &= 0,0266 && \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right] \\ X_{BO}^0 &= 2,32 \cdot 10^{-2} \left[1 - \exp\left(\frac{35000}{T_P} - \frac{35000}{1500}\right) \right] \\ \alpha_3 &= 0,4 \exp(-5500/T_P) \\ \nu_3 &= 10,54 T_P^{-0,5} && \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ atm s}} \right] \end{aligned} \quad (4.5)$$

Die Reaktionen mit den Nummern GR4 und GR5 beschreiben den Abbau der Oxidschicht mittels Fluorwasserstoff (HF) sowie reinem Fluor (F). Aufgrund der schwierigen Handhabung dieser Gase wurden diese für experimentelle Untersuchungen nicht genutzt. Es wurde darum auch von einer Implementierung Abstand genommen. Grundsätzlich erfolgt die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit analog zu GR2 und GR3. Eine spätere Ergänzung in das vorhandene Modell ist demnach ohne großen zusätzlichen Aufwand möglich. Ein Überblick über die modelltechnische Beschreibung findet man im Anhang B.

Aus den Gleichungen GR1 bis 4.4 können nun die in diesem Zeitschritt abreagierten Massen für Bor und das Boroxid berechnet werden. Diese bestimmen sich zu

$$\Delta m_{B, CS1} = A_P \Delta t M_B \left[\frac{2}{3} R_1 + R_2 + \frac{4}{3} R_3 \right] \quad (4.6)$$

$$\Delta m_{B_2O_3,CS1} = A_P \Delta t M_{B_2O_3} \left[\frac{2}{3} R_1 + \frac{4}{3} R_3 \right] \quad (4.7)$$

Hierbei stellt A_P die Partikeloberfläche und Δt den Zeitschritt dar. Die hierbei entstandene Reaktionswärme lässt sich berechnen durch

$$\Delta H_{CS1} = A_P \Delta t \left[\sum_{j=1}^3 R_j \Delta H_{R_j}^{298} \right] \quad (4.8)$$

4.2 Zweite Stufe der Verbrennung

Nachdem die Oxidschicht vollständig entfernt ist, erfolgt die Zündung und Reaktion des „sauberen“ Borpartikels. Da die erste Abbrandphase keinen nennenswerten Energieeintrag liefert und somit zu keinem signifikanten Anstieg der Partikeltemperatur führt, muss die Umgebungstemperatur hoch genug sein, damit das Borpartikel zünden kann (in wasserdampfhaltigen Atmosphären gilt, dass die Zündtemperatur T_{ign} größer als 1800 - 1900 K sein sollte).

Für eine Zündung ist wie bereits mehrfach erwähnt der Übergang von einem kinetisch-kontrollierten in ein diffusionslimitiertes Verbrennungsregime erforderlich. Somit müssen in einem geeigneten Verbrennungsmodell sowohl die kinetischen als auch die diffusiven Prozesse beschrieben werden können. Das ursprüngliche PSU-Modell greift diesbezüglich auf die Analogie elektrischer Schaltkreise zurück. Hierzu werden zunächst die einzelnen Prozesse in Form eines Widerstandes berechnet und anschließend in Form einer Parallelschaltung zu einem Gesamtwiderstand zusammengefasst [Tur12]. Dieses Konzept ist relativ einfach umzusetzen, da hierzu lediglich die Temperatur und die Stoffkonzentrationen in weiter Entfernung zum Partikel bekannt sein müssen. Aus verschiedenen Gründen, die später noch Erwähnung finden werden, entschied sich HUSSMANN dazu, die einzelnen Werte direkt auf der Partikeloberfläche zu bestimmen. Hierbei sind Diffusion und Kinetik nicht mehr zwei unabhängige Prozesse, die getrennt voneinander berechnet werden können, sondern beide Prozesse hängen nun voneinander ab. Dies führt zu einer wesentlich genaueren Darstellung der Stoffchemie.

Wie HUSSMANN außerdem zeigen konnte, ist es gerade bei größeren Partikeln möglich, dass während des Abbrands die Schmelztemperatur ($T_{B,melt}$) erreicht bzw. überschritten wird. Diese liegt nach Definition der Kuo-Gruppe bei ca. 2350 K. Da ein Aufschmelzen des Partikels mit einer Limitierung der Partikeltemperatur einhergeht, kann insbesondere im Hinblick auf die Simulation von Brennkammern dieser Prozess nicht vernachlässigt werden. Über die Einbindung in den entsprechenden

Löser sei an dieser Stelle auf den Abschnitt 4.4 verwiesen. Zusätzlich sei erwähnt, dass auch für die zweite Stufe des Partikelabbrands keine Reaktionen mit Fluor oder Fluorwasserstoff berücksichtigt wurden.

Die Reaktion von Bor mit Sauerstoff wurde erstmals von LI und WILLIAMS [LW93] beschrieben und wird über die globale Reaktionsgleichung GR6



mit der Standardreaktionsenthalpie $\Delta H_{R,6}^{298} = -102$ bis -110 kcal/mol berechnet. Für Reaktionen oberhalb der Schmelztemperatur wird B(s) durch B(l) ersetzt. Dies geschieht auch analog für die anderen Reaktionsmechanismen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird bestimmt über

$$R_6 = k_6 X_{O_2, \infty} p \quad (4.9)$$

Für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion GR6 geben Li und Williams eine experimentell bestimmte Korrelation an, die definiert ist durch

$$k_6 = \begin{cases} 0,0625 \pm 0,0125, & T_P > 2400 \text{ K} \\ \frac{31,5}{\sqrt{T_P}} \exp(-5630/T_P), & 1750 \text{ K} < T_P \leq 2400 \text{ K} \\ \frac{1,57 \cdot 10^8}{\sqrt{T_P}} \exp(-32500/T_P), & 1600 \text{ K} < T_P \leq 1750 \text{ K} \end{cases} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ atm s}} \right] \quad (4.10)$$

Diese Korrelation wurde von den Autoren auch für das PSU-Modell übernommen. Es zeigt sich, dass ab einer Partikeltemperatur von 2400 K die Temperaturabhängigkeit entfällt. Basierend auf den großen Diskrepanzen, die bei der Nachrechnungen der Abbrandzeiten für die Experimente nach MAČEK und SEMPLE, J. [MS69] erzielt wurden, hat HUSSMANN auch für diesen Bereich eine Temperaturabhängigkeit vorgeschlagen. Der Hintergrund hierfür war, dass bei deren Versuchen mit Partikelgrößen von $34,5 \mu\text{m}$ und $44,2 \mu\text{m}$ in Umgebungen mit einer hohen Sauerstoffkonzentration experimentiert wurde. Diese Kombination führt zu einem stark diffusionslimitierten Verhalten und folglich zu sehr hohen Partikeltemperaturen. Durch die Einführung einer Temperaturabhängigkeit, die zu einem Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur führt, kann hierdurch eine Verkürzung der Abbrandzeit erreicht werden. Aufgrund theoretischer Überlegungen schlägt HUSSMANN als

Geschwindigkeitskonstante in diesem Temperaturintervall folgende Korrelation vor:

$$k_6 (T_P > 2400 \text{ K}) = 0,0625 \cdot 1519,773 \exp(-17583/T_P) \quad (4.11)$$

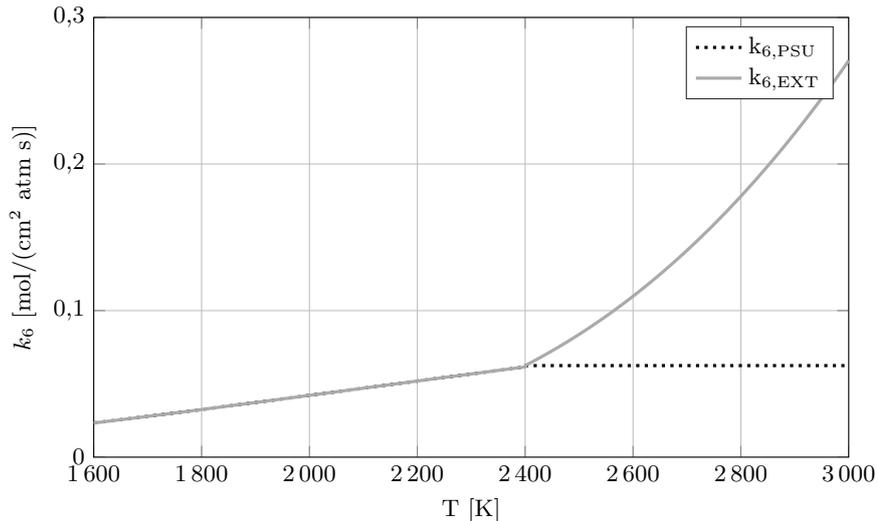


Abbildung 4.1: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_6

Nach Ansicht des Autors ist die Berücksichtigung einer Temperaturabhängigkeit für Temperaturen größer als $T_P = 2400 \text{ K}$, sinnvoll. Allerdings beruht die Korrelation von HUSSMANN nicht auf experimentellen Ergebnissen. Ferner scheint die Unterschätzung der Abbrandzeit für größere Partikel weniger an der Geschwindigkeitskonstante als vielmehr an der Annahme eines kugelförmigen Partikels zu liegen. An dieser Stelle sei bereits auf den Abschnitt 4.3 als auch auf die Experimente aus Kapitel 5 verwiesen.

Zusätzlich zu der geänderten Reaktionsgeschwindigkeit hat HUSSMANN einen Vorfaktor f_6 eingeführt. Dieser Faktor beschreibt das Verhältnis aus Sauerstoffmolanteil an der Partikeloberfläche zum Molanteil im Unendlichen. Dieser Faktor ist nötig, da die Originalkorrelation nach LI und WILLIAMS mit dem Partialdruck in großer Entfernung zum Partikel gebildet wird. Das erweiterte Modell bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit aber direkt auf der Partikeloberfläche. Insbesondere bei Reaktionen mit Diffusionshemmung kann dies zu einer deutlichen Diskrepanz führen, da nicht genügend Sauerstoff zum Partikel nachgeführt werden kann. Der Faktor f_6 hängt hierbei sowohl von der Partikeltemperatur als auch von der Partikelgröße ab (s. Abb. 4.2). Mittels einer Optimierungsroutine von HUSSMANN konnte eine stufenweise Korrelation erstellt werden, die die Geschwindigkeitskonstante gemäß Gl. 4.12 um den Kehrwert von f_6 erhöht.

$$f_6 = \frac{X_{O_2,s}}{X_{O_2,\infty}} \quad (4.12)$$

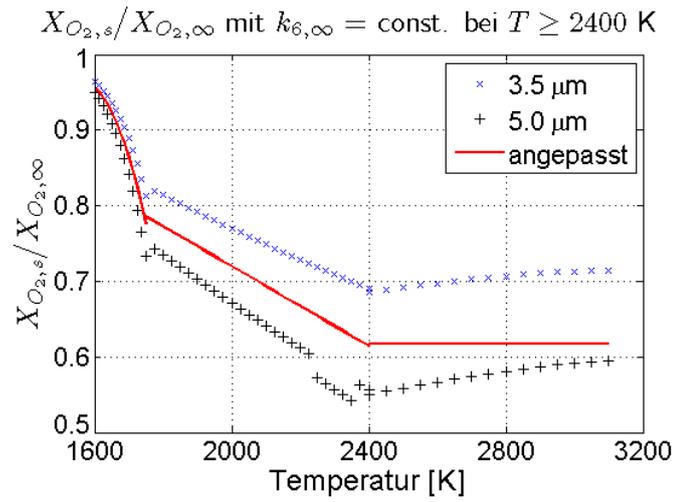
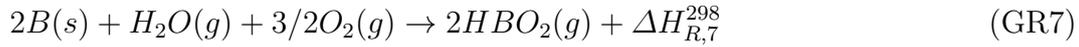


Abbildung 4.2: Temperaturverlauf des Verhältnisses des Sauerstoffmolanteils an der Oberfläche zu demjenigen in der Umgebung [Hus09]

In sogenannten „feuchten“ Atmosphären, in denen auch Wasserdampf vorhanden ist, bildet sich ein weiterer Reaktionspfad aus, der zu der globalen Reaktionsgleichung GR7



mit der Reaktionsrate

$$R_7 = k_7 \frac{X_{H_2O,\infty} P}{R_u T_P} \quad (4.13)$$

führt. Die Reaktionsenthalpie wird mit $\Delta H_{R,7}^{298} = -210 \text{ kcal/mol}$ angegeben. Für das PSU-Modell wurde von ULAS für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_7 folgende Korrelation vorgeschlagen:

$$k_7 = \underbrace{857 \cdot T_P^{0.5}}_{\text{Kollisionsfrequenz}} \cdot \underbrace{0.3 \exp(574/T_P)}_{\text{Reaktionswahrscheinlichkeit}} \left[\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right] \quad (4.14)$$

Die Korrelation wurde hierbei direkt aus dem PA-Modell übernommen, während die Reaktionswahrscheinlichkeit an experimentelle Daten aus einer Veröffentlichung von SMOLANOFF et al. [Smo96] angepasst wurden. Nach Aussage von HUSSMANN [Hus09] besteht jedoch eine für ihn nicht erklärable Diskrepanz zwischen den experimentellen Daten und den berechneten Werten anhand der Korrelation von ULAS. Aus diesem Grunde wurde von ihm eine erneute Anpassung vorgenommen, die zu folgender Gleichung führt:

$$k_7 = 857 \cdot T_P^{0.5} \cdot \left(-8.05 \cdot 10^5 \frac{1}{T_P^2} + 1740 \frac{1}{T_P} - 1.32 \right) \quad (4.15)$$

Ein Vergleich der mit Gleichung 4.14 und 4.15 berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Wie sich zeigt, sind die Unterschiede durchaus signifikant. Bei einer Partikeltemperatur von 2400 K wird mit der Korrelation nach HUSSMANN eine Beschleunigung der Reaktion um 24 % erreicht.

Die von SMOLANOFF et al. [Smo96] durchgeführten Experimente wurden nahe dem Vakuumzustand durchgeführt, wodurch keine Diffusionshemmung der Reaktion auf der Partikeloberfläche bestand. Das heißt, die Korrelation bezieht sich nicht wie

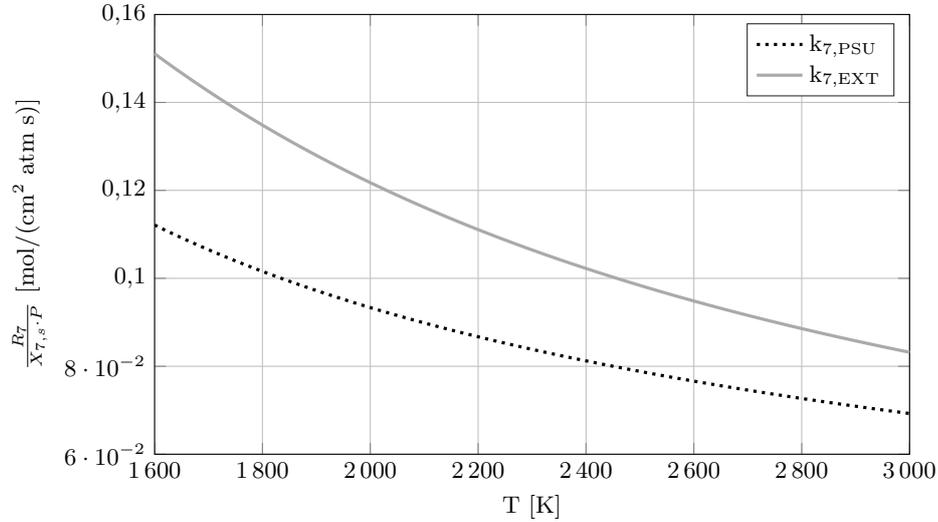


Abbildung 4.3: Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit R_7

im PSU-Modell angegeben auf die Wasserdampfkonzentration in der Umgebung, sondern auf die Konzentration direkt auf der Partikeloberfläche. Somit lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit schreiben als

$$R_7 = k_7 \frac{X_{H_2O,s} P}{R_u T_P} \quad (4.16)$$

Für die Reaktion GR7 wird neben Wasserdampf auch Sauerstoff benötigt. Da dieser in den Gleichungen des PSU-Modells nicht berücksichtigt wird, hat HUSSMANN eine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit basierend auf der Sauerstoffkonzentration vorgeschlagen. Hierfür wird ein Limitierungsfaktor f_{lim,O_2} eingeführt, der definiert ist durch

$$f_{lim,O_2} = \max \left\{ 0, \frac{1}{2} \left(1 + \tanh \left[\pi \left(2 \frac{Y_{O_2,s}}{Y_{O_2,lim}} - 1 \right) \right] \right) \right\} \quad (4.17)$$

und die Geschwindigkeitskonstante limitiert zu

$$k_7^* = f_{lim,O_2} \cdot k_7 \quad (4.18)$$

Die Größe $Y_{O_2,lim}$ gibt die Schwelle an, ab der die volle Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden kann. Hierfür wurde ein Wert von 0,015 gewählt. $Y_{O_2,s}$ steht für den

Massenbruch von Sauerstoff auf der Partikeloberfläche. Dieser Wert ist zunächst nicht bekannt, da die Parameter des PSU-Modells sich standardmäßig auf die Massenbrüche in großer Entfernung des Partikels beziehen. Im Zusammenhang mit einer detaillierteren Betrachtungsweise der Oberflächenchemie durch HUSSMANN wird dieser Wert, wie nachfolgend beschrieben, iterativ bestimmt. Hintergrund für die Erweiterung der Oberflächenchemie ist die Einführung nach ULAS et al. [UKG01] von einem sog. OBERFLÄCHENBEDECKUNGSFAKTOR θ_j in das PSU-Modell und der damit einhergehenden Betrachtungsweise der physikalischen Effekte auf der Partikeloberfläche. Der Oberflächenbedeckungsfaktor gibt an, mit welchem Anteil jeder Oxidator in Kontakt mit der Partikeloberfläche steht und berechnet sich zu

$$\theta_j = \frac{1}{N} \quad (4.19)$$

mit N als Menge aller Oxidatoren. Der Oberflächenbedeckungsfaktor berücksichtigt also die Präsenz mehrerer Oxidatoren und verringert die Reaktionskonstante k_6 zu:

$$k_6^* = \theta_j \cdot k_6 \quad (4.20)$$

Der Hauptkritikpunkt für die Einführung eines solchen Oberflächenbedeckungsfaktors liegt darin, dass alle Oxidatoren gleich limitierend wirken und der Einfluss von Inertgasen nicht ausreichend berücksichtigt wird. Generell wird dieser Faktor nur benötigt, da in dem PSU-Modell keine genaue Bestimmung der Spezieskonzentrationen an der Partikeloberfläche erfolgt. Anstelle dessen beziehen sich alle Gleichungen und Korrelationen auf die jeweilige Stoffkonzentration in der Umgebung. Hierdurch werden zum einen die diffusiven Transportprozesse zwischen Umgebung und Partikeloberfläche nicht ausreichend berücksichtigt, zum anderen werden auch die jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten nicht absolut korrekt bestimmt, da die meisten Korrelationen von LI und WILLIAMS übernommen wurden und sich auf den Stoffmassenbruch auf der Partikeloberfläche beziehen.

Aus diesem Grunde werden in dem erweiterten PSU-Modell die Speziesmassenbrüche auf der Partikeloberfläche direkt bestimmt. Zusätzlich wird auch eine Verdunstung von gasförmigen Bor $B(g)$ mit einbezogen. Der höhere Genauigkeitsgrad wird hierbei durch höheren Rechenaufwand erkauft, da nun für alle Spezies der Massenbruch auf der Partikeloberfläche bestimmt werden muss. Hierfür wird die Spezieserhaltungsgleichung für jede Spezies k in radialer Richtung aufgestellt. Unter der Annahme

eines quasi stationären Zustandes und eines sphärischen Partikels führt dies zu

$$\rho u_r \frac{dY_k}{dr} - \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \rho D \frac{dY_k}{dr} \right) = 0 \quad (4.21)$$

bzw. nach Transformation von Gleichung 4.21 zu

$$\dot{m}_{net} \frac{dY_k}{dr} - 4\pi \frac{d}{dr} \left(r^2 \rho D_{k,m} \frac{dY_k}{dr} \right) = 0 \quad (4.22)$$

Hierbei ist \dot{m}_{net} mit der Menge des reagierenden Bors \dot{m}_B . Diese Größe kann nun bestimmt werden unter der Annahme, dass alle Reaktionen auf der Partikeloberfläche stattfinden. Weiterhin gilt, dass das Produkt aus Dichte und Diffusionskoeffizienten entlang des radialen Verlaufs einem mittleren Referenzwert entspricht. Hierbei wird von HUSSMANN ein Ansatz aus der Tröpfchenverbrennung gewählt, der als sog. 1/3-Regel von SPARROW und GREGG [SG58] sowie YUEN, M. C. und CHEN [YC76] oder alternativ als 1/2-Regel nach RENKSIZBULUT und YUEN, M. C. [RY83] bekannt ist und über

$$\begin{aligned} T_{ref} &= T_s + f_1 (T_\infty - T_s) \\ Y_{ref} &= Y_s + f_1 (Y_\infty - Y_s) \end{aligned} \quad (4.23)$$

mit $f_1 = 1/3$ bzw. $1/2$ definiert ist. Mit Hilfe dieser Referenzwerte können Dichte und Diffusionskoeffizient berechnet werden.

Anschließende Integration der Gleichung 4.22 führt zu der radialen Verteilung des Massenbruchs der Spezies k in der Umgebung des Partikels

$$Y_k(r) = \varepsilon_k + (Y_{k,\infty} - \varepsilon_k) \exp(-\alpha_k/r) \quad (4.24)$$

mit dem entsprechenden Massenbruch auf der Partikeloberfläche von

$$Y_{k,s} = \varepsilon_k + (Y_{k,\infty} - \varepsilon_k) \exp(-\alpha_k/r_s) \quad (4.25)$$

Die Parameter α_k und ε_k werden bestimmt durch

$$\alpha_k \equiv (r_s^2 \dot{m}_{net,s}) / (\rho D_{k,m}) \quad (4.26)$$

und

$$\varepsilon_k \equiv -4\pi / r_s^2 \frac{\sum_{j=6}^7 R_j \nu_{k,j} / (\nu_{B,j} M_k)}{\dot{m}_{net,s}} \quad (4.27)$$

Hierbei steht $\nu_{k,j}$ für den stöchiometrischen Koeffizienten der Spezies k in der Globalreaktion j . Der Parameter ε_k bezeichnet das Verhältnis des umgesetzten Massenstroms der Komponente k zum konvektiven Nettogesamtmassenstrom $\dot{m}_{net,s}$. Es gilt ferner

$$\sum_{k=1}^n \varepsilon_k = 1 \quad (4.28)$$

Um numerische Fehler möglichst gering zu halten, wird der Massenbruch von N_2 nicht direkt berechnet, sondern aus der Bedingung $\sum Y_k = 1$ heraus anhand der übrigen Stoffmassenbrüche direkt bestimmt. Da in Gleichung 4.27 der Faktor $\dot{m}_{net,s}$ nicht bekannt ist, muss eine iterative Lösung zur Bestimmung der einzelnen Speziesmassenbrüche durchgeführt werden. Hierzu werden zunächst als Startwert die jeweiligen Speziesmassenbrüche auf der Partikeloberfläche vorgegeben. Durch den gewählten Ansatz der Quasistationarität wird hierdurch auch gleichzeitig die Partikeltemperatur T_p festgelegt. In einem nächsten Schritt kann nun die Menge des reagierenden Bors $\dot{m}_{net,s}$ berechnet werden. Zusätzlich wird für jede Spezies das Produkt aus Dichte und Diffusionskoeffizienten bestimmt. Man erhält nun eine Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten für jeden Speziesmassenbruch Y_k , die sich algebraisch lösen lässt. Als Ergebnis erhält man die neuen Massenanteile auf der Partikeloberfläche $Y_{k,s}$ und der nächste Iterationsschritt beginnt. In der Regel reichen für diese Berechnung wenige Iterationsschritte aus. Dieser Vorgang wiederholt sich für jeden Zeitschritt.

Erste Rechnungen mit dem hier beschriebenen Modell haben gezeigt, dass die Partikeltemperatur sehr stark vom Partikeldurchmesser abhängt. Bei größeren Partikeln können rasch Temperaturen um die 2600 K erreicht werden. Bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur muss aus diesem Grunde auch eine Verdunstung des Bors mit berücksichtigt werden. Der verdunstete Massenstrom kann bestimmt werden

über

$$\dot{m}_{vap} = \frac{\rho D_{B,m}}{r_s} \ln \left(\frac{Y_{B,\infty} - \varepsilon_B}{Y_{B,s} - \varepsilon_B} \right) \quad (4.29)$$

mit

$$\varepsilon_B = \frac{\dot{m}_{vap}}{\sum_{j=6}^7 (R_j M_B) + \dot{m}_{vap}} \quad (4.30)$$

Die Bestimmung von \dot{m}_{vap} erfolgt mit Hilfe der Newton-Methode. Die Zusammensetzung der Gasphase wird hierbei konstant gehalten.

Unter Beachtung der vorstehend aufgezeigten Zusammenhänge ist es nun möglich auch für die zweite Stufe der Verbrennung die Massenänderung des Borpartikels zu bestimmen.

$$\Delta m_{B,CS_2} = A_P \Delta t \left[\sum_{j=6}^7 R_j M_B + \dot{m}_{vap} \right] \quad (4.31)$$

Die freiwerdende Reaktionswärme wird oberhalb von T_{melt} um die für die Verdampfung benötigte Energie reduziert und berechnet sich zu

$$\Delta H_{CS_2} = A_P \Delta t \left[\sum_{j=6}^7 R_j \Delta H_{R_j}^{298} - \dot{m}_{vap} h_v \right] \quad (4.32)$$

mit h_v als Verdampfungsenthalpie für Bor.

4.3 Einfluss der Partikelsphärizität auf die Reaktionsrate

Für das beschriebene Modell wurde die Annahme getroffen, dass sich die Partikel als Kugel darstellen lassen. Dies vereinfacht zum einen die Aufstellung der zu lösenden Differentialgleichungen, zum anderen lassen sich auch Faktoren wie der Wärmeübergang deutlich leichter bestimmen. Für Partikel mit kleinem Durchmesser ist diese Annahme durchaus gerechtfertigt. Mit steigendem Durchmesser zeigt sich, dass die unter dieser Annahme berechneten Abbrandzeiten gegenüber experimentell

ermittelten Daten deutlich überschätzt werden. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Abbrandzeit im Wesentlichen von dem Verhältnis von Oberfläche zum Volumen abhängt.

$$G = \frac{A_p}{V_p} \propto \frac{1}{r_p} \quad (4.33)$$

Je größer das Verhältnis, desto mehr Masse kann pro Zeiteinheit über die Oberfläche von der Gesamtmasse abreagieren. Für die Kugel gilt, dass sie im Vergleich zu allen anderen geometrischen Formen die geringste Oberfläche aufweist, um ein Volumen einzuschließen. Eine Abweichung der Kugelform führt demnach zu einem größeren Oberfläche-Volumen-Verhältnis und somit zu einer kürzeren Abbrandzeit.

Um diesen Umstand speziell für größere Partikel zu berücksichtigen, wird ein sog. SPHÄRIZITÄTSFAKTOR Ψ eingeführt. Dieser Faktor vergleicht gemäß Gleichung 4.34 die Kugeloberfläche eines Partikelvolumens mit dessen realer Oberfläche.

$$\Psi = \frac{A_{Kugel}}{A_{real}} = \frac{\pi^{\frac{1}{3}} (6V_P)^{\frac{2}{3}}}{A_P} \quad (4.34)$$

Für Partikel, die näherungsweise eine Kugelform aufweisen, geht Ψ gegen 1. Dieser Faktor kann beispielsweise über mikroskopische Aufnahmen bestimmt werden. Hierbei werden zunächst die Oberfläche der Partikel und anschließend das Volumen der Partikel bestimmt. Anschließend erfolgt die Berechnung des Sphärizitätsfaktors. Da in der Regel bei solchen Aufnahmen nur 2-dimensionale Informationen vorliegen, muss eine Berechnung basierend auf einem Vergleich von Umfang zur Fläche erfolgen. Grundsätzlich empfiehlt sich anschließend eine Korrektur der Werte im Hinblick auf eine Anpassung an die reale 3-dimensionale Gestalt der Partikel.

Die Gleichungen 4.31 und 4.32 ändern sich bei Kenntnis des Sphärizitätsfaktors zu

$$\Delta m_{B,CS2} = \frac{A_P}{\Psi} \Delta t \left[\sum_{j=6}^7 R_j M_B + \dot{m}_{vap} \right] \quad (4.35)$$

$$\Delta H_{CS2} = \frac{A_P}{\Psi} \Delta t \left[\sum_{j=6}^7 R_j \Delta H_{R_j}^{298} - \dot{m}_{vap} h_v \right] \quad (4.36)$$

4.4 Implementierung des Abbrandmodells in OpenFOAM

Für die Implementierung des heterogenen Borverbrennungsmodells in OpenFOAM wurde ein bereits vorhandener Löser, der ursprünglich für die Reaktion von Kohlepartikeln entwickelt wurde, modifiziert. Dieser basiert auf dem Euler-Lagrange-Verfahren und verfügt über eine Zwei-Wege-Koppelung zwischen der Fluid- und der Partikelphase. Hierdurch ist es möglich, Masse, Impuls, Energie und Spezies zwischen beiden Lösern auszutauschen. Ein weiterer Vorteil besteht in der bereits vorhandenen Berücksichtigung von Oberflächenreaktionen, so dass der Schwerpunkt der Arbeit fast vollständig in der Implementierung des Verbrennungsmodells lag. Im Folgenden werden die wichtigsten Merkmale des verwendeten Löser kurz vorgestellt. Zudem wird auch auf Unterschiede zu dem von HUSSMANN verwendeten 1-dimensionalen Löser eingegangen, der für die Berechnungen in die kommerzielle Entwicklungsumgebung MATLAB implementiert wurde. Der Löser lag dem Autor dieser Arbeit zur Benutzung vor. Im Abschnitt 5.1 erfolgt eine Verifizierung des in OpenFOAM implementierten Modells mit den Berechnungen von HUSSMANN sowie eine anschließende Validierung für eine diffusionslimitierte Verbrennung anhand experimenteller Vergleichsmessungen.

4.4.1 Berücksichtigung des Schmelzens bzw. Erstarrens des Borpartikels

In Abschnitt 4.2 wurde bereits erwähnt, dass je nach Umgebung und Partikeldurchmesser die Schmelztemperatur von Bor überschritten werden kann. In diesem Fall führt die durch Reaktion freiwerdende Wärme nicht zu einem weiteren Anstieg der Partikeltemperatur, sondern zu einem Fortschritt des Schmelzprozesses. Die Partikeltemperatur selbst wird dabei auf die Schmelztemperatur begrenzt. Eine solcher Prozess ist standardmäßig nicht in OpenFOAM vorgesehen. Um dennoch ein Aufschmelzen aber auch ein Erstarren von Borpartikeln zu berücksichtigen, wurde ein Kunstgriff angewandt. Hierzu sei zunächst angemerkt, dass in OpenFOAM ein Partikel aus unterschiedlichen Spezies zusammengesetzt werden kann. Hierfür wurden bis jetzt nur Bor im festen Zustand $B(s)$ sowie Boroxid B_2O_3 berücksichtigt. Für die Implementierung von Schmelz- und Erstarrungsprozessen wird nun auch Bor im flüssigen Zustand $B(l)$ für die Untersuchung einbezogen. Zudem wird für Bor sowohl im flüssigen als auch im festen Zustand eine äquivalente Spezies für den Schmelzprozess $B(s)_{melt}$ und $B(l)_{melt}$ eingeführt. Diese unterscheiden sich nur in einer künstlich stark erhöhten Wärmekapazität. Bei einem Überschreiten der Schmelztemperatur wird nun in einem ersten Schritt die Masse der Spezies $B(s)$ vollständig in die Spezies $B(s)_{melt}$ verschoben und hierdurch die Wärmekapazität hochgesetzt. Die hohe Wärmekapazität hat zur Folge, dass sich ein Partikel nicht weiter aufheizt. Zugleich wird die Masse berechnet, die während des betrachteten Zeitschritts aufgeschmolzen wird und in die Spezies $B(l)_{melt}$ überführt wird. Diese

berechnet sich zu

$$\Delta m_{melt} = \frac{\Delta H_{CS2} - A_P h_c (T_P - T_\infty) \Delta t}{\Delta h_{m,B}} \quad (4.37)$$

mit $\Delta h_{m,B}$ als Schmelzenthalpie von Bor. Wärmeverluste durch Strahlung wurden in dieser Betrachtung nicht berücksichtigt. Ist der Partikel vollständig aufgeschmolzen, erfolgt eine weitere Massenverschiebung von $B(l)_{melt}$ nach $B(l)$. Die Wärmekapazität wird wieder herabgesetzt und eine weitere Aufheizung des Partikels erfolgt. Ab einem bestimmten Punkt dominieren die Wärmeverluste des Partikels gegenüber der reaktiv freigesetzten Wärme und das Partikel kühlt sich ab. Wird hierbei die Schmelztemperatur unterschritten, erfolgt eine erneute Verfestigung des Partikels. Dieser Ablauf entspricht einem entgegengesetzten Schmelzprozess, wodurch sich die Vorzeichen in der Routine ändern. Zusätzlich wurden unterschiedliche Dichten für festes und flüssiges Bor verwendet, um so eine möglichst realistische Annäherung der tatsächlichen Dichte während der Phasenänderung zu erreichen.

4.4.2 Stoffwerte

Die Bestimmung der Stoffwerte, also insbesondere der Wärmekapazitäten c_p und der spezifischen Bildungsenthalpien h_R^{298} , erfolgt in OpenFOAM für Feststoffe und Gase in unterschiedlicher Art und Weise. Für die Gasphase können die sog. NASA-POLYNOME benutzt werden. Hierbei handelt es sich um Polynome 7. Grades. Die dazugehörigen Koeffizienten sind unterteilt in einen niedrigen und einen hohen Temperaturbereich mit entsprechender Angabe einer Unterscheidungstemperatur T_{common} . Die Gastemperatur entscheidet also darüber, welche Koeffizienten für die Berechnung genutzt werden. Mit Hilfe dieser Polynome können sowohl die Wärmekapazität, als auch die Bildungsenthalpien und die Entropie berechnet werden. Hierfür gelten folgende Berechnungsvorschriften:

$$\begin{aligned} \frac{c_p}{R} &= a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \\ \frac{h_R}{TR} &= a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T} \\ \frac{s_R}{R} &= a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7 \end{aligned} \quad (4.38)$$

Im Gegensatz dazu können für Feststoffe lediglich konstante Stoffwerte vorgegeben werden. Aus diesem Grund muss insbesondere für die Wärmekapazität ein geeigneter mittlerer Wert bestimmt werden, der den betrachteten Temperaturbereich gut abbildet. Die gewählten Stoffwerte sind in der Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Implementierte Wärmekapazitäten und Dichten für die Spezies in der Feststoffphase

Spezies	c_p	$\frac{J}{kgK}$	ρ	$\frac{kg}{m^3}$
B(s)	2000		2370	
B(l)	2942		2080	
B ₂ O ₃	1863		1850	

KAPITEL 5

Validierung des Abbrandmodells anhand der Einzelpartikelbetrachtung

Vor der Verwendung des beschriebenen Modells waren eine Verifizierung sowie eine Validierung unumgänglich, um die Qualität der Rechenergebnisse zu überprüfen. Ein Blick auf bereits vorhandene experimentelle Daten aus der Literatur zeigt, dass Abbrandzeitmessungen bisher lediglich bei diffusionslimitierten Reaktionen durchgeführt wurden. Der Vorteil hierbei ist, dass beim Übergang zwischen erster und zweiter Zündstufe ein großer Temperaturanstieg erfolgt, der zu einem starken Anstieg der Leuchtintensität innerhalb der Partikeltrajektorie führt. Hierdurch ist es möglich beide Zündstufen zu unterscheiden und einzeln zu vermessen. Aus instationärer Sicht ist diese Diffusionslimitierung gemäß Kapitel 2.1.2 nur für einen bestimmten Bereich des Verbrennungsprozesses gewährleistet. Daher wird nachfolgend der Begriff der Diffusionslimitierung dazu verwendet, einen Verbrennungsprozess zu beschreiben, bei dem lediglich eine Zündung des Partikels erfolgt.

