Technische Universität München

Lehrstuhl für Aerodynamik und Strömungsmechanik

Numerische Untersuchung transsonischer reaktiver Strömungen zur gasdynamisch initiierten Partikelerzeugung

Nisar Salim Al-Hasan

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:	Univ.-Prof. Dr.-Ing. H.-J. Kaltenbach
Prüfer der Dissertation:	
1.	Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. N.A. Adams
2.	Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. H. Nirschl, Karlsruher Institut für Technologie

Die Dissertation wurde am 15.09.2011 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 02.12.2011 angenommen.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Gasdynamik des Lehrstuhls für Fluidmechanik und am Lehrstuhl für Aerodynamik und Strömungsmechanik der Technischen Universität München.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Nikolaus A. Adams, dem Leiter des Lehrstuhls für Aerodynamik und Strömungsmechanik, für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die Ermöglichung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl vom Karlsruher Institut für Technologie danke ich für die Übernahme des Koreferates und für die Unterstützung im Rahmen des DFG Projekts. Für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans-Jakob Kaltenbach.

Bei meinen Kollegen bedanke ich mich für die bestmögliche Unterstützung und Zusammenarbeit. Die Diskussionen und Zusammenarbeit mit Steffen Schmidt hat die Arbeit am Lehrstuhl besonders bereichert. Mit Ismail Sezal teile ich sehr viele Interessen und seine Unterstützung durch sein Fachwissen hat mir sehr geholfen. Mein erster Bürokollege Mathias Thalhamer hat mich durch seine Kenntnisse unterstützt, wofür ich ihm danke. Auf meinen Nachfolger Marcus Giglmaier konnte ich mich von Anfang an verlassen und ich danke Ihm für die Fortführung und Vertiefung in diesem Themengebiet. Dieses Team hat die Randbedingungen geschaffen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Bei Andreas Jantzen bedanke ich mich dafür, dass er mir stets hilfreich zu Seite stand und ganz besonders für die kritische Durchsicht meines Manuskripts.

Einige Studenten haben im Rahmen von Studien- und Diplomarbeiten zum Fortschritt dieser Arbeit beigetragen. Für diesen Einsatz bedanke ich mich bei Florian Larisch, Benjamin Walther, Anton Weber, Eric Lauer und Frederik Quaatz.

Im Rahmen des DFG-Gemeinschaftsprojekts (PAK 75) “Gasdynamisch initiierte Partikelerzeugung” war ich Teil eines Teams, das es ermöglichte, ein vollkommen neues Verfahren zu Partikelerzeugung zu entwickeln. Für die hervorragende Zusammenarbeit bedanke ich mich bei allen beteiligten Projektpartnern. Ganz besonders möchte ich Andreas Grzona, Alexander Weiß, Dr. Thomas Gawehn, Ali Abdali, Tobias Winnemöller, Dr. Arkadi Meisels, Dr. Georg Skillas, Dr. Manfred Dannehl und Dr. Thomas Rakel danken, deren Unterstützung maßgeblich zu dem Erfolg beigetragen hat.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau Britta Al-Hasan, die diese Arbeit durch Ihren Rückhalt ermöglicht hat.

München, im Dezember 2011 Nisar S. Al-Hasan

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis **V**

Übersicht **IX**

1 Einleitung **1**

1.1 Problemstellung - Gasdynamisch initiierte Partikelerzeugung 1

1.2 Stand der Forschung und Literaturübersicht 4

1.2.1 Gasdynamische Aspekte 4

1.2.1.1 Transsonische Lavaldüsenströmung mit Energiezufuhr 4

1.2.1.2 Doppelt blockiertes Lavaldüsensystem mit Energiezufuhr 5

1.2.1.3 Stoßsystem 5

1.2.2 Partikelbildung 6

1.2.2.1 Dekomposition/Verbrennung 6

1.2.2.2 Partikelwachstum 8

1.2.2.3 Sinterkinetik 9

1.2.2.4 Quenching 10

1.3 Zielsetzung und Vorgehensweise 10

2 Physikalische Modellbildung **11**

2.1 Modellierung der Partikelbildung 11

2.1.1 Mischung Precursor/Trägergas 12

2.1.2 Precursorzerfall 14

2.1.2.1 Zündverzugszeit 14

2.1.2.2 Precursorzerfall und Monomerbildung 15

2.1.3 Homogene Keimbildung 16

2.1.4 Partikelwachstum 19

2.1.4.1 Koagulation 19

2.1.4.2 Sinterkinetik, Koaleszenz, Aggregatbildung 24
2.1.4.3 Fraktale Dimension der Partikel, Kollisionsdurchmesser 28
2.1.5 Polydisperse Modellierung mittels Momentenmethode 29
2.1.5.1 Momentenmethode 33
2.1.6 Beschreibung des Koagulationsprozesses mit der Momentenmethode 36
2.1.6.1 Intramodale Koagulationsvorgänge 37
2.1.6.2 Intermodale Koagulationsvorgänge 43

3 Numerische Modellierung 47
3.1 Bimodales monodisperses Partikelmodell 47
3.2 Semiimplizite Behandlung der Quellterme 52
3.3 Parameterstudie und Sensitivitätsanalyse 53
3.3.1 Druckvariation 55
3.3.2 Temperaturvariation 55
3.3.3 Variation des Precursormassenanteils 56
3.3.4 Validierung des Partikelmodells 57

4 Analytische und numerische Auslegung der gasdynamisch initiierten Partikelerzeugung 61
4.1 Definition des Gesamtsystems und der Teil- und Ersatzsysteme 61
4.2 Auslegung 62
4.2.1 1-D analytische Auslegung 62
4.2.2 2-D numerische Auslegung 64
4.2.2.1 Reibungsfreie, adiabate Simulation 64
4.2.2.2 Reibungsfreie, diabate Simulation mit vorgegebener Wärmezufuhr 66
4.2.2.3 Reibungsbehaftete, adiabate Simulation 69
4.2.2.4 Reibungsbehaftete, diabate Simulation mit vorgegebener Wärmezufuhr 69
4.2.2.5 Reibungsbehaftete, diabate Simulation mit vorgegebener Wärmezufuhr und Wandkühlung 70
4.2.3 Reibungsbehaftete, adiabate Simulation des 3-D Teilersatzsystems 72

5 Ergebnisse und Validierung 75
5.1 Nichtreaktive, adiabate Strömung 75

5.1.1 2-D Sajben Transsonic Diffusor 75
5.1.2 3-D Doppelt blockierte Düse nach Jungbluth 85
5.1.3 3-D Plexiglassystem I Köln mit parallelen Seitenwänden, adiabat 95
5.1.4 3-D Plexiglassystem III Köln, adiabat 99
5.2 Ergebnisse Reaktive Strömung 3-D Pilotanlage 107
5.2.1 Zustandsgrößenverteilung Pilotanlage 113
5.2.2 Partikelbildung Pilotanlage 118
5.2.3 Anwendung der Sinterkinetik auf die Simulation der Pilotanlage 125

6 Strömungsbeeinflussung und Stoßstabilisierung 127
6.1 Anforderungen 128
6.1.1 Homogene Mischung des Precursors mit dem Trägergas 128
6.1.2 Homogene Zustandsgrößenverteilung in jedem Querschnitt . . . 131
6.2 Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung 134
6.3 Stoßsystem 134
6.4 Absaugung 141
6.5 Wandkonturmodifikation - konkave Ausbuchtung 145
6.6 Quenching - Definierter Abbruch der Partikelbildungs- und Wachstumsprozesse 150

7 Simulation instationärer transsonischer Strömung mit Partikelbildung 155
7.1 Ersatzsystem instationäre, nichtreaktive adiabate Strömung 155
7.2 3-D Pilotanlage instationäre, reaktive, diabate Strömung 161

8 Zusammenfassung und Ausblick 167
8.1 Zusammenfassung 167
8.2 Ausblick 168

Literatur 167

Symbolverzeichnis

Lateinische Zeichen

A	$[m^2]$	Fläche
a	$[m^2]$	Oberfläche
a_s	$[m^2]$	Oberfläche einer Kugel mit dem Gesamtvolumen v
a_0	$[m^2]$	Oberfläche eines Monomers
$\bar{c}$	$[m/s]$	Mittelwert der Molekülgeschwindigkeit
c_p	$[J/(kg \cdot K)]$	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
c_v	$[J/(kg \cdot K)]$	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen
d	$[m]$	Durchmesser
D	$[m^2/s]$	Diffusionskoeffizient
Da_t	$[-]$	Turbulente Damköhler-Zahl
D_f	$[-]$	Volumenfraktale Dimension
d_c	$[m]$	Kollisionsdurchmesser
D_s	$[-]$	Fraktale Oberflächendimension
$d_{Partikel}$	$[m]$	Mittlerer Partikeldurchmesser
d_{pg}	$[m]$	Geometrisch mittlerer Durchmesser
f	$[1/s]$	Frequenz
ΔG^*	$[J]$	Kritische Keimbildungsarbeit
h	$[J/kg]$	Massenspezifische Enthalpie
h	$[m]$	Kanalhöhe
h_0	$[J/kg]$	Massenspezifische Totalenthalpie
J	$[mol/(m^2 s)]$	Teilchenstromdichte
k	$[1/s]$	Reaktionsrate
k	$[J/kg]$	Turbulente kinetische Energie
Kn	$[-]$	Knudsen-Zahl
M	$[-]$	Machzahl
$\mathcal{M}$	$[kg/mol]$	Molmasse
M_k	$[m^k/kg]$	Moment k-ter Ordnung
$\dot{m}$	$[kg/s]$	Massenstrom
N_A	$[1/mol]$	Avogadro-Konstante
n^*	$[-]$	Molekülanzahl kritischer Keim
N	$[1/kg]$	Anzahlkonzentration Partikel pro Einheitsmasse Gasgemisch
n_d	$[1/(kg \cdot m)]$	Anzahldichtefunktion, durchmesserbasiert
N_∞	$[1/kg]$	Gesamtpartikelanzahlkonzentration
$n_p(d_p)$	$[-]$	Partikelverteilungsdichtefunktion

n_{mono}	$[1/kg]$	Monomer-Anzahlkonzentration pro Einheitsmasse Gasgemisch
n_{prec}	$[1/kg]$	Precursor-Anzahlkonzentration pro Einheitsmasse Gasgemisch
N_{Prim}	$[-]$	Anzahl der Primärpartikel pro Aggregat
n_{Rest}	$[1/kg]$	Anzahlkonzentration organischer Rest
p	$[Pa]$	Druck
p_v	$[Pa]$	Dampfdruck
$p_{s,\infty}$	$[Pa]$	Sättigungsdampfdruck
q	$[J]$	Wärme
Q	$[-]$	Dimensionslose Wärme
$\vec{r}$	$[-]$	Ortsvektor
r^*	$[m]$	Kritischer Keimradius
r	$[m]$	Radius
$\mathcal{R}$	$[J/(molK)]$	Universelle Gaskonstante
R	$[J/(kgK)]$	Spezifische Gaskonstante
Re	$[-]$	Reynoldszahl
R_g	$[m]$	Trägheitsradius
R_{Agg}	$[m]$	Charakteristischer Radius eines Aggregats
s^*	$[-]$	Oberflächen-Erreichbarkeitsfaktor
S	$[-]$	Übersättigung
Sr	$[-]$	Strouhalzahl
T	$[K]$	Temperatur
t	$[t]$	Zeit
u, v, w	$[m/s]$	Geschwindigkeitskomponenten
v	$[m^3]$	Volumen
v_0	$[m^2]$	Volumen eines Monomers
V	$[m^3/kg]$	Partikelvolumen-Konzentration pro Einheitsmasse Gasgemisch
x, y, z	$[m]$	Kartesische Koordinaten

Griechische Symbole

α	$[^\circ]$	Gesamtöffnungswinkel
β	$[m^3/s]$	Koagulationskoeffizient
β_{CO}	$[m^3/s]$	Koagulationsrate des Kontinuumsbereichs
β_{FM}	$[m^3/s]$	Koagulationsrate des freien Molekularbereichs
$\beta_{harm.}$	$[m^3/s]$	Harmoisch gemittelte Koagulationsrate
β_{turb}	$[m^3/s]$	Turbulente Koagulationsrate
λ	$[m]$	Mittlere freie Weglänge
δ	$[m]$	Grenzschichtdicke
δ^*	$[m]$	Verdrängungsdicke
$d\rho/dx$	$[kg/m^4]$	Dichtegradient in x-Richtung
ϵ	$[m^2/s^3]$	Turbulente Dissipationsrate
κ	$[-]$	Isentropenexponent
μ	$[Pa \cdot s]$	Dynamische Viskosität
ν	$[m^2/s]$	Kinematische Viskosität
ρ	$[kg/m^3]$	Dichte
σ	$[N/m]$	Oberflächenspannung
σ	$[-]$	Standardabweichung
σ_g	$[-]$	Geometrische Standardabweichung
τ_η	$[s]$	Kolmogorov Zeitskala
τ_c	$[s]$	Koagulationszeit
τ_s	$[s]$	Sinterzeit
$\tau_{Zünd}$	$[s]$	Zündverzugszeit
$\Theta_{Zünd}$	$[-]$	Dimensionsloser Zündverzug

Indizes

0	Ruhegrößen
adi	Adiabat
dia	Diabat
$exit$	Auslassrandbedingung
ges	Gesamt
ini	Initialisierungswert
l	Flüssig
$mono$	Monomer
s	Fest
P	Partikel
max	Maximalwert
min	Minimalwert
ref	Referenzwert
W	Wand

Hochgestellte Zeichen

$*$	Kritischer Wert bei Schallgeschwindigkeit
$\hat{}$	Nachstoßwert

Alle nicht in dieser Liste enthaltenen Symbole sind im Text definiert.

Übersicht

Die Simulation der transsonischen reaktiven Strömung, die den neuen Prozess der "Gasdynamisch initiierten Partikelerzeugung" (GiP) definiert, ist der Kernaspekt dieser Arbeit. Durch die gezielte Führung der Strömung unter Berücksichtigung der reaktiven Wärmefreisetzung ist es möglich, den Zustandsverlauf über der Verweilzeit an die Anforderungen, die durch die Partikelbildungsreaktion gestellt werden, anzupassen. Die erste Auslegung erfolgte analytisch durch die 1-D Berechnung eines doppelt blockierten Lavaldüsensystems mit Verdichtungsstoß und Wärmezufuhr. Für die Entwicklung einer Pilotanlage war es notwendig, die gesamte 3-D Strömung mit Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung, Wandkühlung und Zerfallsreaktion des Ausgangsstoffs (Precursor), sowie dem Partikelwachstum zu simulieren. Durch die gekoppelte Simulation der Strömung und der Partikelbildung mit einem in dieser Arbeit entwickelten Partikelmodell war es möglich, alle Prozessparameter und die Anlagengeometrie zu bestimmen und die Partikelgrößenverteilung voraus zu berechnen. Der bestimmende Faktor für die gasdynamisch initiierte Partikelerzeugung ist die Temperaturerhöhung über einen stationären Verdichtungsstoß. Diese Temperaturerhöhung wird maßgeblich durch die 3-D Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung bestimmt. Aufgrund der 3-D Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung kommt es innerhalb der hier betrachteten Lavaldüsen mit kleinem Öffnungswinkel anstelle eines einzelnen Verdichtungsstoßes zur Ausbildung eines Stoßsystems. Deshalb wurden diese Stoßsysteme im Rahmen dieser Arbeit im Detail untersucht und geeignete Turbulenzmodelle identifiziert, die eine Validierung der Simulation mit experimentellen Daten ermöglichten. Zur Simulation des reaktiven Gesamtsystems wurden ein bimodal monodisperses Partikelmodell, sowie ein neues bimodal polydisperses Partikelmodell, eingesetzt. Die 3-D transsonische reaktive Strömung weist eine Oszillation der Stoßlage in axialer Richtung und die Ausbildung eines asymmetrischen Stoßsystems auf, die sich auf die Partikeleigenschaften auswirken. Zur Untersuchung der Wechselwirkung der instationären Strömung mit der Partikelbildungsreaktion wurden erste 3-D instationäre reaktive Simulationen der Pilotanlage durchgeführt. Die gewonnenen Erkenntnisse flossen in die konstruktive Weiterentwicklung der in Hanau auf dem Gelände der Evonik errichteten Pilotanlage ein und wurden erfolgreich umgesetzt. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Simulationsmethode stellt ein Werkzeug zur Entwicklung von Prozessen zur kontinuierlichen stoßinduzierten Stoffumwandlung für nanostrukturierte Materialien dar. Die erfolgreiche Umsetzung des neuen GiP Verfahrens in einer Pilotanlage von nahezu industriellem Maßstab macht das Potential dieser Methode deutlich.

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Problemstellung - Gasdynamisch initiierte Partikelerzeugung

Im Rahmen des von der Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Gemeinschaftsprojekts (PAK 75) "Gasdynamisch initiierte Partikelerzeugung" (GiP) ist mit Hilfe der in dieser Arbeit behandelten Simulation der transsonischen Strömung und der Partikelbildung ein neues Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln entwickelt worden. Das Ziel war, Nanopartikel mit definierten Eigenschaften zu erzeugen, im vorliegenden Fall sind dies sphärische nicht aggregierte Partikel mit geringer Standardabweichung im Durchmesser.

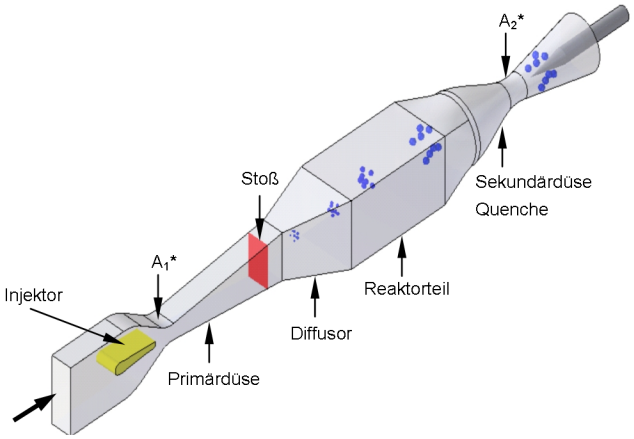


Abbildung 1.1: Skizze 3-D Gesamtsystem

Auf dem Gebiet der Herstellung und Anwendung von Nanopartikeln wird momentan intensiv geforscht. Dies zeigt sich z.B. an dem NanoEnergieTechnikZentrum (NETZ) mit Gesamtinvestitionen von 44.5 Mio. Euro an der Universität Duisburg-Essen oder an dem Forschungs-Cluster Nanosystems Initiative Munich. Die Anwendungen gehen von Brennstoff- und Solarzellen über Lithium-Ionen-Batterien bis zu Füllstoffen in Kunststoffen und Lacken. Diese neuen Materialien zeichnen sich durch eine höhere Härte, höhere Zugfestigkeit, geringeren Verschleiß und thermische Stabilität aus [97, 116, 14, 52, 90, 47].

Die Standardprozesse zur industriellen Herstellung von Nanopartikeln sind die Flamm- und Heißwandsynthese. Erstaunlicherweise ist die Morphologie der so erzeugten Partikel immer ähnlich. Es entstehen aggregierte Partikel mit festen Sinterbrücken (Abb. 1.5), die z.B. in optischen Anwendungen, wie kratzfeste Oberflächenbeschichtungen von transparenten Kunststoffen, nachteilig sind. Um nicht aggregierte Partikel mit einer schmalen Größenverteilung herstellen zu können, sind hohe Aufheizraten, homogene Zustandsverteilung während des Wachstums und hohe Abkühlraten notwendig [153, 154, 121, 81, 89, 137, 113]. Die Gasdynamisch initiierte Partikelerzeugung erfüllt diese Anforderungen, da der Temperatur-Zeit-Verlauf (Abb. 1.3), der für chemische Prozesse entscheidend ist, gezielt angepasst werden kann. Zusätzlich kann eine nahezu homogene Zustandsverteilung über den Querschnitt eingestellt werden, wodurch entlang fast aller Bahnlinien die gleiche Zustandsänderung stattfindet. Diese neue Methode zur Partikelproduktion lässt sich für verschiedene Stoffsysteme, d.h. Precusoren und Produkte in industriellem Maßstab anwenden. Das Verfahren basiert auf dem Konzept der stoßinduzierten Reaktion, das z.B. in Stoßrohrversuchen zur Analyse der Kinetik von chemischen Reaktionen eingesetzt wird. Im Gegensatz zum Stoßrohr, in dem ein instationärer Verdichtungsstoß durch das reaktionsfähige, in der Regel ruhende Gemisch läuft, wird bei diesem neuen Verfahren ein stationärer Verdichtungsstoß im divergenten Teil der Primärdüse (Abb. 1.2) eines doppeltblockierten Lavaldüsensystems erzeugt. Hierbei ist die sprunghafte Erhöhung der statischen Temperatur über die spezifische Zündtemperatur des Gemischs entscheidend. Durch die sehr kleine Verweilzeit innerhalb des Stoßsystems entfällt die Aufheizzone nahezu vollständig. Der Ruhezustand am Eintritt der Primärdüse $T_{01} = 1400\,K$, $p_{01} = 10\,bar$ wird über einen Verdichter und einen Gasbrenner bereitgestellt. Noch im konvergenten Unterschallteil der Primärdüse wird der Precursor (Ausgangsstoff) gasförmig über einen Injektor eingeblasen. Die Strecke vom Injektor bis zur Zündung dient zur Mischung des Precursors mit dem Trägergas, das aus Luft und dem Brennerabgas besteht. Das reaktionsfähige Gemisch durchströmt die Primärdüse und der durch den Gegendruck erzwungene stationäre Verdichtungsstoß führt zu einer Erhöhung der statischen Temperatur mit einer Aufheizrate von $dT/dt = 10^6 K/s$. Stromab, nach Ablauf der Zündverzugszeit (Gl. 2.3), führt diese Temperaturerhöhung zur Zündung des Gemischs. Im Diffusor (Abb 1.2) wird die Strömung im Unterschall weiter verzögert, um im Reaktorteil mit konstantem Querschnitt eine einstellbare Verweilzeit von $\Delta t = 2 \cdot 10^{-3} s$ zu realisieren. Während dieser Zeit wachsen die Partikel bis zu einem mittleren Partikeldurchmesser von $d_P = 10^{-8} m$. Aufgrund der konstanten thermodynamischen Bedingungen ($T = 1300\,K$, $p = 6\,bar$) wachsen die Partikel sphärisch und aggregieren nicht (Abb. 1.6).

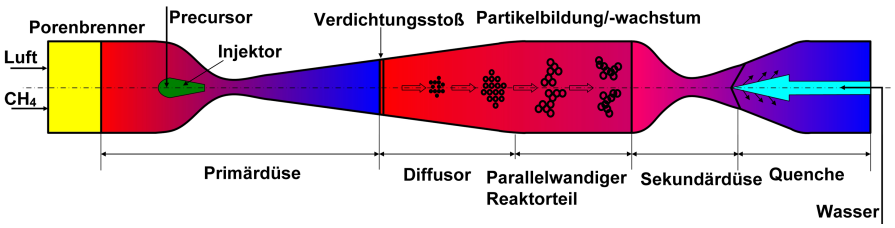


Abbildung 1.2: Prozess der Gasdynamisch initiierten Partikelerzeugung (GiP) [54]

Um den Wachstumsprozess ohne Beeinflussung der Partikeleigenschaften zu unterbrechen, wird die Strömung stromab des Reaktorteils durch die Sekundärdüse wieder vom Unterschall in den Überschall beschleunigt. Die Kühlrate dieses gasdynamischen

Quenchens ist mit $dT/dt = -10^6\ K/s$ so groß, dass alle partikeldynamischen Prozesse instantan unterbunden werden. Die Totaltemperatur wird anschließend durch eine Wassereinspritzung im divergenten Überschallteil der Sekundärdüse/Quenche über die Wand und einen konischen Zentralkörper reduziert. Die Partikel werden schließlich auf einem Filter abgeschieden, und das restliche Abgas über einen Kamin in die Atmosphäre entlassen. Zur experimentellen Untersuchung des Gesamtprozesses wurde die GiP-Pilotanlage auf dem Gelände der Evonik in Hanau errichtet (Abb. 1.4).