Mit Blick auf reale Anwendungsbereiche müssen aber auch kinetisch limitierte Reaktionen durch ein geeignetes Modell beschrieben werden können. Aus diesem Grunde wurden im Rahmen dieser Forschungsarbeit auch Experimente für kinetisch limitierte Reaktionen durchgeführt und hinsichtlich der Abbrandzeit analysiert.

5.1 Verifizierung und Validierung für diffusionslimitierte Verbrennungsprozesse

Zunächst musste für den diffusionslimitierten Fall geklärt werden, ob das Abbrandmodell innerhalb der Simulationsumgebung OpenFOAM genutzt werden kann und inwieweit die hiermit erzielten Ergebnisse mit experimentellen Daten übereinstimmen. Besonders gut eignen sich hierfür die Versuche von YEH und KUO [YK96]. Diese basieren auf Abbrandzeitmessungen von Einzelpartikeln, die in den heißen Abgasen einer vorgemischten $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Flamme gezündet wurden. Durch die Nutzung eines sog. FLACHFLAMMENBRENNERS konnten besonders konstante Umgebungsbedingungen im Hinblick auf Temperatur und Stoffkonzentrationen geschaffen werden, um so mittels eindimensionaler Nachrechnungen eine Validierung des Abbrandmodells

durchführen zu können. Die entsprechenden Randbedingungen für die Berechnungen sind in der Tabelle 5.1 zusammengefasst. Der mittlere Durchmesser des Partikels beträgt $3\ \mu\text{m}$.

Tabelle 5.1: Berechnete Testfälle von YEH und KUO [YK96]

Fall	T_{gas} [K]	X_{O_2}	$X_{\text{H}_2\text{O}}$	v_{rel} [cm/s]
A	1962	0,1824	0,1839	0,0115
B	1988	0,2342	0,1848	0,0130
C	1993	0,1260	0,1923	0,0135
D	1782	0,1846	0,1519	0,0134
E	1784	0,2276	0,1528	0,0133
F	1772	0,2774	0,1499	0,0131

Um die Bedingungen möglichst nah an das 1-dimensionale Modell mit konstanten Umgebungsbedingungen anzupassen, wurde als Rechendomäne ein zylinderförmiges Rechenetz (s. Abbildung 5.1) gewählt, das mit konstanter Geschwindigkeit sowie konstanten Temperaturen und Stoffkonzentrationen gemäß Tabelle 5.1 durchströmt wird. Zur Gewährleistung einer guten Auflösung des Partikelabbrands wurde ein Zeitschritt von $\Delta t = 10^{-8}\text{ s}$ gewählt. Bei den Berechnungen wurde die Sphärizität der Partikel nicht berücksichtigt, da hierfür eine makroskopische Untersuchung des Pulvers nötig gewesen wäre.

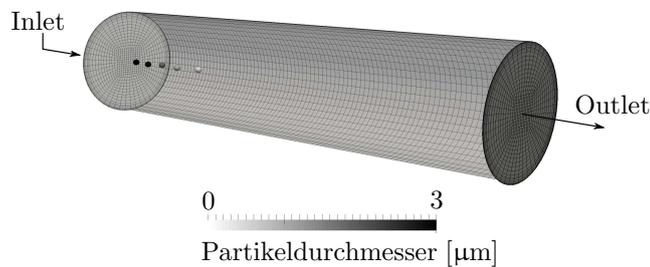


Abbildung 5.1: Für die Verifizierung verwendete Rechendomäne

5.1.1 Verifizierung

Für die Verifizierung des Modells wurden die zeitlichen Verläufe für den Durchmesser und die Temperatur mit den Verläufen von HUSSMANN verglichen. Die Abbildung 5.2 zeigt für die unterschiedlichen Testfälle den Verlauf des Partikeldurchmessers. Gut zu erkennen sind hierbei die unterschiedlichen Zündstufen. Während der reaktiven Verdampfung der Oxidschicht ist der Massenumsatz nur sehr gering. Folglich bleibt der Partikeldurchmesser nahezu unverändert. Die mit OpenFOAM berechneten Dauern der ersten Stufe stimmen für alle Testfälle mit den MATLAB Ergebnissen sehr gut überein. Mit Einsetzen der zweiten Abbrandstufe wird eine deutliche Än-

derung des Durchmessers sichtbar. Grundsätzlich zeigt sich, dass in OpenFOAM die Reaktionsgeschwindigkeiten im Vergleich etwas geringer sind und hierdurch die Abbrandzeit etwas länger dauert als mit dem MATLAB-Modell. Diese Unterschiede sind allerdings bis auf den Testfall B sehr gering. Ein möglicher Grund für die Unterschiede könnte beispielsweise darin begründet sein, dass für die Stoffwerte der Feststoffphase eine Temperaturabhängigkeit berücksichtigt wird, während in OpenFOAM lediglich konstante Werte verwendet werden. Grundsätzlich ist allerdings eine gute Übereinstimmung der Verläufe festzustellen.

Die zeitlichen Temperaturverläufe sind in der Abbildung 5.3 dargestellt. Auch hierbei ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den OpenFOAM und den MATLAB Rechnungen. Die erste Zündstufe ist gut sichtbar. Da durch die reaktive Verdampfung keine wesentliche Wärme erzeugt wird, entspricht die Partikeltemperatur während dieses Prozesses nahezu durchgehend der Umgebungstemperatur. Lediglich zu Beginn führt die konstante Wärmekapazität der Feststoffe zu einer etwas längeren Aufheizphase des Partikels in den Rechnungen mit OpenFOAM. Der Unterschied ist allerdings sehr gering. Mit Einsetzen der zweiten Zündstufe steigt die Partikeltemperatur erneut an und erreicht nach kurzer Zeit die Schmelztemperatur. Während bei MATLAB nun die Temperatur direkt limitiert wird, äußert sich in OpenFOAM der Schmelzprozess durch die Erhöhung der Wärmekapazität in einem nur sehr langsamen Anstieg der Partikeltemperatur. Die Dauer dieses Prozesses stimmt in allen Fällen für beide Löser sehr gut überein. In der flüssigen Phase erfolgt ein erneuter Anstieg der Temperatur bis auf ca. 3000 K. Das OpenFOAM-Modell sagt hierbei eine etwas geringere Maximaltemperatur vorher als das MATLAB-Modell. Dies lässt sich auf den Umstand zurückführen, dass die mit OpenFOAM berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten etwas geringer sind und somit folglich auch die Temperaturzunahme. Zudem findet durch Koppelung des Lagrang'schen und des Euler Löser ein Wärmeaustausch zwischen Partikel und Fluid statt und reduziert hierdurch die maximale Partikeltemperatur.

Aus den vorstehend erläuterten Ergebnissen ist abzuleiten, dass die erfolgte Implementierung des Modells in OpenFOAM korrekt durchgeführt wurde. Die geringen Unterschiede zu dem eindimensionalen Modell von HUSSMANN bestätigen eine erfolgreiche Verifizierung.

5.1.2 Validierung

Im vorherigen Abschnitt wurde aufgezeigt, dass die Ergebnisse der Nachrechnungen mit OpenFOAM sehr gut mit den von HUSSMANN publizierten Ergebnissen übereinstimmen. Für eine Validierung ist jedoch auch ein Abgleich mit experimentellen Ergebnissen unverzichtbar. Für eine Validierung des beschriebenen Modells wurde ein Abgleich der berechneten Abbrandzeiten mit den experimentell gewonnenen Daten von YEH und KUO [YK96] vorgenommen.

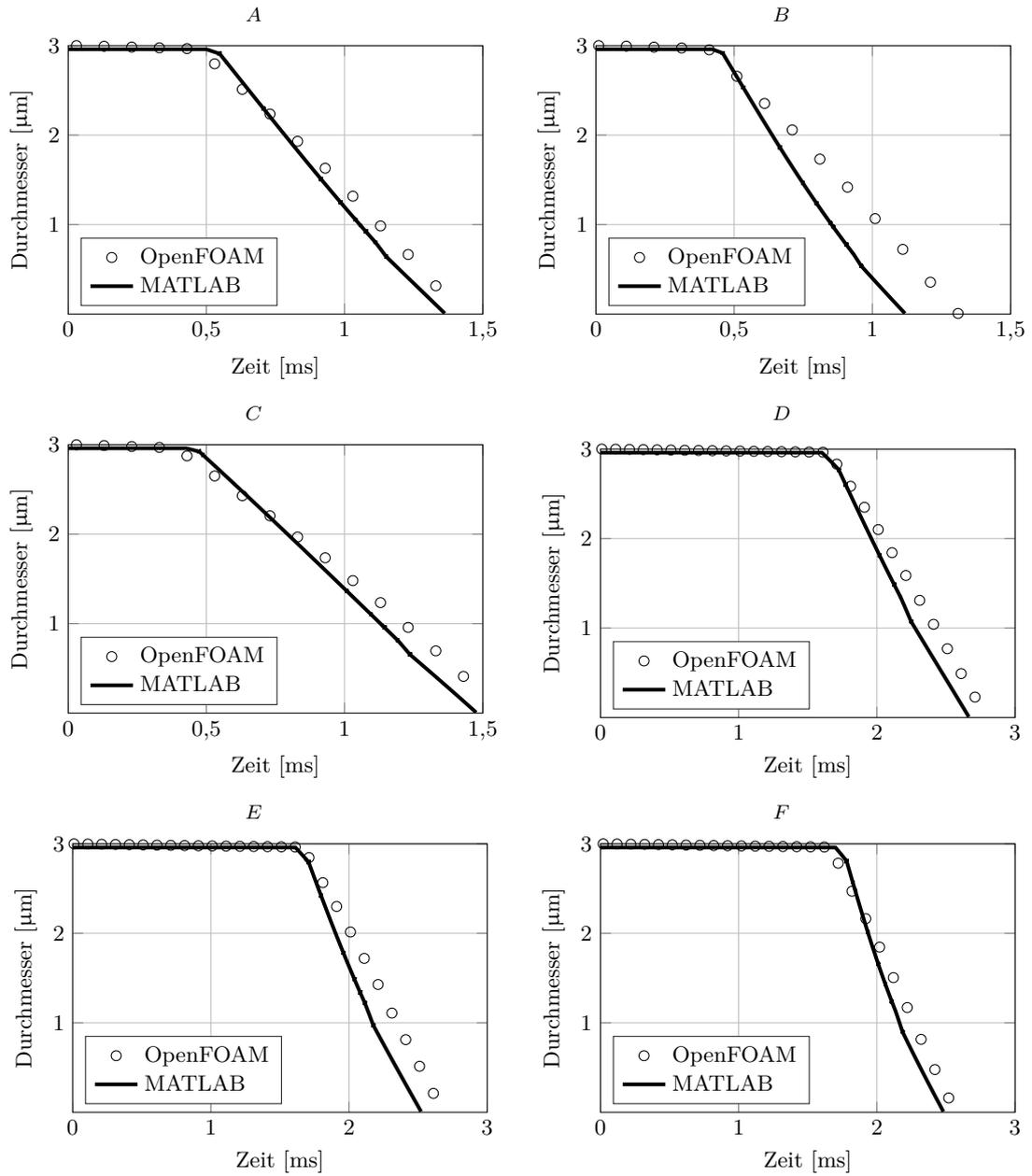


Abbildung 5.2: Zeitliche Änderung des Partikeldurchmessers

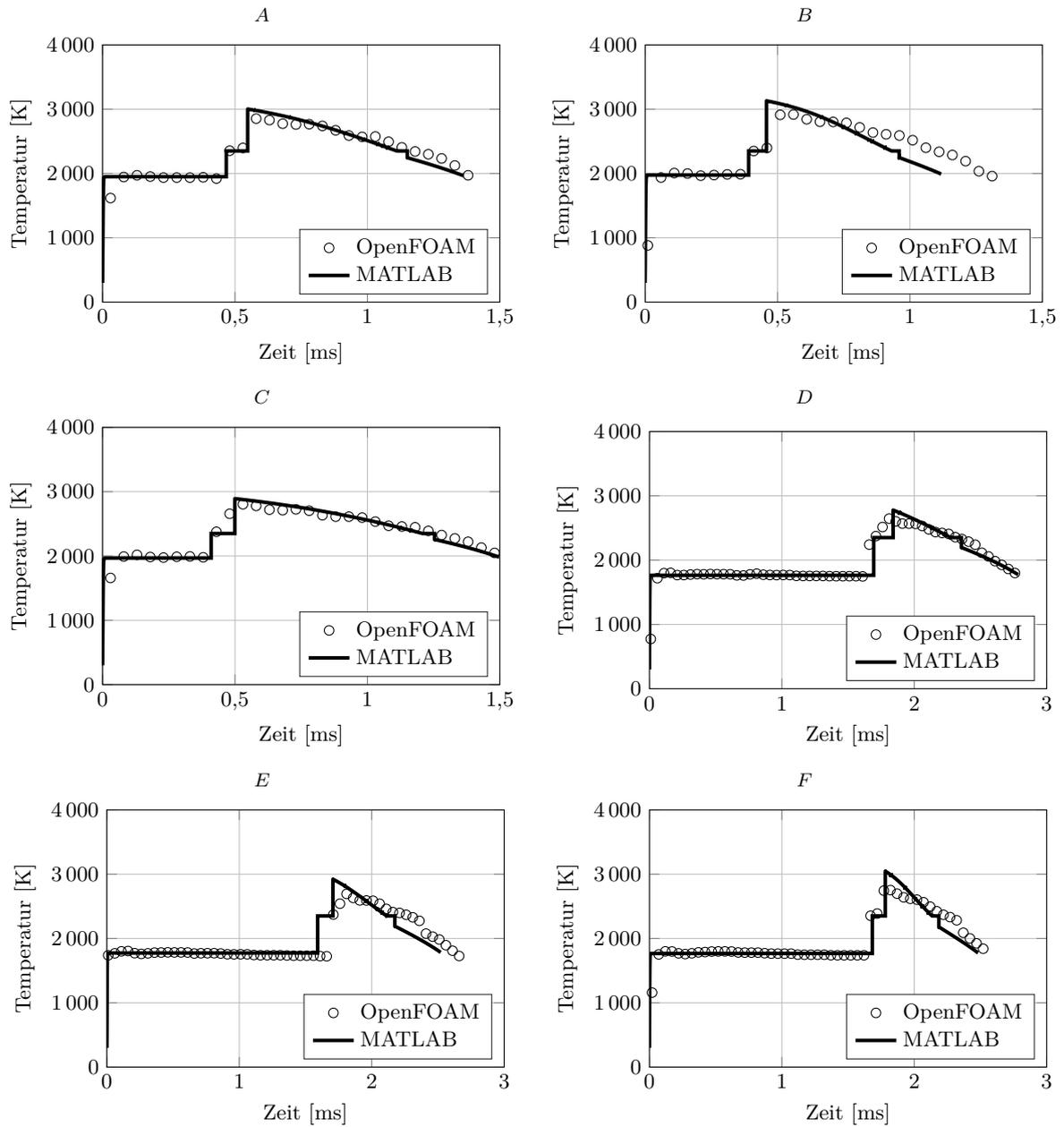
**Abbildung 5.3:** Zeitliche Änderung der Partikeltemperatur

Tabelle 5.2: Vergleich der gemessenen Abbrandzeiten für die Experimente von Yeh sowie den berechneten Abbrandzeiten von Hussmann und Veith

Fall	Δt_{CS1} [ms]			Δt_{CS2} [ms]		
	Veith	Hussmann	Experiment	Veith	Hussmann	Experiment
A	0,48	0,47	1,55	1,01	0,89	2,48
B	0,49	0,39	1,56	0,87	0,73	2,3
C	0,47	0,43	2,14	1,05	1,04	-
D	1,6	1,56	1,56	1,2	1,11	3,31
E	1,7	1,6	1,57	0,9	0,92	2,54
F	1,75	1,68	1,45	0,77	0,79	2,11

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5.2 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Berechnungen die Abbranddauer deutlich unterschätzen. Lediglich für die Testfälle D-F wird die erste Verbrennungsstufe hinreichend genau vorhergesagt. Ansonsten betragen die Abweichungen sowohl für die erste als auch für die zweite Stufe bis zu 2 ms. Für eine gelungene Validierung des Modells sind die Abweichungen von den Messwerten als deutlich zu groß zu beurteilen. In seiner Dissertation vergleicht HUSSMANN die Ergebnisse auch mit Berechnungen, die mit dem ursprünglichen PSU-Modell durchgeführt wurden. Hierbei ist auffällig, dass bei Anwendung dieses Modells deutlich geringere Unterschiede ergeben, obwohl der Detaillierungsgrad wesentlich geringer ist. Den Grund für diese Unterschiede sieht HUSSMANN in der Anpassung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_6 für Temperaturen oberhalb von 2400 K. Solche Temperaturen lassen sich in der Regel nur erreichen, wenn entweder die Umgebung des Partikels heiß genug ist oder aber eine diffusionslimitierte Verbrennung stattfindet und hierdurch die Partikeltemperatur ansteigt. Da bei einer kinetisch-limitierten Verbrennung die Partikeltemperatur sich nicht nennenswert von der Umgebungstemperatur unterscheidet, bedeutet dies, dass für diese Art von Verbrennung die Unterschiede zwischen Experiment und Simulation deutlich geringer ausfallen müssen. Dies setzt allerdings voraus, dass die Umgebungstemperatur niedriger als die Schmelztemperatur ist. Da kinetische Verbrennungsvorgänge in der Literatur bisher kaum Beachtung gefunden haben, mussten zur Klärung dieses Sachverhaltes eigene Experimente durchgeführt werden.

5.2 Validierung für kinetisch limitierte Verbrennungsprozesse

Im Abschnitt 5.1 wurde gezeigt, dass sich das von HUSSMANN weiterentwickelte Verbrennungsmodell für Borpartikel in den Strömungslöser OpenFOAM implementieren lässt, und dass die hiermit durchgeführten Simulationen zu Rechenergebnissen führen, die sehr gut mit den nulldimensionalen Rechnungen von Hussmann übereinstimmen. Zugleich wurde festgestellt, dass im Vergleich mit den experimentellen Daten von YEH und KUO [YK96], die vorhergesagten Abbrandzeiten deutlich zu gering sind. Diese Diskrepanz hatte bereits HUSSMANN in seiner Dissertation bemängelt und den

Grund hierfür in der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_6 gesehen. Diese wurde von ihm ursprünglich eingeführt, um die kurze Abbrandzeit für große Partikel aus den Versuchen der Forschungsgruppe um MAČEK zu erklären. Die eingeführte Temperaturabhängigkeit ist allerdings lediglich theoretischer Natur und in dem Original PSU-Modell nicht vorhanden, dennoch kann sie aufgrund theoretischer Überlegungen nicht ganz ausgeschlossen werden. Da die globale Reaktionsgleichung GR6 den Umsatz von Bor mit Sauerstoff beschreibt, spielt diese Reaktionskonstante vor allem eine Rolle bei Umgebungsmedien mit hoher Sauerstoffkonzentration. Die Testfälle von YEH und KUO [YK96] wurden diesbezüglich ausgewählt, um mittels einer hohen Sauerstoffkonzentration eine diffusionslimitierte Reaktion zu erzeugen. Unklar ist allerdings, inwieweit bei einer niedrigeren Sauerstoffkonzentration und folglich einer kinetisch limitierten Reaktion das erweiterte PSU-Modell von HUSSMANN funktioniert.

Aus diesem Grunde wurden im Rahmen dieser Arbeit Experimente entsprechend dem Messaufbau von YEH und KUO [YK96] durchgeführt, wobei ausschließlich Brenngasgemische aus Methan und Luft Anwendung fanden. Eine zusätzliche Beimischung von reinem Sauerstoff zur Erhöhung der Sauerstoffkonzentration im Abgas erfolgte nicht. Im Anschluss daran wurden Nachrechnungen mit Hilfe des in Kapitel 5.1.1 vorgestellten Rechenmodells in OpenFOAM durchgeführt und mit den experimentellen Daten verglichen. In diesem Zusammenhang sollte auch geklärt werden, inwieweit die Einführung eines Sphärizitätsfaktors in den Berechnungen sinnvoll ist. Der Hintergrund hierfür liegt in der modelltechnischen Annahme kugelförmiger Partikel. Diese Annahme ist allerdings rein theoretischer Natur. Mikroskopische Aufnahmen zeigen, dass die tatsächliche Form der Partikel stark von der einer Kugel abweicht. Eine vergrößerte Oberfläche geht in diesem Fall auch mit einer größeren Reaktionsrate einher. Das könnte ebenfalls das Phänomen erklären, warum größere Partikel deutlich schneller abbrennen als mit dem Modell vorhergesagt.

5.2.1 Experimentelle Untersuchungen

Dieser Abschnitt beschreibt den experimentellen Aufbau des verwendeten Prüfstandes. Dieser orientiert sich an den Experimenten, die von YEH und KUO [YK96] an der Pennsylvania State University durchgeführt wurden. Hierbei werden die Borpartikel in den heißen Abgasen einer vorgemischten Flamme gezündet.

5.2.1.1 Prüfstandsaufbau

Für die hier vorgestellten Versuche wurde ein sog. FLACHFLAMMENBRENNER der Firma Holthuis Inc. verwendet. Flachflammenbrenner spielen in der experimentellen Untersuchung von Verbrennungsphänomenen eine wichtige Rolle, da sie eine breite, vorgemischte und laminare Flamme erzeugen und sich hierdurch stationäre und gut definierte Zustände erzielen lassen. Im Innern des Brenners befand sich eine Bohrung,

in der ein Kapillarröhrchen mit einem inneren Durchmesser von 0,5 mm eingesetzt wurde. Durch dieses Röhrchen wurden die einzelnen Borpartikel mit Hilfe eines Trägergases in die Flamme eingeblasen. Hierfür wurde das Inertgas Argon verwendet. Als Brennstoff für den Brenner wurde Methan und als Oxidator komprimierte Luft verwendet. In einem Gasmischschrank konnten durch Einstellen der jeweiligen Volumenströme mit Hilfe von digitalen Massendurchflussreglern unterschiedliche Äquivalenzverhältnisse eingestellt werden.

5.2.1.2 Messtechnik

Der messtechnische Aufbau ist auf der Abb. 5.5 dargestellt. Die Aufnahmen der einzelnen Partikeltrajektorien erfolgten mit einer bildverstärkten CCD-Kamera des Typs PI-MAX II der Fa. Princeton Instruments. Der interne Bildverstärker machte es möglich, auch die leuchtschwachen Trajektorien kleinerer Partikel zu detektieren, um somit ein größeres Spektrum der Korngrößenverteilung abbilden zu können. Die verwendete Kamera besaß zudem die Möglichkeit der Mehrfachbelichtung. Hierzu wurde der Chip mehrfach hintereinander für eine ausgewählte Zeitdauer belichtet. Zwischen den einzelnen Belichtungsphasen lag eine kleine Verzögerung, in der keine Belichtung stattfand. Der Unterschied zwischen einer Einzel- und einer Mehrfachbelichtung lässt sich anhand der Abb. 5.4 gut aufzeigen.



Abbildung 5.4: Partikeltrajektorien bei Aufnahmen mit Einzel- und Mehrfachbelichtung

Der große Vorteil dieser Mehrfachbelichtung liegt darin, dass zusätzlich eine zeitliche

Information hinsichtlich der Abbrandzeit gewonnen wird. Da der Abstand zwischen zwei Belichtungsphasen bekannt ist, lässt sich anhand einer einzigen Aufnahme die Abbranddauer bestimmen. Je geringer die Belichtungszeit und je höher die Anzahl der Belichtungsphasen, desto genauer lässt sich die Abbrandzeit der Partikel bestimmen. Allerdings reduziert sich mit der Belichtungszeit auch die Aufnahmequalität, so dass ab einem bestimmten Punkt ein Partikel sich nicht mehr vom Hintergrundrauschen des CCD-Chips unterscheiden lässt. Für die hier beschriebenen Versuche wurde eine Zeitdifferenz zwischen zwei Belichtungen von 0,5 ms und eine jeweilige Belichtungszeit von 0,2 ms verwendet. Die Anzahl der Belichtungsphasen und somit die Gesamtbelichtungszeit war abhängig vom verwendeten Borphulver und lag im Maximum bei 42 Belichtungsphasen. Für qualitativ gute Auswertungen wurden insgesamt ca. 1000 Partikeltrajektorien für jeden vermessenen Betriebspunkt aufgezeichnet und ausgewertet.

Das beschriebene Messverfahren benötigte ein Triggersystem, dessen Aufgabe darin bestand, einen Partikel bei Eintritt in die Flamme zu detektieren und ein Start-Signal an die Kamera zu senden, um hierdurch die Aufnahme zu starten.

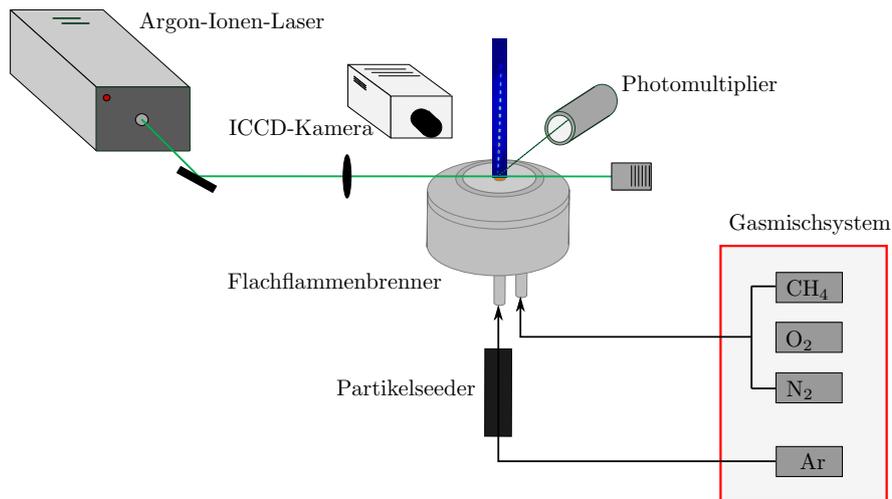


Abbildung 5.5: Prüfstand mit Messanordnung

Das Triggersystem ist in Abb. 5.5 dargestellt. Das System basierte auf dem Prinzip der Lichtstreuung. Ein Argon-Ionen-Laser erzeugte hierfür einen kontinuierlichen Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 514,5 nm. Dieser wurde auf den Austritt des Kapillarröhrchens fokussiert. Durchflug ein Partikel den Laserstrahl, wurde das hierdurch erzeugte Streulicht von einem Photomultiplier detektiert, dort in ein elektrisches Signal umgewandelt und anschließend an einen Delay-Generator weitergegeben. Dieser wertete das Signal aus und gab bei Überschreiten eines zuvor eingestellten Grenzwertes ein TTL-Signal an die Kamera und die Aufnahme wurde gestartet. Die Zeitspanne von Detektion bis zum Auslösen der Kamera war sehr gering und hatte keinen Einfluss auf die Aufnahmen.

Als Trägergas für die Partikel wurde das Inertgas Argon verwendet. Das Seeding erfolgte mit Hilfe des Wirbelbettprinzips. Dazu lagerten die Partikel in einem eigens dafür entworfenen Seeder. Zusätzlich wurden Glasperlen dem Borphpulver beigemischt, um somit zum einen bereits vorhandene Agglomerate auseinanderzubrechen und um weitere Agglomerierungen zu vermeiden. Das einströmende Argon führte zu einer Aufwirbelung dieses Gemisches, wodurch folglich einige Partikel mit der Strömung mitgerissen wurden und hierdurch in die Flamme injiziert werden konnten. Über einen Zweigstrom konnte die Partikelbelastung des Trägergases zudem dosiert werden.

5.2.1.3 Untersuchung des verwendeten Borphpulvers

Für die durchgeführten Versuche wurden zwei unterschiedliche Pulvertypen verwendet. Der Pulvertyp 1 wurde von der Fa. H.C. Starck beschafft und wies Partikeldurchmesser von $0,1\ \mu\text{m}$ bis $10\ \mu\text{m}$ und einen mittleren Durchmesser von $1,4\ \mu\text{m}$ auf. Die Korngrößenverteilung dieses Pulvertyps ist in Abb. 5.6 dargestellt. Der Pulvertyp 2 war von der Fa. American Elements. Es besaß einen Durchmesserbereich von $10\ \mu\text{m}$ bis $20\ \mu\text{m}$ und einen mittleren Durchmesser von $14,3\ \mu\text{m}$. Für den Pulvertyp 2 konnte leider keine Korngrößenverteilung ermittelt werden. In beiden Fällen handelte es sich um amorphe Borphpulver.

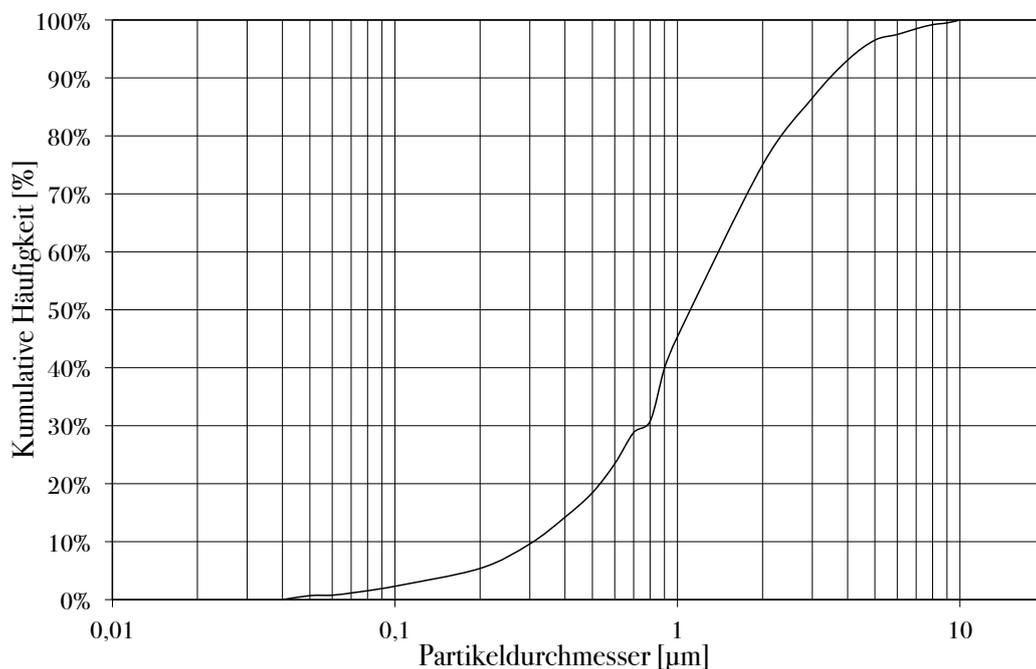


Abbildung 5.6: Korngrößenverteilung des Pulvertyps 1

Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels beschrieben, sollte auch der Einfluss der Partikelsphärizität untersucht werden. Hierzu wurden Aufnahmen mit einem Raster-

elektronenmikroskop durchgeführt und mittels einer Bildanalysesoftware untersucht (vgl. Abb. 5.7). Anhand der Ergebnisse konnte der sog. SPHÄRIZITÄTSFAKTOR in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in der Abb. 5.8 dargestellt.

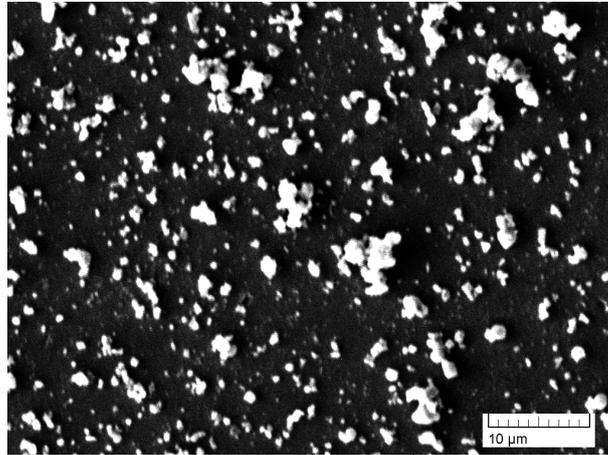


Abbildung 5.7: REM-Aufnahme der Borpartikel in 1000-facher Vergrößerung

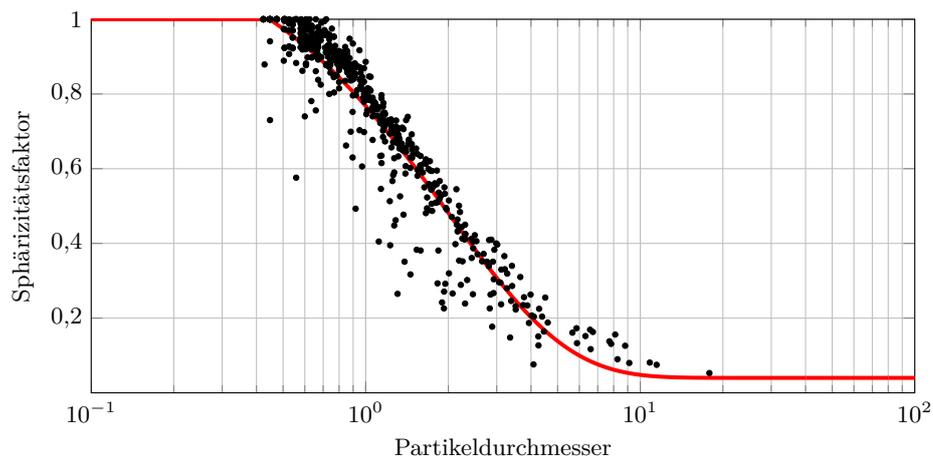


Abbildung 5.8: Abhängigkeit des Sphärizitätsfaktors vom Partikeldurchmesser (rot) Angenäherte Funktion

Aus den Messungen ließ sich ein Zusammenhang zwischen Partikeldurchmesser und Sphärizitätsfaktor ableiten, der sich formelmäßig wie folgt darstellen lässt:

$$\Psi = \begin{cases} 1 & d_P \leq 0,4 \mu\text{m} \\ 1,2 \cdot \exp(-0,5d_P + 0,04) & d_P > 0,4 \mu\text{m} \end{cases} \quad (5.1)$$

5.2.2 Ergebnisse der Messreihen

Die Abb. 5.4 zeigt eine typische durch Mehrfachbelichtung entstandene Partikeltrajektorie. Hierbei fällt auf, dass kein deutlicher Unterschied zwischen der ersten und zweiten Zündstufe zu beobachten ist. Ein Aufblitzen, wie es beispielsweise bei den Versuchen von YEH UND KUO beobachtet wurde, ist typisch für einen sehr hohen Temperaturanstieg beim Übergang in die zweite Zündstufe. Im Gegensatz hierzu spricht die im Wesentlichen konstante Leuchtintensität in Abb. 5.4 für eine nahezu konstante Partikeltemperatur. Ein solches Verhalten ist kennzeichnend für eine kinetisch limitierte Reaktion, entweder durch die niedrige Sauerstoffkonzentration im nahezu stöchiometrischen Fall bzw. durch die niedrige Gastemperatur im mageren Fall. Da bei kinetisch limitierten Reaktionen ein vollständiger Abbrand nicht immer gewährleistet werden kann, musste deshalb zunächst sichergestellt werden, dass eine Abnahme der Leuchtintensität auf den Aufnahmen auch wirklich durch eine Abnahme des Partikeldurchmessers und nicht etwa durch die Abnahme der Gastemperatur zu erklären ist. Eine Möglichkeit hierfür bietet die numerische Simulation der Heißgasströmung. Für die drei Testfälle wurden derartige Berechnungen durchgeführt, die eine Abkühlung des heißen Abgases durch die Einmischung kalter Umgebungsluft berücksichtigen. Im Anschluss wurde der Temperaturverlauf für den Brennermittelpunkt in Abhängigkeit des Abstandes zum Brenner ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.9 dargestellt.

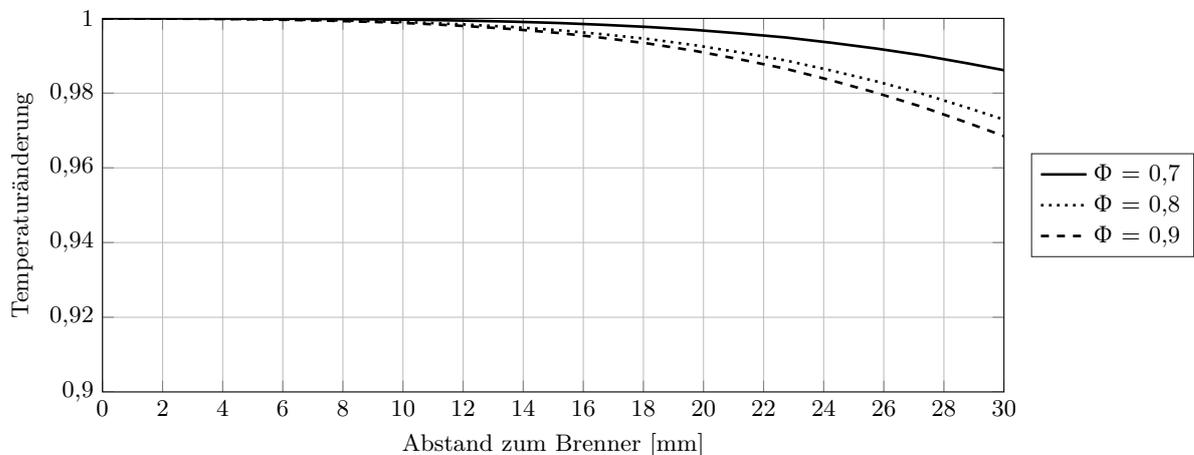


Abbildung 5.9: Temperaturänderung in Abhängigkeit vom Abstand zum Brenneraustritt

Wie sich zeigt, beträgt die maximale Temperaturänderung bis zu einem Abstand von 30 mm gerade einmal 3%. Das durch die Kamera begrenzte Sichtfeld betrug lediglich 25,66 mm und führt demnach zu einer Temperaturabweichung von maximal 2%. Diese Änderung ist viel zu gering, um hierdurch die Intensitätsänderung der aufgezeichneten Partikeltrajektorien erklären zu können. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Partikel vollständig abbrannten.

Die Auswertung der einzelnen Trajektorien für den Pulvertyp 1 führte zu den in Abbildung 5.10 dargestellten Abbrandzeitverteilungen.

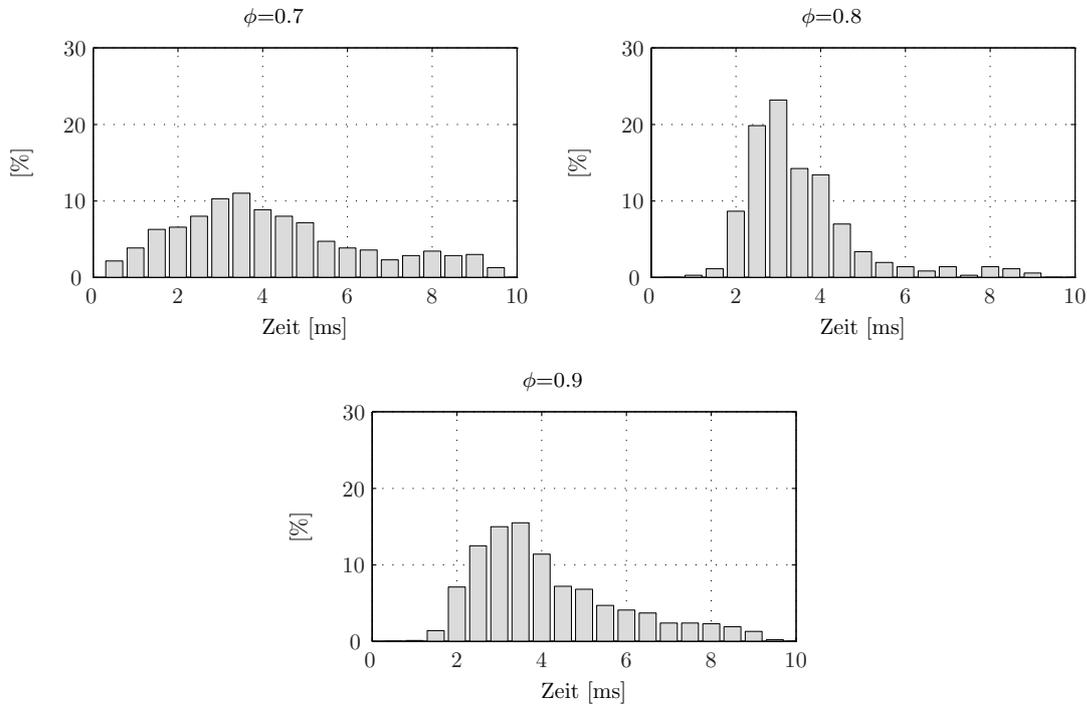


Abbildung 5.10: Verteilung der gemessenen Abbrandzeiten für den Pulvertyp 1

Die Häufigkeitsverteilungen zeigen Abbrandzeiten zwischen 0,5 ms und 10 ms. Die Maxima liegen bei 3 ms. Besonders auffällig ist, dass das Maximum für ein Äquivalenzverhältnis von $\phi = 0.8$ deutlich prägnanter ist im Vergleich zu den anderen Betriebspunkten. Zugleich beträgt für diesen Betriebspunkt die maximal gemessene Abbrandzeit nur noch 2,5 ms. Hieraus ist zu folgern, dass es sich hierbei um einen optimalen Betriebspunkt im Hinblick auf eine möglichst kurze Abbrandzeit handelt. Eine Erklärung hierfür liegt in dem zweistufigen Abbrand der Borpartikel. Eine nahezu stöchiometrische Flamme führt zu einer hohen Flammentemperatur aber auch zugleich zu einer nur sehr niedrigen Sauerstoffkonzentration im Abgas. Hierdurch findet zwar eine schnelle Verdampfung der Oxidschicht statt, der eigentliche Abbrand des Borkerns ist hingegen ein nur sehr langsamer Prozess. Eine Erhöhung des Luftanteils führt zu einer Zunahme des Sauerstoffgehalts und damit zu einer Beschleunigung der zweiten Zündstufe, der erhöhte Anteil an Stickstoff im Abgas reduziert aber zugleich die Flammentemperatur und damit die Geschwindigkeit des Verdampfungsprozesses der Oxidschicht. Hierdurch verlängert sich die Dauer der ersten Verbrennungsstufe. Der Betriebspunkt von $\phi = 0,8$ stellt dabei ein Optimum im Hinblick auf eine ausreichend hohe Temperatur und Sauerstoffkonzentration dar.

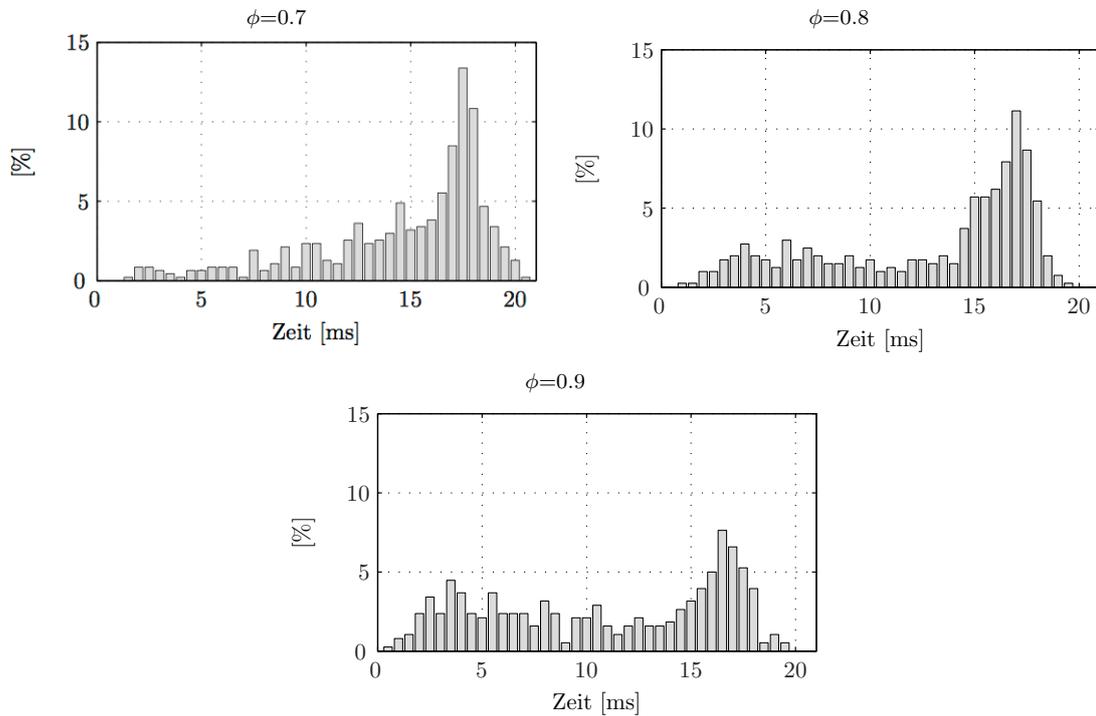


Abbildung 5.11: Verteilung der gemessenen Abbrandzeiten für den Pulvertyp 2

Betrachtet man nun im Vergleich dazu, die in Abb. 5.11 dargestellten Häufigkeitsverteilungen des Pulvertyps 2, so ergibt sich ein etwas anderes Bild für die größeren Partikel. Für ein nahezu stöchiometrisches Gemisch ($\phi = 0,9$) bilden sich zwei unterschiedliche Maxima in der Verteilung aus. Das kleinere liegt bei einer Abbrandzeit von 3,5 ms, während das größere Maximum bei einer Abbrandzeit von 16,5 ms detektiert wurde. Die maximale Abbrandzeit beträgt 19,5 ms. Wird nun der Luftanteil erhöht, zeigen sich zwei unterschiedliche Phänomene. Zum einen verringert sich das kleinere Maximum deutlich, bis dass es schließlich bei $\phi = 0,7$ vollständig verschwunden ist. Zugleich wird das größere Maximum deutlich stärker ausgeprägt. Während für $\phi = 0,9$ die gemessene Häufigkeit nur ca. 8% beträgt, liegt sie bei $\phi = 0,7$ bei fast 14%. Hieraus ist abzuleiten, dass die Erhöhung des Luftanteils zu einer Verschiebung in Richtung längerer Abbrandzeiten führt. Auch die Betrachtung der geringsten Abbrandzeit spricht für dieses Verhalten. So liegt diese für $\phi = 0,9$ bei 0,5 ms, für $\phi = 0,8$ bei 1 ms und für $\phi = 0,7$ bei 1,5 ms. Es zeigt sich, dass für größere Partikel die Umgebungstemperatur eine wichtigere Rolle spielt als die Sauerstoffkonzentration, was folglich den Schluss zulässt, dass die Verdampfung der Oxidschicht der geschwindigkeitsbestimmende Prozess ist.

5.2.3 Ergebnisse der Nachberechnung

Für einen Vergleich der Experimente mit den Simulationsdaten, wurden sowohl Berechnungen mit der Annahme kugelförmiger Partikel als auch unter Einbeziehung eines Sphärizitätsfaktors durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Abb. 5.12 dargestellt. Grundsätzlich zeigt sich, dass die Abbrandzeiten für Partikel im Bereich von $1\ \mu\text{m}$ sehr nahe beieinander liegen. Dieser Sachverhalt ist nicht besonders überraschend, da der Sphärizitätsfaktor nahe bei eins liegt. Mit größer werdenden Partikeldurchmessern unterscheiden sich die Verläufe jedoch deutlich. Betrachtet man die Ergebnisse für kugelförmige Partikel, so lässt sich feststellen, dass für $d_P = 1\ \mu\text{m}$ die kürzeste Abbrandzeit bei $\phi = 0,8$ eintritt. Dies entspricht auch den experimentellen Untersuchungen. Grundsätzlich ist festzustellen, dass die Abbrandzeit nahezu identisch mit der für $\phi = 0,7$ verläuft. Ab einem Durchmesser von $5\ \mu\text{m}$ findet dann sogar eine Überschneidung der Verläufe statt, so dass der Betriebspunkt $\phi = 0,7$ die kürzesten Abbrandzeiten liefert. Die Simulationen für kugelförmige Partikel zeigen also einen anderen Trend als die Experimente. Für große Partikel ist die Sauerstoffkonzentration deutlich entscheidender als die Gastemperatur. Somit stellt die zweite Zündphase, also der Abbrand des Borkerns, den geschwindigkeitsbestimmenden Faktor dar.

Unter der Annahme eines Sphärizitätsfaktors ändert sich das Verhalten. Auch in diesem Fall findet eine Überschneidung zweier Verläufe statt, allerdings jetzt zwischen $\phi = 0,8$ und $\phi = 0,9$. Für kleine Partikel zeigt sich wieder ein Optimum für $\phi = 0,8$. Mit größer werdenden Partikeldurchmessern steigt aber der Einfluss der Gastemperatur stark an, bis ab $d_P = 3\ \mu\text{m}$ die schnellste Abbrandzeit bei $\phi = 0,9$ liegt. Durch die Implementierung einer Funktion für die Sphärizität lässt sich also in den Experimenten beobachtete Verhalten durch die Simulation erklären. Die vergrößerte Oberfläche der Partikel führt dazu, dass der Borkern viel schneller reagieren kann als ein kugelförmiges Partikel. Zugleich führt eine vergrößerte Oberfläche aber auch zu einem größeren Massenanteil der Oxidschicht, während die Oxidschichtdicke nahezu unverändert bleibt. Somit steigt der Einfluss der Oxidschicht mit größer werdenden Partikeldurchmessern stark an. Auch in quantitativer Hinsicht werden unter der Annahme eines Sphärizitätsfaktors deutlich sinnvollere und realistischere Abbrandzeiten erzielt als unter der Annahme kugelförmiger Partikel.

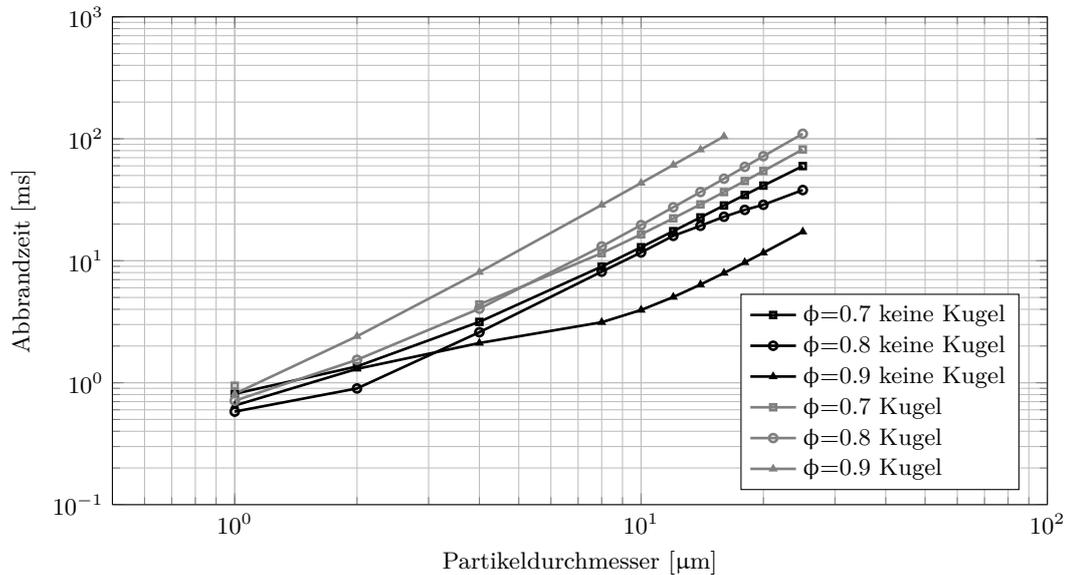


Abbildung 5.12: Ergebnisse der Simulation

5.3 Untersuchung verschiedener Einflussparameter auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Betrachtet man die berechneten Ergebnisse, zeigt sich, dass das von HUSSMANN erweiterte PSU-Modell für den kinetisch limitierten Fall sehr gute Rechenergebnisse liefert, die mit den experimentellen Daten gut übereinstimmen. Im Gegensatz dazu führten die Berechnungen für diffusionslimitierte Verbrennungsprozesse zu einer deutlichen Überschätzung der Reaktionsgeschwindigkeiten. Somit stellt sich die Frage, welche Faktoren für diese große Diskrepanz verantwortlich sind. Aus diesem Grunde wurde der Einfluss unterschiedlicher Parameter auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_6 und k_7 untersucht. Für die Untersuchung wurde je eine diffusionslimitierte Reaktion, in diesem Fall der Betriebspunkt D von YEH und KUO [YK96], und ein kinetisch limitierter Fall, in diesem Fall der Betriebspunkt $\phi = 0,9$ der eigenen Experimente gewählt.

5.3.1 Untersuchung bei einer diffusionslimitierten Reaktion

Die Abb. 5.13 zeigt den Einfluss unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auf den Temperaturverlauf der zweiten Zündstufe. Exemplarisch wurde hierfür ein Partikeldurchmesser von $3 \mu\text{m}$ gewählt, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den Experimenten von YEH und KUO zu gewährleisten. Die rote Linie beschreibt den berechneten Temperaturverlauf mit den von HUSSMANN vorgeschlagenen Korrelationen für k_6 und k_7 . Die maximale Partikeltemperatur erreicht demnach einen Wert von 2800 K und die Gesamtdauer beträgt $1,1 \text{ ms}$.

Die Globalreaktion GR6 beschreibt den Umsatz von Bor und Sauerstoff zu B_2O_2 .

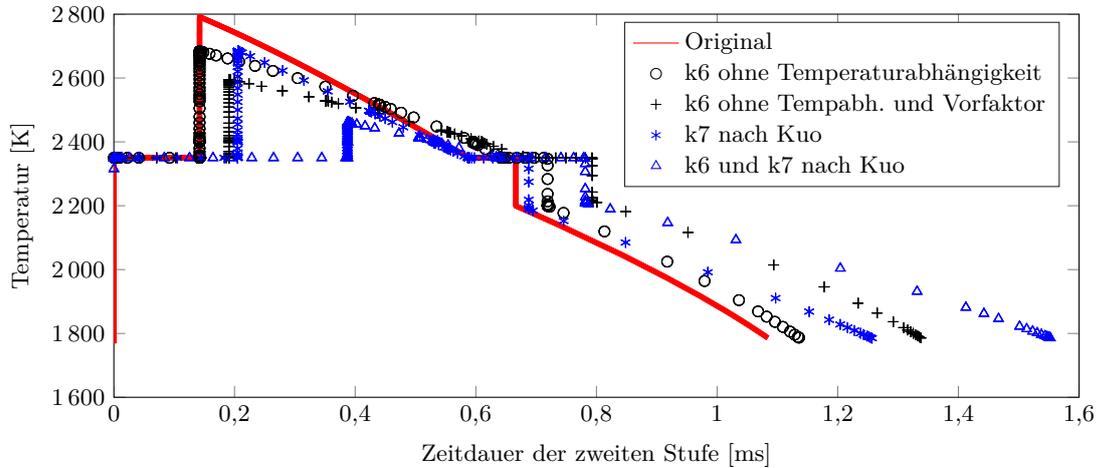


Abbildung 5.13: Einfluss der unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten auf den Temperaturverlauf für den Betriebspunkt D nach YEH und KUO [YK96] und einem Partikeldurchmesser von $3\ \mu\text{m}$

Die Geschwindigkeitskonstante nach HUSSMANN unterscheidet sich von der aus dem PSU-Modell, dadurch dass eine Temperaturabhängigkeit der Konstanten k_6 oberhalb von 2400 K eingeführt wurde. Berechnungen ohne diese Temperaturabhängigkeit führen dazu, dass zum einen die maximale Temperatur auf ca. 2700 K reduziert wird und zum anderen die Gesamtdauer der Reaktion etwas erhöht wird. Die Dauer des Aufschmelzprozesses bleibt unverändert, da die Schmelztemperatur mit 2350 K unterhalb des Grenzwertes liegt.

Zusätzlich wurde auch der Einfluss des Vorfaktors f_6 untersucht. Für den untersuchten Partikeldurchmesser von $3\ \mu\text{m}$ wird ohne diesen Vorfaktor eine deutliche Reduktion der Maximaltemperatur auf 2600 K erreicht. Der Abbrandprozess dauert mit 1,4 ms fast 27 % länger. Mit Blick auf die Experimente ist dies ein deutlicher Fortschritt, allerdings wird die gemessene Abbrandzeit von 2,3 ms noch immer nicht erreicht. Dennoch kann festgehalten werden, dass ohne die Temperaturabhängigkeit und ohne den Vorfaktor f_6 für den diffusionslimitierten Fall eine deutliche Verbesserung der Rechenergebnisse zu erwarten ist.

Für die Geschwindigkeitskonstante k_7 wurde von HUSSMANN eine neue Korrelation eingeführt, um die experimentellen Daten von SMOLANOFF et al. [Smo96] besser wiedergeben zu können. Der Vergleich mit der Konstanten aus dem PSU-Modell zeigt, dass die Reaktion im Originalmodell um bis zu 17 % langsamer verläuft als bei HUSSMANN. Werden alle Konstanten wieder auf das Originalmodell zurückgesetzt, kann eine Abbrandzeit von 1,6 ms erreicht werden. Im Vergleich zum Experiment ist dies eine deutliche Verbesserung.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Änderungen der Korrelationen für k_6 und k_7 von HUSSMANN hier zu keiner Verbesserung hinsichtlich der Qualität der Rechenergebnisse geführt hat, wenngleich an dieser Stelle auch angemerkt werden muss, dass diese Anpassungen aus theoretischer Sicht durchaus sinnvoll waren. Für einen diffusionslimitierten Prozess liefern allerdings die Originalkorrelationen bessere Ergebnisse. Es stellt sich allerdings die Frage, inwieweit die geänderten Korrelationen die Ergebnisse für den kinetisch limitierten Fall beeinflussen.

5.3.2 Untersuchung bei einer kinetisch limitierten Reaktion

Im vorherigen Abschnitt wurde aufgezeigt, dass eine Verbesserung der Abbrandzeit bei diffusionslimitierten Reaktionen dadurch erreicht werden kann, wenn die Korrelationen aus dem Originalmodell mit der Oberflächenchemie nach HUSSMANN in den Berechnungen kombiniert werden. Hierbei war zu berücksichtigen, dass für kinetisch limitierte Reaktionen das HUSSMANN-Modell bereits sehr gute Ergebnisse geliefert hat. Insofern musste die Frage beantwortet werden, wie und in welchem Umfang die Änderung der Korrelationen die Rechenergebnisse beeinflusst.

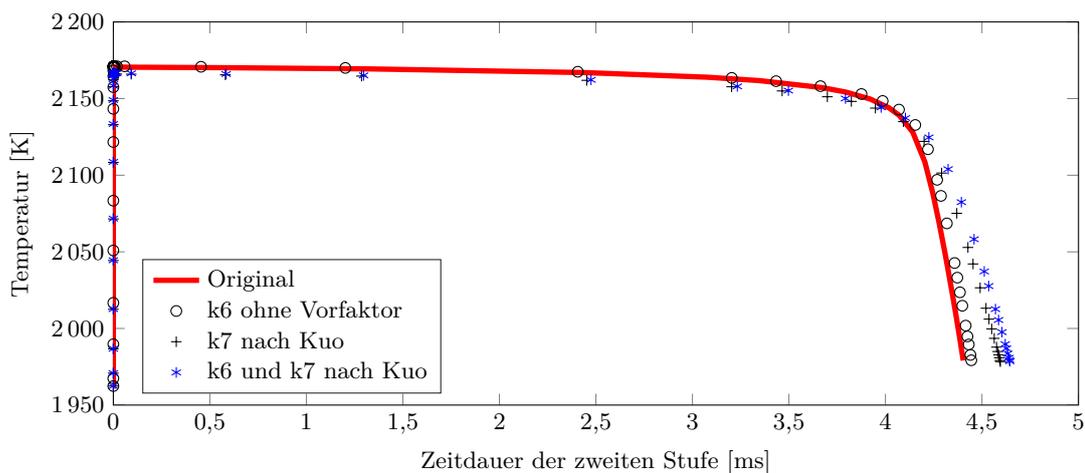


Abbildung 5.14: Einfluss

Eine Übersicht gibt die Abb. 5.14. Die rote Kurve zeigt den Temperaturverlauf für die zweite Zündstufe für einen Partikel mit einem Durchmesser von $3 \mu\text{m}$. Gut zu erkennen ist, dass die Partikeltemperatur nur ca. 200 K oberhalb der Gastemperatur liegt. Dies ist ein klassisches Verhalten bei einer kinetisch limitierten Reaktion. Ferner fällt auf, dass die Schmelztemperatur nicht erreicht wird und somit ein vollständiger Abbrand innerhalb der festen Phase stattfindet. Das bedeutet auch, dass die von Hussmann eingeführte Temperaturabhängigkeit für k_6 oberhalb von 2400 K für die Abbrandzeit nicht entscheidend ist. Somit hat lediglich der Vorfaktor f_6 einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Wie der Verlauf allerdings zeigt, sind die Unterschiede zum Originalmodell sehr gering.

Die von Hussmann geänderte Korrelation für die Geschwindigkeitskonstante k_7 führt zu einer Beschleunigung der Reaktion. Die Berechnung mit den originalen PSU-Korrelationen führt demnach zu einer leichten Verlängerung der Abbrandzeit. Diese fällt mit ca. 5% ebenfalls vergleichsweise gering aus.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Unterschiede zwischen den Originalkorrelationen und den von HUSSMANN geänderten Korrelationen zu keinen signifikanten Unterschieden führen.

5.3.3 Zusammenfassung und Konsequenzen aus der Analyse

Die Sensibilitätsanalyse hat gezeigt, dass bei einer diffusionslimitierten Verbrennung sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit für GR6 als auch GR7 einen großen Einfluss auf die Abbrandzeit ausübt, während aufgrund der in der Regel niedrigen Partikeltemperatur bei einer kinetisch limitierten Verbrennung lediglich GR7 die Abbrandzeit merklich beeinflusst. Somit liegt die Vermutung nahe, dass die Diskrepanz zwischen den Rechenergebnissen mit den Korrelationen nach HUSSMANN und den Experimenten nach YEH und KUO [YK96] bei diffusionslimitierten Verbrennungsprozessen auf einer zu hohen vorhergesagten Reaktionsgeschwindigkeit für die Globalreaktion GR6 beruhen.

Die Originalkorrelation für die Geschwindigkeitskonstante k_6 von LI und WILLIAMS [LW93], wie sie in der Gleichung 4.10 aufgeführt ist, gilt streng genommen nur in einer reinen Sauerstoffatmosphäre. Für Bedingungen mit mehreren Oxidatoren und auch Inertgasen wurde sie nicht entwickelt. Um die Konstante dennoch an solche Umgebungen anzupassen, hat ULAS et al. [UKG01] den in Kapitel 4 vorgestellten OBERFLÄCHENBEDECKUNGSFAKTOR eingeführt. Dieser Faktor entspricht gemäß Gleichung 4.19 dem Kehrwert der Anzahl aller beteiligter Oxidatoren und wird mit k_6 multipliziert. Betrachtet man beispielsweise Sauerstoff und Wasserdampf als mögliche Oxidatoren, halbiert sich der Wert für k_6 . Hussmann kritisiert diesen Vorgang zu Recht, da in diesem Fall nur Oxidatoren limitierend auf die Geschwindigkeitskonstante wirken. Der Einfluss von Inertgasen wird nicht berücksichtigt. In dem hier vorgestellten erweiterten PSU-Modell nach HUSSMANN wird deshalb der Oberflächenbedeckungsfaktor nicht verwendet. Der Einfluss einer „nicht-puren“ Sauerstoffatmosphäre findet lediglich in der genauen Berechnung der Oberflächenkonzentrationen Anwendung und damit nur in der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit R_6 . Die Geschwindigkeitskonstante k_6 bleibt hingegen unbeeinflusst.

Die in dieser Arbeit und im Rahmen der Veröffentlichung von YEH und KUO [YK96] durchgeführten Experimente lassen allerdings darauf schließen, dass in einer nicht reinen Sauerstoffatmosphäre sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit, als auch die

Geschwindigkeitskonstante verringert werden. Wenngleich das Konzept eines Bedeckungsfaktors einige Schwächen aufweist, scheint es dennoch nicht vollständig falsch zu sein. Als Alternative zu dem Konzept eines Bedeckungsfaktors kann beispielsweise der Massenbruch von Sauerstoff auf der Partikeloberfläche $Y_{O_2,s}$ in die Korrelation implementiert werden. Eine entsprechende Korrelation ist folglich:

$$k_{6,neu} = k_6 \cdot Y_{O_2,s} \quad (5.2)$$

Mit der in Gleichung 5.2 dargestellten Änderung wurden deshalb die Experimente von YEH und KUO [YK96] erneut berechnet und hinsichtlich der Abbrandzeit neu bewertet. Auf eine Temperaturabhängigkeit oberhalb von 2400 K wurde dabei verzichtet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5.3 aufgeführt. Im Vergleich zu den Werten mit den Korrelationen aus der Arbeit von HUSSMANN wird eine sehr viel längere Abbrandzeit erreicht. Der Unterschied für die Testfälle A-C beträgt ca. 1 ms und für D-F ca. 1,2 ms. Sie liegen auch deutlich näher an den experimentellen Ergebnissen. Für den Fall F wird die Abbrandzeit nahezu korrekt vorhergesagt. In der Regel liegt der Unterschied aber noch bei ca. 0,5 ms. Der Testfall D stellt mit einer Differenz von 1 ms eine große Ausnahme dar. Insgesamt kann aber festgehalten werden, dass durch eine Verlangsamung der Geschwindigkeitskonstanten k_6 deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden.

Tabelle 5.3: Neu berechnete Abbrandzeiten für die Testfälle nach YEH und KUO [YK96]

Fall	Experiment [ms]	Hussmann [ms]	Veith [ms]
A	2,48	0,89	1,94
B	2,3	0,73	1,80
C	-	1,04	1,97
D	3,31	1,11	2,31
E	2,54	0,92	2,17
F	2,11	0,79	2,04

Somit stellt sich die Frage, inwieweit diese Änderung Auswirkungen auf die Abbrandzeiten für eine rein kinetisch limitierte Verbrennung haben. Aus diesem Grunde wurden für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente die Abbrandzeiten neu berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 5.15 dargestellt. Die schwarzen Linien zeigen den Verlauf für die Abbrandzeit in Abhängigkeit vom Durchmesser für die von Hussmann gewählten Geschwindigkeitskonstanten, während die grauen Linien die Ergebnisse mit den modifizierten Konstanten darstellt. Leider war es aufgrund der Modifikationen nicht mehr möglich Berechnungen für ein Äquivalenzverhältnis von $\phi = 0,8$ durchzuführen, da hierbei keine konvergenten Lösungen mehr erzielt werden konnten. Aber bereits ein Vergleich für die Äquivalenzverhältnisse 0,7 und 0,9 zeigt, dass die Modifikation der Reaktionsgeschwindigkeiten zu keinen großen

Änderungen in der Abbrandzeit führt. Lediglich bei kleinen Partikeldurchmessern sind geringe Unterschiede sichtbar. Im Vergleich zu den Nachrechnungen für den diffusionslimitierten Fall sind diese aber vernachlässigbar klein.

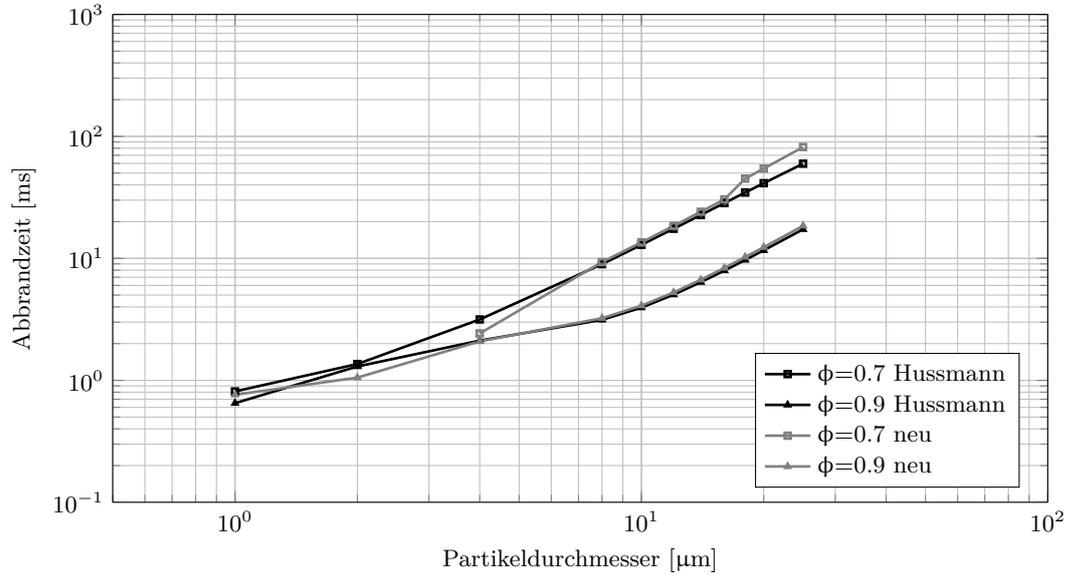


Abbildung 5.15: Ergebnisse der Simulation mit neuer und alter Korrelation

KAPITEL 6

Untersuchung des Borabbrands in laminaren Bunsenbrennerflammen

Im Kapitel 5 konnte gezeigt werden, dass sich durch die Modifizierung der Reaktionsgeschwindigkeiten R_6 und R_7 einzelne Borpartikel sowohl in kinetisch limitierten als auch in diffusionslimitierten Verbrennungsregimen modelltechnisch gut abbilden lassen. Allerdings basieren diese Erkenntnisse auf Untersuchungen experimenteller und numerischer Natur in nahezu konstanten Umgebungsbedingungen. Durch die Implementierung des Partikelabbrandmodells in OpenFOAM lassen sich allerdings auch weitaus realistischere Szenarien rechnerisch beschreiben, bei denen sich entlang einer Partikeltrajektorie unterschiedliche Temperatur- und Konzentrationsverläufe für O_2 und H_2O einstellen. Außerdem lassen sich auch unterschiedliche Partikelbelastungen untersuchen. Nachfolgend wird sowohl über Experimente als auch über die Ergebnisse von Nachberechnungen berichtet, durch die untersucht werden sollte, ob sich das verwendete Abbrandmodell auch für derartige Szenarien nutzen lässt.