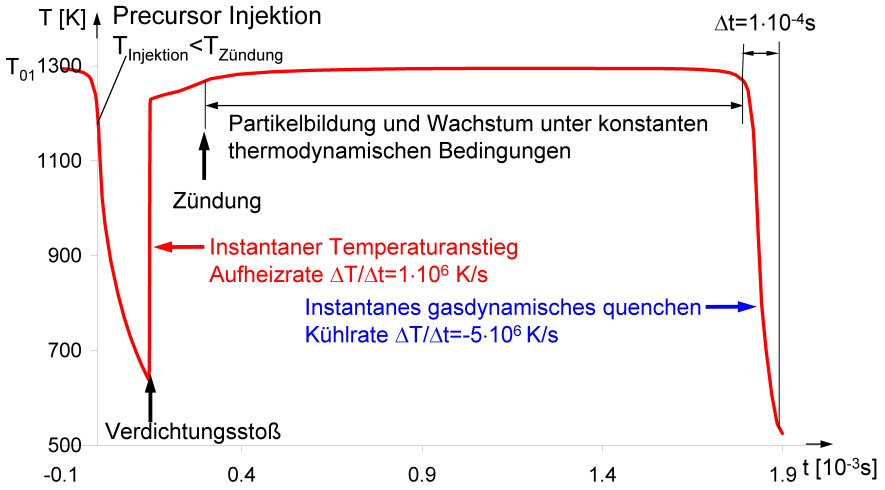


Abbildung 1.3: Vorteile der Gasdynamisch initiierten Partikelerzeugung (GiP)

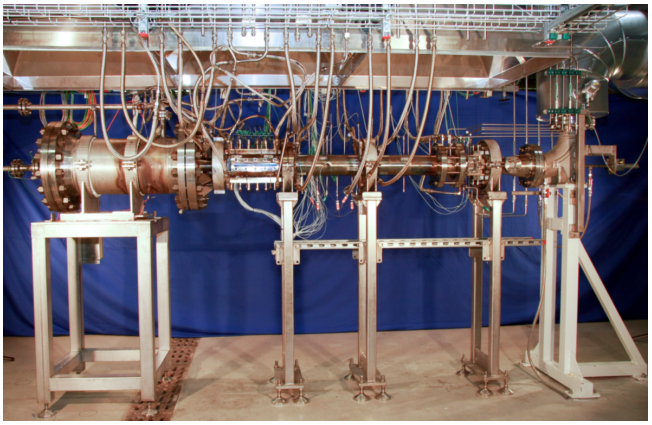


Abbildung 1.4: GiP-Pilotanlage errichtet auf dem Gelände der Evonik in Hanau [28, 29]

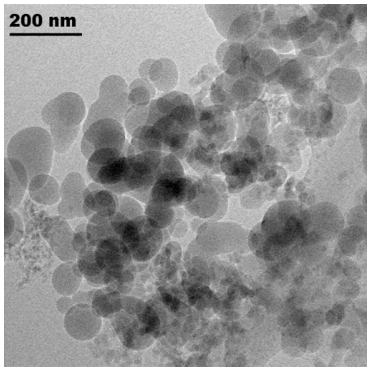


Abbildung 1.5: Standard Siliziumdioxid Nanopartikel - Evonik Ox50

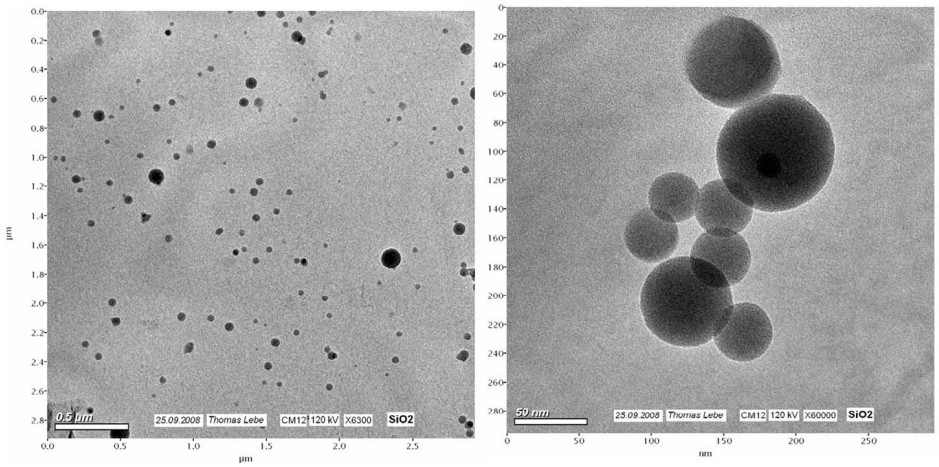


Abbildung 1.6: Gasdynamisch hergestellte Siliziumdioxid Nanopartikel - TEM Proben GiP Reaktor

1.2 Stand der Forschung und Literaturübersicht

Aufgrund der unterschiedlichen physikalischen Aspekte des neuen Prozesses der gasdynamisch initiierten Nanopartikelproduktion wurde hier eine Aufteilung in die einzelnen Bereiche vorgenommen. Die Grundidee basiert auf der quasi 1-D Gasdynamik mit Energiezufuhr [100, 173], d.h. einem stationären Verdichtungsstoß in einem doppelt blockierten Lavaldüsensystem mit Unterschallenergiezufuhr. Bei der Umsetzung dieses Konzepts lassen sich viskose Effekte, d.h. die Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung und die Machzahlabsenkung im Überschall aufgrund der Reibung (Fanno-Problem) [13] nicht mehr vernachlässigen. Die Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung führt in den hier betrachteten Lavaldüsen mit einem Gesamtöffnungswinkel von $\alpha < 4°$ zur Ausbildung eines Stoßsystems [27, 88], das die prozessrelevanten Eigenschaften der Strömung, wie die Aufheizrate und die Geschwindigkeitsverteilung über dem Querschnitt, dominiert. Der Partikelbildungsprozess selbst setzt sich aus zum Teil parallel ablaufenden Vorgängen zusammen, die durch die thermodynamischen Zustandsgrößen, die Konzentrationsverteilungen und die Verweilzeiten kontrolliert werden. Die Rückwirkung der Reaktion auf die Strömung beschränkt sich in diesem Fall weitgehend auf die freigesetzte Reaktionsenthalpie, da Nanopartikel mit einem Durchmesser $d_P \approx 1 \cdot 10^{-7} m$ nicht auf die Strömung zurückwirken [65, 131, 38] und da der Precursormassenanteil auf maximal 1% beschränkt wurde.

1.2.1 Gasdynamische Aspekte

1.2.1.1 Transsonische Lavaldüsenströmung mit Energiezufuhr

Zu der transsonischen Lavaldüsenströmung mit Energiezufuhr wurden seit der Vorstellung des sogenannten X-Stoßes von Prandtl beim Volta Kongreß 1936 [112] zahlreiche Arbeiten veröffentlicht. Untersucht wurde neben 1-D analytischen Fällen insbesondere die Kondensation von Wasserdampf innerhalb von transsonisch durchströmten Lavaldüsen [152, 101, 102, 174, 6, 126, 59, 161].

1.2.1.2 Doppelt blockiertes Lavaldüsensystem mit Energiezufuhr

Ein System aus zwei hintereinander angeordneten, kritisch durchströmten Lavaldüsen mit einem Verdichtungsstoß zwischen den beiden engsten Querschnitten ist eine bekannte gasdynamische Konfiguration die z.B. von Zierep [173, 94, 175] und Anderson [13] analytisch beschrieben wurde. Besonders interessant ist diese Konfiguration bei zusätzlicher Energiezufuhr, da diese Energiezufuhr mit dem Verdichtungsstoß wechselwirkt. Da diese Konfiguration der in dieser Arbeit behandelten Pilotanlage entspricht, konnte bei der Auslegung auf die bekannten analytischen Methoden zurückgegriffen werden.

1.2.1.3 Stoßsystem

Seit Mitte des letzten Jahrhunderts wurden Untersuchungen des Phänomens der Ausbildung eines Stoßsystems in Lavaldüsen durchgeführt [40]. Ein Überblick und Grundlagen zur Stoßsystemtheorie findet sich in Délery [30], Délery und Marvin [32], Matsuo et al. [88], und in [15]. Ein kurze Zusammenfassung über abgelöste Düsenströmung wurde von Hadjadj und Onofri [56] vorgestellt, wobei Hadjadj and Dussauge [55] einen Literaturüberblick zu dem korrespondierenden Problem der Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung veröffentlichten. Ein Ergebnis der ersten Untersuchungen, die von Matsuo et al. [88] angegeben wurden, war dass die Wechselwirkung stark von der Vorstoßmachzahl, der Grenzschichtreynoldszahl, der Grenzschichtdicke am Stoßfußpunkt und dem Druckgradienten in Strömungsrichtung, der mit dem Öffnungswinkel korrespondiert, abhängt. Diese Zusammenhänge wurden von einigen Gruppen zur Entwicklung von Modellen zur Berechnung der 1-D Druckverteilung entlang des Stoßsystems herangezogen. Matsuo et al. [88] und aktuell auch Weiß et al. [156] vergleichen einige Modelle und bewerten die Ergebnisse anhand von Messergebnissen. Weiß et al. geben an, dass für rechteckige Lavaldüsen mit einem kleinen Öffnungswinkel und moderaten Machzahlen eine Kombination der Modelle nach Waltrup und Billig [150] und dem Diffusionsmodell nach Ikui et al. [68] eine gute Übereinstimmung des berechneten mit dem gemessenen Druckverlauf liefern.

Numerische und experimentelle Untersuchungen zu Stoßsystemen in parallelwandigen Lavaldüsen und deren Symmetrie und Asymmetrie wurden von Xiao et al. [166], Papamoschou et al. [104, 106, 105], Bourgoing [17] und Bourgoing und Reijasse [18] vorgestellt. In Abhängigkeit des Verhältnisses des Querschnitts an der Stoßposition zum engsten Querschnitt der Lavaldüse welches proportional zur Vorstoßmachzahl ist $M = f(A/A^*)$ (Gl. 2.2) und des Verhältnisses des Ruhedrucks zum Austrittsdrucks p_{01}/p_a wurden von Papamoschou entweder symmetrische Stoßsysteme mit symmetrischen Lambdastoßanteilen in Wandnähe beobachtet oder asymmetrische Stoßsysteme mit einem großen und einem kleinen Lambdastoß in Wandnähe. Bei diesen Untersuchungen wurde kein Wechsel der Asymmetrie von der Ober- zur Unterwand im Laufe eines Versuchs festgestellt, aber bei der Wiederholung des Versuchs konnte die Wand an der das Stoßsystem anliegt eine andere sein. Dies bestätigt die in Kap. 7.2 beschriebene Beobachtung, dass in der Simulation ein Wechsel der Seiten nur sehr selten auftritt. Bourgoing verwendete für seine Untersuchungen ein System aus zwei Lavaldüsen mit einem variablen zweiten engsten Querschnitt. Durch Variation des Verhältnisses des ersten zum zweiten engsten Querschnitt konnten stabile asymmetrische oder instabile

symmetrische Stoßsysteme beobachtet werden. Eine vergleichbare Stoßstruktur wurde von Délery und Dussauge [31] im Detail beschrieben und auch von Stark und Wagner [140] visualisiert. Die Druckverteilung im Querschnitt stromauf des Stoßes führt zu einer leichten Krümmung der sogenannten Mach Scheibe im Zentrum der Düse, was auch von Nasuti und Onofri [98] im Detail beschrieben wurde. Sun et al. [142, 143] veröffentlichten experimentelle und 2-D numerische Ergebnisse zum Einfluss des Verhältnisses der Grenzschichtdicke zur Kanalhöhe δ/h in einem rechteckigem Kanal mit einer Vorstoßmachzahl $M = 2$ und einer Reynoldszahl $Re = 2 \cdot 10^7$. Es wurde gezeigt, dass mit zunehmendem Verhältnis δ/h der Druckgradient über das Stoßsystem abnimmt, da jeder einzelne Stoß an Stärke verliert. Die Reynolszahlabhängigkeit der Ablösungsstrukur, die aus der Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung hervorgehen, wurde von Doerffer und Dallmann [34] untersucht. Ein Ergebnis war, dass mit steigender Reynoldszahl die Tendenz zur Ausbildung einer asymmetrischen Strömung zunimmt. Die Autoren geben an, dass die Asymmetrie nicht in der stromauf gelegenen Grenzschicht vorhanden ist, sondern durch eine globale Instabilität, die von den in Strömungsrichtung orientierten Wirbeln und abgelösten Scherschichten ausgehen, die wiederum eine Folge der Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung sind. Diese Aussage deckt sich mit den Ergebnissen in Kapitel 7.2.

Detaillierte 3-D Untersuchungen eines Stoßsystems in einem Kanal mit konstantem rechteckigen Querschnitt mittels Laser-Induced-Fluorescence (LIF) und zusätzlichen numerischen Simulationen wurden von Handa and Masuda [57] durchgeführt. Diese Untersuchungen haben insbesondere die Stoßverzweigung in den Ecken des Kanals beschrieben.

1.2.2 Partikelbildung

Die Partikelbildungsreaktion wurde zur besseren Übersichtlichkeit in dieser Arbeit in drei Teilreaktionen, die sich wiederum aus mehreren Teilprozessen zusammensetzen, unterteilt.

1.2.2.1 Dekomposition/Verbrennung

Bei der Dekomposition, Verbrennung oder thermischen Umformung des Ausgangsmaterials (Precursor) zur Herstellung von Partikeln handelt es sich i.d.R. um chemische Reaktionen der beteiligten Spezies. Eine Übersicht über die technische Verbrennung findet sich in Warnatz et al. [151] und die Modellierung von Verbrennungsprozessen wird u.a. in Peters [109] und Gerlinger [41] beschrieben. Die Zündverzugszeit d.h. die Zeit zwischen dem Erreichen der Zündbedingungen bis zur Reaktion ist eine Folge der notwendigen Radikalbildung und lässt sich sehr schwer detailliert beschreiben [151], und wird deshalb zumeist durch eine Arrhenius-Gleichung beschrieben. Die in dieser Arbeit relevante Zerfallsreaktion von Tetraethoxysilan (TEOS) wird von Herzler et. al [62] beschrieben. Da diese Arrhenius-Gleichung nur im Bereich von 1160 - 1280 K gültig ist, wurde mittels einer weiteren Gleichung nach Chu et al. [26], mit einer Gültigkeit im Bereich von 721 - 820 K, eine angepasste Gleichung über eine Methode des National Institute of Standards and Technology [99], ermittelt die in einem weiteren Bereich gültig ist (Gl. 1.1, Abb. 1.7).

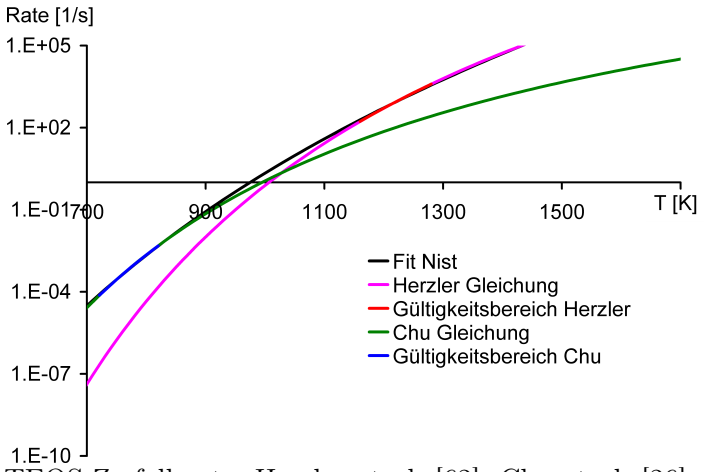


Abbildung 1.7: TEOS-Zerfallsrate, Herzler et al. [62], Chu et al. [26], 3rd order fit NIST [99]

$$k_{prec,Herzler} = 6.7 \cdot 10^{16} \cdot exp\left(\frac{-324264[J/mol]}{RT}\right) \tag{1.1}$$

$$k_{prec,Chu} = 7.4 \cdot 10^{10} \cdot exp\left(\frac{-207030[J/mol]}{RT}\right) \tag{1.2}$$

$$k_{prec,Fit} = 1.36 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{T}{298\ K}^{2} 6.5 \cdot exp\left(\frac{-33100[J/mol]}{RT}\right). \tag{1.3}$$

Von Shekar et al. [134] wurde nun ein neuer Reaktionsmechanismus vorgestellt, der 79 Spezies und 401 Reaktionen berücksichtigt und ein reduzierter Mechanismus, der nur die wichtigsten 27 Spezies und 58 Reaktionen beinhaltet. In dieser neuen Veröffentlichung wird im Gegensatz zu den meisten anderen davon ausgegangen, dass an Stelle von Siliziumdioxid (SiO_2) Kieselsäure $Si(OH)_4$ entsteht, die erst bei der Koagulation zu $SiO_2 + H_20$ zerfällt. Dieser neue Prozess erklärt die sphärischen Partikel, die im Rahmen des GiP Prozesses produziert worden sind, obwohl die Temperaturen nach der gängigen Theorie für eine vollständige Sinterung von SiO_2 zu niedrig waren. Shekar et al. stellen auch die angepassten Parameter des Sintermodells nach Tsantilis et al. [144] vor und vergleichen die Ergebnisse mit den Experimenten von Seto et al. [132]. Die Anpassung der Sinterkinetik bestätigt die in Kap. 5.2.3 beschriebene Abweichung des simulierten Primärpartikeldurchmessers von dem gemessenen. Die Wärmefreisetzung wurde in der vorliegenden Arbeit durch eine Arrhenius-Gleichung modelliert, die an Reaktionskinetik-Simulationen des Instituts für Verbrennung und Gasdynamik (IVG) in Duisburg angepasst wurde. In den Arbeiten von Tsantilis [144] wird der Precursorzerfall mittels der Vorgabe einer experimentell [20] bestimmten Temperatur und einer Arrhenius-Gleichung beschrieben, und Jeong nun Choi [25] verwenden eine Ratengleichung erster Ordnung, d.h. eine Arrhenius-Gleichung. Für die Entstehung von Rußpartikeln (carbon black) ist eine detaillierte Beschreibung der chemischen Reaktionen notwendig, da die Rußpartikel stark von dem chemischen Prozess abhängen [137]. Die detaillierte Untersuchung des Precusors TEOS wurde von Chu et al. [26] und Herzler et al. [62] vorgenommen. Zur allgemeinen Umsetzung von organischen Siliziumverbindungen ist diese Veröffentlichung [172] vorhanden.

Die bereits erwähnte neue Veröffentlichung zum TEOS-Zerfalls und den Eigenschaf-

ten der resultierenden Partikel [134] beschreibt, dass kein SiO_2 gebildet wird, wie in [62] angenommen, sondern $Si(OH)_4$ (Kieselsäure). Erst bei der Koagulation entstehen unter der Abspaltung von Wasser Partikel die im Kern aus SiO_2 bestehen. In den Kapiteln 5.2 und 5.2.3 wird detailliert auf die Sinterkinetik eingegangen.

Chemische Reaktionen werden häufig durch Nettoreaktionen approximiert [151] und durch Arrhenius-Gleichungen beschrieben. Zur Simulation von Verbrennungsprozessen werden schnelle Reaktionen oft durch die Annahme beschrieben, dass die Mischungsgeschwindigkeit die Abbrandgeschwindigkeit bestimmt [87, 93]. Auf dieser Annahme basieren die Wirbelzerfallsmodelle (Eddy Dissipation Concept [87]). Die Reaktionsrate der Wirbelzerfallsmodelle wird für langsame Reaktionen durch die chemische Reaktionsrate limitiert, da die Mischungsgeschwindigkeit schneller sein kann als die chemische Reaktionsrate. Die resultierende Reaktionsrate wird aus dem Minimum der turbulenten Rate $R \sim \epsilon/k$ und der durch die Chemie vorgegebenen Rate gebildet [87], wobei ϵ die turbulente Dissipationsrate und k die turbulente kinetische Energie sind.

In den letzten Jahren wurde auf dem Gebiet der Verbrennungssimulation besonders der Einfluss der turbulenten Schwankungen berücksichtigt [109, 111, 41, 42, 19]. Diese Schwankungen in den Zustandsgrößen und in den Konzentrationen der reagierenden Spezies können zu Abweichungen von den über die mittleren Größen erwarteten Umsatzraten führen [151, 41].

Die Nukleation d.h. die Bildung von wachstumsfähigen Keimen wird insbesondere bei der Kondensation von Wasser berücksichtigt [59]. Pitkänen et al. [110] beschreiben das Wachstum von SiO_2 Partikeln mit einem Keimbildungs- und Wachstumsmodell, die Ergebnisse zeigen aber, dass selbst in der verwendeten Wasserstoff-Flamme Nukleation nicht der dominierende Prozess ist. Die Mehrzahl der Autoren geht davon aus, dass Monomere bereits kritische Keime sind [76, 25, 144]. Abhängig vom thermodynamischen Zustand ist eine explizite Modellierung der Keimbildung [33, 45] notwendig. Die Keimbildungstheorie wird als Prozess der Partikelbildung ebenfalls von Friedlander et al. [38] und Seinfeld [131] im Detail beschrieben.

1.2.2.2 Partikelwachstum

Friedlander et al. und Seinfeld et al. haben die physikalischen Grundlagen der Partikelbildung und des Partikelwachstums im Detail beschrieben. Die über 250 Journal-Artikel von Prof. Dr. Sotiris E. Pratsinis von der ETH Zürich bieten ebenfalls einen guten Überblick über die Forschung auf dem Gebiet der Partikeltechnologie. Die Modellierung der Partikelbildung wurde durch die Arbeit von Kruis et al. [76] besonders beeinflusst, da das vorgestellte einfache unimodale monodisperse Modell sehr effizient zu implementieren ist und gute Ergebnisse im Vergleich zum Experiment liefert [75]. Eine sinnvolle Erweiterung des unimodalen monodispersen Modell nach Kruis ist die Einführung eines zweiten Modes für Monomere, da beim Zerfall des Precursors Monomere gebildet werden und parallel dazu bereits Partikel vorhanden sind [38]. Dieser Ansatz wird in der vorliegenden Arbeit verfolgt. Ähnliche bimodale Modelle wurden von Jeong und Choi [25, 71] monodispers und polydispers umgesetzt und mit rechenintensiven sektionalen Modellen verglichen, wobei eine gute Übereinstimmung erreicht wurde, bei deutlich geringeren Rechenaufwand. Die Effizienz dieser Modelle ist entscheidend für die Koppelung mit einer 3-D Strömungssimulation, da aufgrund der $O(10^6)$ Rechenzel-

len die Rechenzeit um mehrere Größenordnungen größer ist als bei der 1-D Simulation der Partikelbildung. Bis jetzt sind gekoppelte 3-D Simulationen sehr selten, da die Anforderungen an die Rechenzeiten und an die Robustheit des Lösungsverfahrens sehr hoch sind [66]. 2-D Simulationen wurden unter anderem von Schild et al. [121], Kowalik [75] und Skillas [137] vorgestellt. Die Auswirkung von Wirbeln bzw. Scherschichten auf die Koagulation wurde von einigen Autoren mittels LES- und DNS-Simulationen untersucht [170]. Mingzhou Yu et al. haben gezeigt, das die aufgelösten Wirbel zu einer Änderung der räumlichen Konzentrationsverteilung der Partikel führen. S.C. Garrick, K.E.J. Lehtinen und M.R. Zachariah [39] konnten mittels einer DNS zeigen, dass große Standardabweichungen der Partikelgröße an den Grenzen eines partikelbeladenen Freistrahls auftreten und begründen damit die Aussage, dass eine homogene räumliche Konzentrationsverteilung zu Partikeln mit einer kleineren Standardabweichung der Partikelgröße führen, was in technischen Anwendungen erwünscht ist. Sektionale Modelle führen Größenklassen ein, die einzeln bilanziert werden, dadurch ist es nicht notwendig wie z.B. bei der Momentenmethode eine Verteilungsfunktion anzunehmen [67, 96, 71]. Die daraus resultierende hohe Anzahl an Transportgleichungen macht diese Modelle sehr ineffizient, wobei die Ergebnisse [75, 71] den Aufwand, je nach Anwendung, nicht rechtfertigen. Eine Möglichkeit Partikelgrößenverteilungen in der Simulation zu berücksichtigen, ist die Annahme einer Verteilung, die sich während des Partikelwachstums ändern kann [38]. Mit der Momentenmethode kann dieses Modell effizient gelöst werden [38, 60] und liefert zusätzlich zu dem mittleren Partikeldurchmesser die Standardabweichung. Aufgrund der leicht geänderten Berechnung der Koagulation unterscheiden sich die die mittleren Partikeldurchmesser der monodispersen und der polydispersen Modelle nur sehr wenig [75].

1.2.2.3 Sinterkinetik

Wenn die Zeit zwischen zwei Kollisionen von Partikeln nicht ausreicht, damit diese vollständig zu einer Kugel verschmelzen können, wird die Modellierung des Prozesses des Zusammenfließens, d.h. des Sinterns, der Partikel relevant zur Vorhersage der Partikelgröße und Morphologie [38]. Die Partikelmorphologie wird durch die partikelgrößenabhängige Sinterkinetik bestimmt [50, 38]. Detaillierte numerische Untersuchungen der Partikelmorphologie mittels Monte-Carlo-Simulation sind in [171, 123] dokumentiert. Aufgrund der hohen Rechenzeiten sind diese Simulationen nur für eine geringe Anzahl an Molekülen bzw. Partikeln durchführbar. Die Koagulation und das Sintern der Partikel laufen bei der Flammensynthese [146] simultan ab und die Partikelmorphologie, d.h. der Grad der Aggregation, ist eine Folge der unterschiedlichen Raten der Prozesse. Zur Vorhersage der Morphologie ist deshalb eine Modellierung dieser Prozesse notwendig [145]. Da die Sinterkinetik stark von den Stoffwerten der Partikel abhängt [36], wurde die Sinterkinetik von Partikeln, die aus TEOS erzeugt wurden, angepasst, da diese an der Oberfläche OH-Gruppen aufweisen [134]. Dies könnte die Ursache dafür sein, dass in der Literatur [95] und bei experimentellen Ergebnissen der GiP Pilotanlage [49, 48] sphärische Partikel bei niedrigen Temperaturen beobachtet wurden. Durch die OH-Gruppen an der Oberfläche kommt es bei der Koagulation und dem Sintern zu einer Abspaltung von Wasser [134]. Es wurden Änderungen der Morphologie der Partikel auf dem Filter des GiP-Raktors in feuchter Luft bei 200°C [49, 1] beobachtet.

1.2.2.4 Quenching

Die Absenkung der statischen Temperatur durch Beschleunigung der Strömung folgt direkt aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik (Gl. 4.21). Die Beschleunigung bzw. Expansion der Strömung lässt sich mit einer Laval-Düse realisieren. Die Anwendung zum Quenchen eines Partikelwachstumsprozesses wurde von K. Wegner und S.E. Pratsinis [154] untersucht und zuvor zur Probenahme innerhalb von Aerosolreaktoren [147, 82] oder zur Produkttrennung [22] angewandt. Da die Totaltemperatur bei der Beschleunigung konstant bleibt, muss sie vor einer Verzögerung gesenkt werden, hierzu [115] wird Wasser in den divergenten Teil der Strömung eingespritzt, da es eine hohe Verdampfungsenthalpie besitzt und somit die Totaltemperatur effektiv gesenkt werden kann [54].