6.1 Experimentelle Untersuchungen

Ziel der experimentellen Untersuchungen war es, das Abbrandmodell an einer Vielzahl von unterschiedlichen Umgebungsbedingungen zu testen und zu validieren. Bei der Entwicklung eines geeigneten Brennerkonzeptes wurden unter Beachtung dieser Prämisse folgende Anforderungen definiert:

- Erzeugung vorgemischter Flammen, um hierdurch kurze Flammenlängen und eine ausreichend hohe Flammtemperatur zu erzielen
- die Partikel werden nur in einen Teilbereich der Flamme eingeblasen, um hierdurch verursachte Störungen nur auf einen Teilbereich zu begrenzen
- die Vermischung von Brennstoff und Oxidator erfolgt aus Gründen der Sicherheit erst im Brenner. Hierbei musste für eine ausreichende Durchmischung gesorgt werden
- Es bestehen Möglichkeiten der Erzeugung sowohl nahezu laminarer als auch turbulenter Flammen

- eine Brennerstabilisierung für Flammen mit mageren Äquivalenzverhältnissen ist sichergestellt

Entsprechend diesen Anforderungen wurde das nachfolgend in Abschnitt 6.1.1 beschriebene Brennerkonzept entwickelt.

6.1.1 Brennerkonzept

Der im vorliegenden Fall für die experimentellen Untersuchungen entwickelte Brenner (s. Abb. 6.1) orientiert sich stark an einem von KOBAYASHI et al. [Kob96][Kob97] entwickelten Brennertyp. Dieser Brennertyp wurde von diesem entwickelt, um Untersuchungen an vorgemischten, turbulenten Flammen durchzuführen.

Vorgemischte Flammen haben gegenüber Diffusionsflammen den Vorteil, dass sie zum einen einen klar begrenzten Reaktionsraum haben, wodurch nur ein geringerer Messbereich optisch erfasst werden muss. Zum anderen werden viel höhere Abgas Temperaturen erreicht, da eine Durchmischung von Brennstoff und Oxidator nicht erforderlich ist und hierdurch in der Regel eine vollständigere Verbrennung erzielt wird. Als Brennstoff wurde wie auch bei den Einzelpartikelversuchen Methan gewählt, das zunächst über eine Zuführung in einen Dom eingespeist wurde, von wo aus es durch acht kleine Bohrungen mit einem Durchmesser von jeweils 1 mm radial in den Brenner injiziert wurde.

Der Oxidator wurde über acht Bohrungen mit einem Durchmesser von jeweils 4 mm in der Bodenplatte axial dem Brenner zugeführt. Der Oxidator setzte sich je nach gewählten Betriebspunkt aus komprimierter Luft und reinem Sauerstoff zusammen. Hierdurch war es möglich, den Sauerstoffgehalt und die Flammentemperatur als zwei voneinander unabhängige Parameter einzustellen. Für eine bessere Durchmischung wurde zusätzlich ein Prallgitter im Brenner angebracht.

Zur Laminarisierung der Strömung traf das Gemisch stromabwärts auf zwei Gitterbleche mit Bohrungsdurchmessern von 1,5 mm. Zwischen den Gitterblechen war ein Bett aus Stahlkugeln aufgeschichtet. Die Stahlkugeln hatten einen Durchmesser von 3 mm. Insgesamt wurden ca. 1000 Stahlkugeln verwendet. Oberhalb des zweiten Gitters verzüngte sich der Brennerdurchmesser auf 20 mm, was auch dem Austrittsdurchmesser entsprach.

Zur Erzeugung turbulenter Flammen bestand die Möglichkeit 20 mm unterhalb des Austritts ein Gitterblech einzulegen. Hierdurch konnten in Abhängigkeit von den gewählten Bohrungsdurchmessern und der Größe der versperrten Fläche unterschiedliche und nahezu isotrope Turbulenzstrukturen erzeugt werden.

Eine grundsätzliche Schwierigkeit bei vorgemischten Flammen, insbesondere im Bereich der mageren und auch turbulenten Verbrennung, besteht darin, die Flamme am Brenner zu stabilisieren. Der Grund hierfür liegt darin, dass bei zu hohen Strömungsgeschwindigkeiten die bei der Reaktion erzeugte Wärme nicht schnell genug an den Brennaustritt geleitet wird, wodurch dort dann keine Zündtemperatur erreicht wird. Folglich hebt die Flamme zunächst vom Brenner ab und verlöscht anschließend. Eine Stabilisierung der Flamme kann aber durch konstruktive Maßnahmen erreicht werden, bei denen z.B. durch ein Verdrehen der Strömung ein konvektiver Rücktransport der heißen Abgase an den Brenneraustritt erfolgt. Eine weitere und für diese Arbeit genutzte Möglichkeit besteht in einer kontinuierlichen, externen Zündung des Brenngases. Um die Strömung nicht nennenswert zu stören, wurde für die externe Zündung ein sog. PILOTBRENNER genutzt. Wie die Abbildung 6.1 zeigt, wurde dieser ringförmig am Austritt des Brenners angebracht. Über zwei Bohrungen erfolgte die Zuführung von Methan, das anschließend über einen schmalen Spalt eine ringförmige Diffusionsflamme erzeugte. Die kontinuierliche Erzeugung heißer Abgase führte dazu, dass das Brenngas direkt nach Verlassen des Brenners gezündet wurde und sich die Flamme hierdurch am Austritt stabilisierte. Der gewählte Volumenstrom an Methan orientierte sich dabei an dem eingestellten Betriebszustand. Die Zufuhr einer zu kleinen Menge von Methan führte zu einer Destabilisierung der Flamme und die Zufuhr einer zu großen Menge führte zu einer Stabilisierung der Flamme erst oberhalb des Brenners.

Um die Flammenfront bei größeren Partikelbeladungen nicht vollständig zu stören, wurden die Partikel nicht direkt dem Brenngasgemisch beigemischt, sondern die Partikel nur in einen Teilbereich der Flamme injiziert. Hierzu wurde ein Röhrchen mit einem Innendurchmesser von 4 mm und einer Wandstärke von 0,5 mm zentral in den Brenner eingebaut. Hierbei wurde darauf geachtet, dass das Röhrchen exakt im Brenner zentriert war, um eine möglichst symmetrische Flammenform zu erzeugen.

Ein vergleichbares Brennerkonzept verwendeten auch CORCORAN et al. [CHD13] [Cor13] für ihre Experimente mit Aluminiumpartikeln. Ein wesentlicher Unterschied besteht allerdings im Konzept der Turbulenzgenerierung. Während der im Rahmen dieser Arbeit entworfene Brenner, wie vorstehend beschrieben, die Turbulenz durch Gitterbleche erzeugt, wurde hierzu bei CORCORAN von außen ein Drall auf die Flamme aufgeprägt. Hierdurch entsteht allerdings eine hohe Geschwindigkeitskomponente in Umfangsrichtung, wodurch die Auswertung der Partikeltrajektorien deutlich erschwert wird. Der Vorteil dieser Methode besteht allerdings darin, dass der Brenner sehr klein gebaut werden kann, während die Turbulenzerzeugung mittels Gitterblechen einen deutlich größeren Austrittsdurchmesser erfordert.

Erste Versuche zeigten, dass vor allem bei turbulenten Flammen aber auch bei

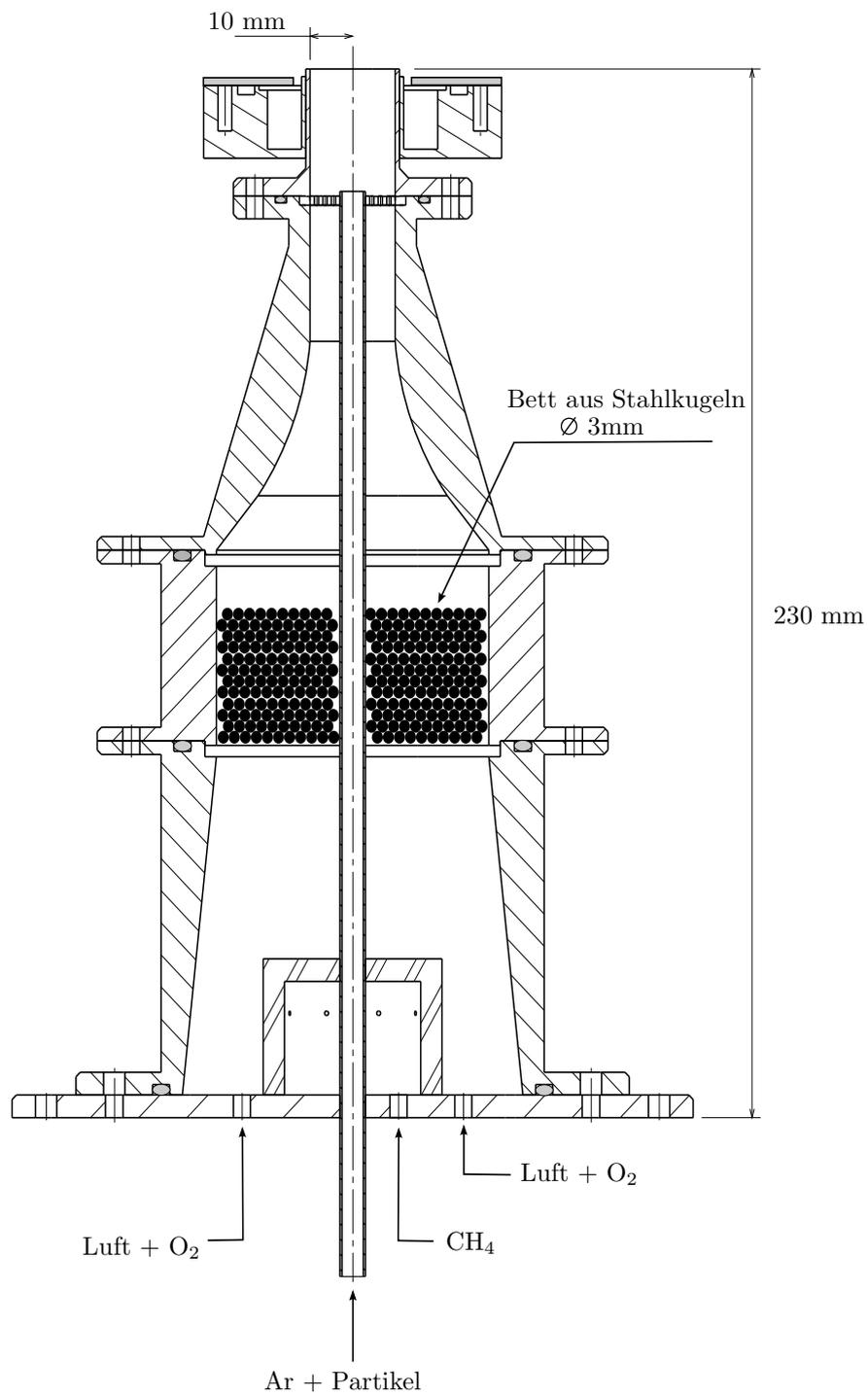


Abbildung 6.1: Bunsenbrenner mit Partikelzuführung und Pilot-Brenner

laminaren Flammen mit hoher Flammengeschwindigkeit oftmals eine unerwünschte Stabilisierung am zentralen Röhrchen für die Partikeleinspeisung und nicht am Brenner erfolgte. Aus diesem Grunde wurde das Röhrchen gekürzt und endete ca. 20 mm unterhalb des Brenneraustritts. Die Partikel wurden mittels eines Trägergases in die Flamme injiziert. Hierfür wurde wie auch bei den Einzelpartikelversuchen das Inertgas Argon verwendet.

6.1.1.1 Partikelseeding

Um die Borpartikel möglichst gleichmäßig dem Trägergas beizumischen, wurde auf ein ähnliches Seedingkonzept zurückgegriffen, wie es bereits bei den Einzelpartikelversuchen genutzt wurde. Der Vorteil hierbei besteht vor allem darin, dass die Partikel möglichst lose zueinander in einem Partikelbett liegen. In der Literatur beschriebene Versuche mit anderen Partikeln, wie beispielsweise Aluminium oder Karbon, nutzten Seedingssysteme, bei denen über eine Schraube oder auch Bürste konstante Mengen des Pulvers dem Gas beigemischt wurden. Dabei musste allerdings das Pulver stark komprimiert werden, um so einzelne, definierte Chargen zu erzeugen. Die Problematik bei Borpartikeln liegt in der starken Bildung von Agglomeraten. Eine Kompression des Pulvers führt zur Bildung von großen Pulverkügelchen, wodurch eine gleichmäßige Verteilung der Partikel im Trägergas nicht erreicht werden kann.

Zusätzlich wurden dem Borpulver wiederum Glasperlen beigemengt, um so bereits entstandene Agglomerate aufzubrechen. Die grundsätzliche Funktionsweise des Seedingssystems ist der Abb. 6.2 zu entnehmen. Über einen Volumenstromregler wurde die Argonmenge eingestellt. Hierdurch konnte auch die Austrittsgeschwindigkeit des Argons in die Flamme gesteuert werden. Ein Teil des Trägergases strömte durch den Partikelseeder und wirbelte so das Gemisch aus Borpartikeln und Glasperlen auf. Ein anderer Teil strömte um den Seeder herum. Das Verhältnis zwischen beiden Strömen war über Nadelventile steuerbar. Im weiteren Verlauf wurden beide Zweigströme wieder miteinander vereint und in die Flamme geleitet.

6.1.2 Messtechnischer Aufbau - Grundlagen der BO_2 -Chemilumineszenz

Sowohl bei der Oberflächenreaktion von Bor mit Sauerstoff, als auch über den zusätzlichen Reaktionspfad mit Wasserdampf und Sauerstoff, entsteht das Boroxid BO_2 als Zwischenprodukt. Rechnungen von YETTER et al. [Yet89] (s. Abb. 6.3.a) zeigen, dass während der Reaktion große Mengen dieses Oxids freigesetzt werden, bevor es weiter zu B_2O_2 und B_2O_3 reagiert.

Die thermische Anregung von BO_2 in den heißen Abgasen der Vormischflamme führt dazu, dass die Moleküle Energie in Form von Strahlung abgeben. Das Spektrum einer Borflamme ist exemplarisch in Abb. 6.3 dargestellt. Für die rot umrandeten Intensitätsspitzen ist das Oxid BO_2 verantwortlich. Am stärksten leuchtet dies bei

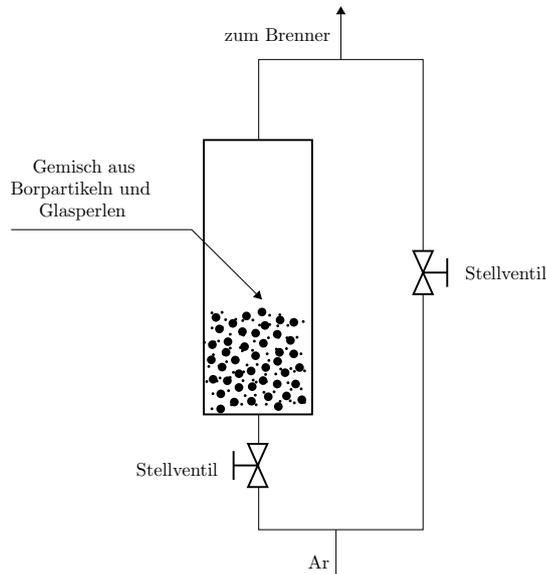


Abbildung 6.2: Seedingssystem

einer Wellenlänge von 545 nm. Weitere Emissionsbänder liegen im Bereich von 452-517 nm. Hierdurch erklärt sich auch das kräftig türkis-grüne Leuchten von Borflammen.

Basierend auf diesen Erkenntnissen kann mittels eines Farbfilters und einer bildverstärkten CCD-Kamera die Reaktionszone des Bors sichtbar gemacht werden. Hierfür wurde ein Filter mit einer zentralen Wellenlänge von 545 nm und einer Halbwertsbreite von 25 nm verwendet.

Für jeden Betriebspunkt wurden Messungen sowohl gefiltert als auch ungefiltert durchgeführt. Durch die Mittelung von jeweils 50 Aufnahmen konnten statistische Schwankungen minimiert werden. Durch einen Vergleich von ungefilterten mit gefilterten Aufnahmen lassen sich Rückschlüsse ziehen auf die Lage der einzelnen Verbrennungsstufen. Dieses Messkonzept wurde von YOUNG et al. [You09] und S. ACHARYA et al. [AKD12] verwendet, um den Abbrand von Bornanopulver zu untersuchen.

Borpulver besitzt in der Regel nur einen Reinheitsgrad von ca. 95 %. Der restliche Anteil besteht unter anderen aus Spuren von Natrium (Na) und Kalium (Ka). Beide Stoffe zeichnen sich bei Anregung durch ein sehr starkes Eigenleuchten aus. In der Flamme macht sich Natrium aufgrund einer Wellenlänge von 589 nm durch ein gelbliches und Kalium bei einer Wellenlänge von 769 nm durch ein rötliches Leuchten bemerkbar. Die Abb. 6.3.b zeigt zudem, dass beide Stoffe ein wesentlich stärkeres

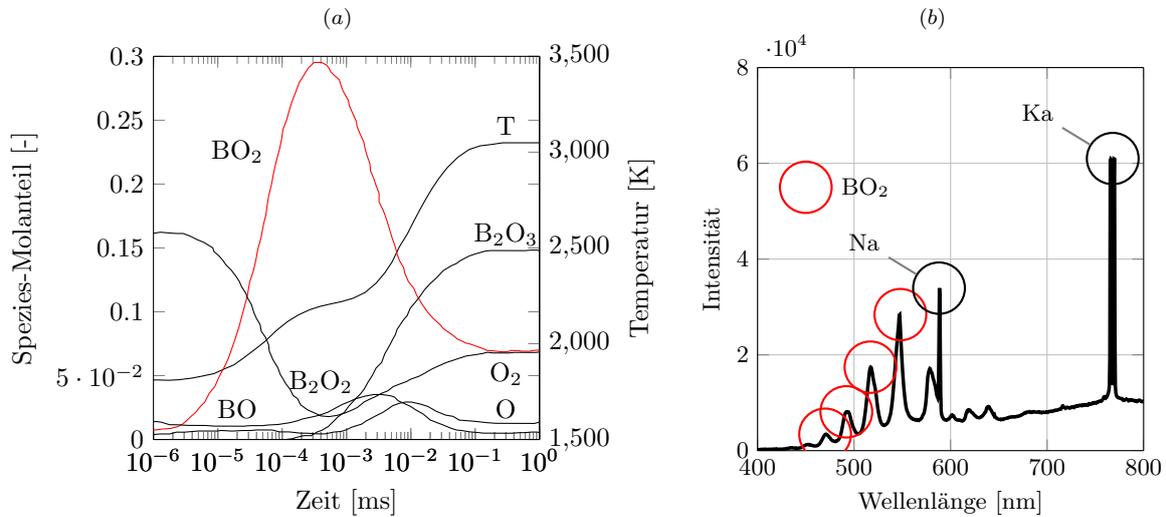


Abbildung 6.3: (a) Zeitliche Änderung der Molanteile [Hus09] (b) Spektrum einer Borflamme

Eigenleuchten aufweisen als dies bei BO_2 der Fall ist. An dieser Stelle sei auch noch erwähnt, dass die spektrale Aufnahme 6.3.b mit Blick auf eine bessere Darstellung bei einer sehr viel höheren Partikelkonzentration aufgezeichnet wurde, als dies bei den eigentlichen Versuchen der Fall war. Werden nun ungefilterte Bilder mit dem Kamerasystem aufgezeichnet, führt dies dazu, dass hauptsächlich das Eigenleuchten von Natrium und Kalium eingefangen wird. Unter der Annahme, dass sich diese kleinen Partikel sehr schnell aufheizen und deren Temperatur im Wesentlichen der Gastemperatur entspricht, lässt sich hiermit ein Überblick darüber gewinnen, wie sich die Gastemperatur entlang der Partikelphase entwickelt.

Vergleicht man nun die gefilterten mit den ungefilterten Aufnahmen, lässt sich aus dem Grad der Unterschiede auf die Art der Verbrennung rückschließen. Eine große Ähnlichkeit beider Aufnahmen spricht für eine kinetisch limitierte Verbrennung, bei der die BO_2 -Produktion abhängig von der Umgebungstemperatur ist. Je weiter sich die Maxima der einzelnen Aufnahmen voneinander unterscheiden, desto mehr Partikel zünden und verbrennen in einem diffusionslimitierten Regime. Dies lässt sich dadurch erklären, dass nach Zündung der Partikel, deren Temperatur weiter ansteigt und hierdurch verstärkt BO_2 produziert wird. Folglich entwickeln sich die maximale Partikeltemperatur und die maximale Gastemperatur unabhängig voneinander. Insofern kann über einen Abgleich der gefilterten mit dem ungefilterten Aufnahmen eine Aussage über das Verbrennungsregime getroffen werden.

Eine weitere Aussage kann bezüglich des Zündverzuges getroffen werden. Steigt die ungefilterte Intensität entlang der Flugbahn eines Partikels stark an, die gefilterte

Intensität jedoch noch nicht, lässt sich hierdurch auf ein Einsetzen der ersten Verbrennungsstufe schließen, da die Oxidschicht bereits ab einer Temperatur von 723 K verdampft.

6.1.3 Auswahl der Betriebspunkte

Numerische Berechnungen reaktiver Zwei-Phasen-Strömungen müssen in der Lage sein typische Erscheinungsformen der Borverbrennung zu beschreiben. Hierbei stehen insbesondere zwei Phänomene im Fokus. Zum einen muss die Dauer der einzelnen Verbrennungsstufen sowie deren Verhältnis zueinander möglichst korrekt wiedergegeben werden. Nur so ist es möglich die Reaktionszone und hierdurch den Ort der Wärmefreisetzung zu bestimmen. Insbesondere bei der Berechnung von Raketenbrennkammern stellt dies einen wichtigen Aspekt dar um die Länge der Brennkammer auszulegen.

Zusätzlich zur Beschreibung der Dauer der einzelnen Verbrennungsstufen muss auch die Vorhersage des Verbrennungsregimes möglich sein. Hierbei spielt sowohl die Zündung als auch das Verlöschen der Partikel eine wichtige Rolle, da nur zwischen diesen beiden Zeitpunkten ein Nettowärmestrom in Richtung Gasströmung erfolgt. Die Simulation muss nicht nur eine Aussage darüber machen, ob eine Zündung erfolgt, sondern auch an welcher Stelle der Strömung dies geschieht.

Zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit des Berechnungsmodells wurden anhand von sieben Testfällen Versuche durchgeführt, die sich sowohl hinsichtlich der Sauerstoffkonzentration als auch in der adiabaten Flammentemperatur unterscheiden. Die gewählten Testbedingungen sind in der Tabelle 6.1 aufgezeigt. Die Bestimmung der einzelnen Abgasparameter erfolgte mit Hilfe von Gleichgewichtsberechnungen mit der Software COSILAB. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass, vor allem mit Blick auf die Flammentemperaturen, die Ergebnisse der Gleichgewichtsberechnung nicht exakt der Realität entsprechen, da hierbei Wärmeverluste der Flamme beispielsweise aufgrund von Strahlungseffekten vernachlässigt werden. Allerdings kann aber davon ausgegangen werden, dass die Abweichungen zwischen den einzelnen Testfällen nur sehr gering sind.

Wie die Tab. 6.1 zeigt, sollten durch die Testfälle 1-4 der Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffkonzentrationen bei gleichbleibender Flammentemperatur (ca. 2130 K) auf das Abbrandverhalten der Partikel untersucht werden. Im Gegensatz dazu unterschieden sich die Testbedingungen 2,5,6 und 7 durch ihre unterschiedliche Flammentemperatur bei einem gleichbleibenden Äquivalenzverhältnis von $\phi = 0,8$.

Der Volumenstrom des Brenngases wurde so gewählt, dass sich die Flammenlänge bei den einzelnen Testbedingungen nicht sehr stark unterscheidet. Diese wird im

Tabelle 6.1: Ausgewählte Testbedingungen für die Experimente mit der Bunsenbrennerflamme

Fall	Y_{CH_4}	Y_{O_2}	Y_{N_2}	Φ	T_{ad}	\dot{V} [l/m]	$Y_{O_2, Abgas}$
1	0,086	0,192	0,722	0,9	2134 K	30	0,0021
2	0,086	0,216	0,698	0,8	2131 K	35	0,047
3	0,086	0,247	0,667	0,7	2131 K	40	0,081
4	0,087	0,289	0,624	0,6	2132 K	45	0,127
5	0,091	0,227	0,682	0,8	2196 K	35	0,049
6	0,0976	0,244	0,6584	0,8	2280 K	45	0,053
7	0,0816	0,204	0,7144	0,8	2062 K	30	0,045

wesentlichen durch die Flammgeschwindigkeit des Brenngasgemisches bestimmt, die bei den Testfällen teilweise erhebliche Unterschiede aufwies. Insbesondere durch die Beimischung von reinem Sauerstoff als Oxidator wird die Reaktion stark beschleunigt und hierdurch die Flamme verkürzt. Um einen Rückschlag in den Brenner zu vermeiden, musste aus diesem Grund der Volumenstrom erhöht werden. Da zugleich der Argonmassenstrom konstant gehalten wurde, um die Menge der injizierten Borpartikel nicht zu verändern, bedeutet dies aber auch, dass das Impulsverhältnis zwischen dem Brenngas- und dem Argonmassenstrom nicht konstant gehalten werden konnte. Als Borpulver wurde für alle Messungen der Pulvertyp 1 verwendet (vgl. 5.2.1.3).

6.1.4 Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

6.1.4.1 Phänomenologische Auswertung

Bevor nachfolgend die Ergebnisse der detaillierten Auswertung dieser Messungen mitgeteilt werden, lassen bereits photographische Aufnahmen der Partikeltrajektorien und der Flammenfärbung erste Rückschlüsse auf den Einfluss des Sauerstoffgehalts und der Flammentemperatur auf das Abbrandverhalten der Partikel zu. Hierzu sind in der Abb. 6.4 für drei Betriebspunkte die Flammenformen dargestellt. Um die einzelnen Phänomene besser aufzeigen zu können, wurden die Aufnahmen mit einem erhöhten Partikelmassenstrom durchgeführt, als es später für die Untersuchungen mittels BO_2 -Chemilumineszenz der Fall ist.

Die erste Aufnahme zeigt die Flammenform bei einer adiabaten Flammentemperatur von 2131 K und einem Äquivalenzverhältnis des unverbrannten Gasgemisches von 0,8. Die Partikel werden aufgrund der zentralen Position der Injektion erst an der Spitze der Flamme sichtbar. Hierbei fällt zunächst auf, dass einzelne Partikeltrajektorien kaum voneinander zu unterscheiden sind. Vielmehr bildet sich eine Reaktionszone aus, die eher an die Reaktion von Gasgemische erinnert. Besonders auffällig hierbei ist, dass in der Mitte der Reaktionszone lediglich ein schwaches rötlich bis oranges Aufleuchten zu sehen ist, während sich an den äußeren Rändern zudem das prägnante, wenngleich auch schwache, grünliche Leuchten der Borverbrennung zeigt. Hieraus

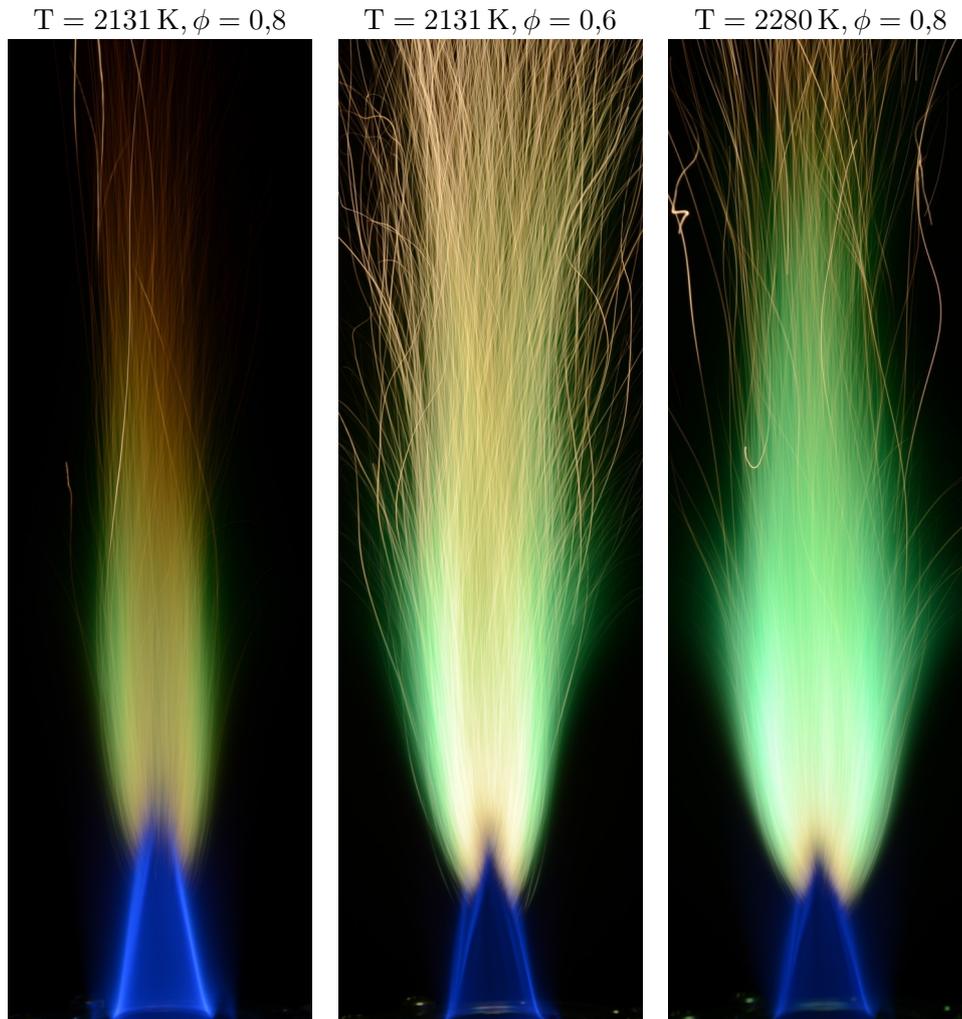


Abbildung 6.4: Flammenformen für unterschiedliche Betriebsparameter

lässt sich schließen, dass aufgrund der Stoffkonzentration von Argon und dem damit verbundenen niedrigen Sauerstoffgehalt sowie einer relativ niedrigen Temperatur im Zentrum des Partikelstroms hier kaum eine vollständige Verbrennung der Partikel möglich ist. Das rötliche Leuchten ist vielmehr auf ein leichtes Glühen der Partikel zurückzuführen. Lediglich von einer Verdampfung der Oxidschicht kann in diesem Bereich ausgegangen werden. An den Rändern der Reaktionszone ist der Sauerstoffgehalt sowie die Umgebungstemperatur jedoch wesentlich höher, so dass hier bereits eine Verbrennung der Partikel stattfindet.

Wird der Sauerstoffgehalt in der Abgaszone der Bunsenbrennerflamme erhöht und die adiabate Flammentemperatur gleich gehalten, zeigen sich deutliche Unterschiede.

Die zweite Aufnahme zeigt die Reaktionszone der Borpartikelverbrennung für ein Äquivalenzverhältnis von $\phi = 0,6$. Im Vergleich zu der ersten Aufnahme heben sich einzelne Partikeltrajektorien deutlich hervor. Dieses Verhalten spricht bereits dafür, dass ein Teil der Partikel zünden und hierdurch zeitweise ein Übergang in ein diffusionslimitiertes Verbrennungsregime erfolgt. Dies führt zu deutlichen Unterschieden zwischen der Partikel- und der Gastemperatur, wodurch sich die einzelnen Trajektorien besser ablichten lassen. Ebenfalls gut zu erkennen sind die Unterschiede zwischen dem Zentrum und den Rändern der Reaktionszone. Das starke grüne Leuchten an den Rändern weist auf eine erhöhte Reaktion der Borpartikel hin. Allerdings zeigt sich dieses Leuchten lediglich im unteren Bereich der Aufnahme. Im oberen Bereich sind lediglich in orangener Farbe glühende Partikeltrajektorien zu erkennen. Dies weist auf ein frühes Verlöschen der Partikel hin, da die Temperatur im oberen Bereich der Flamme noch nicht ausreicht, um weiterhin eine diffusionslimitierte Verbrennung zu ermöglichen.

Die dritte Aufnahme zeigt die Reaktion von Borpartikeln bei einem Äquivalenzverhältnis von 0,8 und einer adiabaten Flammentemperatur von 2280 K. Im Gegensatz zu den anderen beiden Betriebspunkten weist die starke grünliche Flammenfärbung darauf hin, dass für den überwiegenden Teil der Partikel, selbst im Zentrum des Partikelstroms, die Zündbedingung erreicht wird. Ein rot-oranges Leuchten ist lediglich unmittelbar hinter der Flammenfront der Gasflamme zu erkennen. Dies verdeutlicht, dass aufgrund der hohen Temperatur ein sehr schneller Abbau der Oxidschicht erfolgt.

Bereits die Beschreibung der äußeren Erscheinungsform der Flammen lässt erkennen, welchen großen Einfluss die Parameter Sauerstoffgehalt und Temperatur auf das experimentelle Szenario ausüben. Diese Effekte müssen bei den Berechnungen mit dem verwendeten Verbrennungsmodell möglichst gut wiedergegeben werden. Zunächst soll jedoch anhand der Messungen mittels BO_2 -Chemilumineszenz ein detaillierteres Bild für die einzelnen Betriebspunkte aufgezeigt werden. Hierbei steht zum einen das Verhältnis zwischen der Dauer der ersten und der zweiten Verbrennungsstufe im Fokus und zum anderen das Erreichen der Zündbedingung. Hierfür musste untersucht werden, wie sich die Partikeltemperatur während des Verbrennungsvorganges zeitweise unabhängig von der Gastemperatur entwickelt.

6.1.5 Auswertung der Messungen

Für die Auswertung der Aufnahmen wurde eine Linie durch die Reaktionszone gelegt und entlang dieser die Auswertung vorgenommen. Diese Linie lag in etwa 2 mm vom Zentrum dieser Zone entfernt. Um neben einer räumlichen auch eine zeitliche Information zu erhalten, wurden zunächst Messungen mittels der sog. PARTICLE IMAGE VELOCIMETRY durchgeführt. Dieses Verfahren gehört zu den nicht-invasiven Messverfahren zur Bestimmung von Geschwindigkeitsfeldern. Hierbei werden der Gasströmung zunächst sog. TRACER-PARTIKEL beigemischt. Für Flammen eignen sich hierbei besonders Partikel aus Titandioxid (TiO_2), da sie eine besonders hohe Hitzebeständigkeit aufweisen und sichtbares Licht sehr gut reflektieren können. Zwei kurz hintereinander erfolgende Laserblitze werden durch ein entsprechendes Linsensystem aufgeweitet und belichten durch die Reflektion an den Partikeln einen CCD-Chip. Anhand der Partikelverschiebung und der bekannten Zeitdifferenz zwischen den beiden Blitzen lassen sich Geschwindigkeitsvektoren konstruieren. In diesem Zusammenhang ist wichtig, dass die Partikel klein genug sind, um der Strömung folgen zu können. Diese Annahme wird auch für die Borpartikel getroffen. Dies ist für eine Partikelgröße zwischen $0,1 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ durchaus zutreffend. Für die Linie im Zentrum der Reaktionszone kann nun eine mittlere Geschwindigkeit bestimmt werden. Für die einzelnen Betriebspunkte ist diese in der Tab. 6.2 aufgezeigt. Hierdurch lässt sich die räumliche Information zu einer zeitlichen Information umrechnen. Die folgende Auswertung der einzelnen Messreihen erfolgte getrennt nach Variation der Sauerstoffkonzentration und der Gastemperatur.

6.1.5.1 Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Sauerstoffkonzentrationen

Die Abb. 6.5 zeigt den Verlauf der relativen Intensitäten für die Betriebspunkte 1,2,3 und 4 und den damit verbundenen unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen. Die relative Intensität ist vorliegend wie folgt definiert:

$$I_{rel} = \frac{I - I_{min}}{I_{max} - I_{min}} \quad (6.1)$$

Als Zeitpunkt t_0 wurde für alle Diagramme der Zeitpunkt gewählt, an dem der ungefilterte Verlauf einen Anstieg zeigt. Die Bestimmung von Abbrandzeiten erfolgte unter Beachtung einer 5 %-Regel. Dies bedeutet, dass die unteren 5 % des aufgezeichneten Intensitätsbereiches für eine Auswertung nicht genutzt wurden.

Tabelle 6.2: Mittlere Geschwindigkeit entlang des Zentrums der Reaktionszone für die unterschiedlichen Betriebspunkte

Fall	1	2	3	4	5	6	7
v_m [m/s]	1,8	2,12	2,35	2,81	2,42	3,15	1,8

Für den Betriebspunkt 1 ($\phi = 0,9$) wird nach ca. 10 ms ein kleines Plateau erreicht und hierdurch der Anstieg für ca. 5 ms unterbrochen. Im weiteren Verlauf nimmt die Intensität weiter zu und erreicht bei $t = 19,5$ ms sein Maximum. Im Anschluss daran fällt der Verlauf kontinuierlich ab und endet unter Berücksichtigung der 5 % Annahme bei $t = 42,5$ ms. Der gefilterte Verlauf setzt im Vergleich zu dem ungefilterten Verlauf mit einer kleinen Verzögerung ein. Diese beträgt ca. 2,2 ms. Diese Verzögerung kann auf den Zündverzug durch die erste Verbrennungsstufe zurückgeführt werden. Diese Verzögerung setzt sich auch im weiteren Verlauf fort und beträgt im Maximum ca. 3,1 ms. Auch das Plateau lässt sich im gefilterten Verlauf wiederfinden. Allerdings ist es wesentlich kürzer. Aus dem Vergleich beider Verläufe lässt sich erkennen, dass sich beide relativ stark ähneln. Hieraus ist abzuleiten, dass die chemische Produktionsrate von BO_2 , die stark an die Partikeltemperatur gebunden ist, im Wesentlichen von der Gastemperatur abhängt. Folglich wird die Reaktion stark von der Reaktionskinetik und weniger durch Transportprozesse bestimmt. Somit lässt sich dieser Betriebspunkt einem kinetisch limitierten Verbrennungsregime zuordnen. Aufgrund der relativ niedrigen Sauerstoffkonzentration war dies auch von vornherein zu erwarten. Besonders erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang allerdings, dass zwar der Anstieg der beiden Verläufe relativ synchron verläuft, der Abfall hingegen beim gefilterten Verlauf wesentlich schwächer ausgeprägt ist. Das Ende der BO_2 -Produktion wird bei $t = 59$ ms erreicht. Dies entspricht einer Dauer für die zweite Verbrennungsstufe von 57 ms. Ein Grund hierfür könnte darin liegen, dass einige wenige große Partikel oder Agglomerate dennoch zünden und größere Mengen BO_2 produzieren. Hierdurch können Sie den Abfall des Verlaufs etwas verlangsamen.

Ein ähnliches Bild zeigen die Verläufe für den Betriebspunkt 2 ($\phi = 0,8$). Auch hier entwickeln sich die beiden Verläufe weitestgehend synchron im Anstieg. Die zeitliche Differenz beträgt zu Beginn in etwa 2 ms und entspricht damit weitestgehend der Differenz von Betriebspunkt 1. Somit bleibt die erste Verbrennungsstufe von der Sauerstoffkonzentration nahezu unbeeinflusst.

Im Maximum steigt hingegen die Differenz etwas an und liegt nun bei 4,84 ms. Weiterhin fällt auf, dass der Abfall der Intensität des gefilterten Verlaufes wesentlich schwächer ausfällt. Somit müssen jetzt vergleichsweise mehr Partikel zünden als noch für $\phi = 0,9$. Das bedeutet, dass beginnend bei der größten Partikelgröße sich die Zündgrenze immer mehr in Richtung der kleineren Partikel verschiebt. Grundsätzlich ist allerdings festzustellen, dass, aufgrund der verhältnismäßig nah beieinander liegenden Maxima, für die Gesamtheit des Pulvers immer noch ein kinetisch limitiertes Verbrennungsregime vorliegt. Die Dauer der BO_2 -Produktion und damit näherungsweise der zweiten Verbrennungsstufe liegt bei $\Delta t = 53$ ms.

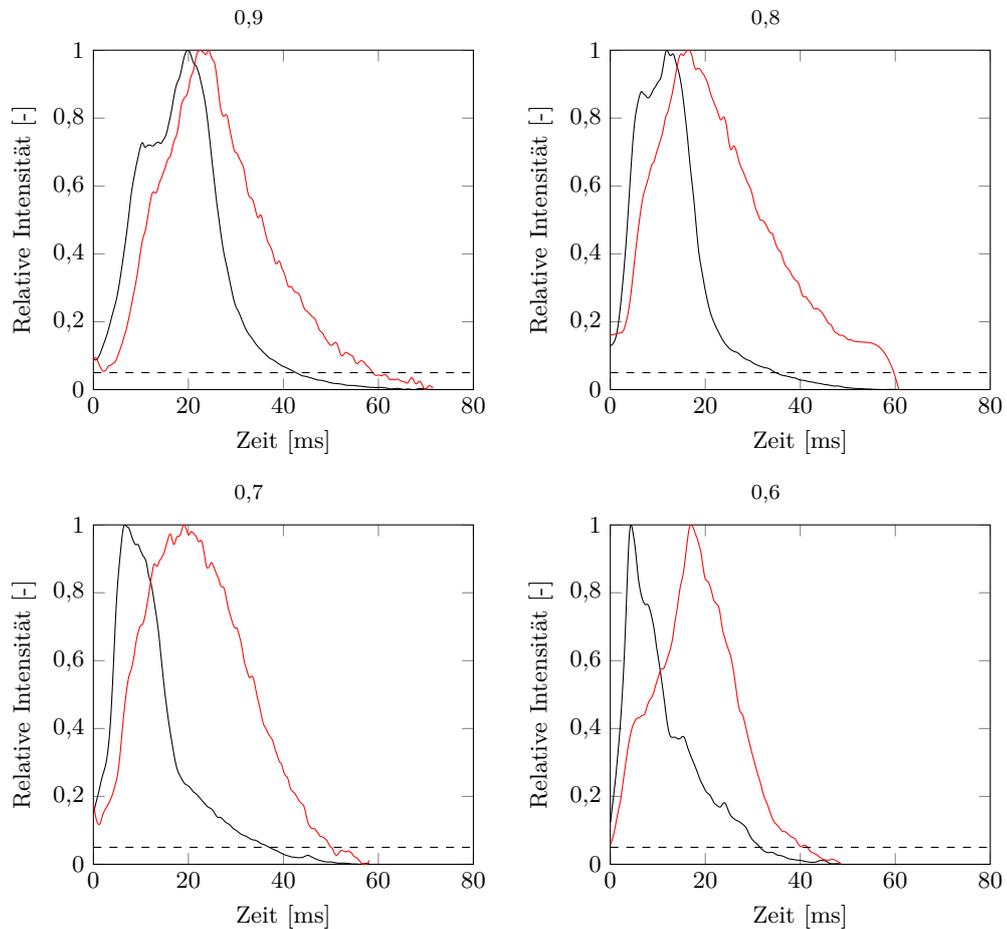


Abbildung 6.5: Verlauf der relativen Intensitäten der ungefilterten (schwarz) und gefilterten (rot) Aufnahmen für unterschiedliche Äquivalenzverhältnisse

Wird das Äquivalenzverhältnis weiter abgesenkt und hierdurch der Sauerstoffanteil im Abgas der Gasflamme weiter erhöht, ist zu erkennen, dass die ungefilterten und die gefilterten Verläufe sich immer weniger ähneln. Für den Betriebspunkt 3 ($\phi = 0,7$) liegt die zeitliche Differenz beim Einsetzen der Intensitätsanstiege bei 1,25 ms. Damit zeigt sich, dass die erste Verbrennungsstufe sich weiterhin geringfügig verkürzt. Der Unterschied im Maximum beträgt bereits 12,5 ms. Es ist somit sichtbar, dass die Partikeltemperatur und damit auch die BO_2 -Produktion nicht mehr vollkommen abhängig von der Gastemperatur ist. Durch die hohe Partikeltemperatur werden auch große Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht und die Partikel verlieren schnell an Größe. Hierdurch lässt sich der im Vergleich zu den ersten beiden Betriebspunkten starke Abfall des gefilterten Intensitätsverlaufs erklären. Insgesamt liegt die Dauer der zweiten Verbrennungsstufe bei $\Delta t = 49,5$ ms.

Für den Betriebspunkt 4 ($\phi = 0,6$) ist ein diffusionslimitiertes Verbrennungsverhalten noch deutlicher erkennbar. Die Maxima der beiden Verläufe liegen bereits fast 12,5 ms auseinander. Die Dauer der zweiten Verbrennungsstufe beträgt 40 ms. Eine zeitliche Differenz, die für einen Zündverzug sprechen würde, ist nicht mehr festzustellen. Die reaktive Verdampfung der Oxidschicht muss demnach sehr schnell verlaufen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass aus dem Vergleich der ungefilterten mit den gefilterten Verläufen bei einer adiabaten Flammentemperatur von ca. 2130 K und einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 0,7$ von einem mehrheitlich gezündeten Borphulver auszugehen ist. Der Übergang in ein diffusionslimitiertes Verbrennungsregime führt zudem zu einer starken Verkürzung der Abbrandzeit, wie die Tab. 6.3 zeigt.

Ein Vergleich der absoluten Intensitäten der gefilterten Aufnahmen untereinander führt darüber hinaus zu einem bemerkenswerten Ergebnis. Die Verläufe sind in der Abb. 6.6 dargestellt. Wie zu erwarten, wird die höchste Intensität für $\phi = 0,6$ erzielt, während $\phi = 0,9$ den Betriebspunkt mit den niedrigsten Intensitäten darstellt. Allerdings ist festzustellen, dass für $\phi = 0,8$ nicht zu erwartende höhere Werte erzielt wurden als für $\phi = 0,7$. Diese Unterschiede in den Verläufen ließen sich zunächst nicht erklären, da wie bereits ausgeführt wurde, mit Zunahme der Sauerstoffkonzentration deutlich mehr Partikel zünden, was auch zu einer deutlich erhöhten BO_2 -Produktion führt. Trotz einer mehrmaligen Wiederholung der Messreihen konnte kein hiervon abweichendes Ergebnis festgestellt werden.

Bei der Auswertung der Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass bei jeder Aufnahme lediglich eine eindimensionale Linie betrachtet wurde. Hierbei wird außer Acht gelassen, dass die verschiedenen Geschwindigkeiten zwischen dem Brenngas und dem Argonjet zu unterschiedlichen Strömungsfeldern führen. Hierdurch bedingt können die BO_2 -Konzentrationsfelder deutliche Unterschiede aufweisen. Da die absolute Intensität neben der Temperatur und der spezifischen Reaktionsrate auch von der Partikelkonzentration im betrachteten Punkt abhängt, kann eine lediglich eindimensionale Betrachtung zu unzutreffenden Ergebnissen führen. Aus diesem Grunde wurde für alle gefilterten Aufnahmen eine Mittelung der Intensität über den

Tabelle 6.3: Dauer der zweiten Verbrennungsstufe für die Betriebspunkte 1-4

BP	Δt_{CS2} [ms]
1	57
2	53
3	49
4	40

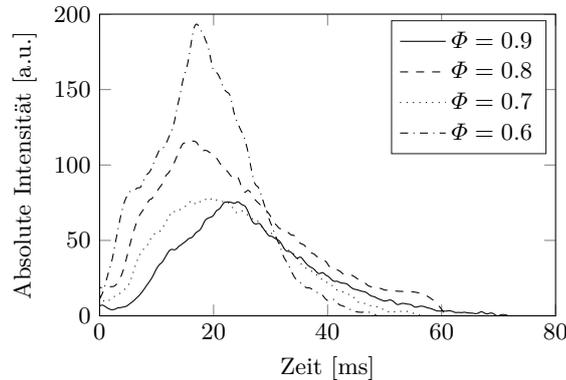


Abbildung 6.6: Verläufe der absoluten Intensität für unterschiedliche Äquivalenzverhältnisse

ganzen Sichtbereich durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 6.4 aufgeführt. Es zeigt sich der erwartete Anstieg der Intensität mit sinkendem Äquivalenzverhältnis.

6.1.5.2 Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Umgebungstemperaturen

Die Intensitätsverläufe für unterschiedliche Umgebungstemperaturen bei ansonsten gleichem Äquivalenzverhältnis ($\phi = 0,8$) sind in Abb. 6.7 dargestellt. Die unterschiedlichen Temperaturen entsprechen den Betriebspunkten 7,2,5 und 6. Für eine Temperatur von 2062 K zeigt sich, dass der gefilterte Verlauf fast exakt dem ungefilterten entspricht. Beide Maxima werden bei einer Zeit von 24 ms erreicht. Dieses Verhalten spricht für einen kinetisch limitierten Verbrennungsvorgang.

Mit zunehmender Temperatur wird der Abfall der Intensität der gefilterten Aufnahmen immer langsamer. Wie bereits zuvor erläutert wurde, wird dieses Verhalten durch eine zunehmende Anzahl großer Borpartikel verursacht, die bereits bei dieser Temperatur zünden können. Bis zu einer Umgebungstemperatur von 2196 K lässt sich aber aufgrund der eng beieinander liegenden Maxima der ungefilterten und der gefilterten Werte kein diffusionslimitiertes Verbrennungsregime erkennen. Erst bei einer Temperatur von 2280 K zeigt sich hierfür das typische Verhalten. Der zeitliche Versatz der Maxima beträgt in etwa 7 ms. Das heißt, die maximale BO_2 -Produktion wird erst 7 ms später erreicht als die maximale Umgebungstemperatur.

Es stellt sich die Frage, wie eine Erhöhung der Umgebungstemperatur die Abbrandzeit der Partikel beeinflusst. Der Theorie nach steigt mit der Temperatur auch die

Tabelle 6.4: Gemittelte absolute Intensitäten für verschiedene Äquivalenzverhältnisse

Φ	0,9	0,8	0,7	0,6
Intensität [a.u.]	10,25	12,44	13,01	17,45

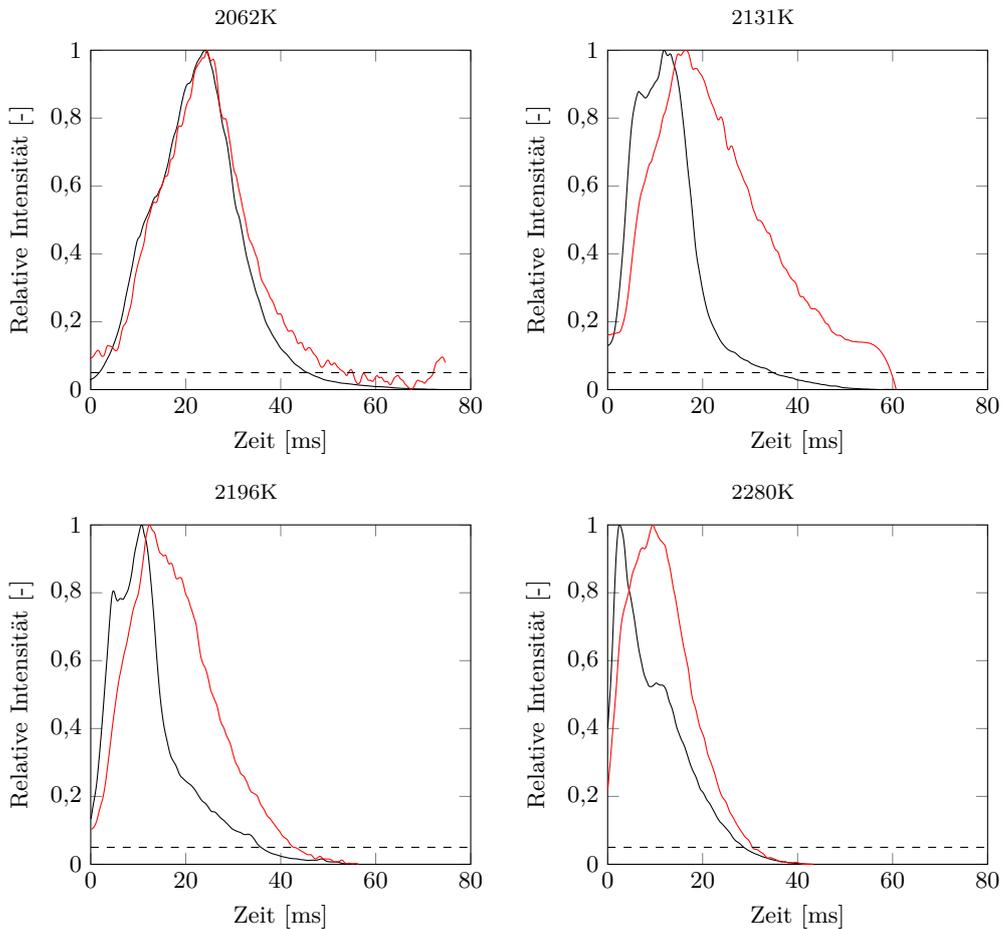


Abbildung 6.7: Verlauf der relativen Intensitäten der ungefilterten (schwarz) und gefilterten (rot) Aufnahmen für unterschiedliche Umgebungstemperaturen

Reaktionsgeschwindigkeit und folglich die chemisch umgesetzte Masse des Bors. Allerdings ist hierbei der Einfluss der Sauerstoffkonzentration wesentlich stärker, so dass die Abbrandzeitunterschiede geringer sein müssten als bei einer Variation des Äquivalenzverhältnisses. Aufschluss hierüber gibt die Tab. 6.5. Auffällig ist, dass abweichend von der Erwartung bei einer Temperatur von 2062 K eine niedrigere Abbrandzeit gemessen wurde als bei einer Temperatur von 2131 K. Als Erklärung hierfür ist anzuführen, dass bei diesen niedrigen Temperaturen nahezu kein Partikel vollständig abbrennen kann. Somit stellt die gemessene Zeit nicht die exakte Abbranddauer dar. Ab einer Temperatur von 2196 K stellte sich jedoch das erwartete Verhalten ein. Zunächst lag die Abbrandzeit bei 53 ms und fiel anschließend kontinuierlich ab, bis bei einer Temperatur von 2280 K nur noch eine Zeit von 30 ms gemessen wurde. Hieraus ist abzuleiten, dass sich der Einfluss der Temperatur im vorliegenden Fall

im Gegensatz zur Theorie stärker auf die Abbrandzeiten auswirkt als der Einfluss der Sauerstoffkonzentration.

Tabelle 6.5: Dauer der zweiten Verbrennungsstufe für die Betriebspunkte 7,2,5 und 6

T [K]	2062	2131	2196	2280
Δt_{CS2} [ms]	47,34	53	41,87	30

Vergleicht man auch hierbei alle Verläufe der absoluten Intensitäten der gefilterten Aufnahmen (s. Abb. 6.8), so zeigte sich, dass mit zunehmender Umgebungstemperatur auch die Maxima der Intensitätsverläufe anstiegen. Dieser Zusammenhang entspricht exakt den theoretischen Überlegungen. Es ist allerdings bemerkenswert, dass für die Temperaturen von 2131 K und 2196 K die Verläufe relativ nahe beieinander liegen, während sich bei einem weiteren Anstieg der Temperatur auf 2280 K die maximale Intensität im Vergleich mehr als verdoppelt. Auch hierbei zeigt sich der Effekt eines Überganges in ein diffusionslimitiertes Verbrennungsregime. Durch die Zunahme der Partikeltemperatur steigt auch die Produktion von BO_2 stark an.

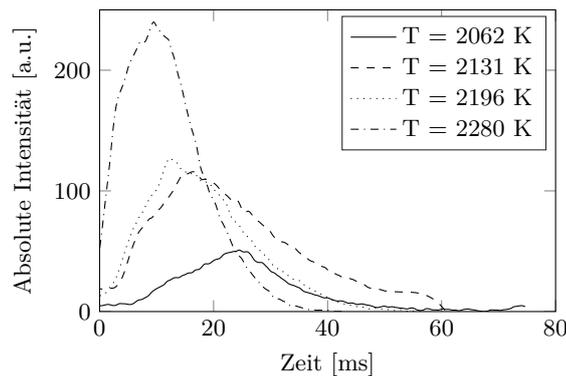


Abbildung 6.8: Verläufe der absoluten Intensität für unterschiedliche Umgebungstemperaturen

6.2 Numerische Untersuchungen

Ziel der Untersuchungen war es mittels des im Rahmen dieser Forschungsarbeit ausgewählten Modells den Abbrand von Borpartikeln möglichst realistisch beschreiben zu können. Aus diesem Grunde mussten die zuvor beschriebenen Experimente in einem numerischen Rechenmodell abgebildet werden. Im Folgenden werden nun die einzelnen Schritte und Einstellungen sowie die Modellierung physikalischer Effekte beschrieben. Im Anschluss erfolgt die Betrachtung und Bewertung der hierdurch erzielten Berechnungsergebnisse.

6.2.0.1 Turbulenzmodellierung

Trotz des Einsatzes von Stahlkugeln konnte in den experimentellen Untersuchungen nur näherungsweise eine laminare Flamme erzeugt werden. Turbulente Strukturen im Strömungsfeld ließen sich nicht vollständig vermeiden. Diesem Umstand musste darum auch in der Simulation Rechnung getragen werden. Da aufgrund der fehlenden Verbrennungsmodellierung der Einfluss von Turbulenz auf die Verbrennung nicht berücksichtigt werden konnte, wurde auf eine möglichst einfache Turbulenzmodellierung im URANS Kontext zurückgegriffen. Zum Einsatz kam das bereits im Abschnitt 3.2.1.1 vorgestellte $k - \varepsilon$ -Modell. Grundsätzlich ist mit dem Löser auch eine Berechnung im LES-Kontext möglich.

6.2.0.2 Modellierung von Verbrennungsprozessen in der Gasphase

Neben den heterogenen Reaktionsmechanismen der Borpartikel finden auch innerhalb der Gasphase Reaktionen statt, die in der numerischen Lösung mit betrachtet werden müssen. Zum einen muss die vorgemischte Methangasflamme modelliert werden, um eine hinreichend gute Wiedergabe des Experiments zu ermöglichen. Des Weiteren können auch Produkte aus dem Partikelabbrand weiter reagieren, sofern noch ausreichend Sauerstoff vorhanden ist.

Reaktion von Methan und Sauerstoff

Die Modellierung der Reaktion des Brenngasgemisches sollte möglichst einfach gehalten werden, da der Schwerpunkt der numerischen Berechnungen in der Verbrennung der Borpartikelphase lag. Aus diesem Grunde wurde ein einfacher Einschrittmechanismus gewählt.



Unsicherheiten bei einer derartigen Einschrittmodellierung sind darin begründet, dass vor allem die Flammentemperatur nicht korrekt berechnet werden kann, da nicht alle Reaktionspfade berücksichtigt werden. In der Realität erfolgt die Umsetzung von Methan und Sauerstoff zu Wasserdampf und Kohlendioxid in mehreren Teilreaktionen. Der bislang vollständigste Reaktionsmechanismus stellt in diesem Zusammenhang der sog. GRI-MECH 3.0 dar. Er enthält 325 Reaktionen und 52 Spezies.

Bei der Verbrennung entstehen auch Stoffe wie Kohlenmonoxid (CO) oder auch Hydroxyl-Radikale (OH), die während des Verbrennungsprozesses nicht vollständig umgesetzt werden. Dies bedeutet, dass neben den Hauptprodukten am Ende auch eine kleine Menge anderer Stoffe sich im Abgas der Flamme befinden. Dies führt zu einer deutlichen Reduktion der Flammentemperatur.

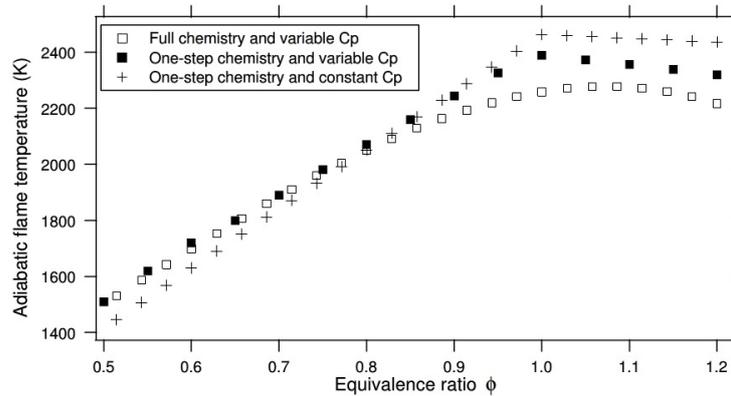
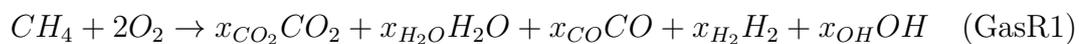


Abbildung 6.9: Adiabate Flammtemperatur für eine Propangas-Luft-Flamme für verschiedene Reaktionsmechanismen [PV11]

Diesen Zusammenhang verdeutlicht die Abb. 6.9. Zu erkennen ist der Zusammenhang zwischen dem Äquivalenzverhältnis und der adiabaten Flammtemperatur für eine Propangas-Luft-Flamme. Die Berechnungen wurden zum einen für einen Einschrittmechanismus und zum anderen mit einem vollständigen Mechanismus durchgeführt. Es zeigt sich, dass die Reduzierung des Mechanismus zu einem starken Anstieg der Temperatur führt.

Da die Flammentemperatur einen wichtigen Einflussparameter für den Verbrennungsprozess der Borpartikel darstellt, musste diese an die jeweiligen Verhältnisse angepasst werden. Hierzu wurden zunächst Gleichgewichtsberechnungen für die jeweiligen Testfälle durchgeführt. Dabei wurde das Verhältnis von Brennstoff zu Oxidator gleichgehalten und die Rechnung für den stöchiometrischen Fall durchgeführt. Anschließend wurde die Molmenge für die Stoffe CO_2 , H_2O , CO , H_2 und OH ermittelt und die Reaktionsgleichung entsprechend angepasst. Diese stellt sich in allgemeiner Form wie folgt dar:



Die Werte der einzelnen Vorfaktoren x_i sind in der Tab. 6.6 aufgeführt.

Die Reaktionsgleichung gibt an, in welchem Stoffmengen die einzelnen Edukte zu Produkten umgesetzt werden. Sie liefert allerdings keine Angaben darüber, wie schnell dieser reaktive Prozess abläuft. Für die Berechnung dieser Reaktionsgeschwindigkeit wurde eine sog. **ARRHENIUS-GLEICHUNG** gewählt, die sich allgemein wie

Tabelle 6.6: Vorfaktoren für die Reaktionsgleichungen der einzelnen Betriebspunkte

Fall	x_{CO_2}	x_{H_2O}	x_{CO}	x_{H_2}	x_{OH}
1	0,905	1,945	0,0901	0,038	0,030
2	0,982	1,974	0,0178	0,0713	0,037
3	0,797	1,875	0,1211	0,0789	0,075
4	0,725	1,821	0,2741	0,109	0,111
5	0,833	1,899	0,1673	0,0652	0,059
6	0,797	1,875	0,2025	0,0789	0,075

folgt darstellt:

$$k = B_f \cdot T^\beta \cdot \exp\left(\frac{T}{T_a}\right) \quad (6.2)$$

Hierbei beschreibt T_a die sog. AKTIVIERUNGSENERGIE. B_f stellt einen präexponentiellen Faktor dar, der ein Maß für die Häufigkeit der Stöße zwischen zwei reaktiven Molekülen ist und der über den Faktor β eine Temperaturabhängigkeit erfährt. Mittels dieser drei Parameter lässt sich gemäß Gl. 6.2 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k berechnen. Anhand dieser Konstanten berechnet sich die Konzentrationsänderung des Brennstoffes über

$$\frac{dc_B}{dt} = k \cdot c_B^{n_1} \cdot c_O^{n_2} \quad (6.3)$$

mit c_B als Konzentration des Brennstoffes und c_O als Konzentration des Oxidators.

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurde mit Arrhenius-Parametern nach WESTBROOK und DRYER [WD07] (Set 4) gearbeitet. Diese Parameter wurden im Rahmen von Experimenten in einem *dilute flow reactor* ermittelt und eignen sich vorrangig für die Simulation magerer Luft-Methan-Flammen, wobei die laminare Flammgeschwindigkeit leicht unterschätzt wird. So liegt die laminare Flammgeschwindigkeit s_l bei einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,9$ in etwa bei 33,5 cm/s, während experimentell ermittelte Flammgeschwindigkeiten im Bereich von 34 cm/s liegen. Allerdings gelten diese Berechnungen und auch die Experimente streng genommen nur für reine Methan-Luft-Gemische, während vorliegend insbesondere bei sehr mageren Äquivalenzverhältnissen der Stickstoffanteil kontinuierlich reduziert wurde, um die Flammentemperatur hoch zu halten. Dabei hat sich bei Testrechnungen ferner gezeigt, dass mit den gewählten Parametern eine vergleichsweise hohe Stabilität der Rechnungen erzielt werden konnte. Die einzelnen Parameter sind in der Tab. 6.7 aufgeführt.

Tabelle 6.7: Ausgewählte Arrhenius-Parameter

n_1	n_2	B_f	β	T_a
0,7	0,8	$5,03 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-0,5} \text{ m}^{1,5} \text{ s}^{-1}$	0	13000 K

Reaktion von Borverbindungen in der Gasphase

Bei dem Abbrand der festen Borpartikel entsteht zum einen das Suboxid B_2O_2 und zum anderen durch Verdunstungsprozesse gasförmiges Bor $B(g)$. Beide Stoffe können bei einem ausreichend hohen Sauerstoffgehalt zu B_2O_3 weiter oxidieren. Somit stellen beide Prozesse eine Ergänzung zu dem Partikelabbrandmodell dar und müssen entsprechend modelliert werden. Da das Abbrandmodell auf wenigen Globalreaktionen beruht, wurde auch für die Reaktionen in der Gasphase ein einfacher Einschrittmechanismus gewählt. Die Reaktionsgleichungen lassen sich wie folgt beschreiben:



und



Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden von HUSSMANN aus Rechnungen mit dem Gasphasen-Reaktionsmechanismus der PA-Gruppe hergeleitet. Für die Modellierung wurden folgende Annahmen getroffen:

- Die $B(g)$ reagiert schneller zu B_2O_3 als B_2O_2
- Die Reaktion GasR3 benötigt länger als 5 ms für einen Vollumsatz
- Die Temperaturänderung soll möglichst gering sein
- Die Reaktionsordnung entspricht den stöchiometrischen Koeffizienten

Basierend auf einer Reihe von mehreren Testrechnungen bei unterschiedlichen Temperaturen, Drücken und Sauerstoffkonzentrationen stellten sich die Parameter gemäß Tab. 6.8 als besonders geeignet heraus.

Tabelle 6.8: Arrhenius-Parameter für die Borreaktionen in der Gasphase

Reaktion	n_1	n_2	B_f	β	T_a
GasR2	1	0,75	$1,5811 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-0,75} \text{ m}^{2,25} \text{ s}^{-1}$	0	2516,09 K
GasR3	1	0,5	$8,435 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-0,5} \text{ m}^{-1,5} \text{ s}^{-1}$	0	2516,09 K

Modellierung der turbulenten Verbrennung

Ein Mangel des numerischen Lösers besteht darin, dass eine Modellierung turbulenter Verbrennungsprozesse in vorgemischten Flammen nicht implementiert ist. Wie bereits im Abschnitt 3.3.2 erwähnt, führen turbulente Strukturen zu einer Vergrößerung der Flammenoberfläche und somit zu einem Anstieg der Flammgeschwindigkeit. Dieses Phänomen ließ sich mit der derzeitigen Form des Lösers nicht beschreiben. Auf der Basis von Experimenten kann lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit künstlich erhöht werden, um die Flamme hierdurch besser abbilden zu können. Für die rechnerische Modellierung turbulenter Flammen ist somit in Zukunft noch ein geeignetes Verbrennungsmodell zu implementieren. Dieses konnte im Rahmen dieser Forschungsarbeit nicht mehr realisiert werden.

6.2.1 Einstellungen für das Fluid

6.2.1.1 Rechendomain und Vernetzung

Die erstellte Rechendomain ist in der Abb. 6.10 gezeigt. Sie weist eine Länge von 25 cm in Strömungsrichtung sowie eine Breite von 20 cm und Tiefe von 10 cm auf. Der INLET befindet sich am Austritt des Brenners und somit am unteren Ende der Gasflamme. Auch ein INLET beginnend am Austritt des zentralen Röhrchens wurde getestet. Hierdurch lässt sich die Einmischung des Argonstroms mit dem unverbrannten Gasmisch besser berücksichtigen. Allerdings zeigte sich bereits bei den ersten Rechenläufen, dass sich eine brennerstabilisierte Flamme nur schwierig erzeugen ließ. Aus diesem Grund wurde die vorliegende Konfiguration gewählt.

Da bei laminaren Bunsenbrennerflammen von einer Rotationssymmetrie ausgegangen werden kann, erfolgte eine Berechnung nur für ein Halbmodell der räumlichen experimentellen Konfiguration. Grundsätzlich wären auch noch kleinere Ausschnitte (beispielsweise ein Viertelmodell) für die Simulation der Gasflamme ausreichend gewesen. Im vorliegenden Fall sollten in den Simulationen aber möglichst viele unterschiedliche Partikel in einem Zeitintervall berechnet werden, da nur hierdurch eine gute Abbildung der Korngrößenverteilung möglich war. Durch eine Verkleinerung des Ausschnitts hätte somit die Anzahl der Partikel pro Zeitintervall erhöht werden müssen, was zugleich mit einer Erhöhung der injizierten Partikelgesamtmasse einhergeht. Da insbesondere bei hohen Partikelbeladungen die Berechnung des Partikelabbrands aber den zeitlimitierenden Faktor darstellt, führt daher eine Verkleinerung des simulierten Ausschnittes nicht zwangsläufig zu einer Verkürzung der Rechenzeit. Die Rechendomain wurde anschließend strukturiert vernetzt und wies insgesamt eine Zahl von 655898 Zellen auf.

6.2.1.2 Anfangs- und Randbedingungen

Inlet

Die Randbedingungen für den INLET entsprachen im Wesentlichen den Daten aus

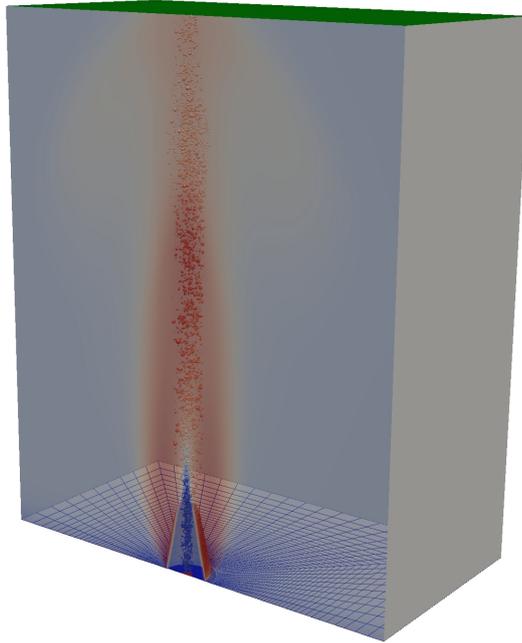


Abbildung 6.10: Rechendomain

Tab. 6.1. Zusätzlich wurde eine Eintrittstemperatur von 300 K gewählt. Der Turbulenzgrad wurde anhand der PIV-Messungen bestimmt und entsprach in etwa einem Wert von 2%. Dies ist ein relativ niedriger Wert. Er entspricht aber nicht exakt der Definition von laminaren Strömungen.