1.3 Zielsetzung und Vorgehensweise

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Strömungs- und Prozessführung für das neue Verfahren der Gasdynamisch initiierten Partikelproduktion (GiP) zu simulieren und festzulegen. Hierzu wurde in einem ersten Schritt die Strömung simuliert, um eine Geometrie zu bestimmen, die zu einer möglichst homogenen Verteilung der Zustandsgrößen in den Querschnitten der Anlage führt. In Strömungsrichtung lag der Fokus auf der Erzeugung von hohen Aufheizraten ($O(10^6)\ K/s$) über einen möglichst starken Verdichtungsstoß zur Initiierung des Partikelbildungsprozesses. Beendet wird der Prozess beim Erreichen der gewünschten Partikelgröße durch die Absenkung der statischen Temperatur aufgrund der Rückbeschleunigung der Strömung vom Unterschall in den Überschall. Die erste Auslegung erfolgte quasi eindimensional mit variablen Querschnitten unter Berücksichtigung der Verdrängungsdicke einer turbulenten Plattengrenzschicht und der reaktiven Wärmezufuhr (Kap. 5), um eine Ausgangsbasis für die folgenden mehrdimensionalen Simulationen zu schaffen. Zur Simulation wurde das System (Abb. 1.1) in vier Teile gegliedert, die zunächst einzeln angepasst und anschließend als 3-D Gesamtsystem simuliert wurden. Die Strömungssimulation wurde in jedem Entwicklungsschritt der Pilotanlage mit Messungen der Projektpartner [40, 156] abgeglichen. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse wurde durch weitere Testfälle aus der Literatur sichergestellt [72, 16, 118, 138]. In einem zweiten Schritt wurde ein effizientes neues Reaktions- und Partikelmodell entwickelt, dass den Zündverzug, die unterschiedlichen Zeitskalen des primären Precursorzerfalls, die Wärmefreisetzung und das parallel zur Monomerbildung ablaufende Partikelwachstum beinhaltet. An diesem Modell wurde eine Parameterstudie zur Bestimmung der Haupteinflussgrößen durchgeführt und mittels experimentellen Ergebnissen [1] der Projektpartner des des Instituts für Verbrennung und Gasdynamik (IVG) in Duisburg anhand eines Plasmareaktors validiert. Mit diesem Reaktions- und Partikelmodell wurde die 3-D Strömungssimulation gekoppelt, d.h. für jedes finite Volumen des Strömungslösers wurden zusätzlich die Transportgleichungen des Partikelmodells gelöst. Dadurch wurde die 3-D Verteilung der thermodynamischen Zustandsgrößen und Konzentrationen bei der Berechnung der Partikelbildung korrekt abgebildet. Die Rückkoppelung erfolgte durch die reaktive Wärmefreisetzung. Mit dieser gekoppelten Simulationsmethode wurde das Gesamtsystem der 3-D Pilotanlage simuliert [10, 7, 11, 8] und mit Messungen [156, 48, 49] verglichen. Diese Simulationsmethode wurde parallel zu den Experimenten [29, 28] zur Weiterentwicklung des GiP Prozesses, d.h. zur Modifikation der Prozessführung eingesetzt.

Kapitel 2

Physikalische Modellbildung

2.1 Modellierung der Partikelbildung

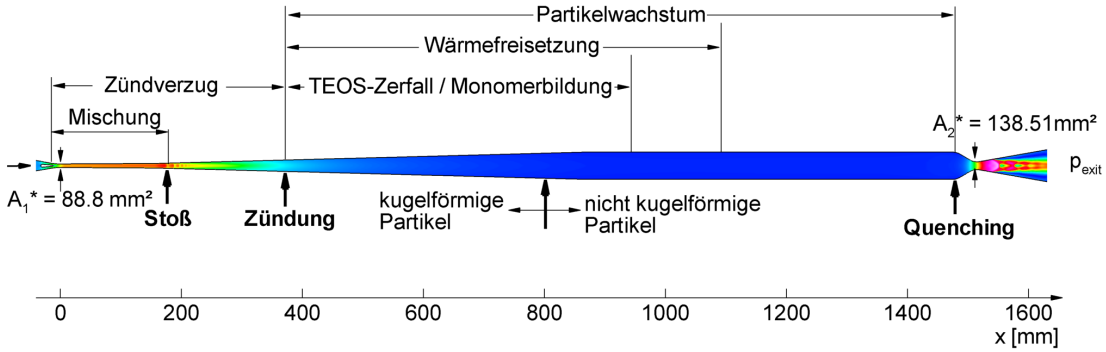


Abbildung 2.1: Reaktionsablauf und Partikeleigenschaften

Der in dieser Arbeit betrachtete Prozess der Partikelbildung ist ein Gasphasenprozess, bei dem Partikel durch die Überführung eines Dampfes in die flüssige Phase und feste Phase stattfindet. Diese Prozesse gehören zu den häufigst verwendeten Prozessen zur Herstellung von Nanomaterialien [60, 162]. Bei in dem hier betrachteten Verfahren findet die Bildung der Gasphase über den thermischen Zerfall des Precursors (Vorläuferstoff) Tetraethoxysilan (TEOS) statt. Der aus dem Zerfall resultierende Siliziumdioxiddampf ist stark übersättigt mit einer Übersättigung $S = O(10^3)$ (Gl. 2.15). Nukleation ist aufgrund dieser Übersättigung nicht relevant, da bereits ein SiO_2-Molekül einen wachstumsfähigen Keim darstellt. Bei dem anschließenden Partikelwachstum überlagern sich verschiedene Prozesse. Der Zerfall des Tetraethoxysilan (TEOS) bei dem Monomere gebildet werden, die Wärmefreisetzung durch die Oxidation des TEOS und das Partikelwachstum laufen parallel ab (Abb. 2.1). Aufgrund der Brownschen Molekularbewegung kollidieren die Monomere und bilden Partikel. Diese Partikel kollidieren ebenfalls aufgrund der Brownschen Bewegung und der turbulenten Bewegung. Diese Prozesse werden als Brownsche bzw. turbulente Koagulation bezeichnet [38, 131]. Ob die Partikel beim Zusammentreffen vollständig verschmelzen (vollständige Koaleszenz) hängt von der Sinterkinetik ab. Bei unvollständiger Koaleszenz bilden sich sogenannte Sinterhälse, die die Partikel verbinden. So kommt es zur Bildung von Aggregaten mit fraktaler Struktur (Abb. 2.3).

Die Beschreibung der Partikelbildung und Dynamik wird in drei Teilreaktionen gegliedert (Abb. 2.2):

- **Teilreaktion 1: Dekomposition/Verbrennung**:
  → Zündverzug
  → Precursorzerfall, Bildung von Monomeren
  → Wärmefreisetzung
  Teilreaktion 1 beschreibt die Zerfallsreaktion des Precursors (Ausgangsstoffs) und die Bildung der Monomere. Berücksichtigt werden der Zündverzug, die Monomerbildungsrate und die Wärmefreisetzungsrate.

- **Teilreaktion 2: Nukleation**
  Teilreaktion 2 ist die Nukleation der Monomere zu kritischen Clustern bzw. wachstumsfähigen Keimen. Bei sehr hoher Übersättigung $S = O(10^3)$ kann die Nukleation vernachlässigt werden, da ein Monomer (SiO_2-Molekül) bereits einen wachstumsfähigen Keim darstellt.

- **Teilreaktion 3: Partikelwachstum**
  → Koagulation
  → Sinterkinetik, Koaleszenz, Aggregatbildung
  Teilreaktion 3 beschreibt das Partikelwachstum aufgrund von Stoßprozessen - Koagulation und Zusammenfließen der Partikel - Koaleszenz.

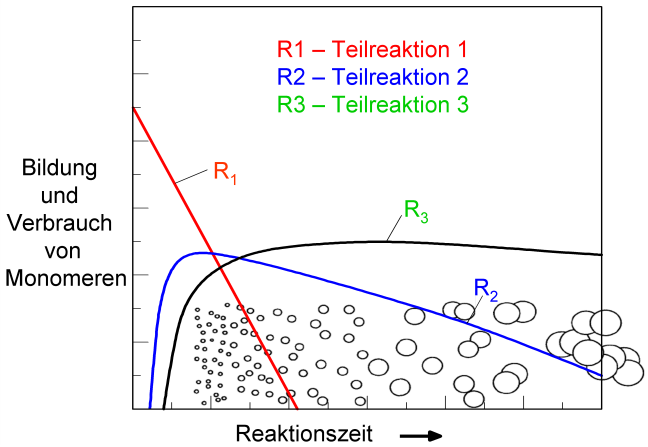


Abbildung 2.2: Aufteilung der Partikelbildung in Teilreaktionen [44]

2.1.1 Mischung Precursor/Trägergas

Zur Produktion von Nanopartikeln aus der Gasphase wird ein Ausgangsstoff (Precursor), in unserem Fall Tetraethoxysilan (TEOS) verbrannt bzw. thermisch zum Zerfall gebracht, so dass das Material, aus dem die Partikel gebildet werden sollen, freigesetzt wird.

Für das Einblasen des Precursors gelten folgende Bedingungen und Vorgaben

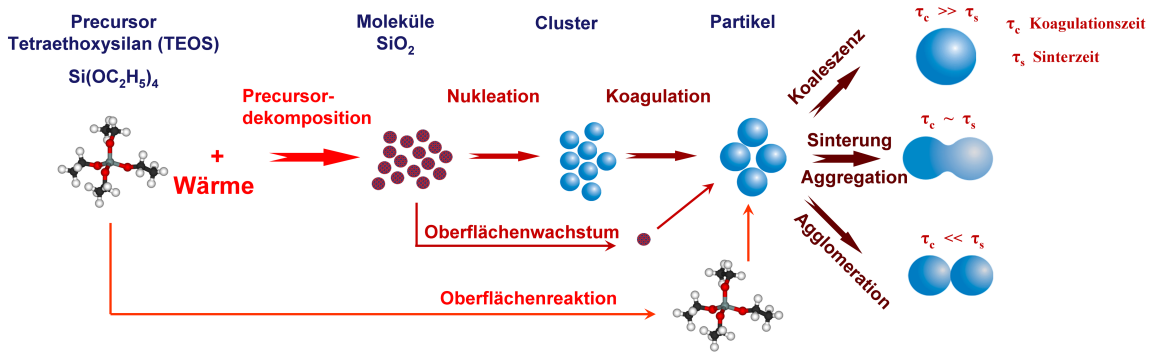


Abbildung 2.3: Prozess der Partikelbildung Dekomposition, Nukleation, Koagulation und Sinterung vom Precursor bis zum Aggregat [1]

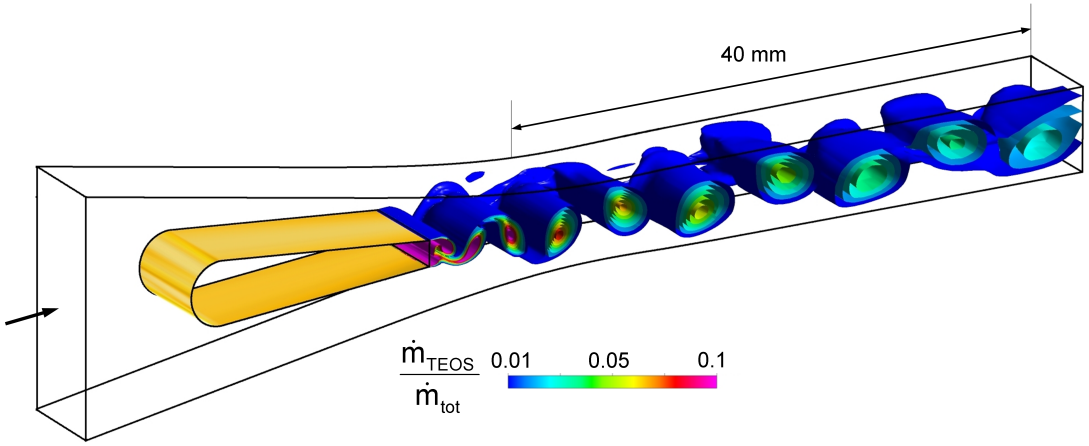


Abbildung 2.4: Mischung des Precursors im Injektornachlauf innerhalb der Primärdüse, Isoflächen des Precursormassenanteils, instationär, turbulent (SST-Modell), $St = 0.23$, CFX, $T_{01} = 1400\,K$, $p_{01} = 10\,bar$, $m_{prec} = 1\%m_{ges}$

- **Einblasung bei einer statische Temperatur unterhalb der Zündtemperatur** $T < T_{Zünd}$
- **Die Zeit die der Precursor von der Einblasung bis zum Stoß benötigt, muss kleiner sein als die Zündverzugszeit des Precursors**
- **Homogene Mischung des Precursors mit dem Trägergas außerhalb der Grenzschichten**

Die Zündtemperatur von TEOS $T_{Zünd} = 1200\,K$ darf an der Einblaseposition nicht überschritten werden. Für die Ruhetemperatur $T_{01} = 1300\,K$ am Reaktoreintritt ergibt sich aus dem Energiesatz eine Machzahl, bei der Eingeblasen werden soll, von

$$M = \sqrt{\left(\frac{T_{01}}{T} - 1\right)\frac{2}{\kappa - 1}} = 0.65\,. \tag{2.1}$$

Mit dieser Machzahl ergibt sich dann mit der Lavaldüsengleichung der Querschnitt A_{inj} bei dem eingeblasen werden soll,

$$\frac{A_{inj}}{A_1^*} = \frac{1}{M}\left(1 + \frac{\kappa-1}{\kappa+1}(M^2-1)\right)^{\frac{1}{2}\frac{\kappa+1}{\kappa-1}} = 1.136\,. \tag{2.2}$$

Damit kann der Einblasequerschnitt A_{inj} festgelegt werden.

Um abzuschätzen, ob das TEOS vor dem Stoß zündet, wird die Zeit, die die Strömung von der Einblaseposition bis zum Stoß benötigt, über die mittlere Strömungsgeschwindigkeit und die vorgegebene Mischungslänge berechnet und mit der Zündverzugszeit verglichen.

Die Homogenität der Mischung außerhalb der Grenzschicht wird durch instationäre 3-D Simulationen der Primärdüse überprüft. Abbildung 2.4 zeigt das Ergebnis einer instationären Simulation, die Mischung des Precursors im Injektornachlauf innerhalb der Primärdüse wird durch Isoflächen des Precursormassenanteils visualisiert. Die Konzentration des Precursors nimmt auf den ersten $40mm$ aufgrund der Mischung mit dem Trägergas stark ab. Der maximale Precursormassenanteil $40\,mm$ stromab des ersten engsten Querschnitts ist ca. 2% bezogen auf den Gesamtmassenstrom. In Kapitel 6.1.1 wird im Detail auf die Mischung eingegangen.

2.1.2 Precursorzerfall

2.1.2.1 Zündverzugszeit

Bei der Zündung von Kohlenwasserstoff/Luftgemischen beobachtet man, dass die Wärmefreisetzung nicht instantan nach Erreichen der Zündbedingung einsetzt, da zunächst Radikale gebildet werden [151]. Der Prozess der Radikalbildung über die sich die Reaktion fortsetzt ist nahezu isotherm. Die Dauer vom Erreichen der Zündbedingungen des Gemisches bis zur Zündung wird Zündverzugszeit genannt. Wegen der stark temperaturabhängigen Geschwindigkeitskoeffizienten der chemischen Elementarreaktionen ist die Zündverzugszeit ebenfalls stark temperaturabhängig. Dies spiegelt sich auch in den gemessenen Zündverzugszeiten des TEOS [54] (Abb. 2.5) wieder.

Der in Abb. 2.5 gezeigte Verlauf der Zündverzugszeit über dem Kehrwert der Temperatur $1/T$ lässt sich durch eine Arrhenius-Gleichung approximieren

$$\tau_{Zünd} = 7.764 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(\frac{21400\ K}{T}\right)\ s \quad . \tag{2.3}$$

Für den in dieser Arbeit betrachteten Prozess ist nur die Zündverzugszeit in Anwesenheit von Wasserdampf relevant, da das Trägergas die Verbrennungsprodukte des Methanbrenners enthält. Die Zündverzugszeit stellt einen wichtigen Parameter für die Auslegung der Pilotanlage dar, weil eine unkontrollierte Zündung des Precursors stromauf des Stoßes vermieden werden muss. Dies limitiert die maximal mögliche Mischungslänge und legt die Position der Einblasung fest (Kap. 5).

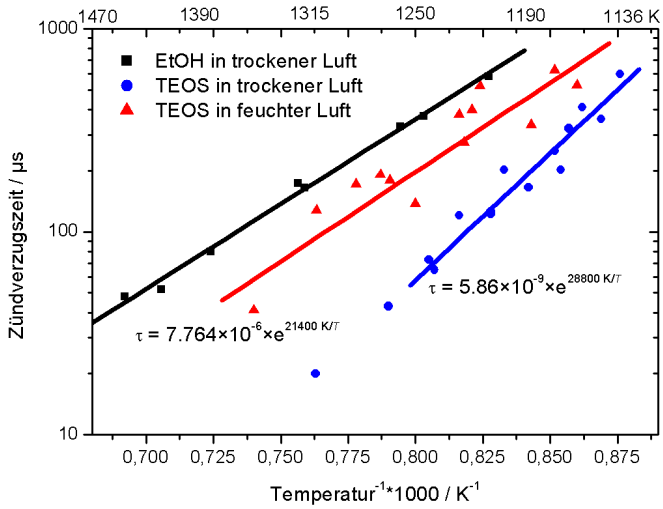


Abbildung 2.5: Zündverzugszeit von TEOS für trockene Luft und feuchte Luft und zum Vergleich Ethanol [54]

2.1.2.2 Precursorzerfall und Monomerbildung

Das Siliziumdioxid (SiO_2), aus dem die Nanopartikel gebildet werden, wird bei der Zerfallsreaktion des hier verwendeten Precursors TEOS freigesetzt.

Die Brutto-Zerfalls- und Oxidationsreaktion lautet:

$$Si(OC_2H_5)_4 + 12O_2 \rightarrow 8CO_2 + 10H_2O + SiO_2\,. \tag{2.4}$$

Die Zerfallsreaktion des Precursors setzt sich für den hier betrachteten Precursor TEOS aus einer Vielzahl von Elementarreaktionen zusammen [62, 134]. Die Berechnung aller Elementarrektionen des Zerfallsprozesses im Rahmen der Strömungssimulation ist aufgrund der hohen Rechenzeit nicht sinnvoll möglich. Deshalb wird der Precursorzerfall über eine Arrhenius-Gleichung für die Brutto-Zerfallsreaktion modelliert. So werden die Zeitskala der Reaktion und die für die Partikelbildung entscheidende Monomerbildungsrate korrekt wiedergegeben.

$$k_{pec} = 6.7 \cdot 10^{16} exp(-38970K/T)[1/s]\,. \tag{2.5}$$

Herzler et al. [62, 134] geben die Unsicherheit in der Aktivierungsenergie mit 1700 K und 25% im Bezug auf die Ratenkonstante an. Die Validierung dieser Umsatzrate für die Bedingungen in der Pilotanlage kann nur indirekt über den Vergleich des gemessenen Partikeldurchmessers mit dem von der Simulation vorhergesagten erfolgen. Eine genauere Überprüfung, die allerdings bei anderen Bedingungen erfolgen muss, ist die Analyse der Ergebnisse des Plasmareaktors des IVG Duisburg. Hier kann aufgrund der einfachen Rohrströmung davon ausgegangen werden, dass sowohl die Simulation als auch die Messung weniger fehlerbehaftet ist, als es bei der Pilotanlage der Fall ist.

URANS Simulationen und insbesondere die LES des AIA [163] zeigen, dass die dominierende Zeitskala der großskaligen Temperatur- und Konzentrationsschwankungen durch den Injektornachlauf mit einer Periodendauer von $O(10^{-5})$ s gegeben ist. Aus dieser LES folgt, dass die großskaligen Fluktuationen ΔT_{turb} der statischen Temperatur

eine maximale Amplitude von 2% bezogen auf die mittlere statische Temperatur vor dem Stoß aufweisen, d.h. $\Delta T_{turb} \approx 10\,K$. Die Kolmogorovsche Zeitskala

$$\tau_\eta = \left(\frac{\nu}{\epsilon}\right)^{1/2} \tag{2.6}$$

ist im Bereich der Reaktion eine Größenordnung kleiner $\tau_\eta = O(10^{-6})\,s$ und die Amplituden der Temperaturfluktuationen sind im Vergleich zum Injektornachlauf vernachlässigbar. Wobei ϵ die Dissipationsrate und ν die kinematische Viskosität ist. Die Wärmefreisetzungsreaktion erfolgt bei $T = 1300\,K$ auf einer Zeitskala von $10^{-3}\,s$. Die geringe Amplitude der Temperaturfluktuationen und deren hohe Frequenz begrenzen den Einfluss auf die mittlere Reaktionsrate. Die turbulente Damköhler-Zahl Da_t beschreibt das Verhältnis der turbulenten Zeitskala zur Zeitskala der Reaktion

$$Da_t = \frac{t_0}{t_L} = \frac{l_0\, v_L}{v'\, l_L}\,. \tag{2.7}$$

Dabei ist t_0 die charakteristische turbulente Zeitskala, t_L die Zeitskala der laminaren Flamme, l_0 das integrale Längenmaß der turbulenten Strömung, l_L die laminare Flammdicke, v' die Geschwindigkeitsfluktuation und v_L die laminare Flammgeschwindigkeit. Für den Fall der TEOS-Verbrennung in der hier besprochenen Lavaldüse, wird die Damköhler-Zahl somit sehr klein $Da_t << 1$ und die Verbrennung entspricht der in einem homogenen Rühr-Reaktor. Warnatz et. al [151] beschreiben es wie folgt. Für $Da_t < 1$ ist die Zeit für die chemische Reaktion länger als die Zeit für die ablaufenden physikalischen Prozesse. In diesem Bereich wechselwirken die Wirbel direkt mit der Flammenstruktur, die so verbreitert ist, dass man sie kaum noch als "Flammenfront" bezeichnen kann [151].

2.1.3 Homogene Keimbildung

Die Nanopartikelbildung aus der Gasphase lässt sich physikalisch als Kondensationsprozess beschreiben. Teilreaktion 1, der Precursorzerfall stellt die zu kondensierende Phase, in diesem Fall Siliziumdioxid, bereit. In Abhängigkeit der lokalen Zustandsgrößen ist das molekular vorliegende SiO_2 instantan übersättigt. Dies bedeutet der Zustand liegt links der Phasengrenzkurve. Die hier ablaufende Keimbildung lässt sich mit der klassischen Keimbildungstheorie [44, 51, 110] beschreiben. Um den kritischen Radius eines wachstumsfähigen Keims zu bestimmen wird über einen Ersatzprozess das Maximum der freien Bildungsenthalpie bestimmt

$$\left(\frac{\partial(\Delta G^*_{hom})}{\partial r_{hom}}\right)_{r_{hom}=r^*_{hom}}\,. \tag{2.8}$$

Damit ergibt sich für den kritischen Radius mit der universellen Gaskonstante $\mathcal{R}$ in Abhängigkeit der Molmasse $\mathcal{M}_L$ des Kondensats, der Dichte des Kondensats ρ_L, der Oberflächenspannung des Kondensats σ und dem Verhältnis des Dampfdrucks $p_{v,Si0_2}$ und des Sättigungsdampfdrucks $p_{s,\infty}$ der Übersättigung $S = \dfrac{p_{v,Si0_2}}{p_{s,\infty}}$ unter den Annahmen eines kugelförmigen Keims und einer inkompressiblen kondensierenden Phase [152]

$$r^* = \frac{2\sigma\mathcal{M}_L}{\rho_L\mathcal{R}T}\frac{1}{ln(S)} \tag{2.9}$$

mit der Anzahl der Moleküle in einem kritischen Keim

$$n^* = \frac{4}{3}\pi\frac{r^{*3}}{v_{mono}}\,, \tag{2.10}$$

und dem Volumen eines Monomers und der Avogadro-Konstante N_A

$$v_{mono} = \frac{1}{\rho_L}\frac{\mathcal{M}_L}{N_A}\,. \tag{2.11}$$

Wenn man nun für eine typische Nachstoßtemperatur $\widehat{T} = 1300K$ den kritischen Radius über der Übersättigung S aufträgt ergibt sich der Zusammenhang in Gl. 2.9.

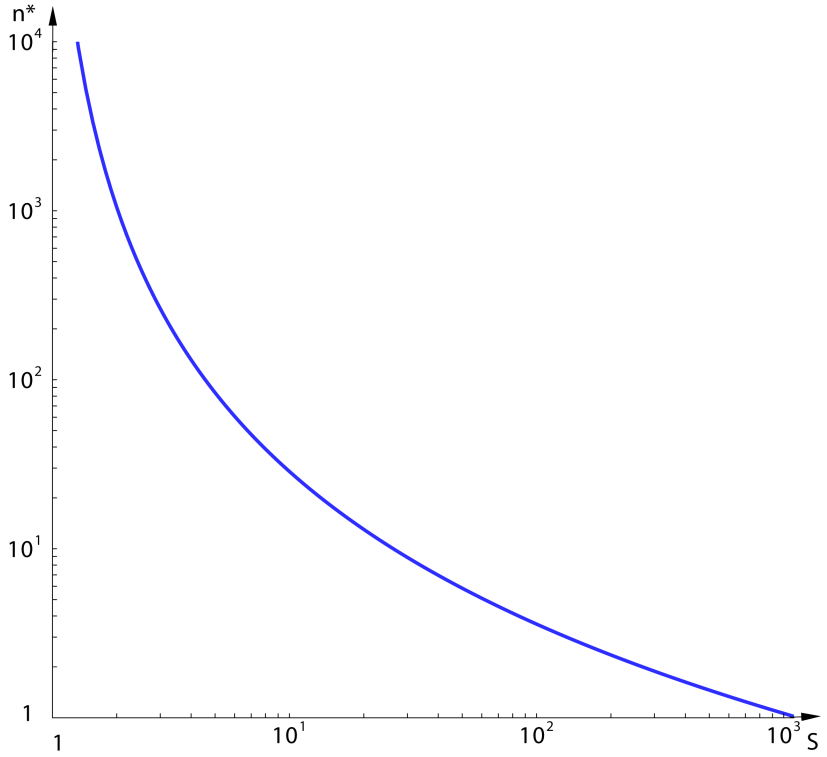


Abbildung 2.6: Kritische Anzahl der Moleküle im Keim in Abhängigkeit des Übersättigung S, $\sigma_{SiO_2} = 0.3\,N/m$, $T = 1300\,K$, $M_{SiO2} = 60.1 \cdot 10^{-3}\,kg/mol$ (Gl. 2.10).

Der Wert der Übersättigung ab dem ein Monomer d.h. in diesem Fall ein Siliziumdioxid Molekül einen kritischen Keim darstellt lässt sich wie folgt berechnen

$$S_{n^*=1} = \exp\left(\frac{2\sigma\mathcal{M}_L}{\rho_L\mathcal{R}T}\sqrt[3]{\rho_L\frac{N_A}{\mathcal{M}_L}\frac{4}{3}\pi}\right)\,. \tag{2.12}$$

Mit der Annahme $T = 1300K$ ergibt sich für Siliziumdioxid eine Übersättigung von $S_{n^*=1} = 1031$ (Abb. 2.6), ab der ein Molekül bereits einen wachstumsfähigen Keim darstellt.

Der Sättigungsdampfdruck $p_{s,\infty}$ von Siliziumdioxid ist von Samsonov [119] experimentell bestimmt worden und lässt sich über die folgende Gleichung approximieren (Abb. 2.7).

$$p_{s,\infty} = 10^{(-24.7924\cdot(log(T-273.15))^2+189.2613*log(T-273.15)-353.6596)} \; . \tag{2.13}$$

Der lokale Dampfdruck des Siliziumdioxids p_{v,SiO_2} ergibt sich aus der massenspezifischen Anzahlkonzentration $n_{SiO_2}[1/kg]$ und der lokalen Dichte ρ und der lokalen Temperatur T des Trägergases

$$p_{v,SiO_2} = n_{SiO_2} \cdot N_A \cdot \rho \cdot \mathcal{R} \cdot T \; . \tag{2.14}$$

Für die lokale Übersättigung S erhält man somit

$$S = \frac{p_{v,SiO_2}}{p_{s,\infty}} \; . \tag{2.15}$$

Die Simulation der Pilotanlage hat gezeigt, dass die Übersättigung bei allen untersuchten Betriebsbedingungen stets deutlich größer ist als $S_{n^*=1} = 1031$. Damit findet keine Nukleation statt, da ein Molekül einen wachstumsfähigen Keim darstellt.

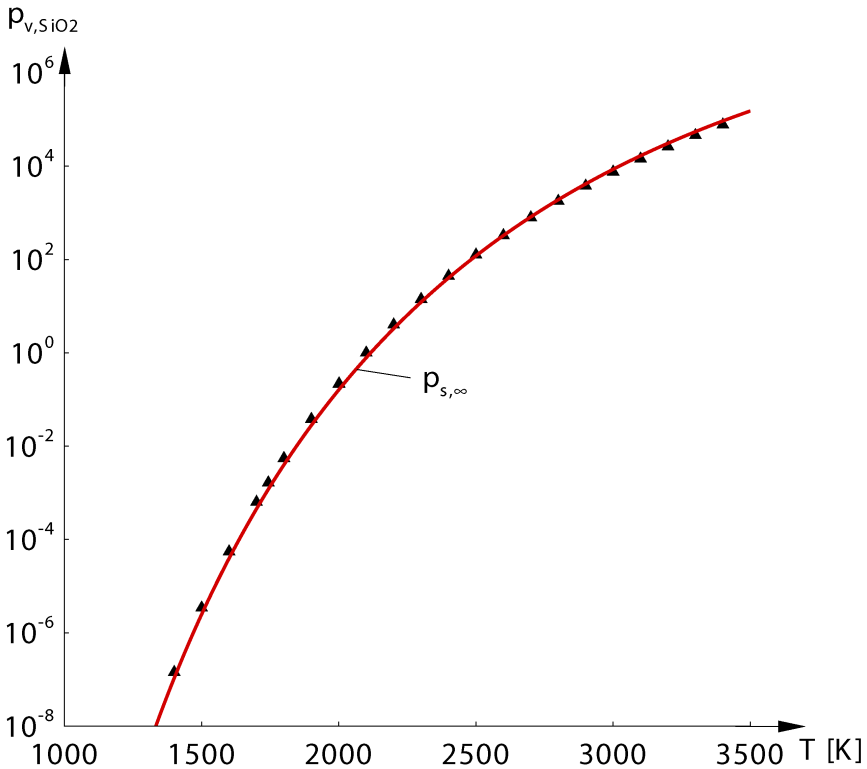


Abbildung 2.7: Sättigungsdampfdruck von Siliziumdioxid [119]

2.1.4 Partikelwachstum

2.1.4.1 Koagulation

Das Partikelwachstum basiert auf der Kollision von Molekülen und der Kollision von Partikeln. Dieser Prozess wird als Koagulation bezeichnet. Zunächst wird von vollständiger Koaleszenz ausgegangen, d.h., dass die Partikel instantan zu einem neuen kugelförmigen Partikel verschmelzen. Unvollständige Koaleszenz wird im nächsten Abschnitt im Zusammenhang mit der Bildung nicht kugelförmiger Partikel behandelt. Aufgrund der Brownschen Bewegung des Trägergases und der Partikel selbst kommt es permanent zu Kollisionen der Moleküle und Partikel. Mikroskopisch betrachtet bewegen sich die Moleküle frei im Raum und es kommt durch Stoßprozesse mit anderen Molekülen zu einer Wechselwirkung. Die mittlere freie Flugstrecke zwischen zwei Kollisionen ist die mittlere freie Weglänge [58]. Diese molekulare Wechselwirkung ist die Ursache für die makroskopischen Größen Strömungsgeschwindigkeit, Dichte, Druck und Temperatur. Die Beschränkung auf die makroskopische Betrachtungsweise ist die Kontinuumsannahme, die z.B. eine Grundlage für die Navier-Stokes Gleichungen ist. Die Knudsen-Zahl

$$Kn = \frac{\lambda}{L} \tag{2.16}$$

ist das Verhältnis der mittleren freien Weglänge λ zur charakteristischen Länge L. Mit der Knudsen-Zahl lässt sich eine Strömung in verschiedene Strömungsbereiche einteilen

Kontinuumsströmung	0	$<$	Kn	$<$	10^{-2}
Gleitströmung	10^{-2}	$<$	Kn	$<$	10^{-1}
nahezu freie Molekülströmung (Transitionsgebiet)	10^{-1}	$<$	Kn	$<$	10
freie Molekülströmung	10	$<$	Kn	$<$	∞ .

Die mittlere freie Weglänge lässt sich wie folgt berechnen

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_m^2 n} \tag{2.17}$$

mit dem mittleren Molekül durchmesser (Luft) $d_m = 3.7 \cdot 10^{-10}$ [58] und der Partikeldichte

$$n = \rho N_A \frac{1}{\mathcal{M}} \, . \tag{2.18}$$

Damit ergibt sich für Luft bei $p = 1\,bar$ und $T = 273.15\,K$ eine mittlere freie Weglänge von $\lambda = 6 \cdot 10^{-8} m$.

Ohne die Annahme des mittleren Molekül durchmessers und somit in Abhängigkeit der temperaturabhängigen Viskosität μ kann die mittlere freie Weglänge nach Hänel [58]

$$\lambda = \frac{32\mu}{5\pi\bar{c}\rho_{\mathrm{L}}} \tag{2.19}$$

mit dem Mittelwert der Molekülgeschwindigkeit

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8}{\pi}\mathrm{R_L T}} \tag{2.20}$$

bestimmt werden.

Die dynamische Viskosität wird als temperaturabhängige Größe durch die Sutherland-Formel beschrieben

$$\mu(\mathrm{T}) = \mu_0 \cdot \frac{\mathrm{T_{ref}} + \mathrm{S}}{\mathrm{T} + \mathrm{S}} \left(\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T_{ref}}}\right)^{\mathrm{n}}$$

Eine Anpassung der Koeffizienten an die Stoffdaten aus dem VDI-Wärmeatlas erfolgte empirisch. Für die hier gezeigte Anwendung ergaben sich die folgen Werte $\mu_0 = 4.27 \cdot 10^{-5}\ Pa\ s$, $T_{ref} = 973.15\ K$, $S = 1456\ K$ und $n = 0.981$.

Die Koagulationsrate der Partikel lässt sich für die Kontinuumsströmung und die freie Molekülströmung analytisch bestimmen; im Transitionsgebiet muss interpoliert werden.

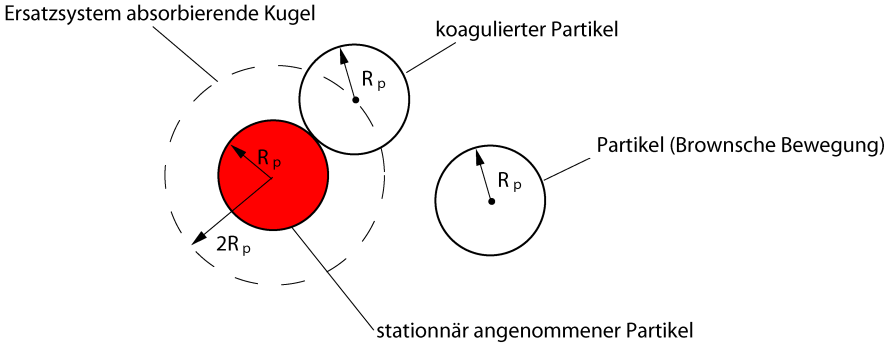


Abbildung 2.8: Modell zur Bestimmung der Koagulationsrate im Kontinuumsbereich (Gl. 2.21).

Die Brownsche Koagulationsrate im Kontinuumsbereich lässt sich wie folgt herleiten [131, 38]. Es wird eine Verteilung von Partikeln mit dem konstanten Radius R_0 und der Konzentration N_0 angenommen. Im Koordinatenursprung wird ein Partikel angenommen, dass dort stationär vorliegt. Nun soll die Rate mit der Partikel mit dem stationären Partikel aufgrund der Brownschen Bewegung kollidieren, bestimmt werden. Das Wachstum des stationären Partikels wird vernachlässigt. Der stationäre Partikel wird zur Vereinfachung als absorbierende Kugel mit dem Radius $2R_P = 2R_0$ angenommen, welches dem Abstand der Mittelpunkte bzw. der Summe der Radien entspricht.

Die anderen Partikel werden als Punktmassen angenommen (Abb. 2.8). Aus dem zweiten Fickschen Gesetz und der Annahme von Rotationssymmetrie folgt für die Diffusion im Kontinuumsbereich

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 N}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial N}{\partial r}\right) , \tag{2.21}$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D für Brownsche Diffusion.

Die Anfangsbedingungen und Randbedingungen lauten

$$\begin{aligned} N(r,0) &= N_0 \\ N(r\to\infty,0) &= N_0 \\ N(2R_0,t) &= 0 \end{aligned} \tag{2.22}$$

Die Randbedingung für $r = 2R_P = 2R_0$ folgt aus der Annahme, dass der stationäre Partikel eine Senke darstellt. Anlagerung und Abprallen der Partikel wird vernachlässigt. Die Integration der Gleichung 2.21 ergibt

$$N(r,t) = N_0\left[1 - \frac{2R_P}{r} erfc\left(\frac{r-2R_P}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] \tag{2.23}$$

und die Rate mit der Partikel auf der Oberfläche $r = 2R_P$ auftreffen ist

$$J = 16\pi R_P^2 D\left(\frac{\partial N}{\partial r}\right)_{r=2R_P} = 8\pi R_P D N_0\left(1 + \frac{2R_P}{\sqrt{\pi Dt}}\right) \tag{2.24}$$

Die Gleichung 2.23 muss nun für den Fall erweitert werden, in dem zuvor stationäre Partikel selbst der Brownschen Bewegung unterliegt und Partikel mit dem Radius R_{P1} mit Partikeln mit dem Radius R_{P2} und der Anfangskonzentration N_{20} koagulieren

$$N_2(r,t) = N_{20}\left[1 - \frac{R_{P1}+R_{P2}}{r} erfc\left(\frac{r-(R_{P1}+R_{P2})}{2\sqrt{D_{12}t}}\right)\right] . \tag{2.25}$$

Die Gleichung 2.25 ergibt sich aus Gleichung 2.23 mit dem Diffusionkoeffizienten D_{12} für die binäre Diffusion der Partikel mit den Radien R_{P1} und R_{P2} und den Randbedingung $N(2R_0,t) = 0$ (Gl. 2.22) ist nun $N(R_{P1}+R_{P2},t) = 0$. Die Rate der Partikel mit dem Radius R_{P2} ist

$$J_2 = 4\pi(R_{P1}+R_{P2})D_{12}N_{20}\left(1 + \frac{R_{P1}+R_{P2}}{\sqrt{\pi D_{12}t}}\right) . \tag{2.26}$$

Die stationäre Rate ergibt sich für $t \to \infty$

$$J_2 = 4\pi(R_{P1}+R_{P2})D_{12}N_{20} . \tag{2.27}$$

Die Rate J_2 gibt die Anzahl der Partikel mit dem Radius R_{P2} an, die pro Sekunde mit Partikeln mit dem Radius R_{P1} kollidieren. Um die Rate zu erhalten, mit der alle Partikel mit dem Radius R_{P1} mit Partikeln des Radius R_{P2} kollidieren, muss die Gleichung 2.26 mit der Anfangskonzentration N_{10} multipliziert werden

$$J_{12} = 4\pi(R_{P1} + R_{P2})D_{12}N_{10}N_{20} \,. \tag{2.28}$$

Der Index 0 wird nun weggelassen, es werden die Konzentrationen N_1 und N_2 betrachtet und der Koagulationskoeffizient β_{12} eingeführt mit $J_{12} = \beta_{12}\, N_1\, N_2$ und $D_{12} = D_1 + D_2$

$$\beta_{12} = 4\pi(R_{P1} + R_{P2})(D_1 + D_2) \,. \tag{2.29}$$

Der Brownsche Diffusionskoeffizient D_i ist über die Stokes-Einstein-Gleichung gegeben mit dem Partikeldurchmesser $d_i = 2R_i$

$$D_i = \frac{kT}{3\pi\mu d_i} \,. \tag{2.30}$$

So erhält man die Koagulationskoeffizienten β_{12} und β_{CO} für die Koagulation im Kontinuumsbereich

$$\beta_{CO} = \beta_{12} = 4\frac{2kT}{3\mu}(d_{P1} + d_{P2}) + \left(\frac{1}{d_{P1}} + \frac{1}{d_{P2}}\right) \,. \tag{2.31}$$

Für den freien Molekularbereich kann analog der Koagulationskoeffizient β_{FM} [131] hergeleitet werden

$$\beta_{12} = \frac{\pi}{4}\left(d_{P1} + d_{P2}\right)^2 \overline{c}_{12} \tag{2.32}$$

$$\overline{c}_{12} = \frac{4}{\pi}\left(\frac{3kT}{\rho_P}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{d_{P1}} + \frac{1}{d_{P2}}\right)^{1/2} \tag{2.33}$$

$$\beta_{FM} = \beta_{12} = \left(\frac{3kT}{\rho_P}\right)^{1/2}\left(d_{P1} + d_{P2}\right)^2\left(\frac{1}{d_{P1}} + \frac{1}{d_{P2}}\right)^{1/2} \,. \tag{2.34}$$

In der Transitionsregion vom freien Molekularbereich $Kn \gg 1$ in den Kontinuumsbereich $Kn \ll 1$ muss zwischen den beiden oben angegebenen Zuständen interpoliert werden. Hierfür sind in der Literatur verschiedene Möglichkeiten dokumentiert [103, 108, 131]. Die einfachste Methode für die Interpolation zwischen den Bereichen ist das harmonische Mittel

$$\frac{1}{\beta_{harm.}} = \frac{1}{\beta_{FM}} + \frac{1}{\beta_{CO}} \,. \tag{2.35}$$

So erhält man mit der Koagulationsrate des freien Molekularbereichs β_{FM} und der Koagulationsrate des Kontinuumsbereichs β_{CO} die mittlere Koagulationsrate $\beta_{harm.}$. Aufgrund der Einfachheit wird diese Gleichung in Simulationen verwendet, bei der die Transitionsregion keine wichtige Rolle spielt, d.h. wenn Partikel gebildet werden, die deutlich größer als die mittlere freie Weglänge sind und deshalb des Partikelwachstum hauptsächlich außerhalb der Transitionsregion stattfindet. Bei der in dieser Arbeit beschriebenen gasdynamisch initiierten Partikelproduktion findet das Partikelwachstum im Bereich der Knudsenzahl $134 > Kn > 1$ statt. Am Beginn des Wachstums enstehen

aus dem Precursorzerfall einzelne Moleküle, woraus sich als maximale Knudsenzahl bei einem Nachstoßzustand $T = 1350\,K$, $p = 5\,bar$ ergibt.

$$Kn_{max} = \frac{2\lambda}{d_{mono}} = \frac{5.9 \cdot 10^{-8}\,m}{4.4 \cdot 10^{-10}\,m} = 134 \tag{2.36}$$

Da hier das Partikelwachstum zu einem großen Teil im Transitionsgebiet $10^{-1} < Kn < 10$ stattfindet, wird in dieser Arbeit die Interpolation nach Dahneke [131, 103] verwendet und mit der häufig verwendeten Fuchs Interpolation [120] und dem harmonischen Mittel verglichen. Es hat sich gezeigt, dass die beste Übereinstimmung mit dem Experiment mit der Interpolation nach Dahneke erreicht wird, was mit theoretischen Untersuchungen in der Literatur [103] übereinstimmt.

$$\beta_{\mathrm{Fuchs}} = 2\pi\left(\mathrm{D_1} + \mathrm{D_2}\right) \cdot \left(\mathrm{d_1} + \mathrm{d_2}\right) \cdot \left[\frac{\mathrm{d_1} + \mathrm{d_2}}{\mathrm{d_1} + \mathrm{d_2} + 2 \cdot \mathrm{g_{12}}} + \frac{8\left(\mathrm{D_1} + \mathrm{D_2}\right)}{\bar{\mathrm{c}}_{12} \cdot \left(\mathrm{d_1} + \mathrm{d_2}\right)}\right]^{-1} \tag{2.37}$$

$$\begin{aligned}
\mathrm{D_i} &= \frac{\mathrm{kT}}{3\pi\mu\mathrm{d_i}}\left[\frac{5 + 4\mathrm{Kn_i} + 6\mathrm{Kn_i^2} + 18\mathrm{Kn_i^3}}{5 - \mathrm{Kn_i} + (8+\pi)\,\mathrm{Kn_i^2}}\right] \\
\mathrm{g_{12}} &= \left(\mathrm{g_1^2} + \mathrm{g_2^2}\right)^{1/2} \\
\mathrm{g_i} &= \frac{1}{3\mathrm{d_i l_i}}\left[\left(\mathrm{d_i} + \mathrm{l_i}\right)^3 - \left(\mathrm{d_i^2} + \mathrm{l_i^2}\right)^{3/2}\right] - \mathrm{d_i} \\
\mathrm{l_i} &= \frac{8\mathrm{D_i}}{\pi\bar{\mathrm{c}}_\mathrm{i}} \\
\bar{\mathrm{c}}_\mathrm{i} &= \left(\frac{8\mathrm{kT}}{\pi\mathrm{m_i}}\right)^{1/2} \\
\mathrm{m_i} &= \frac{\pi}{6}\mathrm{d_i^3}\rho_\mathrm{p} \\
\mathrm{Kn_i} &= \frac{2\lambda}{\mathrm{d_i}} \\
\bar{\mathrm{c}}_{12} &= \left(\bar{\mathrm{c}}_1^2 + \bar{\mathrm{c}}_2^2\right)^{1/2}\ .
\end{aligned} \tag{2.38}$$

Nach Dahneke lässt sich ein wesentlich einfacherer Zusammenhang finden. Analog der Korrelation nach Fuchs wird eine Vergleichsknudsenzahl $\mathrm{Kn_D}$ gebildet. Nach Otto et al. [103] entspricht diese dem Verhältnis aus Diffusionskoeffizient und der mittleren thermischen Geschwindigkeit der Partikel. Dies ist mit dem Quotienten aus den Koagulationskoeffizienten der beiden extremen Regime gleichzusetzen

$$\mathrm{Kn_D} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\beta_{\mathrm{CO}}}{\beta_{\mathrm{FM}}}\,. \tag{2.39}$$

Der Koagulationskoeffizient $\beta_{Dahneke}$ über alle drei Strömungsbereiche errechnet sich wie folgt

$$\beta_{\mathrm{Dahneke}} = \beta_{\mathrm{CO}} \cdot \frac{1 + \mathrm{Kn_D}}{1 + 2 \cdot \mathrm{Kn_D} + 2 \cdot \mathrm{Kn_D^2}}\,. \tag{2.40}$$

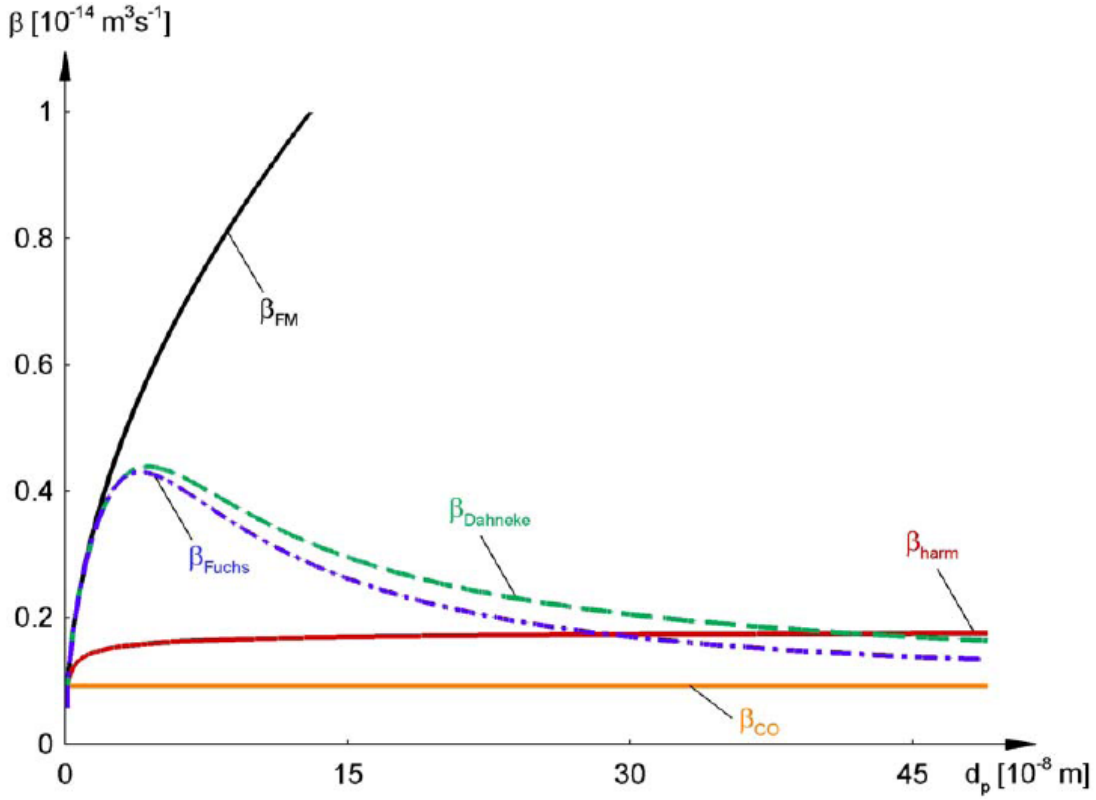


Abbildung 2.9: Vergleich der Interpolationen der Koagulationskoeffizienten nach Fuchs, Dahneke und durch harmonische Mittelung zweier gleich großer Partikel d_p bei $T = 1273\,K$ und $p = 10\,bar$ im Transitionsbereich

Der Vergleich von Bild 2.9 und Bild 2.10 zeigt darüber hinaus, dass der Koagulationskoeffizient für Stöße mit ungleichen Stoßpartnern um mehrere Größenordnungen höhere Werte annimmt.

In Bild 2.9 ist ersichtlich, dass der Koagulationskoeffizient nach Dahneke eine sehr gute Annäherung an die Korrelation nach Fuchs ist. Aufgrund der deutlichen Vereinfachungen der mathematischen Beziehungen wurde die Korrelation nach Dahneke daher in einem bimodalen Momentenmodell umgesetzt. Hierzu sind jedoch weitere Vereinfachungen und Linearisierungen nötig, damit eine analytische Lösbarkeit der Gleichungen gewährleistet ist. Weiterhin wird deutlich, dass eine Berechnung der Partikelgrößenverteilung mit Hilfe des harmonischen Mittels zu keinem genauen Ergebnis führen kann, da mit deutlich zu kleinen Koagulationsraten zu rechnen ist.