Partikel

Als Randbedingungen für den Eintritt des Partikelträrgases wurde ein Argonmassenbruch von $Y_{Ar} = 1$ gewählt. Dementsprechend wurden alle anderen Stoffmassenbrüche auf Null gesetzt. Die Eintrittsgeschwindigkeit des Argonjets wurde ebenfalls anhand von PIV-Messungen bestimmt und entsprach je nach Betriebspunkt zwischen 1,05 - 1,4 m/s. Die Unterschiede entstehen aufgrund der unterschiedlichen Impulsverhältnisse zwischen Brenngas und Flamme. Der Turbulenzgrad entsprach ca. 1% und die Eintrittstemperatur 300 K.

Outlet

Am Austritt wurde ein Druck von 1 atm vorgegeben. Alle anderen Variablen wurden auf eine sog. ZERO-GRADIENT-Bedingung gesetzt. Dies bedeutet, dass sich dort keine Änderung der Variablen mehr einstellt.

6.2.1.3 Zeitschritt

Die Auswahl eines geeigneten Zeitschritts für die Berechnungen erfolgte im Hinblick auf die Anforderungen des Euler'schen als auch des Lagrange'schen Löser. Da sich die Gasflamme näherungsweise in einem stationären Zustand befand, musste für den Euler'schen Löser lediglich die Rechnung stabil gehalten werden. Ein wichtiges Kriterium ist in diesem Zusammenhang die sog. COURANT-ZAHL (Co). Die Courant-Zahl ist ein Maß dafür, wie viele Zellen eines numerischen Gitters ein Fluid während eines Zeitschritts durchströmt. Sie ist definiert über

$$Co = u \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x} \quad (6.4)$$

Allgemein gilt, dass numerische Strömungsberechnungen eine maximale Courant-Zahl von $Co \leq 0,1$ aufweisen sollten. Für die hier beschriebenen Berechnungen bedeutete dies einen Zeitschritt von etwa $\Delta t = 10^{-5}$ s.

Bei der Simulation der dispersen Phase spielen im Gegensatz dazu instationäre Effekte bei der Auswahl des Zeitschritts eine Rolle. Betrachtet man ein Partikel, so ergeben sich während des Abbrandprozesses eine Vielzahl von Änderungen, die entsprechend aufgelöst werden müssen. Hierzu zählen beispielsweise Massen- und Temperaturänderungen aber auch Übergänge in Schmelz- bzw. Erstarrungsprozessen. Für die vorliegenden Berechnungen wurde deshalb der Testfall B aus dem Abschnitt 5.1 für unterschiedliche Zeitschritte nachgerechnet, um Hinweise darüber zu bekommen, welchen Einfluss der Zeitschritt auf die Qualität der Berechnung ausübt. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.11 aufgeführt.

Sowohl die Durchmesser- als auch die Temperaturverläufe zeigen bis zu einem Zeitschritt von $\Delta t = 10^{-6}$ s keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich Qualität und Auflösung. Lediglich bei $\Delta t = 10^{-5}$ s dauert der Abbrandprozess ein wenig länger. Außerdem lässt sich der Aufschmelzprozess des Partikels nicht mehr eindeutig darstellen. Grundsätzlich ist aber festzustellen, dass im Hinblick auf Abbrandzeit und maximale Temperatur alle berechneten Zeitschritte zu einem guten Ergebnis führen. Da in den folgenden Berechnungen auch kleinere Partikel als $3 \mu\text{m}$ Anwendung fanden, wurde ein Zeitschritt von $\Delta t = 10^{-6}$ s ausgewählt.

6.2.1.4 Einstellungen für die Partikelphase

Die Partikelphase wurde gemäß Abschnitt 3.4.2 modelliert. Die Borpartikelphase wird zum einen über einen gewählten Massenstrom, als auch über die Anzahl von Partikeln mit einer entsprechenden Verteilungsfunktion definiert. Die Anzahl der Partikel gibt hierbei an, durch wieviele repräsentative Partikel der Massenstrom dargestellt werden

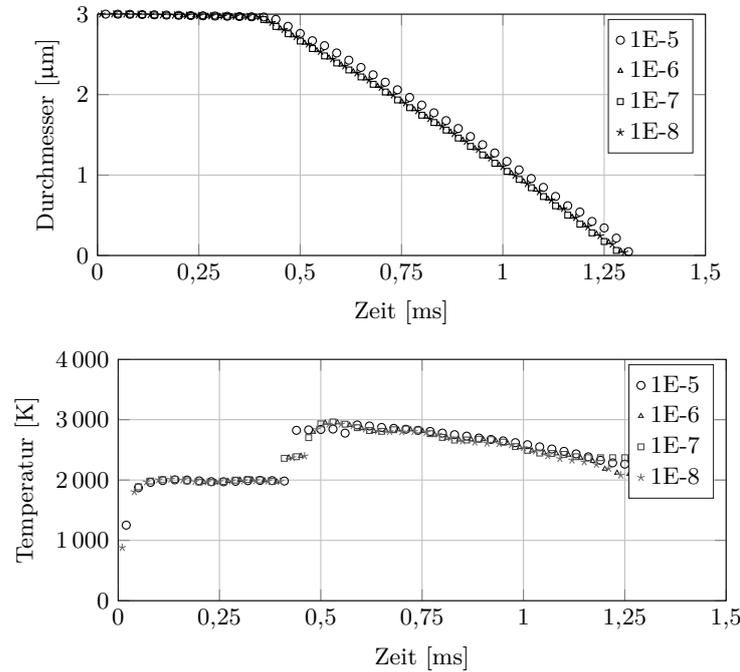


Abbildung 6.11: Untersuchung des Zeitschritts

soll. Dies lässt sich also durchaus mit einer Art der Diskretisierung vergleichen. Diese Darstellung ermöglicht es auch hohe Massendurchsätze zu berechnen, ohne dass jedes Partikel einzeln berechnet werden muss. Da in dieser Arbeit die Wechselwirkung zwischen Flamme und Partikel möglichst genau untersucht werden sollte, wurde der Massendurchsatz bezüglich der Anzahl der Partikel so gewählt, dass möglichst jedes Partikel einzeln berechnet werden konnte. Ein Abgleich mit den Experimenten konnte allerdings nicht erfolgen, da die während einer Messung injizierte Masse an Borpulver derart gering war, dass selbst mit einer Waage, die eine Auflösung von 10^{-4} g aufweist, die Massenänderung vor und nach einer Messung nicht bestimmbar war.

Für diese Herangehensweise fasst OpenFOAM die Masse einzelner Partikel als sogenannte CLUSTER zusammen, die jeweils durch einen repräsentativen Partikel mit der Masse m dargestellt werden. Der Durchmesser des Partikels wird über die Masse und die Dichte direkt berechnet. Hierfür wird das Partikel als Kugel angenähert.

Da das Partikel sowohl aus elementarem Bor (B) als auch aus Boroxid (B_2O_3) besteht, muss zunächst die Massenverteilung festgelegt werden. Hierfür wurde für alle Berechnungen ein Massenanteil $Y_{\text{B}_2\text{O}_3}(l)$ von 0,031 gewählt. Das entspricht in etwa einer Oxidschichtdicke von 1,3% des Partikelradius.

Zusätzlich muss eine Anfangstemperatur und eine Anfangsgeschwindigkeit definiert werden. Beide Parameter entsprechen den Werten des Trägergases Argon am Eintritt ($T_p = 300 \text{ K}$ und $\Delta u_{Ar,P} = 0$). Da das verwendete Borpulver keine monodispersen Partikel aufweist, musste auch die Verteilung der Partikelgrößen miteinbezogen werden. OpenFOAM bietet hierfür die Möglichkeit der sog. WEIBULL-VERTEILUNG (nach ROSIN, RAMMLER, SPERLING, BENNET [DIN76]). Hierbei wird die kumulative Verteilung mittels der Funktion 6.5 angenähert.

$$f = \frac{1 - \exp(-(d - d_0)/d_m)^n}{1 - \exp(-(d_1 - d_0)/d_m)^n} \quad (6.5)$$

Die Parameter d_0 und d_1 stellen den kleinsten und den größten vorhandenen Partikeldurchmesser, d_m einen mittleren Durchmesser dar. Über den Parameter n kann die Verteilung entweder breiter oder schmaler eingestellt werden. Für das in den Experimenten verwendete Pulver wurden die Parameter gemäß Tab. 6.9 verwendet.

Mit den in Tab. 6.9 aufgeführten Parametern konnte trotz einiger Unterschiede am besten die tatsächliche Korngrößenverteilung abgebildet werden. Eine vergleichende Betrachtung zwischen der berechneten kumulativen Häufigkeitsverteilung und der tatsächlichen Korngrößenverteilung ist in Abb. 6.12 aufgeführt.

6.2.2 Ergebnisse der numerischen Berechnungen

Für die numerischen Simulationen wurden die Betriebspunkte aus den experimentellen Versuchen nachgerechnet. Hierbei wurden sowohl die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nach HUSSMANN als auch die im Rahmen dieser Arbeit modifizierten Konstanten verwendet. Im Abschnitt 5.3 konnte bereits gezeigt werden, dass bei der Betrachtung von Einzelpartikeln diese Modifikationen zu einer deutlich besseren Vorhersage der Abbrandzeiten führt. Allerdings basiert diese Bewertung auf dem Vergleich mit lediglich einem Experiment. Aus diesem Grunde erfolgt in diesem Abschnitt eine erneute Beurteilung basierend auf den Ergebnissen aus Abschnitt 6.1.4 und den numerischen Simulationen.

6.2.3 Beurteilung der Gasphase

Bei der Verbrennung von Borpartikeln sind vor allem zwei Faktoren entscheidend für den Zünd- und Abbrandprozess. Zum einen muss genügend Sauerstoff vorhanden

Tabelle 6.9: Parameter der Gleichung 6.5

d_0	d_1	d_m	n
0,04 μm	2 μm	9,5 μm	1,4

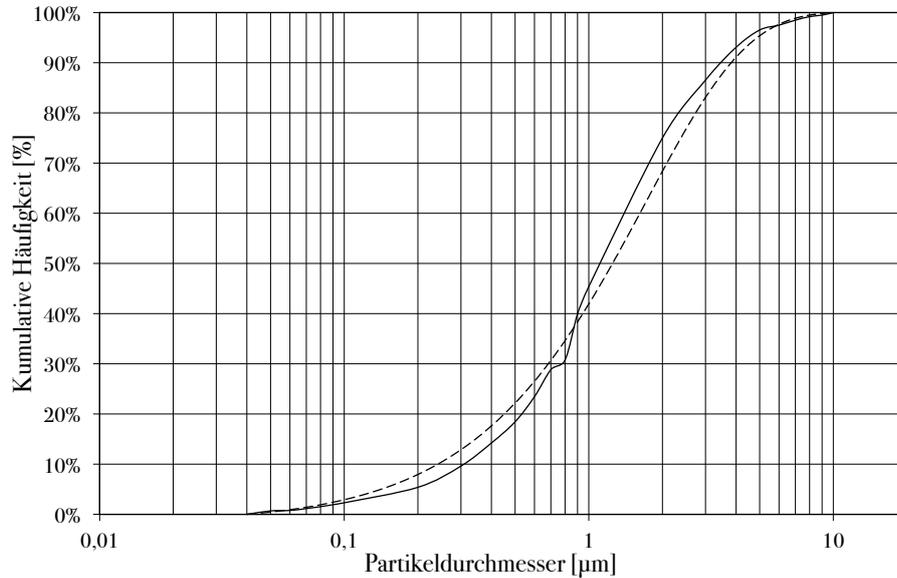


Abbildung 6.12: Berechnete (gestrichelte Linie) und tatsächliche kumulative Korngrößenverteilung

sein, damit eine Reaktion von Bor überhaupt einsetzen kann. Zum anderen ist eine ausreichend hohe Umgebungstemperatur erforderlich. Die Tab. 6.10 zeigt für beide Parameter den maximalen Wert entlang des Zentrums des Argonjets. Des Weiteren ist auch die maximale Flammentemperatur aufgelistet. Hierdurch lässt sich zeigen, wie gut die Ergebnisse aus OpenFOAM mit den Gleichgewichtsberechnungen übereinstimmen.

Tabelle 6.10: Ergebnisse der Simulationen für die Gasphase

Fall	1	2	3	4	5	6	7
T_{ad} [K]	2114	2344	2135	2115	2465	2510	2077
T_{center} [K]	2005	2121	1950	1900	2310	2380	1890
$Y_{O_2,center}$ [-]	0,021	0,025	0,055	0,075	0,0001	0,0002	0,024

Betrachtet man zunächst den Sauerstoffgehalt, so zeigt sich, dass dieser für die Testfälle 1 bis 4 stetig ansteigt. Dies entspricht den grundsätzlichen Überlegungen aus den Experimenten. Hierdurch lässt sich der Sauerstoffeinfluss entkoppelt von der Temperatur beurteilen. Es zeigt sich allerdings auch, dass die Temperatur im Zentrum des Argonjets mit sinkendem Äquivalenzverhältnis ebenfalls abfällt. Als problematisch erweisen sich auch die Betriebspunkte 2,5,6 und 7. Alle weisen ein Äquivalenzverhältnis von $\phi = 0,8$ auf. Allerdings wird die berechnete maximale Flammentemperatur in Folge des deutlichen Überschreitens der adiabaten Flammentemperatur überschätzt. Ferner weisen die Fälle 5 und 6 zusätzlich einen viel zu niedrigen Sauerstoffgehalt im Zentrum auf. Ein Abbrand von Partikeln ist hierbei

nicht möglich. Aus diesem Grunde wurde für diese Fälle von weiteren Berechnungen abgesehen. Grundsätzlich ist festzustellen, dass die Berechnung vorgemischter Flammen mit den zur Verfügung stehenden Modellen nicht zu befriedigenden Ergebnissen führt. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Berechnung der dispersen Phase lag, wurde von einer Weiterentwicklung des Euler-Lösers abgesehen. Insbesondere für die Berechnung turbulenter Flammen ist dies aber unumgänglich.

6.2.4 Beurteilung der dispersen Phase

Die Abb. 6.14 zeigt das Temperaturfeld der Gasflamme sowie die einzelnen Partikeltemperaturen für die unterschiedlichen Korrelationen für den Testfall 1. Es ist festzustellen, dass sowohl die Korrelationen nach HUSSMANN, als auch die im Rahmen dieser Forschungsarbeit modifizierten Korrelationen zu fast identischen Ergebnissen führen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Temperatur der Partikel im Zentrum des Argonjets im Wesentlichen der Gastemperatur entspricht, während an den Rändern bereits kurz hinter der Flamme Temperaturen von bis zu 3000 K erreicht werden. Dieses Verhalten ist dem Umstand geschuldet, dass sich zunächst durch Transportprozesse im Zentrum eine ausreichend hohe Temperatur und Sauerstoffkonzentration einstellen muss, bevor eine Zündung der Partikel erfolgen kann. Dies wird im Zentrum erst sehr viel später erreicht, als bei Partikeln, die sich am Rand des Jets aufhalten. Vergleicht man die in Abb. 6.14 dargestellten Kontourplots mit den ungefilterten Aufnahmen der BO_2 -Chemilumineszenz (s. Anhang C) für diesen Testfall, so zeigt sich, dass sowohl Experiment als auch Simulation zu sehr ähnlichen Ergebnissen führen.

Dennoch ergeben sich zwischen den Korrelationen nach HUSSMANN und den modifizierten Korrelationen dieser Arbeit auch Unterschiede. Dies zeigt sich deutlich anhand der Produkte B_2O_2 und HBO_2 im Strömungsfeld. Die Abb. 6.14 vergleicht die Speziesfelder für B_2O_2 und HBO_2 zwischen den einzelnen Korrelationen. Es zeigt sich, dass sich für HBO_2 in beiden Fällen eine sehr ähnliche Speziesverteilung herausbildet. Der maximale Massenbruch Y_{HBO_2} liegt in etwa bei $1,4 \cdot 10^{-6}$. Betrachtet man das Produkt B_2O_2 , so zeigen sich hierbei signifikante Unterschiede. Während eine Berechnung mit den Korrelationen nach HUSSMANN auf eine deutliche Produktion des Stoffes B_2O_2 schließen lässt, ist dies mit den modifizierten Korrelationen nicht mehr der Fall. Der Unterschied beträgt in etwa zwei Größenordnungen. Für den Testfall 1 führt dies aber zu keinen signifikanten Änderungen im Hinblick auf die Gesamtabbrandzeit, da aufgrund der relativ niedrigen Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit R_7 , der eindeutig dominante Prozess ist. Das entspricht im Wesentlichen den Erkenntnissen, die bereits bei der Betrachtung von Einzelpartikeln in kinetisch limitierten Verbrennungsprozessen gewonnen wurden.

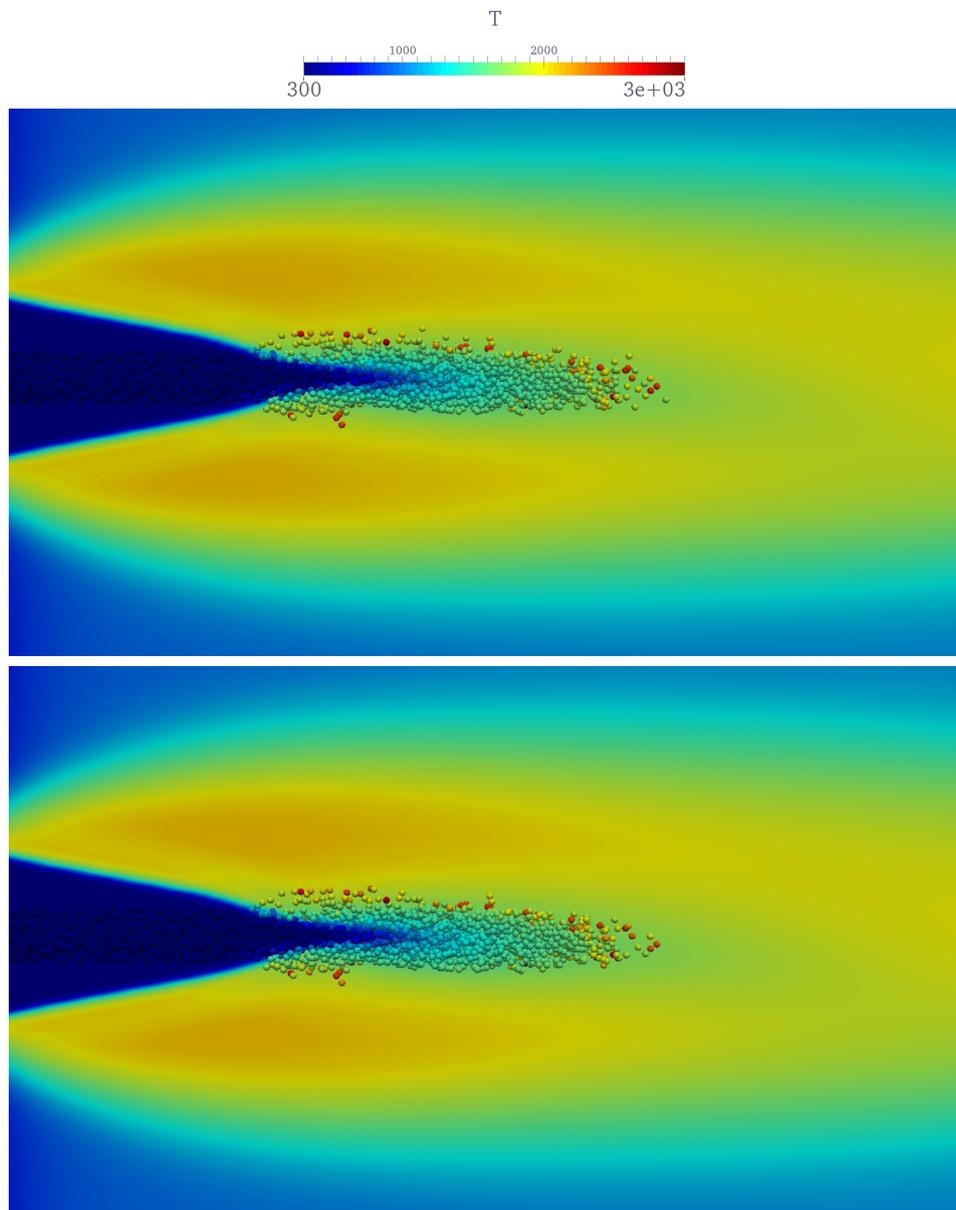


Abbildung 6.13: Temperaturfeld der Gasflamme und Partikeltemperaturen für den Testfall 1, berechnet mit (oben) den modifizierten Korrelationen und (unten) den Korrelationen nach Hussmann

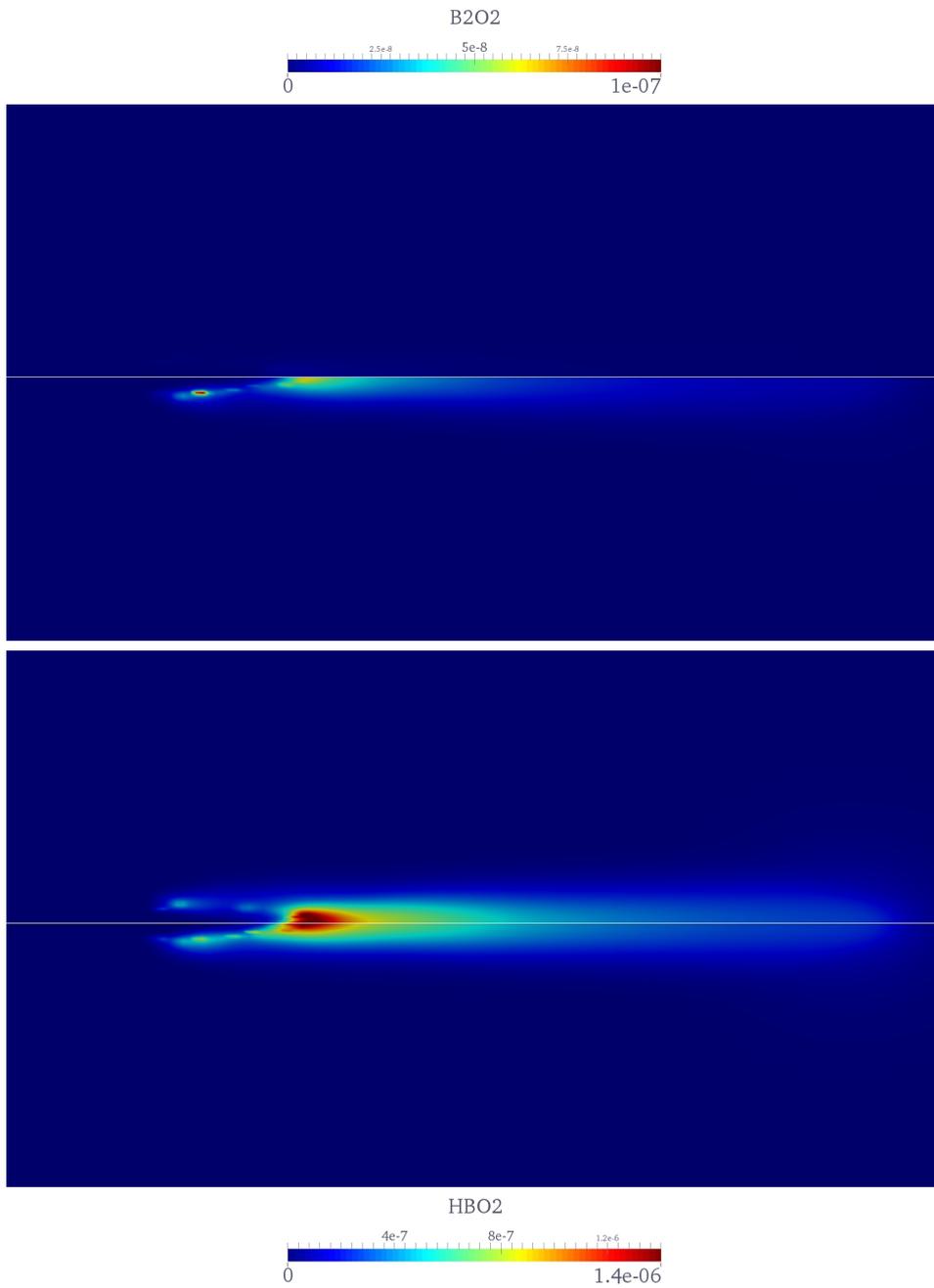


Abbildung 6.14: Massenbruch der Reaktionsprodukte der Partikelverbrennung für den Testfall 1, berechnet mit jeweils (oben) den modifizierten Korrelationen und (unten) den Korrelationen nach Hussmann

Mit steigendem Sauerstoffgehalt geht der Verbrennungsprozess immer stärker über in Richtung einer Diffusionslimitierung. Dies hat zur Folge, dass deutlich mehr Partikel zünden und sich hierdurch ihre Temperatur stark erhöht. Beide Faktoren führen dazu, dass die Globalreaktion GR6 an Einfluss gewinnt. Aus diesem Grund musste auch für einen solchen Testfall untersucht werden, inwieweit die verschiedenen Korrelationen zu Unterschieden im Berechnungsergebnis führen. Hierzu wurde der Testfall 4 ausgewählt, da er den höchsten Sauerstoffgehalt aufweist und sich bereits im Experiment ein stark diffusionslimitiertes Verbrennungsverhalten gezeigt hatte.

Die Abb. 6.15 zeigt für diesen Testfall die Gasflamme mit den reagierenden Partikeln. Zunächst fällt auf, dass im Gegensatz zu dem Testfall 1 die Flamme an der Spitze von der klassischen Kegelform abweicht und in eine M-Form übergeht. Der Grund hierfür ist darin zu sehen, dass die Brenngasströmung eine deutlich höhere Geschwindigkeit besitzt als der Argonjet. Hierdurch erfährt die Gasströmung eine Verzögerung, die an der Spitze zu einem ins Zentrum gerichteten Wirbel führt. Dieses Verhalten konnte auch bereits bei den Experimenten beobachtet werden. Durch die Wirbel werden heiße Abgase ins Zentrum transportiert und führen zu einer starken Aufheizung der Partikel. Dies erklärt auch, warum bei den ungefilterten Aufnahmen im Experiment bereits kurz hinter der Flamme ein starker Anstieg der Intensität zu verzeichnen ist. Betrachtet man die Partikeltemperaturen, so fällt auf, dass erst relativ spät ein deutlicher Anstieg zu verzeichnen ist. Hierbei werden Temperaturen von über 3000 K erreicht. Dieser späte Anstieg ist ein deutliches Anzeichen für einen Übergang der Partikel in ein diffusionslimitiertes Regime, da hierdurch eine Entkoppelung der Partikeltemperatur von der Umgebungstemperatur erfolgt. Dieser Effekt konnte auch bei den experimentellen Versuchen beobachtet werden, insbesondere durch den Vergleich der gefilterten mit den ungefilterten Aufnahmen.

Ein Vergleich der Rechenergebnisse untereinander zeigt, dass die modifizierten Korrelationen zu einem etwas längeren Partikeljet führen. Dies spricht bereits für eine etwas längere Abbranddauer als mit den Korrelationen nach HUSSMANN. Eine detaillierte Betrachtung der Zeitdauern für die unterschiedlichen Verbrennungsstufen erfolgt zu einem späteren Zeitpunkt.

Ein weiterer bemerkenswerter Aspekt ergibt sich bei der Betrachtung der Speziesverteilung der Reaktionsprodukte. Während die Korrelationen nach HUSSMANN erneut zu einer deutlich stärkeren Produktion von B_2O_2 führen, zeigt sich für HBO_2 ein umgekehrtes Bild. Hier führen die modifizierten Korrelationen zu einer etwas stärkeren Produktion. Auf den ersten Blick erscheint dieses Verhalten ungewöhnlich, da gemäß Abb. 4.3 die modifizierten Korrelationen zu einer deutlich geringeren Reaktionsgeschwindigkeit R_7 führen. Diese liegt im Mittel um bis zu 25 % niedriger als mit den Korrelationen von HUSSMANN.

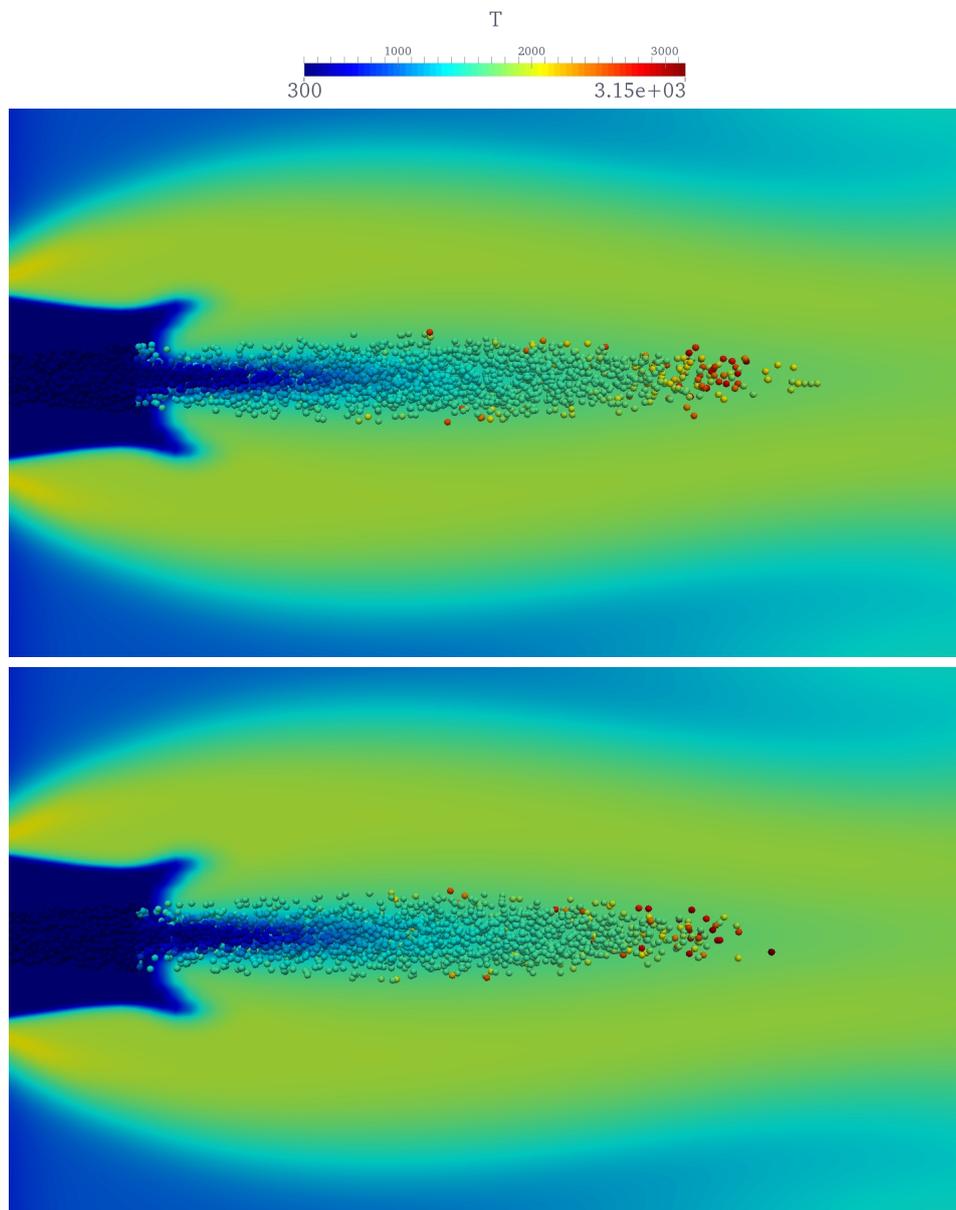


Abbildung 6.15: Temperaturfeld der Gasflamme und Partikeltemperaturen für den Testfall 4, berechnet mit (oben) den modifizierten Korrelationen und (unten) den Korrelationen nach Hussmann

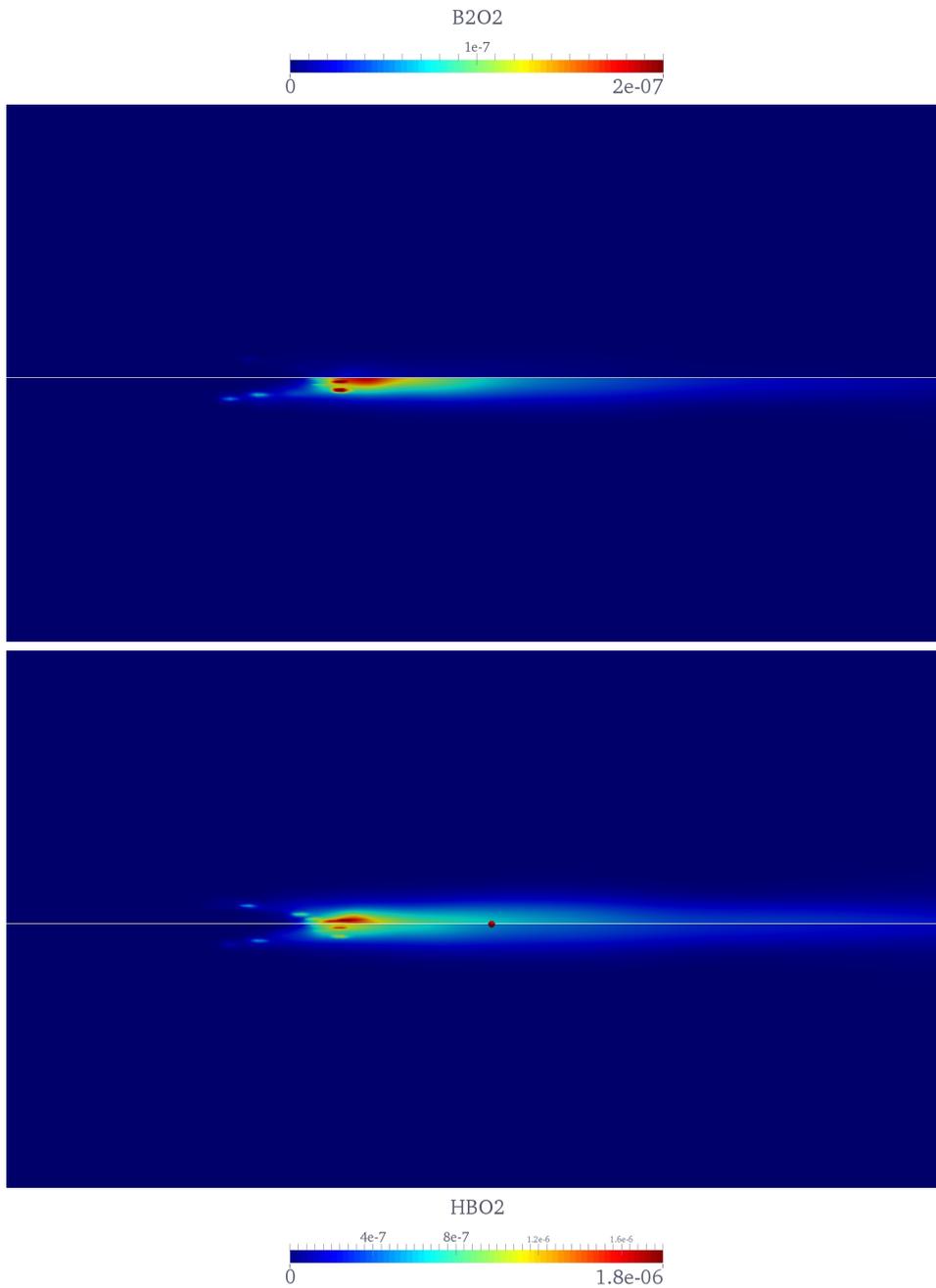


Abbildung 6.16: Massenbruch der Reaktionsprodukte der Partikelverbrennung für den Testfall 4, berechnet mit jeweils (oben) den modifizierten Korrelationen und (unten) den Korrelationen nach Hussmann

Erklären lässt sich dieses Verhalten, wenn man die Entwicklung der Partikeltemperaturen in der Abb. 6.17 miteinander vergleicht. Zunächst steigt die Partikeltemperatur mit der Umgebungstemperatur stetig an, bis in etwa bei $T_P = 1600$ K die Partikel zünden. Aufgrund der zunächst höheren Reaktionsgeschwindigkeit mit den Korrelationen nach HUSSMANN steigt die Temperatur deutlich stärker an als es bei den modifizierten Korrelationen der Fall ist. Hierbei beträgt der Temperaturunterschied im Zentrum des Argonjets bis zu 900 K. Dieser Unterschied führt dazu, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten für R_7 stark voneinander abweichen. Da im Gegensatz zu R_6 eine steigende Partikeltemperatur zu einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit führt, sinkt die HBO_2 -Produktion bei den Berechnungen mit den HUSSMANN-Korrelationen deutlich und führt zu der in Abb. 6.16 dargestellten Speziesverteilungen. Da sowohl beim Zeitpunkt der Zündung die Reaktionsgeschwindigkeit R_7 , als auch R_6 sehr viel höher ist als im modifizierten Fall, wird dennoch eine kürzere Abbrandzeit erreicht.