2.1.4.2 Sinterkinetik, Koaleszenz, Aggregatbildung

Das Partikelwachstum basiert auf dem Kollidieren und Verschmelzen von Partikeln. Wenn zwei kugelförmige Partikel zu einem kugelförmigen Partikel mit dem Volumen beider Ausgangspartikel verschmelzen, ist dies vollständige Koaleszenz [162]. Die Zeitskala des Zusammenfließens wird durch die Sinterkinetik bestimmt. Nicht vollständig kugelförmige Partikel werden als Aggregate bezeichnet. Wenn die Zeit zwischen zwei Stößen, die Koagulationszeit

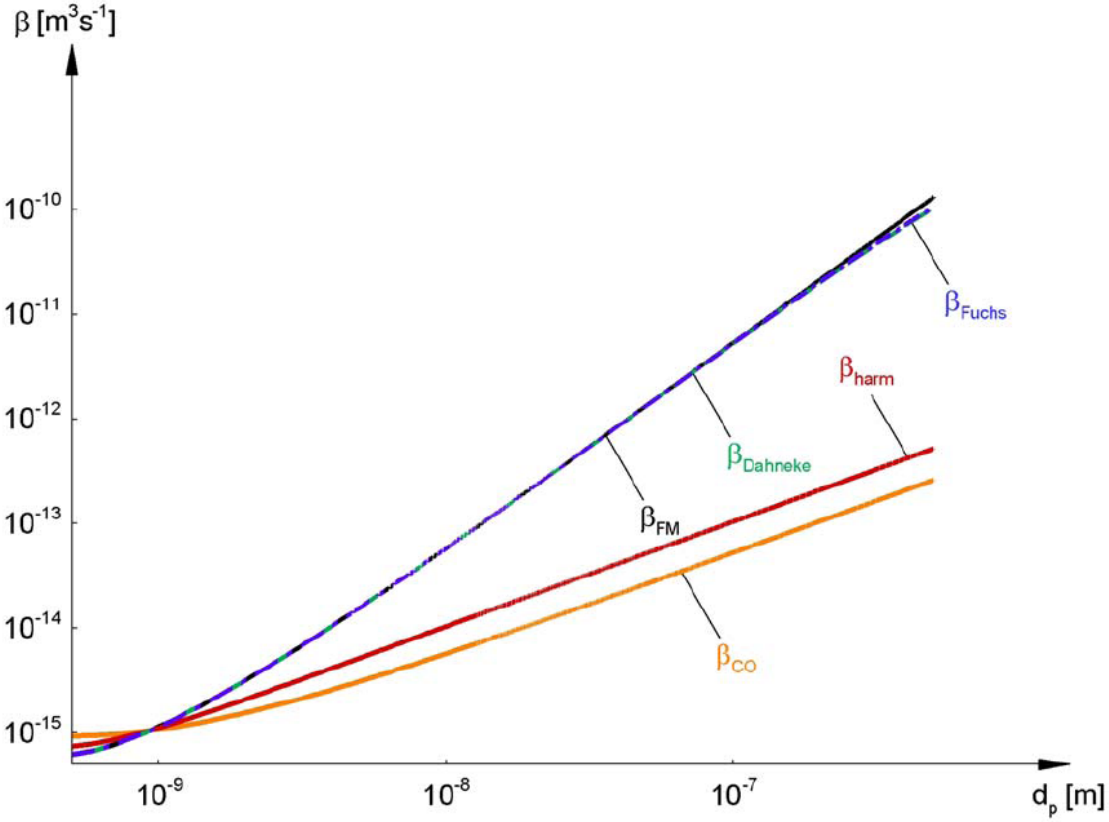


Abbildung 2.10: Vergleich der Koagulationskoeffizienten nach Fuchs, Dahneke und durch harmonische Mittelung für den Stoß eines Monomers mit $d_M = 4.4 \cdot 10^{-10}$ m und eines Partikels d_p bei $T = 1273\,K$ und $p = 10\,bar$ im Transitionsbereich

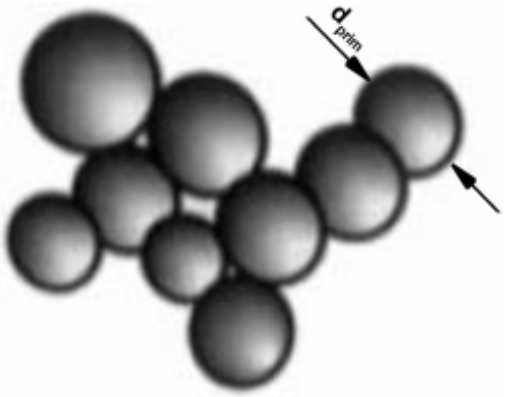


Abbildung 2.11: Definition des Primärpartikeldurchmessers

$$\tau_c = \frac{2}{\beta \cdot N} \tag{2.41}$$

größer ist als die Sinterzeit τ_s, bilden sich kugelförmige Partikel und wenn die Zeit zwischen zwei Stößen kleiner ist als die Sinterzeit, bilden sich Aggregate.

Das Sintern der Partikel ist ein Stofftransportprozess der auf den folgenden Mechanismen beruht [77, 45]

- **viskoses Fließen**

- **Verdampfung/Kondensation**
- **Volumendiffusion**
- **Oberflächendiffusion**
- **Korngrenzendiffusion.**

Ein Partikel bzw. ein Partikelaggregat hat eine stabile Form erreicht, wenn die freie Enthalpie der Grenzflächen ein Minimum annimmt [45]. Mit der Annahme einer konstanten Oberflächenspannung σ strebt der Partikel somit die sphärische Form an, da so die Grenzfläche minimiert wird.

$$dG_{p,T} = \sigma dA \tag{2.42}$$

Von den oben genannten Mechanismen ist das viskose Zusammenfließen der hier betrachteten Siliziumdioxid Partikel entscheidend [36], da dieser Prozess wie auch Molekulardynamiksimulationen gezeigt haben, mehrere Größenordnungen [171] schneller abläuft. Als einfachster Ansatz um das Sintern zu modellieren haben Koch und Friedlander [74] die Abnahme der der Partikeloberfläche bilanziert

$$\frac{da}{dt} = -\frac{1}{\tau_s}(a - a_s) \,. \tag{2.43}$$

Die zeitliche Änderung von der Oberfläche a von zwei zusammenfließenden Partikeln ist proportional zur Differenz der aktuellen Oberfläche a und der Oberfläche a_s einer Kugel mit dem Gesamtvolumen v der zusammenfließenden Partikel [74]

$$a_s = \pi^{1/3} \cdot (6v)^{2/3} \,. \tag{2.44}$$

Mit der charakteristischen Sinterzeit für den viskosen Fließprozess [37]

$$\tau_s = \frac{\mu d_P}{\sigma} \tag{2.45}$$

mit der dynamischen Viskosität μ und der Oberflächenspannung σ von Siliziumdioxid.

Um die Sinterzeit berechnen zu können, müssen die Stoffwerte eingesetzt werden. Molekulardynamik Simulationen von Schweigert et al. [129] haben gezeigt, dass die Oberflächenspannung von Siliziumdioxid nahezu größenunabhängig ist für Temperaturen $T < 2500K$ und Cluster mit mehr als 72 Molekülen.

Mit Oberflächenspannung von Siliziumdioxid [107]

$$\sigma_{SiO_2} = 0.3 \; J/m^2 \tag{2.46}$$

und der dynamischen Viskosität

$$\mu = A \cdot exp\left(\frac{E_{bulk}}{R \cdot T}\right) \tag{2.47}$$

mit dem Vorfaktor A, der Aktivierungsenergie E_{bulk}, der universellen Gaskonstante R, der Temperatur T und Stoffwerten nach [63]

$$\mu_{SiO_2} = 1.9 \cdot 10^{-8} exp\left(\frac{6.1 \cdot 10^4}{T}\right)\ Pa\ s\ , \tag{2.48}$$

ergibt sich die charakteristischen Sinterzeit [36]

$$\tau_s = 6.3 \cdot 10^{-8} exp\left(\frac{6.1 \cdot 10^4}{T}\right)\ s\ . \tag{2.49}$$

Der Schmelzpunkt von Partikel kleiner als $d_P \leq 10^{-8}\ m$ ist deutlich niedriger als der Schmelzpunkt des makroskopischen Materials [50]. Das hat zur Folge, dass für kleine Partikel die Sinterzeit deutlich geringer ist. Um dieses schnelle Sintern von Partikeln mit einem Durchmesser $d_P < 10^{-8} m$ zu berücksichtigen, wird der Ansatz nach Tsantilis et al. [144] verwendet.

Tsantilis et al. [144] korrigiert die Aktivierungsenergie E_{bulk} in der Arrhenius-Gleichung der Viskosität μ mit dem Verhältnis der Schmelztemperaturen der Partikel $T_{m,Partikel}$ und der kontinuierlichen Phase $T_{m,bulk}$ und erhält so die Aktivierungsenergie der Partikel

$$E_{Partikel} = E_{bulk} \cdot \frac{T_{m,Partikel}}{T_{m,bulk}}\ . \tag{2.50}$$

Das Verhältnis der Schmelztemperaturen erbigt sich nach Buffat und Borel [21]

$$\frac{T_{m,Partikel}}{T_{m,bulk}} = 1 - \frac{4}{L \cdot \rho_s \cdot d_P}\left(\sigma_s - \sigma_l\left(\frac{\rho_s}{\rho_l}\right)^{\frac{2}{3}}\right) \tag{2.51}$$

mit der latenten Wärme L, den Dichten des Feststoffs ρ_s und der Flüssigkeit ρ_l und den Oberflächenspannungen des Feststoffs σ_s und der Flüssigkeit σ_l.

Die Gleichung 2.51 wird durch die Einführung des Durchmesser $d_{P,min}$ vereinfacht [144]

$$d_{P,min} = \frac{4}{L \cdot \rho_s \cdot d_P}\left(\sigma_s - \sigma_l\left(\frac{\rho_s}{\rho_l}\right)^{\frac{2}{3}}\right)\ . \tag{2.52}$$

Somit ergibt sich

$$\frac{T_{m,Partikel}}{T_{m,bulk}} = 1 - \frac{d_{P,min}}{d_P} \tag{2.53}$$

und die Partikeldurchmesser abhängige Sinterzeit nach Tsantilis et al. [144]

$$\tau_s = 6.3 \cdot 10^{-8} exp\left(\frac{6.1 \cdot 10^4}{T}\left(1 - \frac{d_{P,min}}{d_P}\right)\right)\ s\ . \tag{2.54}$$

Für Partikel mit einem Durchmesser $d_P = d_{P,min}$ wird die Sinterung als instantan angenommen, wobei experimentelle Untersuchungen [144, 164] einen Durchmesser $d_{P,min} = 10^{-9}\ m$ angeben. Dieser Durchmesser $d_{P,min} = 10^{-9}\ m$ wird in der 3-D Pilotanlage bereits kurz nach der Zündung bei $x = 400\,mm$ überschritten.

Stromab liegen nur Partikel mit $d_P \geq d_{P,min}$ vor, die Sinterung ist nicht mehr instantan.

Die exponentielle Abhängigkeit der Sinterzeit wirkt sich auch auf Partikel mit einem Durchmesser von $d_P = 4 \cdot 10^{-8}\,m$ aus und ist damit für die gesamte Partikelgrößenverteilung in der 3-D Pilotanlage relevant.

2.1.4.3 Fraktale Dimension der Partikel, Kollisionsdurchmesser

Die Partikelmorphologie hat einen großen Einfluss auf die Koagulationsrate, da die Oberfläche eines Aggregats, d.h. eines Partikels mit fraktalähnlicher Struktur, viel größer ist als die eines sphärischen Partikels [38, 45, 76]. Um die größere Oberfläche bei der Koagulation zu berücksichtigen, wird die fraktale Dimension D_f verwendet und in die Berechnung des Koagulationskoeffizienten einbezogen. Bei der Analyse von Partikelmorphologien hat sich gezeigt, dass die Primärpartikel fraktalähnliche Agglomerate bzw. Aggregate bilden (Abb. 2.11). Diese Aggregate haben einen charakteristischen Radius R_{Agg}, der von der Anzahl der Primärpartikel N_{Prim} und der fraktalen Dimension D_f abhängt [38, 167]. Als charakteristischer Radius wird meistens der Mobilitätsradius, der experimentell bestimmt wird, oder der Trägheitsradius

$$R_g^2 = \frac{\sum_i m r_i^2}{\sum_i} \tag{2.55}$$

verwendet.

Die Anzahl der Primärpartikel N_{Prim} pro Aggregat mit dem charakteristischen Radius R_{Agg} ergibt sich zu [38, 167].

$$N_{Prim} \sim {R_{Agg}}^{D_f} \tag{2.56}$$

wobei D_f die volumenfraktale Dimension ist. Nach Kruis et al. [76] lässt sich der Durchmesser, der in die Berechnung der Koagulationsrate in der Interpolation nach Fuchs oder Dahneke eingeht, durch den Kollisionsdurchmesser d_c ersetzen

$$d_c = d_{Prim}^{\frac{1}{D_f}}\ . \tag{2.57}$$

In den meisten Fällen wird $D_f = 1.8$ angenommen [76] oder D_f wird auf Basis von Messungen an das Problem angepasst.

Ein alternativer Ansatz wird von Xiong und Pratsinis [168] vorgeschlagen und auch von weiteren Autoren verwendet. Bei diesem Ansatz wird keine konstante fraktale

Dimension angenommen, da sie sich aus dem Verhältnis der Oberfläche a zum Volumen v ergibt. Hierzu wird die fraktale Oberflächendimension D_s

$$a \sim v^{D_s/3} \tag{2.58}$$

verwendet. a ist die Oberfläche eines Partikels und v dessen Volumen. Für glatte Oberflächen ergibt sich $D_s = 2$ und für raue Oberflächen bzw. fraktale Aggregate ist $2 < D_s < 3$. Dimensionslos geschrieben, mit der Oberfläche a_0 und dem Volumen v_0 eines Monomers normiert [168]

$$\frac{a}{a_0} = \left(\frac{v}{v_0}\right)^{D_s/3} . \tag{2.59}$$

Aus den bekannten Verhältnissen der Oberflächen a/a_0 und der Volumen v/v_0 lässt sich die fraktale Oberflächendimension berechnen

$$D_s = 3 \cdot \frac{ln\left(\frac{a}{a_0}\right)}{ln\left(\frac{v}{v_0}\right)} . \tag{2.60}$$

Die Struktur der Partikel wird bei der Berechnung des Koagulationskoeffizienten β berücksichtigt, indem eine äquivalente Kugel mit der selben erreichbaren Oberfläche wie ein mittleres Aggregat definiert wird [45]. Das Volumen dieser Kugel ergibt sich wie folgt

$$v_{eq} = 6\pi^{-\frac{1}{2}}(s^* a)^{\frac{3}{2}} . \tag{2.61}$$

Von Xiong und Pratsinis [168] wird ein Oberflächen-Erreichbarkeitsfaktor s^* eingeführt, da nur die von außen zugängliche Fläche an dem Koagulationsprozess teilnimmt. Dieser Faktor ist von der fraktalen Oberflächendimension D_s und dem Partikelvolumen abhängig und er wird wie folgt angegeben

$$s^* = (D_s - 2)\left(2\frac{v_0}{v}\right)^{1-\alpha} + 3 - D_s . \tag{2.62}$$

Das Maß für die Anzahl der Primärpartikel an der Oberfläche eines Aggregates wird konstant mit $\alpha = 0.8$ angenommen [45]. Durch die Verwendung des äquivalenten Volumens v_{eq} wird die Erhöhung der Koagulationsrate für Aggregate mit einer großen Oberfläche berücksichtigt. Damit wird das Verhältnis der Koagulationszeit τ_c zur Sinterzeit τ_s weiter verkleinert und es entstehen Aggregate mit einer größeren Oberfläche.

2.1.5 Polydisperse Modellierung mittels Momentenmethode

Zur Simulation der Anzahldichteverteilung von Nanopartikeln oder Aerosolen finden verschiedene Grundmodelle Anwendung. Die Partikelanzahlen werden durch Größen-

verteilungsfunktionen dargestellt. Hierbei können grundsätzlich zwei Unterscheidungsmerkmale hinsichtlich der Anzahl der Partikelmoden und der Dispersität getroffen werden [114].

Partikelmoden entsprechen der Einteilung der Partikel in Klassen ähnlicher Eigenschaften. Mit zunehmender Differenzierung verbessert sich das Ergebnis, der Berechnungsaufwand steigert sich jedoch maßgeblich. Solche Klassen können unterschiedliche Dispersitätsgrade aufweisen. Monodisperse Moden enthalten keine Informationen über die Größenverteilung. Es wird angenommen, dass die Partikel in einem Mode nicht unterscheidbar sind. Bei polydispersen Klassen hingegen liegt eine kontinuierliche Verteilungsfunktion n_d vor. Diese ist vom Ort und der Zeit abhängig und wird wie folgt definiert [38].

$$dN = n_d(d_P, \vec{r}, t)dd_P \tag{2.63}$$

Hierbei ist dN die Anzahl der Partikel pro Einheitsvolumen Gas, am Ort $\vec{r}$, zu dem Zeitpunkt t und mit einem Partikeldurchmesserbereich von d_P bis $d_P + d(d_P)$. Im einfachsten Fall wird ein unimodales monodisperses Modell nach Kruis et al. [76] angewendet (Abb. 2.12). Hierbei wird festgelegt, dass sämtliche Partikelaggregate größengleich sind und aus der gleichen Anzahl Primärpartikel bestehen. Der Koagulationskoeffizient β und die resultierende Koagulationsrate lassen sich nach den Gleichungen aus diesem Kapitel einfach berechnen, da keine unterschiedlichen Durchmesser berücksichtigt werden müssen. Bei dem in dieser Arbeit beschriebenen Prozess erfolgen der Precursorzerfall, die Monomerbildung, die Wärmefreisetzung und das Partikelwachstum parallel, d.h. eine räumliche oder zeitliche Eingrenzung der Teilprozesse kann nicht erfolgen. Es koagulieren somit kleine mit bereits gewachsenen größeren Partikeln. Der wesentliche Einfluss der unterschiedlichen Partikelgrößen auf die Koagulationsrate kann mit einem unimodalen Modell nicht berücksichtigt werden, da allen Partikel die gleiche mittlere Größe zugeordnet wird.

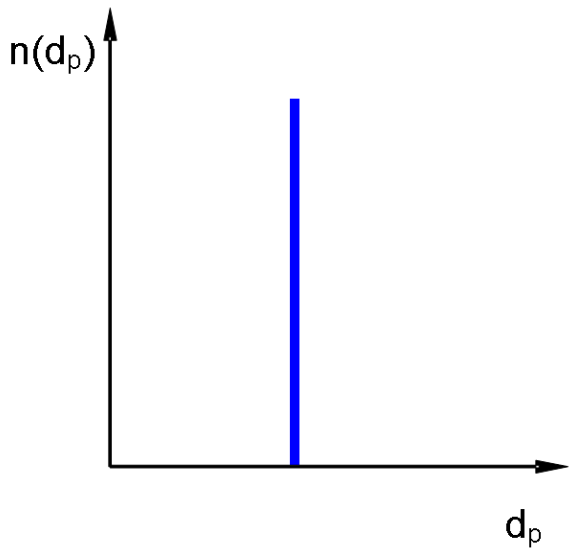


Abbildung 2.12: Verteilungsfunktion unimodales, monodisperses Nanopartikelmodell

Da häufig zusätzlich zu dem Partikelmode ein Mode der Monomere auftritt, kann zur Verbesserung das Modell um einen zweiten Mode erweitert werden. Ein solches Modell wurde bereits von Jeong und Choi [25] umgesetzt. Die kontinuierliche Entstehung der

Monomere wirkt sich somit nicht so stark auf das Wachstum aus, da sich die Partikelzahl des Partikelmodes nur bei Koagulation zweier Monomere untereinander und bei Zusammenstößen zwischen Teilchen unterschiedlicher Moden erhöht.

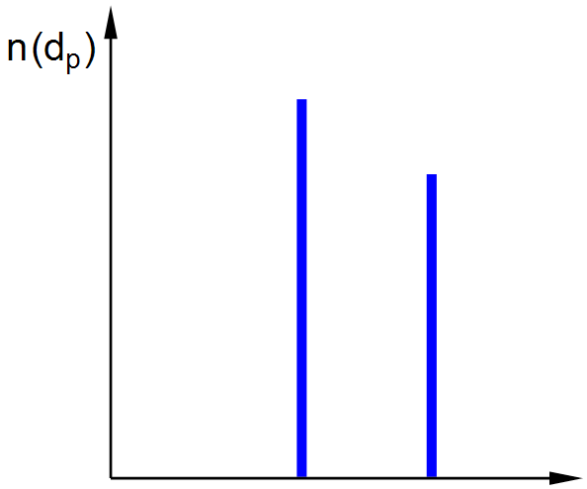


Abbildung 2.13: Monodisperses, bimodales Modell der Anzahldichteverteilung der Partikel

In diesem Kapitel wurde bereits die Abhängigkeit des Koagulationsvorganges von der Größe der beteiligten Partikel beschrieben. Es ist deutlich, dass bei monodispersen Modellen diese nur stark eingeschränkt berücksichtigt werden kann, da mit Ausnahme der bimodalen Koagulation nur Stöße mit zwei gleichen Partnern vorgesehen sind (Abb. 2.13). Daher wurde das in Kapitel 3 beschriebene monodisperse Modell um die Polydispersität auf Basis des unimodalen polydispersen Modells (Abb. 2.14) nach Schwade und Roth [128] erweitert. Bei dem polydispersen Modell wird eine Verteilungsfunktion vorgegeben oder während der Simulation ermittelt. In dieser Arbeit wurde Friedlander [38] folgend, wie im allgemeinen üblich bei der Nanopartikelentstehung, die logarithmische Normalverteilung gewählt. Durch die Einführung der Größenverteilung kann somit die Veränderung der Koagulationsrate aufgrund ungleich großer Partikel berücksichtigt werden. Auch ein polydisperses unimodales Modell kann die parallel ablaufende Monomerbildung und das Partikelwachstum nicht richtig wiedergeben. Das stetige Hinzukommen von Monomeren, die in unimodalen Modellen kleine Partikel darstellen, führt zu einer starken Verbreiterung der Verteilungsfunktion, da deren Grundverlauf vorgegeben ist.

Abhilfe schafft analog zu dem in Kapitel 3 vorgestellten Modell die Einführung eines zweiten Modes. Jeong und Choi [71] haben ein solches bimodales polydisperses Modell vorgestellt (Abb. 2.15). Die entstehenden Monomere stellen einen eigenen monodispersen Teilchenmode dar. Alle größeren Partikel sind in einer weiteren polydispersen Mode enthalten, der stetig anwächst. Die Bildung von Monomeren wird so separat bilanziert, womit es nicht zu einer verfälschenden Verbreiterung der Verteilungsfunktion kommt. Der Berechnungsaufwand ist hinreichend gering, da bei diesem bimodalen Modell nur zwei Größenklassen vorhanden sind. Die Verteilungsfunktion ergibt sich aus der Summe der beiden Anzahldichtefunktionen der beiden Moden. Sie können somit getrennt betrachtet werden, wobei die Wechselwirkung zwischen beiden Phasen durch Koagulationsvorgänge ebenfalls berücksichtigt werden muss.

Die aufwendigsten Modelle sind sektional aufgebaut [67]. Die Partikel werden in separat bilanzierte Größenklassen unterteilt (Abb. 2.16). Je feiner die Unterteilung gewählt

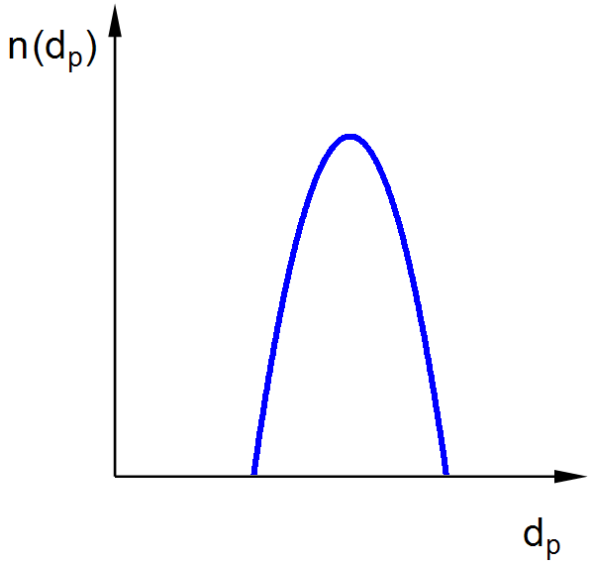


Abbildung 2.14: Unimodales polydisperses Modell der Anzahldichteverteilung der Partikel mit vorgegebener Verteilungsfunktion

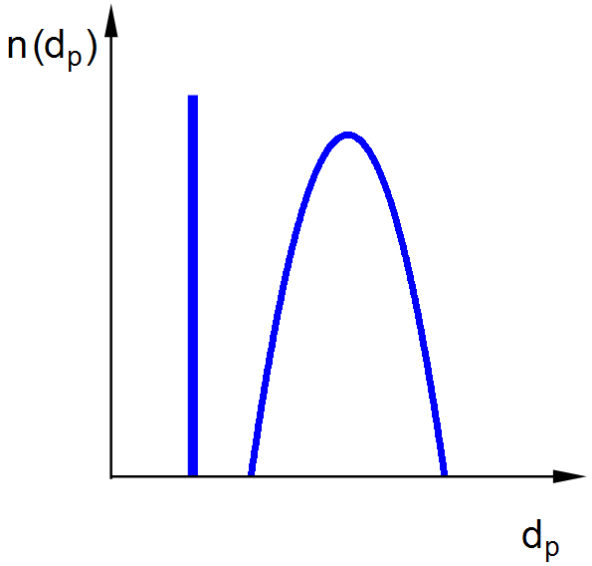


Abbildung 2.15: Bimodales polydisperses Modell der Anzahldichteverteilung der Partikel mit monodisperser Monomerphase

wird, desto genauer kann die Verteilungsfunktion diskretisiert werden. Der Hauptvorteil dieser Modellierung ist, dass jede Größenklasse als Bilanzgröße transportiert wird und somit lokal auftretende große Partikel nicht wie bei anderen hier beschriebenen Modellen durch Mischung entlang des Reaktors herausgemittelt werden. Dieses Herausmitteln von Extremwerten durch Mischung ist der Hauptnachteil der einfachen Partikelmodelle, die monodispers nur den Mittelwert und polydispers den Mittelwert und die Standardabweichung korrekt wiedergeben können. Ein weiterer Vorteil gegenüber polydispersen Modellen ist die Vermeidung der Unsicherheit bei der Wahl der Verteilungsfunktion, da sich diese aus der Berechnung direkt ergibt. Der Berechnungsaufwand steigt jedoch extrem stark an, da zwischen sämtlichen Größenklassen die Koagulationsraten berechnet werden müssen. Darüber hinaus ist die Anzahl der Transportgrößen sehr hoch, da für jede Sektion eine eigene Transportvariable benötigt wird. Die einzelnen Moden wer-

den hierbei monodispers angenommen. Es ist somit nur dann eine hohe Genauigkeit möglich, wenn ausreichend Klassen definiert werden.