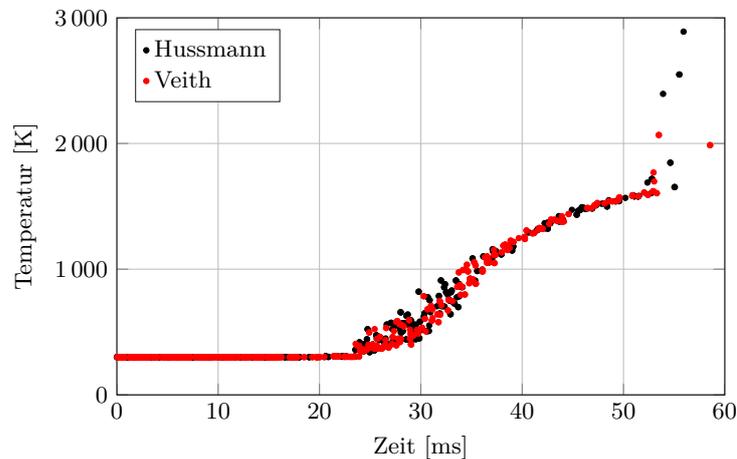


Abbildung 6.17: Vergleich der Partikeltemperaturen für den Testfall 4 im Zentrum des Argonjets

Um eine Aussage darüber treffen zu können, ob die berechneten Abbrandzeiten mit den in den Experimenten ermittelten Zeiten übereinstimmen, wurde für die Testfälle 1,2,3,4 und 7 die maximalen Zeitdauern der einzelnen Verbrennungsstufen bestimmt und mit den Experimenten verglichen. Für die erste Verbrennungsstufe konnte hierbei lediglich ein qualitativer Vergleich durchgeführt werden, da basierend auf den Messungen keine exakte Bestimmung der Zeitdauer möglich ist. Die Ergebnisse sind in der Tab. 6.11 dargestellt.

Ein Vergleich der Zeiten für die zweite Verbrennungsstufe zeigt das bereits vermutete Verhalten, dass bei eher kinetisch limitierten Verbrennungsprozessen der Unterschied zwischen den verschiedenen Korrelationen sehr gering ist. Für den Testfall 1 beträgt die Zeitdifferenz 0,4 ms, was einer Abweichung von nur 0,8 % entspricht. Mit steigen-

Tabelle 6.11: Zeitdauern der einzelnen Verbrennungsstufen - Vergleich Simulation und Experiment

Fall	Δt_{CS2} [ms]			Δt_{CS1} [ms]	
	Veith	Hussmann	Experiment	Veith	Hussmann
1	46,8	46,4	57	43,7	43,7
2	41,75	40,5	53	39,3	39,4
3	43,2	42	49	42,5	42,4
4	39,5	35	40	42	42,1
7	47	47	47	50	49,9

dem Sauerstoffgehalt nimmt die Differenz immer weiter zu. Für den Testfall 4 ergibt sich ein Unterschied von 4,5 ms bzw. 9%.

Aufschlussreich ist ein Vergleich der Berechnungsergebnisse mit den experimentell ermittelten Zeiten anhand der gefilterten Aufnahmen. Da die BO_2 -Produktion während der ersten Verbrennungsstufe vernachlässigbar gering ist, lässt sich anhand der gefilterten Aufnahmen die Zeitdauer für die zweite Verbrennungsstufe ermitteln. Sowohl Experiment als auch Simulation zeigen, dass mit steigendem Sauerstoffgehalt die Abbrandzeit deutlich verkürzt wird. Hierbei führt der Testfall 4 zu nahezu identischen Ergebnissen im Experiment und der Simulation, wenn die modifizierten Korrelationen verwendet werden. Abweichend davon ist die Simulation für den Testfall 1 um bis zu 10 ms zu schnell. Unbefriedigend bei dieser Betrachtung ist der Testfall 2, da die Simulation die Gastemperatur deutlich überschätzt. Das Resultat ist eine etwas schnellere Reaktion als bei dem Testfall 3. Bemerkenswert gut stimmen auch die Zeiten für den Testfall 7 zwischen Experiment und Simulation. Es ist allerdings anzweifelbar, ob in der Realität ein vollständiger Abbrand der Partikel erfolgt, da im Experiment eine kürzere Abbrandzeit gemessen als für den Testfall 7 berechnet wurde, obwohl die Gastemperatur deutlich niedriger ist. In diesem Fall wäre, wie bereits zuvor erwähnt, die gemessene Zeit keine exakte Zeitdauer für die zweite Verbrennungsstufe.

Basierend auf den Erkenntnissen aus den Experimenten und den Simulationen lässt sich festhalten, dass durch die Modifizierung der Korrelationen für k_6 und k_7 sich bessere Ergebnisse erzielen lassen als mit den Korrelationen nach HUSSMANN. Je stärker die Verbrennung in ein diffusionslimitiertes Verbrennungsregime übergeht, desto besser lassen sich die Abbrandzeiten mit den modifizierten Korrelationen vorhersagen. Für kinetisch limitierte Prozess ist die Reaktionsgeschwindigkeit aber noch deutlich zu hoch. Um eine Annäherung an die gemessene Zeitdauer zu erreichen, ist eine Reduzierung der Geschwindigkeitskonstanten k_7 erforderlich, da die Reaktion GR7 aufgrund der niedrigen Temperatur dominierend. Bei einer Reduzierung muss allerdings darauf geachtet werden, dass hierdurch keine Beschleunigung der

diffusionslimitierten Prozesse eintritt. Eine mögliche Korrelation stellt die Gleichung

$$k_7'' = 857 \cdot T_P^{0,5} \cdot 0,36 \exp(1/T_P) \quad (6.6)$$

dar. Durch die erneute Modifizierung der Korrelation k_7 zu k_7'' reduziert sich die Reaktionsgeschwindigkeit R_7 bei einer Temperatur von $T_P = 1600$ K um bis zu 16 % (s. Abb. 6.18). Da bei kinetisch limitierten Prozessen die Partikeltemperatur nicht so stark ansteigt, erfolgt hierdurch eine Verlängerung des Abbrandprozesses. Für Temperaturen um 3000 K ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch diese Korrelation nur gering. Aus diesem Grund werden aller Voraussicht die Unterschiede im diffusionslimitierten Prozessen nicht sehr groß sein. Ob mit Hilfe dieser Korrelation bessere Ergebnisse zu erzielen sind, muss in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

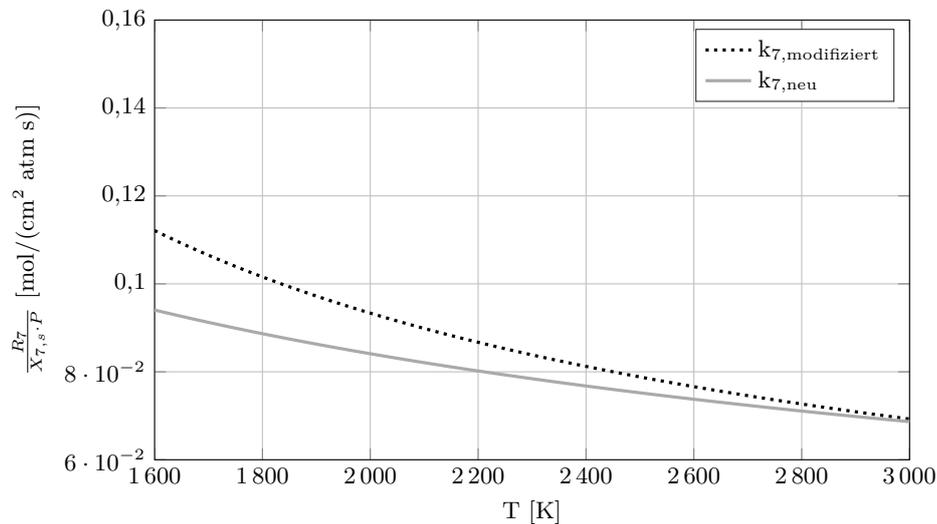


Abbildung 6.18: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit R_7 und R_7''

Abschließend soll noch ein Blick auf die Zeiten der ersten Verbrennungsstufe geworfen werden. Ein exakter Abgleich mit den Experimenten ist leider nicht möglich, da die Messungen basierend auf dem zeitlichen Versatz zwischen gefilterten und ungefilterten Aufnahmen lediglich einen qualitativen Eindruck wiedergeben können. Hierbei zeigt sich, dass mit steigendem Sauerstoffgehalt und steigender Temperatur die Zeitdauer abnimmt. Beide Effekte lassen sich auch durch die Simulationen wiedergeben. Insbesondere die Temperatur übt einen entscheidenden Einfluss auf den Verdampfungsprozess der Oxidschicht aus. Dies lässt sich gut anhand der Testfälle 2 und 7 erkennen. Der Einfluss des Sauerstoffgehaltes ist vergleichsweise gering.

KAPITEL 7

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit behandelt die experimentelle und numerische Untersuchung von Borpartikeln in vorgemischten $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Flammen. Zielsetzung dieser Arbeit war es, ein vorhandenes Abbrandmodell für feste Borpartikel im Kontext von CFD-Simulationen zu verwenden und dessen Gültigkeit anhand von geeigneten Experimenten zu validieren. Da der Abbrand von Borpartikeln ein sehr komplexer Prozess ist, musste zunächst ein geeignetes Modell ausgewählt und in einen Strömungslöser implementiert werden. Ein guter Kompromiss zwischen Rechenaufwand und Genauigkeit stellt das von YEH und KUO [YK96] entwickelte und von HUSSMANN [Hus09] modifizierte PSU-Modell dar. Obwohl dieses Modell seit vielen Jahren bekannt ist und auch oftmals zitiert wird, steht bis heute eine vollständige Validierung aus. Um diese Lücke zu schließen, wurde das Abbrandmodell zunächst am Einzelpartikel getestet und untersucht. Entsprechende Vergleichsexperimente wurden bereits von den Autoren des PSU-Modells durchgeführt. Hierbei handelte es sich um Partikel, die in den heißen Abgasen einer Flachflamme gezündet wurden. Der Begriff „Zündung“ verdeutlicht bereits, dass die Partikel eine Transition von einer kinetisch limitierten zu einer diffusionslimitierten Verbrennung erfuhren. Dieser Übergang ist immer mit einem deutlichen Anstieg der Partikeltemperatur verbunden und abhängig von dem Sauerstoffgehalt und der Temperatur auf der Partikeloberfläche. Prozesse mit einer kinetischen Limitierung wurden bisher weniger untersucht. Aus diesem Grunde wurden im Rahmen dieser Arbeit zunächst Experimente für derartige Prozesse durchgeführt. Der Messaufbau entsprach im Wesentlichen den Messungen der PSU-Gruppe. Im Anschluss daran wurde sowohl für kinetisch limitierte als auch für diffusionslimitierte Verbrennungsprozesse ein Vergleich zwischen Experiment und Simulation vorgenommen. Es zeigte sich, dass insbesondere bei gezündeten Partikeln eine viel zu kurze Abbrandzeit durch das Modell vorhergesagt wurde. Hingegen konnte für Partikel im kinetisch limitierten Regime eine gute Übereinstimmung festgestellt werden. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde eine Modifikation des Modells vorgenommen, die zu einer deutlichen Verbesserung der Übereinstimmung mit dem Experiment führte.

Aufbauend auf den Erkenntnissen der Einzelpartikelbetrachtung wurden im Anschluss Experimente mit Partikelschwärmen durchgeführt. Hierzu wurde zunächst ein Brenner entwickelt, mit dem ein weites Spektrum vorgemischter $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Flammen erzeugt werden konnte. In das Zentrum der Flamme wurden Borpartikel über einen Argonjet eingeblasen. Die nahezu stufenlose Einstellung unterschiedlicher Brenngaszusammensetzung ermöglichte es, die Partikel sowohl kinetisch limitiert als auch diffusionslimitiert reagieren zu lassen. Ausgewählte Testfälle wurden zunächst experimentell mittels BO_2 -Chemilumineszenz untersucht. Dieses Messverfahren ermöglicht es die Verteilung von BO_2 im Strömungsfeld sichtbar zu machen. Diese Spezies ist ein Zwischenprodukt des Verbrennungsprozesses und eignet sich daher gut zur Bestimmung der Reaktionszone. Im Anschluss erfolgten Nachberechnungen mit dem zuvor erstellten Strömungslöser. Als besonders schwierig stellte sich in diesem Zusammenhang die Berechnung der Gasflamme heraus, da der verwendete Löser nur eine sehr begrenzte Möglichkeit der Verbrennungsmodellierung für vorgemischte Gasflammen aufwies. Dennoch konnten die meisten Testfälle nachgerechnet werden. Hierbei zeigte sich zunächst, dass die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Modifikationen zu einer deutlichen Verbesserung der Übereinstimmung mit dem Experiment für diffusionslimitierte Prozesse führen. Im Hinblick auf die Vorhersage der Abbrandzeit wurden nur minimale Unterschiede zwischen Experiment und Simulation festgestellt. Deutlich größer sind die Unterschiede für kinetisch limitierte Prozesse. Vorallem die Abbrandzeit wird deutlich zu schnell vorhergesagt, so dass eine Modifizierung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im Bereich niedrigerer Temperaturen, insbesondere im Bereich zwischen 1700 K und 2200 K sinnvoll erscheint.

Die Untersuchung von Verbrennungsprozessen metallischer Partikel wird auch in Zukunft ein wichtiges Forschungsfeld darstellen. Trotz einer Vielzahl von Veröffentlichungen ist man bis heute noch sehr weit davon entfernt, reagierende Zwei-Phasen-Strömungen ähnlich gut zu verstehen, wie Gasflammen oder auch Verbrennungsprozesse mit flüssigen Brennstoffen. Ausgehend von den Ergebnissen dieser Forschungsarbeit, sind vor allem zwei Phänomene von besonderem Interesse, die zukünftig eine nähere Beachtung verdienen.

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurden relativ niedrige Partikelbeladungen gewählt. In diesem Fall ist der Energieeintrag durch die reagierenden Partikel in die Strömung relativ gering und führt nicht zu einem signifikanten Anstieg der Gastemperatur. Mit Blick auf reale Anwendungen müssen jedoch auch hochbeladene Strömungen untersucht werden. Experimente können hierbei klären, welchen Einfluss die Partikelbeladung auf das Zündverhalten der Partikel ausübt. Wie bereits Experimente von M. J. SOO et al. [Soo13] mit Aluminiumpartikeln gezeigt haben, kann bei

Gasgemischen, die für einzelne Partikel nicht die Zündbedingungen erfüllen, bei einer sehr hohen Beladung der Partikel dennoch eine Transition in ein diffusionslimitiertes Regime erreicht werden. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Umgebung der Partikel nicht mehr als ungestört anzusehen ist, wodurch der Einfluss der Partikel untereinander sehr stark zunimmt. Bei derartigen Experimenten empfiehlt es sich, die Partikel direkt dem Brenngasgemisch beizumischen, anstatt über ein Trägergas in die Flamme zu injizieren. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang, ob sich, ähnlich wie bei M. J. SOO et al. [Soo13], eine zweite Flammenfront hinter der Gasflamme einstellt. Bei derartigen Experimenten werden große Mengen an Borpulver benötigt. Mit Blick auf eine Kostenreduzierung empfiehlt sich darum für laminare Untersuchungen eine Reduzierung des Brennerquerschnitts.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Untersuchung turbulenter Zwei-Phasen-Strömungen. Durch den Einsatz von Gitterblechen konnten mit dem für diese Arbeit verwendeten Brenner auch turbulente Flammen erzeugt werden. Allerdings hat sich gezeigt, dass nur für einen sehr kleinen Einsatzbereich die Erzeugung von stabilen Flammen möglich war. Problematisch war in diesem Zusammenhang, dass sich oftmals die Flamme am zentralen Röhrchen für die Partikeleinspeisung stabilisiert hat und nicht am Brenneraustritt. Dennoch sind zumindest einige Aufnahmen gelungen, mit denen der Einfluss der Turbulenz sowohl auf die Gas- als auch auf die Feststoffflamme verdeutlicht werden konnte.

Eine derartige turbulente Zwei-Phasen-Strömung zeigt die Abb. 7.1. Die Turbulenz verursacht, neben einer kürzeren Flammenlänge, eine deutlich bessere Durchmischung der Gasphasenspezies. Dies hat zur Folge, dass der zentrale Argonstrom, sehr viel kürzer ist als im laminaren Fall. Hierdurch gelangen verstärkt Sauerstoff und Wasserdampf ins Zentrum. Zugleich wird auch die Wärmeleitung in Richtung Zentrum verbessert. Partikel, die sich dort befinden, können deshalb deutlich schneller zünden als bei einer laminaren Flamme. Gleichzeitig verbessert sich auch die Dispersion der Partikel im Fluid. Die Reaktionszone wird hierdurch sehr viel breiter. An den Rändern zeigt sich auf der Aufnahme sehr deutlich, wie stark die Partikel verwirbelt werden. Da die Partikeltrajektorien hierbei nicht streng monoton in eine Richtung verlaufen, ist zu erwarten, dass keine eindeutige Unterscheidung mehr zwischen der ersten und der zweiten Verbrennungsstufe möglich ist.

Neben weiteren Experimenten ist die Verbesserung des numerischen Lösers von besonderer Bedeutung für das Verständnis und die Vorhersage für das Abbrandverhalten von Borpartikeln. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf einer Modifikation des Euler-Lösers. Wie sich gezeigt hat, ist die Simulation vorgemischter Flammen äußerst problematisch. Aus diesem Grunde empfiehlt sich die Implementierung geeigneter Verbrennungsmodelle. Insbesondere mit Blick auf die Untersuchung turbulenter

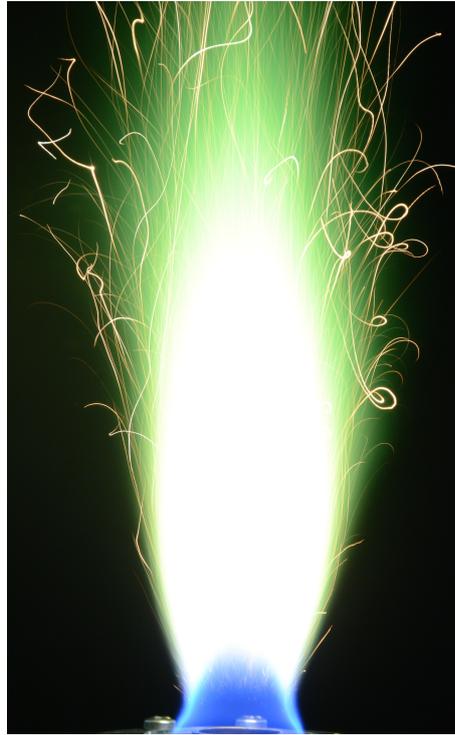


Abbildung 7.1: Abbrand von Borpartikeln in einer turbulenten Flamme

Flammen ist ein solcher Schritt zwingend notwendig. Mit Blick auf turbulente Strömungen sind aber auch für die disperse Phase Verbesserungen erforderlich. Zur Zeit können Kollisionen nur zwischen Partikeln und Wand, nicht aber zwischen einzelnen Partikeln berücksichtigt werden. Für laminare Flammen ist dies nicht von besonderer Bedeutung. Da bei turbulenten Strömungen aber von einer starken Verwirbelung der Trajektorien auszugehen ist, stellen hierbei derartige Kollisionen einen wichtigen Faktor bei der Vorhersage von Partikelbewegungen dar. In diesem Zusammenhang spielen auch die implementierten Dispersionsmodelle eine wichtige Rolle. Da diese lediglich bei RANS-Berechnungen Anwendung finden, empfiehlt es sich auch LES-Rechnungen durchzuführen, um eine Aussage über deren Qualität zu gewinnen.

Literatur

- [AKD12] ACHARYA, SUMANTA, SRINIBAS KARMAKAR und KERRY M. DOOLEY: „Ignition and Combustion of Boron Nanoparticles in Ethanol Spray Flame“. *Journal of Propulsion and Power* (2012), Bd. 28(4): S. 707–718 (siehe S. 10, 96).
- [Air15] AIRBUS DEFENCE AND SPACE: *Ariane 5*. <http://gallery.space-airbusds.com>, 2015 (siehe S. 2).
- [Ao14a] AO, W., YANG WANG, HEPING LI, JIANFEI XI, JIANZHONG LIU und JUNHU ZHOU: „Effect of Initial Oxide Layer on Ignition and Combustion of Boron Powder“. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* (2014), Bd. 39(2): S. 185–191 (siehe S. 9, 24).
- [Ao14b] AO, W., J. H. ZHOU, W. J. YANG, J. Z. LIU, Y. WANG und K. F. CEN: „Ignition, combustion, and oxidation of mixtures of amorphous and crystalline boron powders“. *Combustion, Explosion, and Shock Waves* (2014), Bd. 50(6): S. 664–669 (siehe S. 10).
- [Bro94] BROWN, R. C., C. E. KOLB, S. Y. CHO, R. A. YETTER, F. L. DRYER und H. RABITZ: „Kinetic model for hydrocarbon-assisted particulate boron combustion“. *International Journal of Chemical Kinetics* (1994), Bd. 26(3): S. 319–332 (siehe S. 8).
- [Bro92] BROWN, R. C., C. E. KOLB, S. Y. CHO, R. A. YETTER, H. RABITZ und F. L. DRYER: „Kinetics of high temperature, hydrocarbon assisted boron combustion“. *Gas Phase Metal Reactions*. 1992: S. 643–660 (siehe S. 8).
- [Bro91] BROWN, R. C., C. E. KOLB, H. RABITZ, S. Y. CHO, R. A. YETTER und F. L. DRYER: „Kinetic model of liquid B₂O₃ gasification in a hydrocarbon combustion environment“. *International Journal of Chemical Kinetics* (1991), Bd. 23(11): S. 957–970 (siehe S. 8).
- [Bro95] BROWN, R. C., C. E. KOLB, R. A. YETTER, F. L. DRYER und H. RABITZ: „Kinetic modeling and sensitivity analysis for B/H/O/C/F combination systems“. *Combustion and Flame* (1995), Bd. 101(3): S. 221–238 (siehe S. 8).
- [BR05] BURCAT, A. und B. RUSCIC: *Third millenium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion (with update from active thermochemical tables)*. 2005 (siehe S. 52).

- [Cha98] CHASE, M. W.: *NIST-JANAF thermochemical tables*. 4th ed. Bd. no. 9. Journal of physical and chemical reference data. Monograph. [Washington, D.C.] und Woodbury, N.Y.: American Chemical Society und American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, 1998 (siehe S. 52).
- [CHD13] CORCORAN, A. L., VERN K. HOFFMANN und E. L. DREIZIN: „Aluminum particle combustion in turbulent flames“. *Combustion and Flame* (2013), Bd. 160(3): S. 718–724 (siehe S. 93).
- [Cor13] CORCORAN, A. L., STEFANO MERCATI, HONGQI NIE, MASSIMO MILANI, LUCA MONTORSI und E. L. DREIZIN: „Combustion of fine aluminum and magnesium powders in water“. *Combustion and Flame* (2013), Bd. 160(10): S. 2242–2250 (siehe S. 93).
- [Dam40] DAMKÖHLER, GERHARD: „Der Einfluss der Turbulenz auf die Flammgeschwindigkeit in Gasgemischen“. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* (1940), Bd. 46(11): S. 601–626 (siehe S. 41).
- [DIN76] DIN: *Darstellung von Korn-(Teilchen-)größenverteilungen; RRSB-Netz*. 1976 (siehe S. 117).
- [Fae84] FAETH, G. M.: *Status of Boron Combustion Research*. Ft. Belvoir: Defense Technical Information Center, OCT 1984 (siehe S. 6).
- [FP08] FERZIGER, J. H. und M. PERIĆ: *Numerische Strömungsmechanik*. Berlin und Heidelberg: Springer, 2008 (siehe S. 43).
- [FBK99] FOELSCH, R. O., R. L. BURTON und H. KRIER: „Boron particle ignition and combustion at 30–150 atm“. *Combustion and Flame* (1999), Bd. 117(1–2): S. 32–58 (siehe S. 7).
- [Foe95] FOELSCH, R. O., M. J. SPALDING, R. L. BURTON und H. KRIER: „High Pressure Ignition of Boron in Reduced Oxygen Atmospheres“. *MRS Online Proceedings Library* (1995), Bd. 418: S. 187–193 (siehe S. 6).
- [Gan93] GANY, A.: „Combustion of boron-containing fuels in solid fuel ramjets“. *Combustion of boron-based solid propellants and solid fuels*. Hrsg. von KUO, K. K. und R. PEIN. Boca Raton: Begell House/CRC Press, 1993: S. 91–112 (siehe S. 4, 9).
- [Gap81] GAPONENKO, L. A., S. N. BIUNOVSKII, YU. I. TULUPOV und T. A. YAKOVLEVA: „A model for the ignition of a single boron particle in a medium containing water“. *Combustion, Explosion and Shock Waves* (1981), Bd. 17(1): S. 9–14 (siehe S. 5).
- [GWA85] GLASSMAN, I., F. A. WILLIAMS und P. ANTAKI: „A physical and chemical interpretation of boron particle combustion“. *Twentieth Symposium (International) on Combustion* (1985), Bd. 20(1): S. 2057–2064 (siehe S. 7, 26).
- [GY08] GLASSMAN, I. und R. A. YETTER: *Combustion*. 4th ed. Amsterdam und Boston: Academic Press, 2008 (siehe S. 14–16, 21).

- [Gor07] GOROSHIN, SAMUEL, JORIN MAMEN, A. J. HIGGINS, TIM BAZYN, NICK GLUMAC und H. KRIER: „Emission spectroscopy of flame fronts in aluminum suspensions“. *Proceedings of the Combustion Institute* (2007), Bd. 31(2): S. 2011–2019 (siehe S. 21).
- [GKO69] GUREVICH, M. A., I. M. KIR'YANOV und E. S. OZEROV: „Combustion of individual boron particles“. *Combustion, Explosion and Shock Waves* (1969), Bd. 5(2): S. 150–153 (siehe S. 4, 25, 27).
- [HC 15] H.C. STARCK: *BOR - Härte und Reinheit in einem Element*. http://www.hcstarck.com/bor_amorph, 2015 (siehe S. 24).
- [Hol86] HOLL, J. T., TURNS, S. R., SOLOMON, A. S. P. und FAETH, G. M.: „Ignition and Combustion of Boron Slurry Agglomerates“. *Combustion Science and Technology* (1986), Bd. 45(3-4): S. 147–166 (siehe S. 6).
- [Hu12] HU, J. X., Z. X. XIA, W. H. ZHANG, Z. B. FANG, D. Q. WANG und L. Y. HUANG: „Boron Particle Ignition in Secondary Chamber of Ducted Rocket“. *International Journal of Aerospace Engineering* (2012), Bd. 2012: S. 9 (siehe S. 10).
- [Hus09] HUSSMANN, B.: *Modellierung und numerische Simulation der zweiphasigen Strömungs- und Verbrennungsvorgänge in einem Staustahltriebwerk mit Bor als Festtreibstoff*. Bd. Nr. 493. Fortschrittberichte VDI : Reihe 7, Strömungstechnik. Düsseldorf: VDI Verlag, 2009 (siehe S. 3, 9, 51, 58, 59, 97, 129, 154, 155).
- [HP10a] HUSSMANN, B. und M. PFITZNER: „Extended combustion model for single boron particles – Part I: Theory“. *Combustion and Flame* (2010), Bd. 157(4): S. 803–821 (siehe S. 9, 51).
- [HP10b] HUSSMANN, B. und M. PFITZNER: „Extended combustion model for single boron particles – Part II: Validation“. *Combustion and Flame* (2010), Bd. 157(4): S. 822–833 (siehe S. 9, 51).
- [IM83] ISHIKAWA, N. und H. MATSUMOTO: „A Study of Combustion of Boron Powders Through Bunsen Flame“. *AIAA 21st Aerospace Science Meeting*. 1983: S. 1–4 (siehe S. 5).
- [JYK93] JARYMOWYCZ, T. A., V. YANG und K. K. KUO: „Analysis of boron-particle ignition above a burning solid fuel in a high-velocity environment“. *Combustion of boron-based solid propellants and solid fuels*. Hrsg. von KUO, K. K. und R. PEIN. Boca Raton: Begell House/CRC Press, 1993: S. 303–331 (siehe S. 7).
- [JL73] JONES, W.P. und B.E LAUNDER: „The calculation of low-Reynolds-number phenomena with a two-equation model of turbulence“. *International Journal of Heat and Mass Transfer* (1973), Bd. 16(6): S. 1119–1130 (siehe S. 37).
- [JL72] JONES, W.P und B.E LAUNDER: „The prediction of laminarization with a two-equation model of turbulence“. *International Journal of Heat and Mass Transfer* (1972), Bd. 15(2): S. 301–314 (siehe S. 37).

- [Joo06] JOOS, F.: *Technische Verbrennung: Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen*. [Online-Ausg.] Berlin [u.a.]: Springer, 2006 (siehe S. 40).
- [Jul15] JULIEN, PHILIPPE, SAM WHITELEY, SAMUEL GOROSHIN, MICHAEL J. SOO, DAVID L. FROST und JEFFREY M. BERGTHORSON: „Flame structure and particle-combustion regimes in premixed methane–iron–air suspensions“. *Proceedings of the Combustion Institute* (2015), Bd. 35(2): S. 2431–2438 (siehe S. 23).
- [Kep13] KEPPELER, ROMAN: *Entwicklung und Evaluierung von Verbrennungsmodellen für die Large-Eddy-Simulation der Hochdruck-Vormischverbrennung*. Neubiberg: Dissertation, Univ. der Bundeswehr, 2013 (siehe S. 43).
- [Kin72] KING, M. K.: „Boron Ignition and Combustion in Air-Augmented Rocket Afterburners“. *Combustion Science and Technology* (1972), Bd. 5(1): S. 155–164 (siehe S. 5, 25).
- [Kin73] KING, M. K.: „Boron Particle Ignition in Hot Gas Streams“. *Combustion Science and Technology* (1973), Bd. 8(5-6): S. 255–273 (siehe S. 5).
- [Kin82] KING, M. K.: „Ignition and Combustion of Boron Particles and Clouds“. *Journal of Spacecraft and Rockets* (1982), Bd. 19(4): S. 294–306 (siehe S. 5).
- [Kin89] KING, M. K.: „Modification of boron ignition model to include recent liquid boron oxide–water gas kinetics“. *26th JANAF Combustion Meeting*. Bd. 529. 1989: S. 203–211 (siehe S. 5).
- [Kob97] KOBAYASHI, HIDEAKI, TEPPEI NAKASHIMA, TAKASHI TAMURA, KAORU MARUTA und TAKASHI NIIOKA: „Turbulence measurements and observations of turbulent premixed flames at elevated pressures up to 3.0 MPa“. *Combustion and Flame* (1997), Bd. 108(1–2): S. 104–117 (siehe S. 92).
- [Kob96] KOBAYASHI, HIDEAKI, TAKASHI TAMURA, KAORU MARUTA, TAKASHI NIIOKA und FORMAN A. WILLIAMS: „Burning velocity of turbulent premixed flames in a high-pressure environment“. *Symposium (International) on Combustion* (1996), Bd. 26(1): S. 389–396 (siehe S. 92).
- [KTK83] KOMAR, J. J., G. L. TAYLOR und M. K. KING: „Diagnostics of single particle boron combustion“. *AIAA 21st Aerospace Science Meeting*. 1983: S. 1–12 (siehe S. 6).
- [Kri96] KRIER, H., R. L. BURTON, S.R. PIRMAN und M. J. SPALDING: „Shock initiation of crystalline boron in oxygen and fluorine compounds“. *Journal of Propulsion and Power* (1996), Bd. 12(4): S. 672–679 (siehe S. 7).
- [Kri98] KRIER, H., R. L. BURTON, M. J. SPALDING und T. J. ROOD: „Ignition dynamics of boron particles in a shock tube“. *Journal of Propulsion and Power* (1998), Bd. 14(2): S. 166–172 (siehe S. 7).
- [Kuo05] KUO, K. K.: *Principles of combustion*. 2nd ed. Hoboken, NJ: John Wiley, 2005 (siehe S. 18).

- [KA12] KUO, K. K. und R. ACHARYA: *Applications of turbulent and multiphase combustion*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2012 (siehe S. 27, 29, 150).
- [LS72] LAUNDER, B.E und B. E. SPALDING: *Lectures in Mathematical Models of Turbulence*. London: Academic Press, 1972 (siehe S. 37).
- [LO13] LAURIEN, E. und H. OERTEL JR.: *Numerische Strömungsmechanik: Grundgleichungen und Modelle - Lösungsmethoden - Qualität und Genauigkeit*. 5., überarb. u. erw. Aufl. 2013. SpringerLink : Bücher. Wiesbaden: Imprint: Springer Vieweg, 2013 (siehe S. 43, 44).
- [Li91] LI, S. C.: „Optical Measurement of Size Histories of Boron Particles in Ignition and Combustion Stages“. *Combustion Science and Technology* (1991), Bd. 77(1-3): S. 149–169 (siehe S. 7).
- [LW93] LI, S. C. und F. A. WILLIAMS: „Ignition and Combustion of Boron Particles“. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion* (1993), Bd. 2(1-6): S. 248–271 (siehe S. 7, 56, 87).
- [LWT89] LI, S. C., F. A. WILLIAMS und F. TAKAHASHI: „An investigation of combustion of boron suspensions“. *Symposium (International) on Combustion* (1989), Bd. 22(1): S. 1951–1960 (siehe S. 7).
- [Mač73] MAČEK, A.: „Combustion of boron particles: Experiment and theory“. *Fourteenth Symposium (International) on Combustion* (1973), Bd. 14(1): S. 1401–1411 (siehe S. 4, 26).
- [MS69] MAČEK, A. und SEMPLE, J.: „Combustion of Boron Particles at Atmospheric Pressure“. *Combustion Science and Technology* (1969), Bd. 1(3): S. 181–191 (siehe S. 4, 5, 25, 27, 56).
- [MS71] MAČEK, A. und SEMPLE, J.: „Combustion of boron particles at elevated pressures“. *Thirteenth symposium (International) on Combustion* (1971), Bd. 13(1): S. 859–868 (siehe S. 4).
- [Mak13] MAKINO, A.: „Critical size for the particle burn-out of solid carbon and/or boron as the high-energy-density fuel“. *Combustion and Flame* (2013), Bd. 160(3): S. 742–744 (siehe S. 28).
- [Mei04] MEINKÖHN, DIRK: „Boron Particle ignition and ther marangoni effect“. *Combustion Science and Technology* (2004), Bd. 176(9): S. 1493–1536 (siehe S. 52).
- [Mei93] MEINKÖHN, DIRK: „Ignition/extinction and thermochemical wave propagation in boron particle systems“. *Combustion of boron-based solid propellants and solid fuels*. Hrsg. von KUO, K. K. und R. PEIN. Boca Raton: Begell House/CRC Press, 1993: S. 510–523 (siehe S. 7).
- [Mei85] MEINKÖHN, DIRK: „The ignition of boron particles“. *Combustion and Flame* (1985), Bd. 59(3): S. 225–232 (siehe S. 7).
- [Men93] MENTER, F.: „Zonal Two Equation k-w Turbulence Models For Aerodynamic Flows“. *23rd Fluid Dynamics, Plasmadynamics, and Lasers Conference*. 6 July 1993 - 09 July 1993 (siehe S. 37).