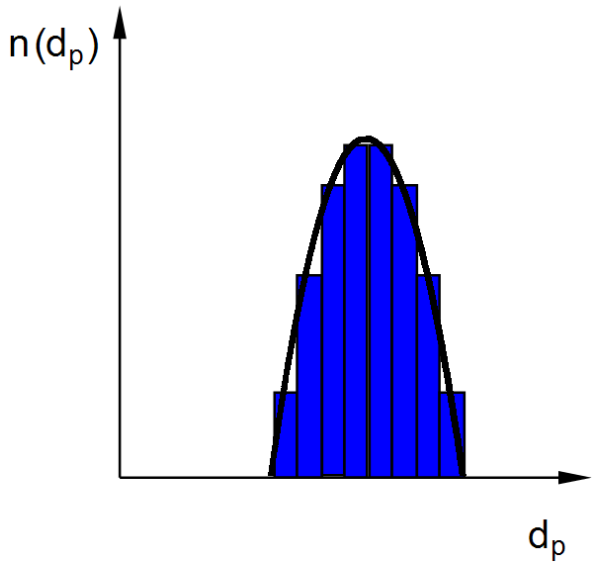


Abbildung 2.16: Sektionales Modell der Anzahldichteverteilung der Partikel mit resultierender Verteilungsfunktion

In dieser Arbeit wurde aus Gründen der Effizienz, die für die Entwicklung und Validierung eines neuen Prozesses und einer Pilotanlage zur stoßinduzierten Partikelherstellung im Rahmen eines DFG Gemeinschaftsprojektes notwendig ist, ein bimodales monodisperses (Kap. 3) und ein bimodales polydisperses Modell verwendet. Das sektionale Modell nach Hounslow [67] mit ca. 30 Transportgrößen eignet sich nur eingeschränkt für die Simulation der gesamten Pilotanlage und wird im Anschluss an diese Arbeit zur Validierung und Weiterentwicklung der hier vorgestellten Modelle eingesetzt. Der erste monodisperse Mode des bimodalen polydispersen Modells besteht ausschließlich aus noch nicht koagulierten Monomeren und wird im Folgenden daher Monomermode genannt. Sobald die Monomere koaguliert haben, werden sie dem polydispersen Mode - Partikelmode - zugeordnet.

2.1.5.1 Momentenmethode

Damit eine analytische Lösung möglich wird, wurde für das polydisperse Modell die Momentenmethode verwendet. Im Folgenden wird die Verwendung der mathematischen Momente der Verteilungsfunktion für das Problem der gasdynamisch herbeigeführten Nanopartikelbildung hergeleitet und angewendet. In der Mathematik gibt es für den Momentenbegriff verschiedene Definitionen. Neben der Statistik wird das mathematische Moment häufig in der Integralrechnung eingesetzt. Es definiert sich hier aus dem Integral des Produktes aus einer Funktion und einer Potenz der Integrationsgröße. Das Moment k-ter Ordnung entspricht demnach

$$M_k = \int_{-\infty}^{+\infty} x^k f(x)\, dx \tag{2.64}$$

Zur Anwendung im Partikelmodell wird die Funktion $f(x)$ durch die Partikelverteilungsdichtefunktion $n_p(d_p)$ und die Integrationsgröße durch den Partikeldurchmesser d_p ersetzt. Es wird bereits deutlich, dass die Verwendung des mathematischen Moments zur Lösung des Problems nur für polydisperse Moden sinnvoll ist. Das k-te Moment der Partikelverteilungsfunktion lässt sich daher folgendermaßen bestimmen

$$\mathrm{M_k} = \int_0^{+\infty} \mathrm{d_p^k n_p(d_p)\ dd_p} \tag{2.65}$$

Die untere Integrationsgrenze wird hier auf Null erhöht, da ein negativer Partikeldurchmesser nicht sinnvoll ist und die Partikelverteilungsfunktion ebenfalls den Wert Null annimmt.

Durch Einsetzen der gewünschten Verteilungsfunktion können die Momente der Anzahlkonzentration n_p bestimmt werden. Experimente ergaben die besondere Eignung der logarithmischen Normalverteilung als Grundfunktion [38]

$$\mathrm{n_p(d_p)} = \frac{\mathrm{N_\infty}}{\sqrt{2\pi}\mathrm{d_p ln}\,\sigma_\mathrm{g}} \exp\left[-\frac{\left(\ln \mathrm{d_p} - \ln \mathrm{d_{pg}}\right)^2}{2\ln^2 \sigma_\mathrm{g}}\right]. \tag{2.66}$$

Hierbei ist $\mathrm{N_\infty}$ die Gesamtpartikelanzahlkonzentration, d_{pg} der geometrische mittlere Durchmesser und $\sigma_g = exp(\sigma)$ die geometrische Standardabweichung. Eingesetzt in Gleichung 2.64 lässt sich das k-te Moment der logarithmischen Normalverteilung ermitteln

$$\mathrm{M_k} = \int_0^{+\infty} \mathrm{d_p^{k-1}} \frac{\mathrm{N_\infty}}{\sqrt{2\pi}\ln \sigma_\mathrm{g}} \cdot \exp\left[-\frac{\left(\ln \mathrm{d_p} - \ln \mathrm{d_{pg}}\right)^2}{2\ln^2 \sigma_\mathrm{g}}\right]\ \mathrm{dd_p} \tag{2.67}$$

Zur Lösung des Integrals müssen einige Substitutionen durchgeführt werden.

$$\begin{aligned} \mathrm{u} &= \ln \mathrm{d_p} \\ \mathrm{d_p} &= \mathrm{e^u} \\ \mathrm{dd_p} &= \mathrm{e^u du} \\ \bar{\mathrm{u}} &= \ln \mathrm{d_{pg}} \\ \sigma_\mathrm{u} &= \ln \sigma_\mathrm{g}\ . \end{aligned} \tag{2.68}$$

Eine Abhängigkeit von der Integrationsgröße d_p ist nur für u gegeben. Alle anderen Substitutionen sind nicht vom Durchmesser d_p abhängig und können somit vor das Integral gestellt werden. Eingesetzt in Gleichung 2.67 ergibt sich der Zusammenhang

$$\begin{aligned} \mathrm{M_k} &= \underbrace{\frac{\mathrm{N_\infty}}{\sqrt{2\pi}\sigma_\mathrm{u}}}_{\mathrm{A}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{u}\cdot(\mathrm{k}-1)} \exp\left[-\frac{(\mathrm{u}-\bar{\mathrm{u}})^2}{2\sigma_\mathrm{u}^2}\right] \mathrm{e}^{\mathrm{u}} \mathrm{du} \\ &= \mathrm{A} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{(\mathrm{u}-\bar{\mathrm{u}})^2}{2\sigma_\mathrm{u}^2} + \mathrm{ku}\right] \mathrm{du}\,. \end{aligned} \tag{2.69}$$

Es ist zu bemerken, dass die untere Integrationsgrenze zu $-\infty$ wird. Dies liegt an der Logarithmierung der Integrationsgröße d_p.

Durch quadratische Ergänzung lässt sich das Zwischenergebnis ermitteln

$$\begin{aligned} \mathrm{M_k} &= \mathrm{A} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[\frac{-\mathrm{u}^2 + 2\mathrm{u}\bar{\mathrm{u}} - \bar{\mathrm{u}}^2 + 2\mathrm{uk}\sigma_\mathrm{u}^2 - 2\bar{\mathrm{u}}\mathrm{k}\sigma_\mathrm{u}^2 - \mathrm{k}^2\sigma_\mathrm{u}^4 + 2\bar{\mathrm{u}}\mathrm{k}\sigma_\mathrm{u}^2 + \mathrm{k}^2\sigma_\mathrm{u}^4}{2\sigma_\mathrm{u}^2}\right] \mathrm{du} \\ &= \underbrace{\mathrm{A} \cdot \exp\left[\mathrm{k}\bar{\mathrm{u}} + \frac{\mathrm{k}^2}{2}\sigma_\mathrm{u}^2\right]}_{\mathrm{B}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{\left(\mathrm{u} - \left(\bar{\mathrm{u}} + \mathrm{k}\sigma_\mathrm{u}^2\right)\right)^2}{2\sigma_\mathrm{u}^2}\right] \mathrm{du}\,. \end{aligned} \tag{2.70}$$

Nach Durchführung einer weiteren Substitution kann nun das Integral ausgewertet werden

$$\begin{aligned} \mathrm{t} &= \frac{\mathrm{u} - \left(\bar{\mathrm{u}} + \mathrm{k}\sigma_\mathrm{u}^2\right)}{\sqrt{2}\sigma_\mathrm{u}} \\ \mathrm{u} &= \sqrt{2}\sigma_\mathrm{u}\mathrm{t} + \bar{\mathrm{u}} + \mathrm{k}\sigma_\mathrm{u}^2 \\ \mathrm{du} &= \sqrt{2}\sigma_\mathrm{u}\mathrm{dt}\,. \end{aligned} \tag{2.71}$$

Eingesetzt in Gl. 2.70 erhält man somit die Bestimmungsgleichung für das k-te Moment der logarithmischen Normalverteilung

$$\mathrm{M_k} = \sqrt{2}\sigma_\mathrm{u}\mathrm{B} \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\mathrm{t}^2\right] \mathrm{dt}}_{\sqrt{\pi}} \tag{2.72}$$

Das bestimmte Integral in Gl. 2.72 kann mittels geeigneter mathematischer Software wie z.B. Scilab [130] zu $\sqrt{\pi}$ ausgewertet werden.

Nach vollständiger Resubstitution aller Größen erhält man den Zusammenhang der drei charakteristischen Größen der logarithmischen Normalverteilung $\mathrm{d_{pg}}$, σ_g und $\mathrm{N_\infty}$ und dem k-ten Moment:

$$\mathrm{M_k} = \mathrm{N_\infty} \mathrm{d_{pg}^k} \exp\left[\frac{\mathrm{k}^2}{2} \ln^2 \sigma_\mathrm{g}\right] \tag{2.73}$$

Es ist offensichtlich, dass einigen ausgewählten Momenten besondere Bedeutung zuzuschreiben ist:

$$\begin{aligned} \mathrm{M}_0 &= \mathrm{N}_\infty \mathrm{d}_{\mathrm{pg}}^0 \exp\left[\frac{0}{2}\ln^2\sigma_\mathrm{g}\right] = \mathrm{N}_\infty \\ \mathrm{M}_3 &= \mathrm{N}_\infty \mathrm{d}_{\mathrm{pg}}^3 \exp\left[\frac{9}{2}\ln^2\sigma_\mathrm{g}\right] = \mathrm{N}_\infty \overline{\mathrm{d}}_\mathrm{p}^3 = \frac{6}{\pi}\cdot \mathrm{V}_{\mathrm{ges}} \ . \end{aligned} \tag{2.74}$$

Aus den mathematischen Momenten der logarithmischen Normalverteilung kann somit auf einfache Weise die Gesamtpartikelanzahl und deren Volumen abgelesen werden.

Die Partikelentstehung lässt sich demnach auch durch Angabe einer bestimmten Anzahl von Momenten eindeutig beschreiben. Da die logarithmische Normalverteilung drei charakteristische Größen besitzt, werden ebenso viele Momente benötigt, damit das Gleichungssystem lösbar ist. Es ist hierbei unbedeutend, welche Momente gewählt werden. Später wird jedoch deutlich, dass man durch geeignete Auswahl die mathematische Beschreibung der Koagulationsvorgänge wesentlich vereinfachen kann. Aus diesen Gründen wurde das nullte, dritte und sechste Moment der Partikelverteilungsfunktion verwendet. Es zeigte sich, dass so maximal quadratische Gleichungen ausgewertet werden müssen.

$$\begin{aligned} \mathrm{M}_0 &= \mathrm{N}_\infty \mathrm{d}_{\mathrm{pg}}^0 \exp\left[\frac{0}{2}\ln^2\sigma_\mathrm{g}\right] = \mathrm{N}_\infty \\ \mathrm{M}_3 &= \mathrm{N}_\infty \mathrm{d}_{\mathrm{pg}}^3 \exp\left[\frac{9}{2}\ln^2\sigma_\mathrm{g}\right] \\ \mathrm{M}_6 &= \mathrm{N}_\infty \mathrm{d}_{\mathrm{pg}}^6 \exp\left[\frac{36}{2}\ln^2\sigma_\mathrm{g}\right] \end{aligned} \tag{2.75}$$

Nach Auflösen des Gleichungssystems 2.75 ergeben sich folgende Bestimmungsgleichungen für die logarithmische Normalverteilung

$$\begin{aligned} \mathrm{N}_\infty &= \mathrm{M}_0 \\ \mathrm{d}_{\mathrm{pg}} &= \frac{\mathrm{M}_3^{2/3}}{\mathrm{M}_0^{1/2}\cdot \mathrm{M}_6^{1/6}} \\ \sigma_\mathrm{g} &= \exp\left[\frac{1}{3}\sqrt{\ln\frac{\mathrm{M}_6\mathrm{M}_0}{\mathrm{M}_3^2}}\right] \ . \end{aligned} \tag{2.76}$$

Der Zustand des polydispersen Modes lässt sich somit durch drei Momente vollständig und eindeutig festlegen.

2.1.6 Beschreibung des Koagulationsprozesses mit der Momentenmethode

Im Allgemeinen wird die Partikelbildung durch die General Dynamic Equation (GDE) beschrieben. Sie gibt den zeitlichen Verlauf der Verteilungsfunktion der Nanopartikel wieder [38].

$$\frac{\partial \mathrm{n}(\mathrm{V},\mathrm{t})}{\partial \mathrm{t}} = \underbrace{\mathrm{J}(\mathrm{V}_{\mathrm{krit}}) \cdot \delta(\mathrm{V}-\mathrm{V}_{\mathrm{krit}})}_{\text{Keimbildung}} + \underbrace{\frac{1}{2}\int_0^{\mathrm{V}} \beta(\mathrm{V}-\bar{\mathrm{V}},\bar{\mathrm{V}})\mathrm{n}(\mathrm{V}-\bar{\mathrm{V}},\mathrm{t})\mathrm{n}(\bar{\mathrm{V}},\mathrm{t})\mathrm{d}\bar{\mathrm{V}} - \mathrm{n}(\mathrm{V},\mathrm{t})\int_0^{\infty} \beta(\mathrm{V},\bar{\mathrm{V}})\mathrm{n}(\bar{\mathrm{V}},\mathrm{t})\mathrm{d}\bar{\mathrm{V}}}_{\text{Koagulation}} \tag{2.77}$$

Im verwendeten bimodalen polydispersen Modell setzt sich die Anzahldichtekonzentration aus zwei Bestandteilen durch Addition zusammen. Sie kann durchmesserbasiert formuliert werden

$$\mathrm{n}(\mathrm{d},\mathrm{t}) = \mathrm{n}_{\mathrm{M}}(\mathrm{d}_{\mathrm{M}},\mathrm{t}) + \mathrm{n}_{\mathrm{p}}(\mathrm{d}_{\mathrm{p}},\mathrm{t})\,. \tag{2.78}$$

Dies wirkt sich auf die zeitliche Ableitung vereinfachend aus, da beide Anteile getrennt betrachtet werden können. Es ist deutlich erkennbar, dass die General Dynamic Equation (GDE) in zwei Hauptprozesse aufteilbar ist, die im Folgenden näher erläutert werden: Keimbildung und Koagulation. Der polydisperse Ansatz des zweiten Modes ermöglicht die analytische Lösung der General Dynamic Equation (GDE) unter Verwendung von drei mathematischen Momenten der Partikelverteilungsfunktion.

Es muss grundsätzlich zwischen zwei Koagulationsvorgängen unterschieden werden. Bei intramodaler Koagulation stammen beide Stoßpartner aus derselben Größenklasse. Die intermodale Koagulation beschreibt Stöße zwischen Teilchen, die unterschiedlichen Moden zuzuordnen sind.

Für die Herleitung des bimodalen polydispersen Partikelmodells ergeben sich somit drei mögliche Koagulationsfälle: intramodal im Monomermode, intermodal zwischen Monomer- und Partikelmode und intramodal im Partikelmode.

2.1.6.1 Intramodale Koagulationsvorgänge

Bei der intramodalen Koagulation im Monomermode stößt ein Monomer mit einem weiteren zusammen. Hierbei entsteht ein neues Teilchen, das das zweifache Monomervolumen umfaßt. Das Stoßprodukt zählt somit nicht mehr zum Monomermode, sondern wird dem polydispersen Partikelmode zugeordnet. Der Stoßvorgang reduziert die Monomeranzahl daher um zwei, die Partikelanzahl erhöht sich hingegen um eins. Der Durchmesser des neuen Teilchens lässt sich aus der Volumenbilanz einfach bestimmen

$$\mathrm{d}_{\mathrm{p,MM}} = \mathrm{d}_{\mathrm{M}} \cdot \sqrt[3]{2} \tag{2.79}$$

Die Momente des zweiten Modes erhöhen sich pro Stoßvorgang daher wie folgt

$$\Delta \mathrm{M}_{\mathrm{k,MM}} = 1 \cdot \mathrm{d}_{\mathrm{p,MM}}^{\mathrm{k}} \cdot \exp\left[\frac{\mathrm{k}^2}{2}\ln 1\right] = \mathrm{d}_{\mathrm{p,MM}}^{\mathrm{k}}\,. \tag{2.80}$$

Die Standardabweichung des einzelnen entstehenden Teilchens ist zwingend $\sigma = 0$, da es hierbei keine Abweichung geben kann. Dies entspricht einer geometrischen Standardabweichung $\sigma_g = 1$.

Aus den Koagulationsgleichungen ergibt sich somit folgende Änderung für beide Größenklassen

$$\begin{aligned} \left.\frac{\partial \mathrm{N_M}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{MM}} &= -2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \beta_{\mathrm{MM}} \cdot \mathrm{N_M^2} = -\beta_{11} \cdot \mathrm{N_M^2} \\ \left.\frac{\partial \mathrm{M_k}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{MM}} &= \frac{1}{2} \cdot \beta_{\mathrm{MM}} \cdot \mathrm{N_M^2} \cdot \mathrm{d_{p,MM}^k} \cdot \end{aligned} \tag{2.81}$$

Die Molekülgröße der SiO_2-Monomere beträgt, berechnet aus der Dichte von SiO_2, $d = 4.4 \cdot 10^{-10}\, m$. Im Verhältnis zur mittleren freien Weglänge des umgebenden Fluids von etwa $6 \cdot 10^{-8}\, m$ ergibt sich eine Knudsenzahl von $Kn = 137$. Somit kann freie Molekülströmung bei der Bestimmung des Koagulationskoeffizienten angenommen werden. Dieser ergibt sich somit nach Gleichung 2.34 zu

$$\beta_{\mathrm{MM}} = \beta_{\mathrm{FM}}(\mathrm{d_M}, \mathrm{d_M}) = \left(\frac{3\mathrm{kT}}{\rho_{\mathrm{p}}}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{\mathrm{d_M^3}} + \frac{1}{\mathrm{d_M^3}}\right)^{1/2} \cdot (\mathrm{d_M} + \mathrm{d_M})^2 = 4 \cdot \left(\frac{6\mathrm{kT}}{\rho_{\mathrm{p}}} \cdot \mathrm{d_M}\right)^{1/2} . \tag{2.82}$$

Eingesetzt in Gleichung 2.81 kann nun die Änderung der Größen durch intramodale Monomerkoagulation ermittelt werden. Ähnliche Überlegungen können für die intramodale Koagulation im Partikelmode angestellt werden. Der elementare Vorgang stellt sich wie folgt dar: Ein Teilchen der Größe d_1 stößt mit einem weiteren mit dem Durchmesser d_2 zusammen. Hieraus entsteht ein Partikel, das die Summe aus beiden Volumina umfasst. Ähnlich Gleichung 2.79 kann hieraus der neue Teilchendurchmesser bestimmt werden

$$\begin{aligned} \mathrm{V_{p,pp}} &= \mathrm{V_1} + \mathrm{V_2} \\ \mathrm{d_{p,pp}^3} &= \mathrm{d_1^3} + \mathrm{d_2^3} \\ \Rightarrow \mathrm{d_{p,pp}} &= (\mathrm{d_1^3} + \mathrm{d_2^3})^{1/3} \ . \end{aligned} \tag{2.83}$$

Die Teilchenbilanz ergibt somit ein entstehendes Partikel des Durchmessers $d_{p,pp}$ und zwei verschwindende mit den Durchmessern d_1 und d_2. Die zeitliche Änderung der mathematischen Momente kann somit unter der Berücksichtigung des Koagulationskoeffizienten β_{pp} folgendermaßen ausgedrückt werden

$$
\begin{aligned}
\left.\frac{\partial \mathrm{M_k}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{pp}} = \quad & \underbrace{\frac{1}{2}\cdot\int_0^\infty\int_0^\infty \beta_{\mathrm{pp}} \mathrm{d}_{\mathrm{p,pp}}^{\mathrm{k}} \mathrm{n_p}(\mathrm{d}_1,\mathrm{t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d}_2,\mathrm{t})\mathrm{d}\mathrm{d}_1\mathrm{d}\mathrm{d}_2}_{\text{Entstehung des Stoproduktes } \mathrm{d_{p,pp}}} \\
- \quad & \underbrace{\frac{1}{2}\cdot\int_0^\infty\int_0^\infty \beta_{\mathrm{pp}} \mathrm{d}_1^{\mathrm{k}} \mathrm{n_p}(\mathrm{d}_1,\mathrm{t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d}_2,\mathrm{t})\mathrm{d}\mathrm{d}_1\mathrm{d}\mathrm{d}_2}_{\text{Verschwinden des Partikels } \mathrm{d_1}} \\
- \quad & \underbrace{\frac{1}{2}\cdot\int_0^\infty\int_0^\infty \beta_{\mathrm{pp}} \mathrm{d}_2^{\mathrm{k}} \mathrm{n_p}(\mathrm{d}_1,\mathrm{t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d}_2,\mathrm{t})\mathrm{d}\mathrm{d}_1\mathrm{d}\mathrm{d}_2}_{\text{Verschwinden des Partikels } \mathrm{d_2}} \\
= \quad & \frac{1}{2}\cdot\int_0^\infty\int_0^\infty \beta_{\mathrm{pp}} \cdot \left[\left(\mathrm{d}_1^3+\mathrm{d}_2^3\right)^{\mathrm{k}/3} - \mathrm{d}_1^{\mathrm{k}} - \mathrm{d}_2^{\mathrm{k}}\right] \cdot \mathrm{n_p}(\mathrm{d}_1,\mathrm{t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d}_2,\mathrm{t})\mathrm{d}\mathrm{d}_1\mathrm{d}\mathrm{d}_2 \,.
\end{aligned}
\tag{2.84}
$$

Der vorgestellte Faktor $\frac{1}{2}$ ist notwendig, da die Kollisionen bei der Integration doppelt gezählt werden [38].

An dieser Stelle wird deutlich, warum das nullte, dritte und sechste Moment zur Beschreibung der logarithmischen Normalverteilung verwendet wurde. Aufgrund der Potenz $\frac{k}{3}$ lässt sich der Ausdruck aus Gleichung 2.84 am einfachsten für die Momente bestimmen, deren Ordnung ein ganzes Vielfaches von drei ist, da maximal die binomische Formel des Klammerausdruckes ermittelt werden muss. Eine Reduktion der durchmesserbasierten Faktoren ist zudem im Hinblick auf die Effizienz der späteren Berechnungen unbedingt durchzuführen. Die Wahl von Momenten höherer Ordnung führt zu keiner Lösungsverbesserung, da es sich bis zu diesem Punkt um einen rein analytischen Ansatz handelt.

Für die drei Momente kann somit folgendes Ergebnis ermittelt werden

$$
\begin{aligned}
\left.\frac{\partial \mathrm{M_0}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{pp}} &= \frac{1}{2}\cdot\int_0^\infty\int_0^\infty \beta_{\mathrm{pp}} \cdot \left[\left(\mathrm{d}_1^3+\mathrm{d}_2^3\right)^{0} - \mathrm{d}_1^{0} - \mathrm{d}_2^{0}\right] \cdot \mathrm{n_p}(\mathrm{d}_1,\mathrm{t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d}_2,\mathrm{t})\mathrm{d}\mathrm{d}_1\mathrm{d}\mathrm{d}_2 \\
&= -\frac{1}{2}\cdot\int_0^\infty\int_0^\infty \beta_{\mathrm{pp}} \mathrm{n_p}(\mathrm{d}_1,\mathrm{t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d}_2,\mathrm{t})\mathrm{d}\mathrm{d}_1\mathrm{d}\mathrm{d}_2 \\
\left.\frac{\partial \mathrm{M_3}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{pp}} &= \frac{1}{2}\cdot\int_0^\infty\int_0^\infty \beta_{\mathrm{pp}} \cdot \left[\left(\mathrm{d}_1^3+\mathrm{d}_2^3\right)^{1} - \mathrm{d}_1^{3} - \mathrm{d}_2^{3}\right] \cdot \mathrm{n_p}(\mathrm{d}_1,\mathrm{t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d}_2,\mathrm{t})\mathrm{d}\mathrm{d}_1\mathrm{d}\mathrm{d}_2 = 0 \\
\left.\frac{\partial \mathrm{M_6}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{pp}} &= \frac{1}{2}\cdot\int_0^\infty\int_0^\infty \beta_{\mathrm{pp}} \cdot \left[\left(\mathrm{d}_1^3+\mathrm{d}_2^3\right)^{2} - \mathrm{d}_1^{6} - \mathrm{d}_2^{6}\right] \cdot \mathrm{n_p}(\mathrm{d}_1,\mathrm{t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d}_2,\mathrm{t})\mathrm{d}\mathrm{d}_1\mathrm{d}\mathrm{d}_2 \\
&= \frac{1}{2}\cdot\int_0^\infty\int_0^\infty \beta_{\mathrm{pp}} \cdot 2\mathrm{d}_1^3\mathrm{d}_2^3 \cdot \mathrm{n_p}(\mathrm{d}_1,\mathrm{t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d}_2,\mathrm{t})\mathrm{d}\mathrm{d}_1\mathrm{d}\mathrm{d}_2 \,.
\end{aligned}
\tag{2.85}
$$

Eine Prüfung der Zusammenhänge auf Plausibilität ergibt die erwartete Abnahme der Partikelanzahl um ein Teilchen pro Stoß anhand des nullten Moments. Darüber hinaus bleibt das Partikelgesamtvolumen mit dem dritten Moment konstant.