- [Men94] MENTER, F. R.: „Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications“. *Aiaa Journal* (1994), Bd. 32(8): S. 1598–1605 (siehe S. 37).
- [MKL03] MENTER, F. R., M. KUNTZ und R. LANGTRY: „Ten years of industrial experience with the SST turbulence model“. *Turbulence, heat and mass transfer* (2003), Bd. 4(1) (siehe S. 37).
- [MW72] MOHAN, G. und F. A. WILLIAMS: „Ignition and combustion of boron in O₂/inert atmospheres“. *Aiaa Journal* (1972), Bd. 10(6): S. 776–783 (siehe S. 26).
- [NG91] NATAN, B. und A. GANY: „Ignition and combustion of boron particles in the flowfield of a solid fuel ramjet“. *Journal of Propulsion and Power* (1991), Bd. 7(1): S. 37–43 (siehe S. 8, 11).
- [PV11] POINSOT, T. und DENIS VEYNANTE: *Theoretical and numerical combustion*. 3. ed. Toulouse: CNRS, ca. 2011 (siehe S. 110).
- [Pop00] POPE, S. B.: *Turbulent flows*. Cambridge und New York: Cambridge University Press, 2000 (siehe S. 35).
- [RY83] RENKSIZBULUT, M. und YUEN, M. C.: „Experimental Study of Droplet Evaporation in a High-Temperature Air Stream“. *Journal of Heat Transfer* (1983), Bd. 105(2): S. 384–388 (siehe S. 62).
- [RGT98] ROSEN BAND, V., A. GANY und Y. M. TIMNAT: „Magnesium and Boron Combustion in Hot Steam Atmosphere“. *Defence Science Journal; Vol 48, No 3* (1998), Bd. (siehe S. 9).
- [Sch58] SCHEER, MILTON D.: „The Molecular Weight and Vapor Pressure of Gaseous Boron Suboxide“. *The Journal of Physical Chemistry* (1958), Bd. 62(4): S. 490–493 (siehe S. 52, 53).
- [Smo96] SMOLANOFF, JASON, MARIANNE SOWA-RESAT, ADAM ŁAPICKI, LUKE HANLEY, STEVE RUATTA, PAUL HINTZ und SCOTT L ANDERSON: „Kinetic parameters for heterogenous boron combustion reactions via the Cluster Beam approach“. *Combustion and Flame* (1996), Bd. 105(1-2): S. 68–79 (siehe S. 59, 85, 151).
- [Soo13] SOO, MICHAEL J., PHILIPPE JULIEN, SAMUEL GOROSHIN, JEFFREY M. BERGTHORSON und DAVID L. FROST: „Stabilized flames in hybrid aluminum-methane-air mixtures“. *Proceedings of the Combustion Institute* (2013), Bd. 34(2): S. 2213–2220 (siehe S. 21–23, 130, 131).
- [Soo15] SOO, MICHAEL, SAMUEL GOROSHIN, JEFFREY M. BERGTHORSON und DAVID L. FROST: „Reaction of a Particle Suspension in a Rapidly-Heated Oxidizing Gas“. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* (2015), Bd.: n/a–n/a (siehe S. 18).
- [SKB00] SPALDING, M. J., H. KRIER und R. L. BURTON: „Boron suboxides measured during ignition and combustion of boron in shocked Ar/F/O₂ and Ar/N₂/O₂ mixtures“. *Combustion and Flame* (2000), Bd. 120(1–2): S. 200–210 (siehe S. 7).

- [SG58] SPARROW, E. M. und J. L. GREGG: „The variable fluid-property problem in free convection“. *Trans. ASME* (1958), Bd. 80(4): S. 879–886 (siehe S. 62).
- [Tur12] TURNS, S. R.: *An introduction to combustion: Concepts and applications, third edition*. International ed. McGraw-Hill series in mechanical engineering. New York, NY und London: McGraw-Hill Co., [McGraw-Hill Higher Education und McGraw-Hill [distributor]], 2012 (siehe S. 55).
- [UKG01] ULAS, ABDULLAH, K. K. KUO und CARL GOTZMER: „Ignition and combustion of boron particles in fluorine-containing environments“. *Combustion and Flame* (2001), Bd. 127(1–2): S. 1935–1957 (siehe S. 8, 26, 61, 87, 151).
- [Vov74] VOVCHUK, YA. I., A. N. ZOLOTKO, L. A. KLYACHKO, D. I. POLISHCHUK und V. G. SHEVCHUK: „Gasification of boron oxide“. *Combustion, Explosion and Shock Waves* (1974), Bd. 10(4): S. 538–540 (siehe S. 25).
- [WD07] WESTBROOK, C. K. und F. L. DRYER: „Simplified Reaction Mechanisms for the Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Flames“. *Combustion Science and Technology* (2007), Bd. 27(1-2): S. 31–43 (siehe S. 111).
- [Wil88] WILCOX, DAVID C.: „Reassessment of the scale-determining equation for advanced turbulence models“. *Aiaa Journal* (1988), Bd. 26(11): S. 1299–1310 (siehe S. 37).
- [Wil93] WILCOX, DAVID C.: *Turbulence modeling for CFD*. La C nada, CA: DCW Industries, Inc., 1993 (siehe S. 37).
- [Wil97] WILLIAMS, F. A.: „Some Aspects of Metal Particle Combustion“. *Physical and chemical aspects of combustion*. Hrsg. von GLASSMAN, I., F. L. DRYER und R. F. SAWYER. Bd. v. 4. Combustion science and technology book series. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1997: S. 267–288 (siehe S. 16, 149, 150).
- [Yag99] YAGODNIKOV, D. A.: „A correlation statistical analysis of peculiarities of turbulent flame front propagation through a mixture of boron particles with air“. *Chemical Physics Reports* (1999), Bd. (17(12)): S. 2301–2323 (siehe S. 5).
- [Yag96] YAGODNIKOV, D. A.: „Statistical model of flame-front propagation in a boron-air mixture“. *Combustion, Explosion and Shock Waves* (1996), Bd. 32(6): S. 623–636 (siehe S. 5).
- [Yan13] YANG, WEIJUAN, W. AO, JUNHU ZHOU, JIANZHONG LIU, K. F. CEN und YANG WANG: „Impacts of Particle Size and Pressure on Reactivity of Boron Oxidation“. *Journal of Propulsion and Power* (2013), Bd. 29(5): S. 1207–1213 (siehe S. 9).
- [Yeh94] YEH, C. L., W.H. HSIEH, K. K. KUO und W. FELDER: „Ignition and combustion of Mg-coated and uncoated boron particles“. *Non-intrusive combustion diagnostics*. Hrsg. von KUO, K. K. und T. P. PARR. New York: Begell House, 1994: S. 327–341 (siehe S. 7).

- [YK96] YEH, C. L. und K. K. KUO: „Ignition and combustion of boron particles“. *Progress in Energy and Combustion Science* (1996), Bd. 22(6): S. 511–541 (siehe S. 8, 69–71, 74, 75, 84, 85, 87, 88, 129).
- [YK95] YEH, C. L. und K. K. KUO: „Theoretical model development and verification of diffusion/reaction mechanisms of boron particle combustion“. *Transport phenomena in combustion, Proceedings of the Eight International Symposium on Transport Phenomena in Combustion*. Hrsg. von CHAN, S. H. Bd. 1. San Francisco, Kalifornien, USA: Taylor & Francis, 1995: S. 45–63 (siehe S. 8, 25).
- [Yeh97] YEH, C. L., K. K. KUO, M. KLIMKIEWICZ und BROWN, P. W.: „Environmental scanning electron microscopy studies of diffusion mechanism of boron particle combustion“. *Scanning* (1997), Bd. 19(2): S. 114–118 (siehe S. 8).
- [Yet89] YETTER, R. A., S. Y. CHO, H. RABITZ, F. L. DRYER, R. C. BROWN und C. E. KOLB: „Chemical kinetic modeling and sensitivity analyses for boron assisted hydrocarbon combustion“. *Symposium (International) on Combustion* (1989), Bd. 22(1): S. 919–929 (siehe S. 8, 95).
- [Yet98] YETTER, R. A., F. L. DRYER, H. RABITZ, R. C. BROWN und C. E. KOLB: „Effect of fluorine on the gasification rate of liquid boron oxide droplets“. *Combustion and Flame* (1998), Bd. 112(3): S. 387–403 (siehe S. 8).
- [Yet91] YETTER, R. A., H. RABITZ, F. L. DRYER, R. C. BROWN und C. E. KOLB: „Kinetics of high-temperature B/O/H/C chemistry“. *Combustion and Flame* (1991), Bd. 83(1-2): S. 43–62 (siehe S. 8).
- [YY00] YOSHIDA, T. und S. YUASA: „Effect of water vapor on ignition and combustion of boron lumps in an oxygen stream“. *Proceedings of the Combustion Institute* (2000), Bd. 28(2): S. 2735–2741 (siehe S. 6).
- [You09] YOUNG, GREGORY, KYLE SULLIVAN, MICHAEL R. ZACHARIAH und KENNETH YU: „Combustion characteristics of boron nanoparticles“. *Combustion and Flame* (2009), Bd. 156(2): S. 322–333 (siehe S. 96).
- [YI91] YUASA, S. und H. ISODA: „Ignition and combustion of small boron lumps in an oxygen stream“. *Combustion and Flame* (1991), Bd. 86(3): S. 216–222 (siehe S. 6).
- [Yua98] YUASA, S., T. YOSHIDA, M. KAWASHIMA und H. ISODA: „Effects of Pressure and Oxygen Concentration on Ignition and Combustion of Boron in Oxygen/Nitrogen Mixture Streams“. *Combustion and Flame* (1998), Bd. 113(3): S. 380–387 (siehe S. 6).
- [YC76] YUEN, M. C. und L. W. CCHEN: „On Drag of Evaporating Liquid Droplets“. *Combustion Science and Technology* (1976), Bd. 14(4-6): S. 147–154 (siehe S. 62).
- [Zho98a] ZHOU, W.: *Numerical study of multi-phase combustion: ignition and combustion of an isolated boron particle in fluorinated environments*. Princeton University, 1998 (siehe S. 52).

- [Zho96] ZHOU, W., R. A. YETTER, F. L. DRYER, H. RABITZ, R. C. BROWN und C. E. KOLB: „A comprehensive physical and numerical model of boron particle ignition“. *Symposium (International) on Combustion* (1996), Bd. 26(2): S. 1909–1917 (siehe S. 8).
- [Zho98b] ZHOU, W., R. A. YETTER, F. L. DRYER, H. RABITZ, R. C. BROWN und C. E. KOLB: „Effect of fluorine on the combustion of “clean” surface boron particles“. *Combustion and Flame* (1998), Bd. 112(4): S. 507–521 (siehe S. 8).
- [Zho99] ZHOU, W., R. A. YETTER, F. L. DRYER, H. RABITZ, R. C. BROWN und C. E. KOLB: „Multi-phase model for ignition and combustion of boron particles“. *Combustion and Flame* (1999), Bd. 117(1-2): S. 227–243 (siehe S. 8).

Abbildungsverzeichnis

1.1	Bild einer Ariane 5 [Air15]	2
1.2	Aufbau einer METEOR Luft-Luft-Rakete mit Feststoffstaustrahltrieb [Hus09]	3
1.3	Volumen- und massenbezogener Heizwert einiger Elemente und Kohlenwasserstoffe [Gan93]	4
2.1	Adiabate Verbrennungstemperaturen für verschiedene Metall-Sauerstoff/Stickstoff Systeme als eine Funktion des Äquivalenzverhältnisses ϕ [GY08] . . .	16
2.2	Verlauf der Sauerstoffkonzentration und Temperatur in der Umgebung eines Partikels [Soo15]	18
2.3	Von M. J. SOO et al. [Soo13] gemessene Flammentemperaturen bei unterschiedlicher Beladungskonzentration	22
2.4	Flammenbilder für unterschiedliche Beladungskonzentrationen (A) 20-50 g/m ³ , (B) 140-200 g/m ³ und (C) 300-400 g/m ³ [Soo13]	23
2.5	Handelsübliches Borpulver der Fa. H.C. Starck [HC 15]	24
2.6	Einfluss des (a) Partikeldurchmessers und (b) Molanteils Wasserdampf auf die Zündtemperatur [GKO69], modifiziert durch: [KA12]	27
2.7	Zündbedingungen für einen vollständigen Abbrand von Borpartikeln [Mak13]	28
3.1	Rechenzeiten bei einem Gigaflop für unterschiedliche Reynoldszahlen; N^3 : Knotenanzahl, M : Anzahl der Zeitschritte [Pop00]	35
3.2	Definition der Flammengeschwindigkeit für einen Bunsenbrenner . . .	40
3.3	Flammengeschwindigkeit für verschiedene Kohlenwasserstoffe [Joo06] .	40
3.4	Borghgi-Diagramm [Kep13]	43
4.1	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_6	57
4.2	Temperaturverlauf des Verhältnisses des Sauerstoffmolanteils an der Oberfläche zu demjenigen in der Umgebung [Hus09]	58
4.3	Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit R_7	60
5.1	Für die Verifizierung verwendete Rechendomains	70

5.2	Zeitliche Änderung des Partikeldurchmessers	72
5.3	Zeitliche Änderung der Partikeltemperatur	73
5.4	Partikeltrajektorien bei Aufnahmen mit Einzel- und Mehrfachbelichtung	76
5.5	Prüfstand mit Messanordnung	77
5.6	Korngrößenverteilung des Pulvertyps 1	78
5.7	REM-Aufnahme der Borpartikel in 1000-facher Vergrößerung	79
5.8	Abhängigkeit des Sphärizitätsfaktors vom Partikeldurchmesser (rot) Angenäherte Funktion	79
5.9	Temperaturänderung in Abhängigkeit vom Abstand zum Brenneraustritt	80
5.10	Verteilung der gemessenen Abbrandzeiten für den Pulvertyp 1	81
5.11	Verteilung der gemessenen Abbrandzeiten für den Pulvertyp 2	82
5.12	Ergebnisse der Simulation	84
5.13	Einfluss der unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten auf den Temperaturverlauf für den Betriebspunkt D nach YEH und KUO [YK96] und einem Partikeldurchmesser von 3 μm	85
5.14	Einfluss	86
5.15	Ergebnisse der Simulation mit neuer und alter Korrelation	89
6.1	Bunsenbrenner mit Partikelzuführung und Pilot-Brenner	94
6.2	Seedingsystem	96
6.3	(a) Zeitliche Änderung der Molanteile [Hus09] (b) Spektrum einer Borflamme	97
6.4	Flammenformen für unterschiedliche Betriebsparameter	100
6.5	Verlauf der relativen Intensitäten der ungefilterten (schwarz) und gefilterten (rot) Aufnahmen für unterschiedliche Äquivalenzverhältnisse	104
6.6	Verläufe der absoluten Intensität für unterschiedliche Äquivalenzver- hältnisse	106
6.7	Verlauf der relativen Intensitäten der ungefilterten (schwarz) und gefilterten (rot) Aufnahmen für unterschiedliche Umgebungstemperaturen	107
6.8	Verläufe der absoluten Intensität für unterschiedliche Umgebungstem- peraturen	108
6.9	Adiabate Flammtemperatur für eine Propangas-Luft-Flamme für ver- schiedene Reaktionsmechanismen [PV11]	110
6.10	Rechendomains	114
6.11	Untersuchung des Zeitschritts	116
6.12	Berechnete (gestrichelte Linie) und tatsächliche kummulative Korn- größenverteilung	118
6.13	Temperaturfeld der Gasflamme und Partikeltemperaturen für den Testfall 1, berechnet mit (oben) den modifizierte Korrelationen und (unten) den Korrelationen nach Hussmann	120
6.14	Massenbruch der Reaktionsprodukte der Partikelverbrennung für den Testfall 1, berechnet mit jeweils (oben) den modifizierten Korrelationen und (unten) den Korrelationen nach Hussmann	121

6.15	Temperaturfeld der Gasflamme und Partikeltemperaturen für den Testfall 4, berechnet mit (oben) den modifizierten Korrelationen und (unten) den Korrelationen nach Hussmann	124
6.16	Massenbruch der Reaktionsprodukte der Partikelverbrennung für den Testfall 4, berechnet mit jeweils (oben) den modifizierten Korrelationen und (unten) den Korrelationen nach Hussmann	125
6.17	Vergleich der Partikeltemperaturen für den Testfall 4 im Zentrum des Argonjets	126
6.18	Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit R_7 und R_7''	128
7.1	Abbrand von Borpartikeln in einer turbulenten Flamme	132
B.1	Zeitliche Temperatur- und Spezieskonzentrationsverläufe einer Gas Mischung mit $X_B = 0,05$, $X_{O_2} = 0,1$ und $X_{N_2} = 0,83$ bei einem Druck von $p = 1$ atm und einer Temperatur von $T = 2000$ K [Hus09]	155
C.1	Aufnahmen für die Betriebspunkte 1-4 oben: ungefiltert, unten: gefiltert	157
C.2	Aufnahmen für die Betriebspunkte 5-7 oben: ungefiltert, unten: gefiltert	158

Tabellenverzeichnis

2.1	Verschiedene Stoffwerte für das Glassman-Kriterium [GY08]	15
4.1	Implementierte Wärmekapazitäten und Dichten für die Spezies in der Feststoffphase	68
5.1	Berechnete Testfälle von YEH und KUO [YK96]	70
5.2	Vergleich der gemessenen Abbrandzeiten für die Experimente von Yeh sowie den berechneten Abbrandzeiten von Hussmann und Veith . . .	74
5.3	Neu berechnete Abbrandzeiten für die Testfälle nach YEH und KUO [YK96]	88
6.1	Ausgewählte Testbedingungen für die Experimente mit der Bunsenbrennerflamme	99
6.2	Mittlere Geschwindigkeit entlang des Zentrums der Reaktionszone für die unterschiedlichen Betriebspunkte	102
6.3	Dauer der zweiten Verbrennungsstufe für die Betriebspunkte 1-4 . . .	105
6.4	Gemittelte absolute Intensitäten für verschiedene Äquivalenzverhältnisse	106
6.5	Dauer der zweiten Verbrennungsstufe für die Betriebspunkte 7,2,5 und 6	108
6.6	Vorfaktoren für die Reaktionsgleichungen der einzelnen Betriebspunkte	111
6.7	Ausgewählte Arrhenius-Parameter	112
6.8	Arrhenius-Parameter für die Borreaktionen in der Gasphase	112
6.9	Parameter der Gleichung 6.5	117
6.10	Ergebnisse der Simulationen für die Gasphase	118
6.11	Zeitdauern der einzelnen Verbrennungsstufen - Vergleich Simulation und Experiment	127
A.1	Stoffwerte von Bor B und dem Boroxid B_2O_3	149
A.2	Klassifizierung der Metallpartikelverbrennung (modifiziert nach [KA12] urspr. [Wil97])	150

ANHANG A

Ergänzungen zur Borverbrennung

A.1 Stoffwerte

Tabelle A.1: Stoffwerte von Bor B und dem Boroxid B₂O₃

Stoffeigenschaft	Bor B	Boroxid B ₂ O ₃
Dichte ρ $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$	2340 (kristallin) 2370 (amorph) 2080 (flüssig)	1850 (flüssig)
Spezifische Wärmekapazität c_p $\left[\frac{\text{J}}{\text{kgK}}\right]$	2000 (amorph) 1942 (flüssig)	1850 (flüssig)
Schmelzpunkt T_m [K]	2550 bis 2450	723
Schmelzenthalpie Δh_m $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right]$	50,2	24,1
Siedepunkt T_b [K]	3931 bis 4139	2316
Verdampfungsenthalpie Δh_v $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right]$	480	415,8
Molmasse M $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	10,81	69,617
Wärmeleitfähigkeit λ $\left[\frac{\text{W}}{\text{mK}}\right]$	27,4	

A.2 Klassifizierungsmöglichkeiten der Metallpartikelverbrennung - Ergänzung

Im Kapitel 2.1.2 wurden die unterschiedlichen Möglichkeiten aufgezeigt, anhand derer eine Klassifizierung der Verbrennung metallischer Partikel vorgenommen werden kann. Man spricht auch von einer Unterteilung in unterschiedliche Verbrennungsregime. In diesem Zusammenhang stellt die Klassifizierung nach WILLIAMS [Wil97] ein bekanntes Beispiel dar. Anhand der Tab. A.2 lassen sich die Auswirkungen der Löslichkeit von Metall und Produkt auf den Verbrennungsprozess ablesen.

Tabelle A.2: Klassifizierung der Metallpartikelverbrennung (modifiziert nach [KA12] urspr. [Wil97])

Art der Produkte	Verdampfbares Produkt		Nicht-verdampfbares Produkt	
	Verdampfbares Metall	Nicht-verdampfbares Metall	Verdampfbares Metall	Nicht-verdampfbares Metall
Art des Metalls				
Art der Reaktion	Gasphasenreaktion	Oberflächenreaktion	Gasphasenreaktion	Oberflächenreaktion
Löslichkeit der Produkte im Metall	Löslich	Löslich	Löslich	Nicht-löslich
	Produkte können das Metall während der Verbrennung verunreinigen und einen Abbruch des Prozesses hervorrufen wenn der Schmelzpunkt des Metalls übertrifft	Löslich	Wenn das Produkt zum Metall hin diffundiert, kann es das Metall verunreinigen und hierdurch einen Abbruch des Prozesses hervorrufen	Nicht-löslich
	Kein Strom von Produkten zum Metall	Produkt kann sich während der Metallverbrennung ansammeln	Abbruch des Prozesses	Abbruch des Prozesses
		Kein Eindringen von Produkten in das Metall	Das Metall kann durch die anwachsende Schicht von Produkten diffundieren. Im Anschluss ist eine Reaktion in der Gasphase möglich	Das Produkt kann das Partikel ummanteln und hierdurch die Zündung erschweren

ANHANG B

Ergänzungen zum PSU-Modell

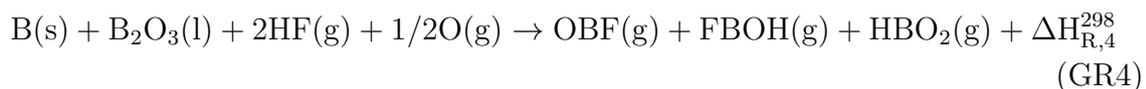
B.1 Einbeziehung fluorhaltiger Komponenten

Für die Experimente, die im Rahmen dieser Forschungsarbeit durchgeführt wurden, wurden fluorhaltige Komponenten nicht berücksichtigt. Aus diesem Grunde war es auch nicht nötig, diese in eine Modellierung mit einzubeziehen. Da das PSU-Modell jedoch auch Reaktionen mit Fluorwasserstoff (HF) als auch mit elementarem Fluor (F) berücksichtigt, werden im Folgenden die einzelnen Berechnungsschritte vorgestellt.

B.1.1 Erste Verbrennungsstufe

In den Experimenten von ULAS et al. [UKG01] wurde der unverbrannten Gas Mischung NF_3 hinzugefügt. Eine Untersuchung des Abgases ergab, dass sich hierbei die Spezies HF, F, CF_4 und COF_2 bilden. Hierbei entfällt der überwiegende Anteil auf die beiden zuerst genannten Stoffe. Aus diesem Grunde wurde eine Modellierung nur für HF und F vorgenommen.

Als Grundlage für die Oberflächenreaktion von $(\text{BO})_n$ mit HF dient die globale Reaktionsgleichung



mit $\Delta H_{\text{R},4}^{298}$ gemäß SMOLANOFF et al. [Smo96] von -42,14 kcal/mol.

Die Reaktionsgeschwindigkeit R_4 der Globalreaktion GR4 erfolgt über

$$R_4 = \frac{X_{BO}^0}{\frac{1}{\alpha_4 \nu_4 P_{HF}} + \frac{x_P}{D_{BO, B_2O_3} n}} \quad (\text{B.1})$$

mit

$$\begin{aligned} \alpha_4 &= 0,06 \\ \nu_4 &= 9,91 T_P^{-0,5} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ atm s}} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Für die Reaktion von $(\text{BO})_n$ mit elementarem Fluor F, lässt sich folgende globale Reaktionsgleichung aufstellen



mit der Standardbildungsenthalpie $\Delta H_{R,5}^{298} = -188,9 \text{ kcal/mol}$.

Die Reaktionsgeschwindigkeit R_5 berechnet sich zu

$$R_5 = \frac{X_{BO}^0}{\frac{1}{\alpha_5 \nu_5 P_F} + \frac{x_P}{D_{BO, B_2O_3} n}} \quad (\text{B.3})$$

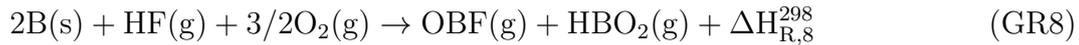
und

$$\begin{aligned} \alpha_5 &= 0,1 \\ \nu_5 &= 10,17 T_P^{-0,5} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ atm s}} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

B.1.2 Zweite Verbrennungsstufe

Im Gegensatz zur ersten Verbrennungsstufe reagiert elementares Bor nur sehr schwach mit HF und es muss entsprechend eine hohe Aktivierungsenergie aufgebracht werden.

Die Reaktivität von HF liegt in diesem Zusammenhang sogar deutlich niedriger als bei Wasserdampf. Dies ist insofern bemerkenswert, da Wasserdampf und HF die selbe Elektronenkonfiguration besitzen. Im PSU-Modell wird die Reaktion über die globale Reaktionsgleichung GR8 ausgedrückt.



mit $\Delta H_{\text{R},8}^{298} = -212,8 \text{ kcal/mol}$.

Die Reaktionsgeschwindigkeit R_8 berechnet sich über

$$R_8 = k_8 \frac{X_{\text{HF},\infty} P}{R_u T_P} \quad (\text{B.5})$$

mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_8 .

$$k_8 = 813 T_P^{0,5} [0,006 \exp(-5271/T_P)] \left[\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right] \quad (\text{B.6})$$

Die Modellierung der Reaktion mit elementarem Bor erfolgt anhand geschätzter Daten aus dem PA-Modell. Experimentelle Daten liegen hierfür bis heute noch nicht vor. Die Globalreaktion GR9 lässt sich schreiben als



und der Reaktionsgeschwindigkeit

$$R_9 = k_9 \frac{X_{\text{F},\infty} P}{R_u T_P} \quad (\text{B.7})$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante R_9 lässt sich berechnen über

$$k_9 = 834 T_P^{0,5} \cdot 0,8 \left[\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right] \quad (\text{B.8})$$

B.2 Ergänzungen zu den gasphasigen Borreaktionen

Im Abschnitt 6.2.0.2 wurden die von HUSSMANN vorgeschlagenen gasphasigen Reaktionen von gasförmigen Bor $B(g)$ sowie dem Suboxid B_2O_2 zu B_2O_3 erläutert. Die zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit erforderlichen Arrhenius-Parameter basieren auf theoretischen Überlegungen und aus Vergleichsrechnungen mit dem PA-Modell. Die folgende Abbildung ist der Dissertation von HUSSMANN [Hus09] entnommen und zeigt die zeitlichen Temperatur- und Konzentrationsverläufe mit dem umfangreichen PA-Modell als auch mit dem gewählten Einschritt-Mechanismus.

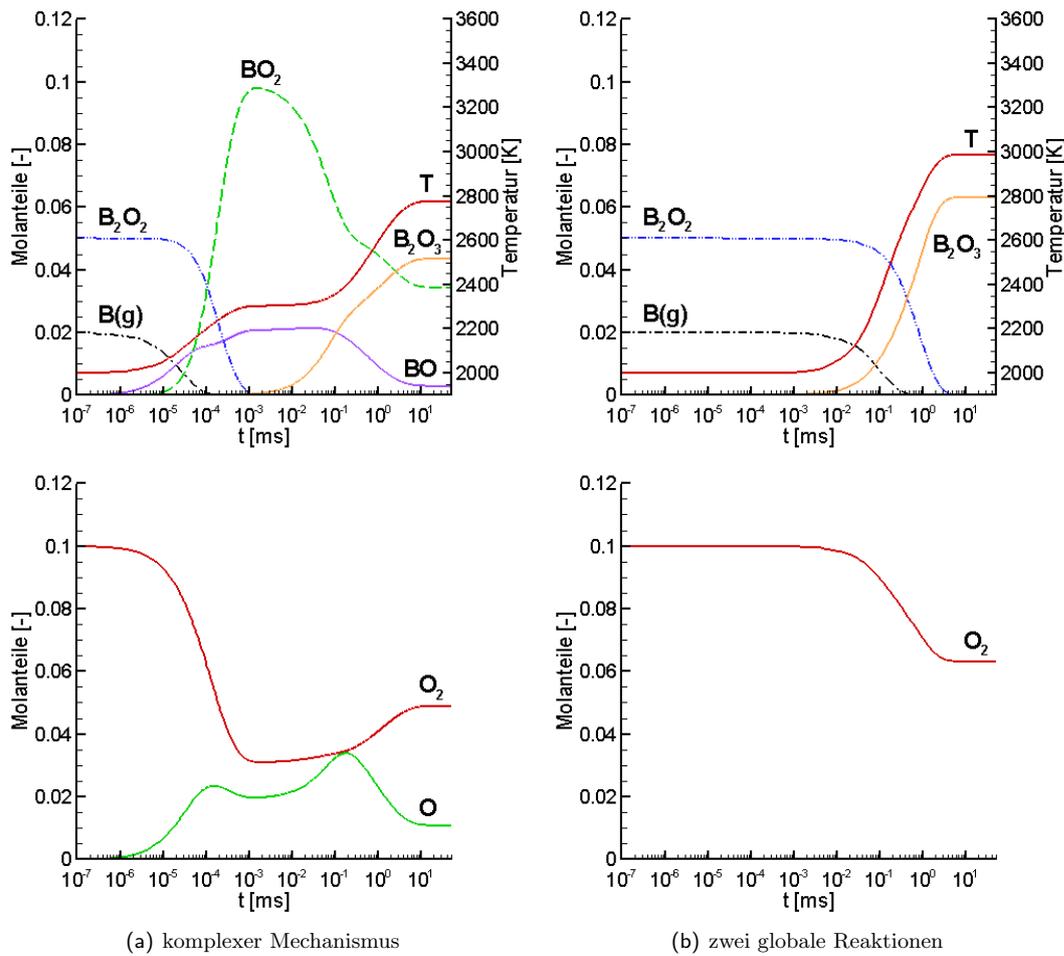


Abbildung B.1: Zeitliche Temperatur- und Spezieskonzentrationsverläufe einer Gasmischung mit $X_B = 0,05$, $X_{O_2} = 0,1$ und $X_{N_2} = 0,83$ bei einem Druck von $p = 1$ atm und einer Temperatur von $T = 2000$ K [Hus09]

ANHANG C

Ergänzungen zu den experimentellen Untersuchungen

C.1 Aufnahmen der BO_2 -Chemilumineszenz

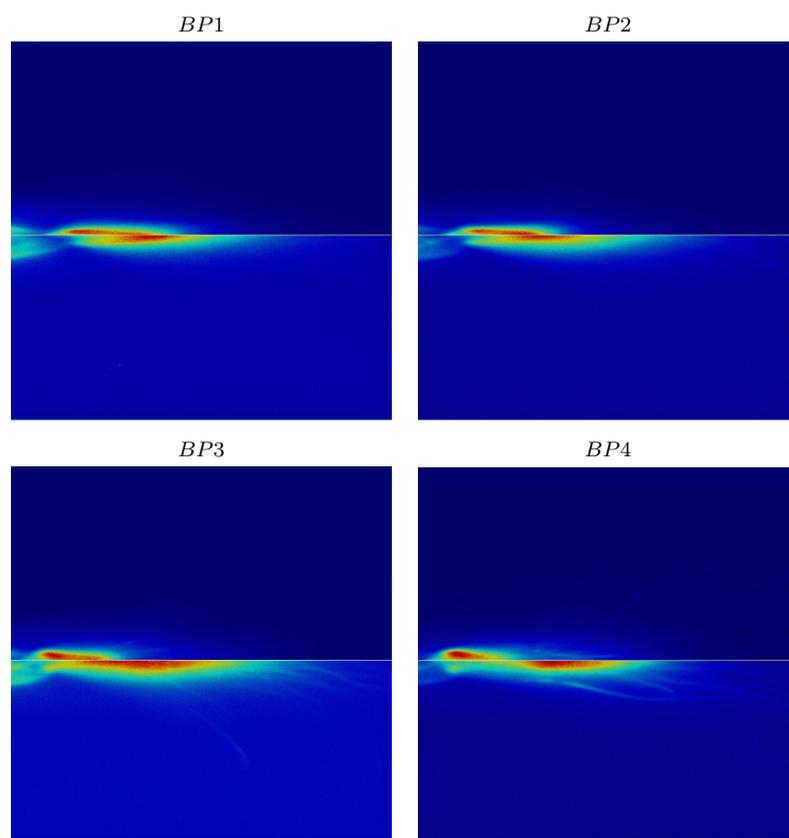


Abbildung C.1: Aufnahmen für die Betriebspunkte 1-4 oben: ungefiltert, unten: gefiltert

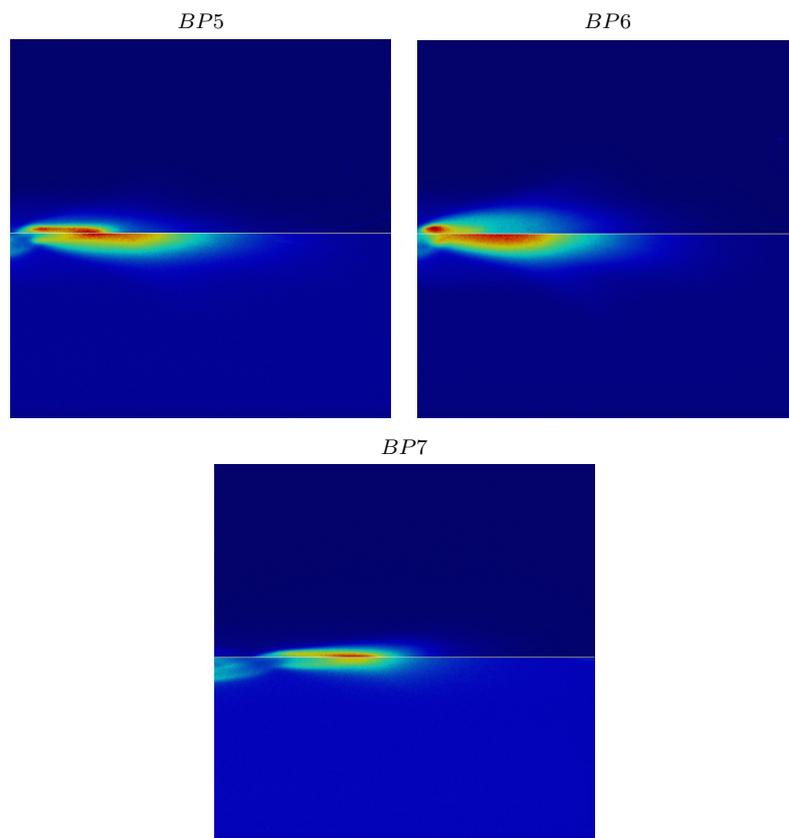


Abbildung C.2: Aufnahmen für die Betriebspunkte 5-7 oben: ungefiltert, unten: gefiltert