Der nächste Schritt ist die mathematische Beschreibung des Koagulationskoeffizienten β_{pp}. Die Teilchengröße führt zu Knudsenzahlen weit in den Transitionsbereich hinein. Hierfür wurde bereits die Korrelation nach Dahneke vorgestellt. Zur Anwendung mit der Momentenmethode muss diese jedoch nach Otto et al. [103] modifiziert werden. Anstatt dem Quotienten der Koagulationskoeffizienten der verschiedenen Strömungsregime entspricht die Vergleichsknudsenzahl dem Verhältnis aus der zeitlichen Änderung des mathematischen Moments unter Annahme der beiden Koagulationskoeffizienten für Kontinuum und freie Molekülströmung.

$$\mathrm{Kn}_{\mathrm{M_k}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\left.\frac{\partial \mathrm{M_k}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{CO}}}{\left.\frac{\partial \mathrm{M_k}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{FM}}} \tag{2.86}$$

Die Bestimmung der zeitlichen Ableitung des mathematischen Moments aufgrund der Koagulation zweier Partikel berechnet sich dann nach

$$\frac{\partial \mathrm{M_k}}{\partial \mathrm{t}} = \left.\frac{\partial \mathrm{M_k}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{CO}} \cdot \frac{1 + \mathrm{Kn}_{\mathrm{M_k}}}{1 + \mathrm{f}(\sigma_{\mathrm{g}}) \cdot \mathrm{Kn}_{\mathrm{M_k}} + 2 \cdot \mathrm{Kn}_{\mathrm{M_k}}^2} \tag{2.87}$$

Bei $f(\sigma)$ handelt es sich um eine Korrekturfunktion, die die fehlerbehaftete Bestimmung der Vergleichsknudsenzahl aus den zeitlichen Ableitungen der mathematischen Momente anstatt der Koagulationskoeffizienten ausgleicht. Sie kann in Abhängigkeit der geometrischen Standardabweichung bestimmt werden

$$\mathrm{f}(\sigma_{\mathrm{g}}) = 2 + 0.7 \ln^2 \sigma_{\mathrm{g}} + 0.85 \ln^3 \sigma_{\mathrm{g}} \,. \tag{2.88}$$

Es müssen demnach die zeitlichen Ableitungen der mathematischen Momente für die beiden Randregime freie Molekülströmung und Kontinuum bestimmt werden. Hierzu werden zunächst die Koagulationskoeffizienten auf die richtige Form für die Koagulation zweier Partikel gebracht

$$\beta_{\mathrm{pp,FM}} = \mathrm{K_{FM}} \cdot \left(\frac{1}{\mathrm{d}_1^3} + \frac{1}{\mathrm{d}_2^3} \right)^{1/2} \cdot (\mathrm{d}_1 + \mathrm{d}_2)^2 = \mathrm{K_{FM}} \cdot \sqrt{\mathrm{d}_1^{-3} + \mathrm{d}_2^{-3}} \cdot (\mathrm{d}_1 + \mathrm{d}_2)^2 \tag{2.89}$$

Es wird deutlich, dass ohne eine Linearisierung ein Ausmultiplizieren der Gleichung 2.89 nicht möglich ist. Diese wird nach Park et al. [108] folgendermaßen durchgeführt

$$\sqrt{\mathrm{d}_1^{-3} + \mathrm{d}_2^{-3}} = \mathrm{b}(\sigma_{\mathrm{g}}) \cdot \left(\mathrm{d}_1^{-3/2} + \mathrm{d}_2^{-3/2} \right) \,. \tag{2.90}$$

Auch hier ist ein Korrekturfaktor zur besseren Anpassung der Linearisierung eingeführt. Er kann ebenfalls in Abhängigkeit der geometrischen Standardabweichung bestimmt werden

$$\mathrm{b}(\sigma_{\mathrm{g}}) = 1 + 1.2 \exp\left[-2\sigma_{\mathrm{g}}\right] - 0.646 \exp\left[-0.35\sigma_{\mathrm{g}}^2\right] \,. \tag{2.91}$$

Eingesetzt in Gleichung 2.89 erhält man die endgültige Form des Koagulationskoeffizienten $\beta_{pp,FM}$

$$\begin{aligned}\beta_{\mathrm{pp,FM}} &= \mathrm{K_{FM}} \cdot \mathrm{b}(\sigma_\mathrm{g}) \cdot \left(\mathrm{d}_1^{-3/2} + \mathrm{d}_2^{-3/2}\right) \cdot (\mathrm{d}_1 + \mathrm{d}_2)^2 \\ &= \mathrm{K_{FM}} \cdot \mathrm{b}(\sigma_\mathrm{g}) \cdot \left(\mathrm{d}_1^{0.5} + 2\mathrm{d}_1^{-0.5}\mathrm{d}_2 + \mathrm{d}_1^{-1.5}\mathrm{d}_2^2 + \mathrm{d}_1^2\mathrm{d}_2^{-1.5} + 2\mathrm{d}_1\mathrm{d}_2^{-0.5} + \mathrm{d}_2^{05}\right) .\end{aligned} \tag{2.92}$$

Der Koagulationskoeffizient im Kontinuumsbereich ergibt sich zu

$$\begin{aligned}\beta_{\mathrm{pp,CO}} &= \mathrm{K_{CO}} \cdot \left(\frac{1 + 2\lambda \mathrm{B}_1 \mathrm{d}_1^{-1}}{\mathrm{d}_1} + \frac{1 + 2\lambda \mathrm{B}_1 \mathrm{d}_2^{-1}}{\mathrm{d}_2}\right) \cdot (\mathrm{d}_1 + \mathrm{d}_2) \\ &= \mathrm{K_{CO}} \cdot \left(2 + \frac{2\lambda \mathrm{B}_1}{\mathrm{d}_1} + \frac{\mathrm{d}_1}{\mathrm{d}_2} + 2\lambda \mathrm{B}_1 \frac{\mathrm{d}_1}{\mathrm{d}_2^2} + \frac{\mathrm{d}_2}{\mathrm{d}_1} + 2\lambda \mathrm{B}_1 \frac{\mathrm{d}_2}{\mathrm{d}_1^2} + \frac{2\lambda \mathrm{B}_1}{\mathrm{d}_2}\right) .\end{aligned} \tag{2.93}$$

Aus dem Ergebnis der Gleichungen 2.92 und 2.93 können nun mit den Gleichungen 2.85 die zeitlichen Ableitungen der drei Momente für die beiden Strömungsbereiche bestimmt werden.

Dies soll zunächst für die freie Molekülströmung durchgeführt werden. Das Grundprinzip der Herleitung wird anhand des nullten Moments erläutert. Es gilt jedoch auch für alle weiteren Quellterme, die nach der Momentenmethode ermittelt werden.

Durch einfaches Zusammenführen der Gleichungen 2.92 und 2.84 erhält man folgendes Zwischenergebnis

$$\begin{aligned}&\left.\frac{\partial \mathrm{M}_0}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{pp,FM}} = -\frac{1}{2} \cdot \mathrm{K_{FM}} \cdot \mathrm{b}(\sigma_\mathrm{g}) \cdot \\ &\int_0^\infty \int_0^\infty \left(\mathrm{d}_1^{0.5} + 2\mathrm{d}_1^{-0.5}\mathrm{d}_2 + \mathrm{d}_1^{-1.5}\mathrm{d}_2^2 + \mathrm{d}_1^2\mathrm{d}_2^{-1.5} + 2\mathrm{d}_1\mathrm{d}_2^{-0.5} + \mathrm{d}_2^{0.5}\right) \cdot \mathrm{n_p}(\mathrm{d}_1, \mathrm{t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d}_2, \mathrm{t})\mathrm{d}\mathrm{d}_1\mathrm{d}\mathrm{d}_2 .\end{aligned} \tag{2.94}$$

Somit lässt sich folgendes Ergebnis herbeiführen

$$\begin{aligned}\left.\frac{\partial \mathrm{M}_0}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{pp,FM}} &= -\frac{1}{2} \cdot \mathrm{K_{FM}} \cdot \mathrm{b}(\sigma_\mathrm{g}) \\ &\cdot \quad (\mathrm{M}_0\mathrm{M}_{0.5} + 2\mathrm{M}_{-0.5}\mathrm{M}_1 + \mathrm{M}_{-1.5}\mathrm{M}_2 + \mathrm{M}_{-1.5}\mathrm{M}_2 + 2\mathrm{M}_{-0.5}\mathrm{M}_1 + \mathrm{M}_0\mathrm{M}_{0.5}) \\ &= -\mathrm{K_{FM}} \cdot \mathrm{b}(\sigma_\mathrm{g}) \cdot (\mathrm{M}_0\mathrm{M}_{0.5} + 2\mathrm{M}_{-0.5}\mathrm{M}_1 + \mathrm{M}_{-1.5}\mathrm{M}_2) \\ \left.\frac{\partial \mathrm{M}_3}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{pp,FM}} &= 0 .\end{aligned} \tag{2.95}$$

Für das sechste Moment lässt sich durch Zusammenführung von den Gleichungen 2.92 und 2.84 folgende zeitliche Ableitung ermitteln

$$\begin{aligned}\left.\frac{\partial \mathrm{M_6}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{pp,FM}} &= \frac{1}{2}\cdot \mathrm{K_{FM}}\cdot \mathrm{b}(\sigma_{\mathrm{g}})\cdot \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} \left(\mathrm{d_1^{0.5}} + 2\mathrm{d_1^{-0.5}d_2} + \mathrm{d_1^{-1.5}d_2^2} + \mathrm{d_1^2 d_2^{-1.5}} + 2\mathrm{d_1 d_2^{-0.5} d_2^{0.5}}\right)\cdot \\ &\quad 2\mathrm{d_1^3 d_2^3}\cdot \mathrm{n_p}(\mathrm{d_1,t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d_2,t})\mathrm{d d_1 d d_2} \\ &= \mathrm{K_{FM}}\cdot \mathrm{b}(\sigma_{\mathrm{g}})\cdot \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} \left(\mathrm{d_1^{3.5}d_2^3} + 2\mathrm{d_1^{2.5}d_2^4} + \mathrm{d_1^{1.5}d_2^5} + \mathrm{d_1^5 d_2^{1.5}} + 2\mathrm{d_1^4 d_2^{2.5}} + \mathrm{d_1^3 d_2^{3.5}}\right) \\ &\quad \cdot \mathrm{n_p}(\mathrm{d_1,t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d_2,t})\mathrm{d d_1 d d_2}\ . \end{aligned} \tag{2.96}$$

Dies entspricht nach Lösung mit der Momentenmethode

$$\left.\frac{\partial \mathrm{M_6}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{pp,FM}} = 2\cdot \mathrm{K_{FM}}\cdot \mathrm{b}(\sigma_{\mathrm{g}})\cdot (\mathrm{M_3 M_{3.5}} + 2\mathrm{M_{2.5} M_4} + \mathrm{M_{1.5} M_5}) \tag{2.97}$$

Es wird deutlich, dass die Quellterme für die drei beschreibenden mathematischen Momente der Partikelgrößenverteilungsfunktion für die intramodale Partikelkoagulation in der freien Molekülströmung einfache Zusammenhänge ergeben.

Eine Dimensionsanalyse und -kontrolle ist einfach möglich. Die Summe der Ordnungen zweier multiplizierter Momente muss in jeder Klammer für alle Terme gleich sein, da sie direkt mit der Potenz des Durchmessers korreliert. Dies ist in den Gleichungen 2.95 und 2.97 gegeben.

Durch analoges Vorgehen müssen nun die zeitlichen Ableitungen der drei Momente für den Kontinuumsbereich gefunden werden. Hierzu wird Gleichung 2.93 in 2.85 eingesetzt und anschließend die eingeführte Lösungsmethode wiederholt. Es ergeben sich folgende Quellterme

$$\begin{aligned}\left.\frac{\partial \mathrm{M_0}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{pp,CO}} &= -\mathrm{K_{CO}}\cdot (\mathrm{M_0^2} + 2\lambda \mathrm{B_1 M_{-1} M_0} + 2\lambda \mathrm{B_1 M_{-2} M_1} + \mathrm{M_{-1} M_1}) \\ \left.\frac{\partial \mathrm{M_3}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{pp,CO}} &= 0 \\ \left.\frac{\partial \mathrm{M_6}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{pp,CO}} &= 2\mathrm{K_{CO}}\,(\mathrm{M_3^2} + 4\lambda \mathrm{B_1 M_2 M_3} + 2\mathrm{M_2 M_4} + 4\lambda \mathrm{B_1 M_1 M_4})\ . \end{aligned} \tag{2.98}$$

Die Bestimmung der tatsächlichen zeitlichen Änderung der drei charakteristischen Momente durch intramodale Koagulation im Partikelmode ist nun nach Gleichung (Gl. 2.87) möglich. Zur Vervollständigung des Wachstumsmodell muss abschließend die intermodale Koagulation zwischen Monomeren und bereits gewachsenen Partikel betrachtet werden.

2.1.6.2 Intermodale Koagulationsvorgänge

Bei der intermodalen Koagulation treffen zwei grundsätzlich unterschiedliche Partikelmodelle aufeinander. Während die Monomere als monodisperse Phase betrachtet werden, ist im Partikelmode eine Verteilungsfunktion und somit Polydispersität gegeben. Zur Vermeidung eines Informationsverlustes im Momentenmode, müssen die Monomere demnach ebenfalls als polydispers verteilt angenommen werden. Hierfür wird folgende Ersatzgrößenverteilungsfunktion n_M angenommen

$$\mathrm{n_M(d,t) = N_M \cdot \delta(d - d_M)} \tag{2.99}$$

Es wird deutlich, dass bei dieser Ersatzverteilung im Gegensatz zur logarithmischen Normalverteilung ausschließlich die Teilchenzahl als charakterisierende Größe benötigt wird. Der Monomerdurchmesser wird als bekannt vorausgesetzt. In den später folgenden Rechnungen beträgt er $4.4 \cdot 10^{-10}\, m$.

Die Funktion $\delta(x)$ entspricht hier dem Dirac-Impuls, der stets Null ist außer für $x = 0$, wo er den Wert ∞ annimmt. Es gilt folgende Definition

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\mathrm{x})dx = 1\,. \tag{2.100}$$

Die Multiplikation mit einer Funktion $f(x)$ ergibt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\mathrm{x}) \cdot \mathrm{f(x)dx} = \mathrm{f(0)} \tag{2.101}$$

Hieraus lassen sich mit der üblichen Definition in Gleichung 2.65 die drei Momente der Monomerverteilung bestimmen

$$\mathrm{M_{M,k}} = \int_{0}^{\infty} \mathrm{d^k n_M(d,t)dd} = \mathrm{d_M^k N_M} \tag{2.102}$$

Die Herleitung der intermodalen Koagulationsterme ähnelt der Koagulation zwischen zwei Partikeln. Da auch hier von Stößen mit sehr großen Teilchen ausgegangen werden muss, ist die Verwendung der Stoßkorrelation nach Dahneke nötig. Es müssen demnach zunächst die zeitlichen Ableitungen der drei Momente des Partikelmodes und der Monomerteilchenzahl unter Annahme der beiden Randfälle freier Molekülströmung und Kontinuum ermittelt werden.

Zunächst werden jedoch die Bilanzen dieser Größen aufgestellt, um die zeitlichen Ableitungen zu bestimmen. Bei jedem Stoßvorgang reduziert sich die Monomerzahl um eins. Die Momente des Partikelmode hingegen steigen um ein Teilchen des summierten Volumens und werden um das Stoßteilchen reduziert

$$
\begin{aligned}
\left.\frac{\partial \mathrm{N_M}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{Mp}} &= -\int_0^\infty\int_0^\infty \beta_{\mathrm{Mp}} \cdot \mathrm{n_M}(\mathrm{d_1},\mathrm{t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d_2},\mathrm{t})\mathrm{dd_1}\mathrm{dd_2} \\
\left.\frac{\partial \mathrm{M_k}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{Mp}} &= \underbrace{\int_0^\infty\int_0^\infty \left(\mathrm{d_1^3}+\mathrm{d_2^3}\right)^{\mathrm{k}/3} \cdot \beta_{\mathrm{Mp}} \cdot \mathrm{n_M}(\mathrm{d_1},\mathrm{t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d_2},\mathrm{t})\mathrm{dd_1}\mathrm{dd_2}}_{\text{Entstehung des großen Partikels}} \\
&\quad \underbrace{-\int_0^\infty\int_0^\infty \mathrm{d_2^k} \cdot \beta_{\mathrm{Mp}} \cdot \mathrm{n_M}(\mathrm{d_1},\mathrm{t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d_2},\mathrm{t})\mathrm{dd_1}\mathrm{dd_2}}_{\text{Wegfall des stoßenden Partikels}} \ .
\end{aligned}
\tag{2.103}
$$

Der Vorfaktor $\frac{1}{2}$ entfällt hier, da keine Mehrfachzählung der Kollisionsvorgänge möglich ist, weil die Kollisionspartner zu unterschiedlichen Teilchenklassen gehören.

Es wird deutlich, dass sich das nullte Moment M_0 des Partikelmode nicht ändert. Dies ist einleuchtend, da sich der Partikel nur vergrößert. Die Gesamtanzahl bleibt konstant. Auch die Änderung des Volumens in Form des dritten Moments ist plausibel, da es sich um das Volumen des stoßenden Monomers erhöht

$$
\begin{aligned}
\left.\frac{\partial \mathrm{M_0}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{Mp}} &= \int_0^\infty\int_0^\infty \underbrace{\left(\mathrm{d_1^3}+\mathrm{d_2^3}\right)^0}_{1} \cdot \beta_{\mathrm{Mp}} \cdot \mathrm{n_M}(\mathrm{d_1},\mathrm{t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d_2},\mathrm{t})\mathrm{dd_1}\mathrm{dd_2} \\
&\quad -\int_0^\infty\int_0^\infty \underbrace{\mathrm{d_2^0}}_{1} \cdot \beta_{\mathrm{Mp}} \cdot \mathrm{n_M}(\mathrm{d_1},\mathrm{t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d_2},\mathrm{t})\mathrm{dd_1}\mathrm{dd_2} = 0 \\
\left.\frac{\partial \mathrm{M_3}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{Mp}} &= \int_0^\infty\int_0^\infty \left(\mathrm{d_1^3}+\mathrm{d_2^3}\right) \cdot \beta_{\mathrm{Mp}} \cdot \mathrm{n_M}(\mathrm{d_1},\mathrm{t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d_2},\mathrm{t})\mathrm{dd_1}\mathrm{dd_2} \\
&\quad -\int_0^\infty\int_0^\infty \mathrm{d_2^3} \cdot \beta_{\mathrm{Mp}} \cdot \mathrm{n_M}(\mathrm{d_1},\mathrm{t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d_2},\mathrm{t})\mathrm{dd_1}\mathrm{dd_2} \\
&= \int_0^\infty\int_0^\infty \mathrm{d_1^3} \cdot \beta_{\mathrm{Mp}} \cdot \mathrm{n_M}(\mathrm{d_1},\mathrm{t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d_2},\mathrm{t})\mathrm{dd_1}\mathrm{dd_2} \\
\left.\frac{\partial \mathrm{M_6}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{Mp}} &= \int_0^\infty\int_0^\infty \left(\mathrm{d_1^3}+\mathrm{d_2^3}\right)^2 \cdot \beta_{\mathrm{Mp}} \cdot \mathrm{n_M}(\mathrm{d_1},\mathrm{t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d_2},\mathrm{t})\mathrm{dd_1}\mathrm{dd_2} \\
&\quad -\int_0^\infty\int_0^\infty \mathrm{d_2^6} \cdot \beta_{\mathrm{Mp}} \cdot \mathrm{n_M}(\mathrm{d_1},\mathrm{t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d_2},\mathrm{t})\mathrm{dd_1}\mathrm{dd_2} \\
&= \int_0^\infty\int_0^\infty \left(\mathrm{d_1^6}+2\mathrm{d_1^3}\mathrm{d_2^3}\right) \cdot \beta_{\mathrm{Mp}} \cdot \mathrm{n_M}(\mathrm{d_1},\mathrm{t})\mathrm{n_p}(\mathrm{d_2},\mathrm{t})\mathrm{dd_1}\mathrm{dd_2} \ .
\end{aligned}
\tag{2.104}
$$

Die Koagulationskoeffizienten ergeben sich durch geringfügige Modifikation der Gleichungen 2.92 und 2.93, da der Durchmesser d_1 dem Monomerdurchmesser d_M entspricht. Dies ergibt sich jedoch zwangsläufig bei der Auswertung des Integrals mit dem Durchmesser d_1 als Integrationsgröße. Eingesetzt in Gleichung 2.103 können hieraus die Quellterme für alle charakterisierenden Größen ermittelt werden.

Für die zeitlichen Ableitungen in freier Molekülströmung finden sich somit mit dem Koagulationskoeffizient aus Gleichung 2.92 folgende Ergebnisse

$$
\begin{aligned}
&\left.\frac{\partial \mathrm{N_M}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{Mp,FM}} = -\mathrm{K_{FM}b}(\sigma_\mathrm{g})\cdot \\
&\int_0^\infty \left(\int_0^\infty \left(\mathrm{d_1^{0.5}} + 2\mathrm{d_1^{-0.5}d_2} + \mathrm{d_1^{-1.5}d_2^2} + \mathrm{d_1^2 d_2^{-1.5}} + 2\mathrm{d_1 d_2^{-0.5}} + \mathrm{d_2^{0.5}}\right)\cdot \mathrm{N_1}\cdot \delta(\mathrm{d_1}-\mathrm{d_M})\mathrm{dd_1} \right)\cdot \\
&\mathrm{n_p(d_2,t)dd_2} \\
&= -\mathrm{K_{FM}b}(\sigma_\mathrm{g})\mathrm{N_1}\cdot \int_0^\infty \left(\mathrm{d_M^{0.5}d_2^0} + 2\mathrm{d_M^{-0.5}d_2} + \mathrm{d_M^{-1.5}d_2^2} + \mathrm{d_M^2 d_2^{-1.5}} + 2\mathrm{d_M d_2^{-0.5}} + \mathrm{d_2^{0.5}}\right)\cdot \\
&\mathrm{n_p(d_2,t)dd_2} \\
&= -\mathrm{K_{FM}b}(\sigma_\mathrm{g})\mathrm{N_1}\cdot \left(\mathrm{d_M^{0.5}M_0} + 2\mathrm{d_M^{-0.5}M_1} + \mathrm{d_M^{-1.5}M_2} + \mathrm{d_M^2 M_{-1.5}} + 2\mathrm{d_M M_{-0.5}} + \mathrm{M_{0.5}}\right)
\end{aligned}
\tag{2.105}
$$

$$
\begin{aligned}
&\left.\frac{\partial \mathrm{M_3}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{Mp,FM}} = \mathrm{K_{FM}b}(\sigma_\mathrm{g})\cdot \\
&\int_0^\infty \left(\int_0^\infty \mathrm{d_1^3}\cdot \left(\mathrm{d_1^{0.5}} + 2\mathrm{d_1^{-0.5}d_2} + \mathrm{d_1^{-1.5}d_2^2} + \mathrm{d_1^2 d_2^{-1.5}} + 2\mathrm{d_1 d_2^{-0.5}} + \mathrm{d_2^{0.5}}\right)\cdot \right. \\
&\left. \mathrm{N_1}\cdot \delta(\mathrm{d_1}-\mathrm{d_M})\mathrm{dd_1}\right) \mathrm{n_p(d_2,t)dd_2} \\
&= \mathrm{K_{FM}b}(\sigma_\mathrm{g})\mathrm{N_1}\cdot \mathrm{d_M^3}\int_0^\infty \left(\mathrm{d_M^{0.5}d_2^0} + 2\mathrm{d_M^{-0.5}d_2} + \mathrm{d_M^{-1.5}d_2^2} + \mathrm{d_M^2 d_2^{-1.5}} + 2\mathrm{d_M d_2^{-0.5}} + \mathrm{d_2^{0.5}}\right)\cdot \\
&\mathrm{n_p(d_2,t)dd_2} \\
&= \mathrm{K_{FM}b}(\sigma_\mathrm{g})\mathrm{N_1}\cdot \left(\mathrm{d_M^{3.5}M_0} + 2\mathrm{d_M^{2.5}M_1} + \mathrm{d_M^{1.5}M_2} + \mathrm{d_M^5 M_{-1.5}} + 2\mathrm{d_M^4 M_{-0.5}} + \mathrm{d_M^3 M_{0.5}}\right)
\end{aligned}
\tag{2.106}
$$

$$
\begin{aligned}
&\left.\frac{\partial \mathrm{M_6}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{MP,FM}} = \mathrm{K_{FM}b}(\sigma_\mathrm{g})\cdot \\
&\int_0^\infty \left(\int_0^\infty \left(\mathrm{d_1^6} + 2\mathrm{d_1^3 d_2^3}\right)\cdot \left(\mathrm{d_1^{0.5}} + 2\mathrm{d_1^{-0.5}d_2} + \mathrm{d_1^{-1.5}d_2^2} + \mathrm{d_1^2 d_2^{-1.5}} + 2\mathrm{d_1 d_2^{-0.5}} + \mathrm{d_2^{0.5}}\right)\cdot \right. \\
&\left. \mathrm{N_1}\cdot \delta(\mathrm{d_1}-\mathrm{d_M})\mathrm{dd_1}\right) \mathrm{n_p(d_2,t)dd_2} \\
&= \mathrm{K_{FM}b}(\sigma_\mathrm{g})\mathrm{N_1}\cdot \int_0^\infty \left(\mathrm{d_M^{6.5}} + 2\mathrm{d_M^{5.5}d_2} + \mathrm{d_M^{4.5}d_2^2} + \mathrm{d_M^8 d_2^{-1.5}} + 2\mathrm{d_M^7 d_2^{-0.5}} + \mathrm{d_M^6 d_2^{0.5}} + \cdots \right. \\
&\left. \cdots 2\mathrm{d_M^{3.5}d_2^3} + 4\mathrm{d_M^{2.5}d_2^4} + 2\mathrm{d_M^{1.5}d_2^5} + 2\mathrm{d_M^5 d_2^{1.5}} + 4\mathrm{d_M^4 d_2^{2.5}} + 2\mathrm{d_M^3 d_2^{3.5}}\right) \mathrm{n_p(d_2,t)dd_2} \\
&= \mathrm{K_{FM}b}(\sigma_\mathrm{g})\mathrm{N_1}\cdot \left(\mathrm{d_M^{6.5}M_0} + 2\mathrm{d_M^{5.5}M_1} + \mathrm{d_M^{4.5}M_2} + \mathrm{d_M^8 M_{-1.5}} + 2\mathrm{d_M^7 M_{-0.5}} + \mathrm{d_M^6 M_{0.5}} + \cdots \right. \\
&\left. \cdots 2\mathrm{d_M^{3.5}M_3} + 4\mathrm{d_M^{2.5}M_4} + 2\mathrm{d_M^{1.5}M_5} + 2\mathrm{d_M^5 M_{1.5}} + 4\mathrm{d_M^4 M_{2.5}} + 2\mathrm{d_M^3 M_{3.5}}\right) .
\end{aligned}
\tag{2.107}
$$

$$
\begin{aligned}
\left.\frac{\partial \mathrm{N_M}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{MP,CO}} &= -\mathrm{K_{CO}N_M}\cdot\left(2\mathrm{M_0}+2\lambda\mathrm{B_1}\frac{\mathrm{M_0}}{\mathrm{d_M}}+\mathrm{d_M}\mathrm{M_{-1}}+2\lambda\mathrm{B_1}\mathrm{d_M}\mathrm{M_{-2}}+\frac{\mathrm{M_1}}{\mathrm{d_M}}\cdots\right.\\
&\quad \left.\cdots+2\lambda\mathrm{B_1}\frac{\mathrm{M_1}}{\mathrm{d_M^2}}+2\lambda\mathrm{B_1}\mathrm{M_{-1}}\right)\\
\left.\frac{\partial \mathrm{M_3}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{MP,CO}} &= \mathrm{K_{CO}N_M}\cdot(2\mathrm{M_0}\mathrm{d_M^3}+2\lambda\mathrm{B_1}\mathrm{M_0}\mathrm{d_M^2}+\mathrm{d_M^4}\mathrm{M_{-1}}+2\lambda\mathrm{B_1}\mathrm{d_M^4}\mathrm{M_{-2}}+\mathrm{M_1}\mathrm{d_M^2}+\cdots\\
&\quad \cdots 2\lambda\mathrm{B_1}\mathrm{M_1}\mathrm{d_M}+2\lambda\mathrm{B_1}\mathrm{M_{-1}}\mathrm{d_M^3})\\
\left.\frac{\partial \mathrm{M_6}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{MP,CO}} &= \mathrm{K_{CO}N_M}\cdot\left(2\mathrm{d_M^6}\mathrm{M_0}+2\lambda\mathrm{B_1}\mathrm{d_M^5}\mathrm{M_0}+\mathrm{d_M^7}\mathrm{M_{-1}}+2\lambda\mathrm{B_1}\mathrm{d_M^7}\mathrm{M_{-2}}+\mathrm{d_M^5}\mathrm{M_1}+\cdots\right.\\
&\quad \cdots 6\lambda\mathrm{B_1}\mathrm{d_M^4}\mathrm{M_1}+2\lambda\mathrm{B_1}\mathrm{d_M^6}\mathrm{M_{-1}}+4\mathrm{d_M^3}\mathrm{M_3}+4\lambda\mathrm{B_1}\mathrm{d_M^2}\mathrm{M_3}+2\mathrm{d_M^4}\mathrm{M_2}+\cdots\\
&\quad \left.\cdots 2\mathrm{d_M^2}\mathrm{M_4}+4\lambda\mathrm{B_1}\mathrm{d_M}\mathrm{M_4}+4\lambda\mathrm{B_1}\mathrm{d_M^3}\mathrm{M_2}\right)\ .
\end{aligned}
\tag{2.108}
$$

Analog erhält man das Ergebnis für die Kontinuumsströmung durch Einsetzen der Gleichung 2.93.

Nach Zusammenführung dieser Ergebnisse in Gleichung 2.87 ist somit auch die intermodale Koagulation beschrieben.

Nach der mathematischen Beschreibung dieser drei Teilprobleme, kann nun die Gesamtgleichung für die zeitlichen Ableitungen aufgestellt werden. Da alle drei Koagulationsvorgänge simultan ablaufen, erhält man diese durch Überlagerung der Einflüsse. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Monomeranzahl weiterhin durch den Zerfall des Brennstoffes beeinflusst wird.

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial \mathrm{N_M}}{\partial \mathrm{t}} &= \frac{\partial \mathrm{N_{SiO_2,TEOS}}}{\partial \mathrm{t}}+\left.\frac{\partial \mathrm{N_M}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{MM}}+\left.\frac{\partial \mathrm{N_M}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{Mp}}\\
\frac{\partial \mathrm{M_k}}{\partial \mathrm{t}} &= \left.\frac{\partial \mathrm{M_k}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{MM}}+\left.\frac{\partial \mathrm{M_k}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{Mp}}+\left.\frac{\partial \mathrm{M_k}}{\partial \mathrm{t}}\right|_{\mathrm{pp}}
\end{aligned}
\tag{2.109}
$$

Die theoretischen Grundlagen für die Umsetzung des bimodalen polydispersen Nanopartikelwachstumsmodell sind somit geschaffen und können mit der numerischen Strömungsmechanik gekoppelt werden.

Kapitel 3

Numerische Modellierung

3.1 Bimodales monodisperses Partikelmodell

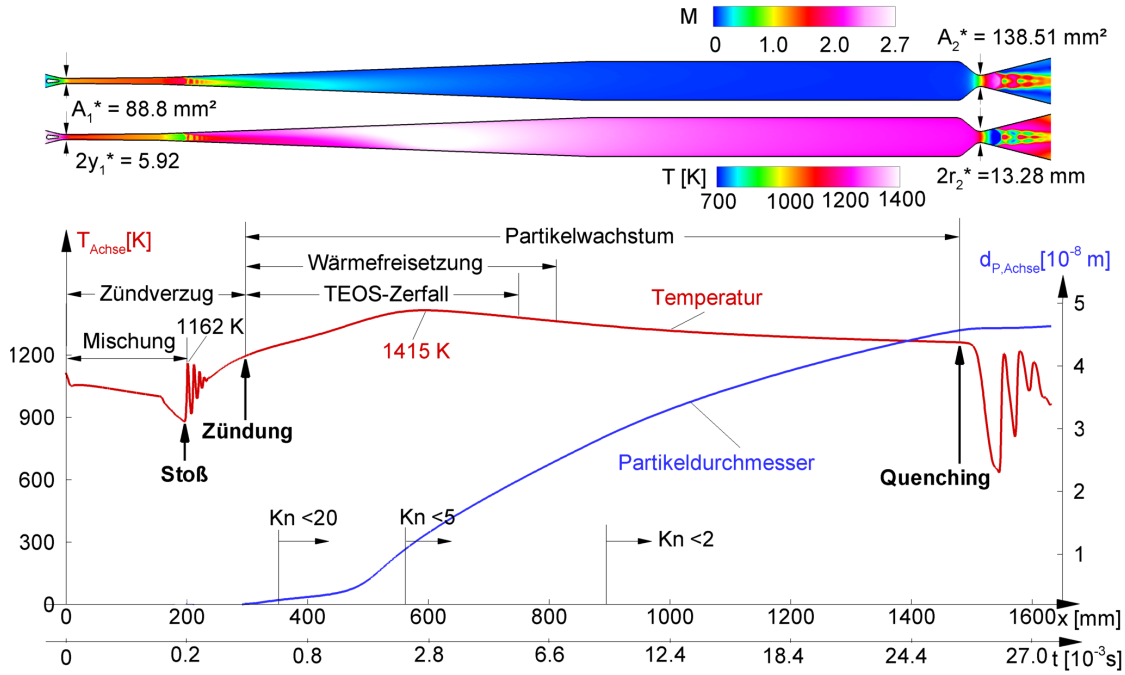


Abbildung 3.1: 3-D turbulente reaktive CFD-Simulation diabat, Wandkühlung

Die in Kapitel 2.1 beschriebene Einteilung der Teilreaktionen wird auch für die numerische Modellierung der Partikelbildung verwendet. Für die Koppelung der 3-D Strömungssimulation mit dem Partikelmodell ist es notwendig, dass der kombinierte Rechenaufwand möglichst gering ist, um die Simulation der 3-D Pilotanlage effizient zu ermöglichen. Die Abfolge der Prozesse, die in der Pilotanlage ablaufen, sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Diese Prozesse werden zu drei Teilreaktionen zusammengefasst.

- **Teilreaktion 1: Dekomposition/Verbrennung (Abb. 3.1)**:
  → Zündverzug
  → Precursorzerfall, Bildung von Monomeren
  → Wärmefreisetzung

- **Teilreaktion 2: Nukleation**

- **Teilreaktion 3: Partikelwachstum**
  → Koagulation
  → Sinterkinetik, Koaleszenz, Aggregatbildung.

Das in dieser Arbeit vorgestellte, monodisperse bimodale Partikelmodell basiert auf dem unimodalen monodispersen Modell nach Kruis et al. [76]. Die Zielsetzung des Verfahrens der gasdynamisch initiierten Partikelerzeugung ist, sphärische nicht aggregierte Partikel zu erzeugen. Deshalb wurde bei der Modellierung des Partikelwachstums von sphärischen Partikeln ausgegangen. Diese Annahme wurde durch die anschließenden Messungen bestätigt.

Alle Bilanzgrößen werden zunächst über eine differentielle Betrachtung hergeleitet und anschließend werden die konservativen Transportgleichungen aufgestellt.

Die **Teilreaktion 1** (Kap. 2.1.2) wird durch eine Gleichung für die Zündverzugszeit $\tau_{Zünd}$ und zwei Einschritt-Reaktionen über Arrheniusgleichungen beschrieben. Die Aufteilung in zwei Einschritt-Reaktionen ermöglicht die Modellierung der unterschiedlichen Zeitskalen des TEOS-Zerfalls und der Wärmefreisetzung. Da sich die Temperatur entlang der Pilotanlage ändert, muss dies bei der Berechnung der Zündverzugszeit $\tau_{Zünd}$ berücksichtigt werden. Hierzu wird die Zündverzugszeit $\tau_{Zünd}(T)$ 2.3 lokal ausgewertet und über die folgende Formel nach Livengood und Wu [85] integriert

$$\int_{t=0}^{t=t_{Zünd}} \frac{1}{\tau_{Zünd}} dt \,. \tag{3.1}$$

Es werden die Anteile der Zündverzugszeit $\frac{dt}{\tau_{Zünd}}$ integriert und wenn das Integral ≥ 1 ist, ist die Zündverzugszeit überschritten. Die experimentell vom IVG ermittelte Arrheniusgleichung 2.3 für $\tau_{Zünd}(T)$ ist die Zündverzugszeit bei der Temperatur T. Für die Änderung der dimensionslosen Transportgröße $\Theta_{Zünd}$ ergibt sich damit

$$\frac{d}{dt}\Theta_{Zünd.} = \frac{1}{\tau_{Zünd}} \qquad \tau_{Zünd} = 7.764 \cdot 10^{-12} \cdot exp\left(\frac{21400\ K}{T}\right) s \,. \tag{3.2}$$

Nach Ablauf der Zündverzugszeit setzt die Reaktion ein, d.h. das TEOS zerfällt, Monomere werden gebildet und die Koagulation beginnt.

Die TEOS-Anzahlkonzentration n_{prec} ist die Anzahl Precursormoleküle pro **Einheitsmasse Gasgemisch**. Der Zerfall und damit die Abnahme von n_{prec} wird über die empirisch bestimmte Gleichung nach Herzler et al. [62] 2.5 modelliert

$$\frac{d}{dt}n_{prec} = -k_{prec} \cdot n_{prec} \qquad k_{prec} = 6.7 \cdot 10^{16} \cdot exp\left(\frac{-38970\ K}{T}\right)\frac{1}{s} \,. \tag{3.3}$$

Diese Rate ist bestimmend für den thermischen Zerfall des TEOS d.h. die Abspaltung von Siliziumdioxid und damit für die Monomerbildung.

Der Vergleich der Zerfallsrate nach Herzler et al. [62] mit der Kinetiksimulation des TEOS vom IVG haben gezeigt, dass die Wärmefreisetzung, d.h. der Abbrand des organischen Rests des TEOS deutlich langsamer abläuft als der Zerfall. Bei dem nahezu isothermen Zerfall wird die Siliziumverbindung abgespalten, wobei hauptsächlich Ethanol und Ethen verbleiben [62]. Die Reaktion dieser organischen Verbindungen mit Sauerstoff setzt die Wärme frei. Diese Oxidation der organischen Verbindungen läuft deutlich langsamer ab als der Zerfall. Deshalb wird die Oxidation der organischen Verbindungen d.h. die Wärmefreisetzung in dem hier vorgestellten Modell separat über eine zusätzliche Bilanzgleichung und eine an die Kinetiksimulation angepasste Ratengleichung beschrieben. Vereinfachend wird auf die Bildung der organischen Verbindungen verzichtet und es wird eine zusätzliche Bilanzgröße n_{Rest} eingeführt, die die gleiche Ausgangskonzentration hat wie der Precursor n_{prec}. Für die Bilanzgröße n_{Rest}, die die Anzahlkonzentration des aus dem Precursorzerfall stammenden Brennstoffgemisches pro Einheitsmasse Gasgemisch darstellt, folgt somit

$$\frac{d}{dt}n_{Rest} = -k_{Rest} \cdot n_{Rest} \qquad k_{Rest} = 9.4 \cdot 10^{10} \cdot exp\left(\frac{-24070\,K}{T}\right)\frac{1}{s}\,. \quad (3.4)$$

Die **Teilreaktion 2**, Nukleation, findet bei dem hier behandelten Prozess nicht statt, da aufgrund der hohen Übersättigung S ein Molekül SiO_2 bereits einen wachstumsfähigen Keim darstellt (Kap.2.1.3). Bei der Modellierung wird deshalb auch keine Nukleation berücksichtigt.

Bei der **Teilreaktion 3**, dem Partikelwachstum, wird der in Kapitel 2.1.4 beschriebene bimodale monodisperse Ansatz verwendet, da so eine hohe Genauigkeit bei hoher Effizienz erreichbar ist. Der Vergleich des monodispersen bimodalen Modells von J. Jeong und M. Choi [25] mit sektionalen Modellen, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

Die Aufteilung der Moden für den hier vorgestellten Prozess ist die folgende

- **Mode 1: Monomeranzahlkonzentration $\mathbf{n_{mono}}$ [1/kg]**
- **Mode 2: Partikelanzahlkonzentration N [1/kg]** .

Der erste Mode ist durch die Zerfallsreaktion eindeutig bestimmt. Die Keimgröße ist aufgrund der hohen Übersättigung konstant und entspricht der Molekülgröße. Der zweite Mode ist die Anzahlkonzentration der Partikel mit dem mittleren Durchmesser $d_{Partikel}$, die aus der Koagulation entsteht. Ein Partikel ist in diesem Modell als ein Teilchen definiert, das mindestens aus zwei Monomeren besteht. Diese Aufteilung folgt aus der parallel zum Partikelwachstum ablaufenden Monomerbildung und wird analog von J. Jeong und M. Choi [25] verwendet. Die Koagulationsprozesse, die in dem Modell ablaufen, sind die Koagulation innerhalb des ersten Modes bei dem zwei Monomere mit der Koagulationsrate $\beta_{1,1}$ stoßen, die Koagulation zwischen dem ersten und dem zweiten Mode mit $\beta_{1,P}$, bei dem ein Monomer mit einem Partikel stößt und die Koagulation innerhalb des zweiten Modes bei dem ein Partikel mit einem Partikel mit der Koagulationsrate $\beta_{P,P}$ stößt (Abb. 3.2).

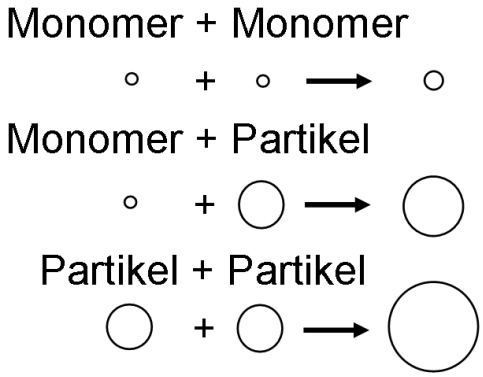


Abbildung 3.2: Koagulation im bimodalen Modellsystem

$$\frac{d}{dt}n_{mono} = k_{prec} \cdot n_{prec} - \rho \cdot \beta_{1,1} \cdot n_{mono}^2 - \rho\beta_{1,P} \cdot n_{mono} \cdot N \,. \tag{3.5}$$

Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung beschreibt die Bildung von Monomeren durch den Precursorzerfall (Gl. 3.3), der zweite den Abbau durch Koagulation zweier Monomere und der dritte Term den Abbau durch Koagulation eines Monomers mit einem Partikel. Die Partikelanzahlkonzentration N ist auf die Einheitsmasse Gasgemisch bezogen, ρ ist die Dichte des Gasgemisches. Analog ergibt sich für die Änderung der Partikelanzahlkonzentration

$$\frac{d}{dt}N = \rho \cdot \frac{1}{2}\beta_{1,1} \cdot n_{mono}^2 - \rho\frac{1}{2}\beta_{P,P} \cdot N^2 - \rho \cdot \frac{1}{2}\beta_{turb} \cdot N^2 \,. \tag{3.6}$$

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Koagulationsprozessen wird die turbulente Koagulation berücksichtigt, die die Partikelkollision aufgrund der turbulenten Schwankungnen beschreibt. Die turbulente Koagulationsrate in Abhängigkeit der Durchmesser der kollidierenden Partikel d_{P1}, d_{P2}, der turbulenten Dissipationsrate ϵ und der kinematischen Viskosität des Trägergases ν wurde von Saffman und Turner [117] bestimmt

$$\beta_{turb} = \left(\frac{\pi \cdot \epsilon}{120 \cdot \nu}\right)^{1/2} (d_{P1} + d_{P2})^3 \,. \tag{3.7}$$

Bei der Analyse der Simulationsergebnisse der Simulation des Gesamtsystems (Kap. 5.2) zeigt sich, dass selbst in der Grenzschicht, wo die turbulente Dissipationsrate ϵ große Werte annimmt, β_{turb} immer viel keiner als $\beta_{P,P}$ ist. Friedlander [38] zeigt, dass die turbulente Koagulation erst für Partikel mit einem Durchmesser $d_{partikel} > 1 \cdot 10^{-6} m$ die Größenordnung der Brownschen Koagulation erreicht.

Die Partikelvolumen-Konzentration V pro Einheitsmasse Gasgemisch nimmt durch den Übertritt der Monomere in den Partikelmode zu

$$\frac{d}{dt}V = \rho \cdot \beta_{1,1} \cdot n_{mono}^2 \cdot v_{mono} + \rho \cdot \beta_{1,P} \cdot n_{mono} \cdot N \cdot v_{mono} \,. \tag{3.8}$$

Aus jeder Kollision zweier Monomere mit dem Monomervolumen v_{mono} wird ein Partikel mit dem Volumen $2 \cdot v_{mono}$ und bei der Kollision eines Monomers mit einem Partikel nimmt das Partikelvolumen um v_{mono} zu. Der mittlere Partikeldurchmesser in jedem

finiten Volumen wird unter der Annahme sphärischer Partikel aus der Partikelvolumenkonzentration und der Partikelanzahlkonzentration berechnet

$$d_{Partikel} = \left(\frac{6 \cdot V}{\pi \cdot N}\right)^{1/3} . \tag{3.9}$$

In jedem finiten Volumen der gekoppelten Strömungs- und Partikelsimulation werden zusätzlich zu den Größen für die Strömungssimulation folgende Größen bilanziert

- Dimensionslose Zündverzugszeit $\Theta_{zünd.}$ $[-]$
- TEOS-Anzahlkonzentration n_{prec} $[1/kg]$
- Brennstoff-Anzahlkonzentration n_{Rest} $[1/kg]$
- Monomer-Anzahlkonzentration n_{mono} $[1/kg]$
- Partikel-Anzahlkonzentration N $[1/kg]$
- Partikel-Volumenkonzentration V $[m^3/kg]$.

Die Koppelung der aufgestellten Wachstumsbilanzen mit den Grundgleichungen der Strömungsmechanik erfolgt durch Überführung der Wachstumsgesetze in Transportgleichungen. Dazu wurde folgende weitere Annahme gemacht. Die Gesamtmasse des Trägergases ist konstant und gleich der Gesamtmasse im System. Die Bildung der Partikel, führt in dem Modell, lediglich zu einer Änderung der Gaseigenschaften. Die Masse der Partikel wird jedoch nicht aus der Bilanz subtrahiert. Unter Verwendung der Kontinuitätsgleichung für die Gesamtmasse lassen sich die Gleichungen der Wachstumsbilanzen in Transportgleichungen transformieren. Dazu werden die Zeitdifferentiale als substantielle Differentiale aufgefaßt und die Gleichungen beidseitig derart erweitert, dass sich eine konservative Form ergibt. Zusammen mit den instationären, kompressiblen Navier-Stokes-Gleichungen lautet die gekoppelte Formulierung damit:

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla\left(\rho \vec{v}\right) &= 0 \qquad (3.10)\\
\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} + \nabla\left(\rho \vec{v}\vec{v}\right) &= -\nabla p + \nabla\left(\mu\left(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}\right)\right) - \frac{2}{3}\nabla\left(\mu \nabla \vec{v}\right)\\
\frac{\partial \rho E}{\partial t} + \nabla\left(\rho E \vec{v}\right) &= -\nabla(\vec{v}p) + \nabla\left(\mu\left(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}\right)\vec{v} - \frac{2}{3}\nabla\left(\mu \nabla \vec{v}\right)\vec{v}\lambda \nabla T\right) + \Sigma q_i\\
\frac{\partial \rho \Theta_{Zünd.}}{\partial t} + \nabla\left(\rho \Theta_{Zünd.} \vec{v}\right) &= \rho \cdot \frac{1}{\tau_{Zünd}}\\
\frac{\partial \rho n_{prec}}{\partial t} + \nabla\left(\rho n_{prec} \vec{v}\right) &= -\rho \cdot k_{prec} \cdot n_{prec}\\
\frac{\partial \rho n_{Rest}}{\partial t} + \nabla\left(\rho n_{Rest} \vec{v}\right) &= -\rho \cdot k_{Rest} \cdot n_{Rest}\\
\frac{\partial \rho n_{mono}}{\partial t} + \nabla\left(\rho n_{mono} \vec{v}\right) &= \rho\left(k_{prec} \cdot n_{prec} - \rho \cdot \beta_{1,1} \cdot n_{mono}^2 - \rho \beta_{1,P} \cdot n_{mono} \cdot N\right)\\
\frac{\partial \rho N}{\partial t} + \nabla\left(\rho N \vec{v}\right) &= \rho\left(\rho \cdot \frac{1}{2}\beta_{1,1} \cdot n_{mono}^2 - \rho\frac{1}{2}\beta_{P,P} \cdot N^2 - \rho\frac{1}{2}\beta_{turb} \cdot N^2\right)\\
\frac{\partial \rho V}{\partial t} + \nabla\left(\rho V \vec{v}\right) &= \rho\left(\rho \cdot \beta_{1,1} \cdot n_{mono}^2 \cdot v_{mono} + \rho \beta_{1,P} \cdot n_{mono} \cdot N \cdot v_{mono}\right)
\end{aligned}
$$

3.2 Semiimplizite Behandlung der Quellterme

Die Quellterme der Transportgleichungen des Partikelmodells sind nichtlinear und nehmen sehr große Werte $O(10^{23})$ an. Dadurch wird das Gleichungssystem extrem steif und lässt sich ohne zusätzliche Maßnahmen nicht lösen. Eine Verkleinerung des Zeitschritts zur Stabilisierung führt zu so kleinen Zeitschritten, dass die Simulation nicht mehr sinnvoll durchgeführt werden kann. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu lösen ist eine semiimplizite Behandlung der Quellterme oder Operatorsplitting. Hierbei wird die Transportgleichung zunächst ohne Quellterme gelöst und die Quellterme werden anschließend mit der Lösung $t + \Delta t$ berechnet.

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial \rho \varphi}{\partial t} + \nabla\left(\rho \vec{v} \varphi\right) &= \rho \cdot \underbrace{\frac{D}{Dt}\varphi}_{S(\varphi(t))} \qquad (3.11)\\
\frac{\partial \rho \varphi}{\partial t} + \nabla\left(\rho \vec{v} \varphi\right) &= \rho \cdot S(\varphi(t)) \qquad (3.12)\\
& \qquad (3.13)
\end{aligned}
$$

Zunächst wird die Lösung φ^* ohne Quellterme bestimmt und anschließend wird der Quellterm mit dieser Lösung ausgewertet. Die Herleitung für die Umsetzung in der lehrstuhleigenen Software CATUM [133, 125, 124, 127] wird wie folgt in der Arbeit von Lauer [79] beschrieben.

$$\frac{\partial \rho\varphi}{\partial t} + \nabla\left(\rho\vec{v}\varphi\right) = 0 \Rightarrow \varphi^* \tag{3.14}$$

$$\frac{\partial \rho\varphi}{\partial t} = \rho \cdot S(\varphi) \tag{3.15}$$

$$\tag{3.16}$$

Die semiimplizite Formulierung zur Stabilisierung wird durch das Auswerten des Quellterms an der Stelle $t + \Delta t$ umgesetzt.

$$\frac{\partial \rho\,\varphi}{\partial t} = \rho\, Q(\varphi\,|_{t+\Delta t}) \approx \rho\,\left[Q\left(\varphi^*\right) + \left.\frac{\partial Q}{\partial \varphi}\right|_{\varphi^*} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial t} dt\right] \tag{3.17}$$

Nach dem Übergang von Ableitungen zu Differenz und aufgelöst ergibt sich [79]

$$\rho\,\varphi^{t+\Delta t} = \rho\,\varphi^* + \frac{\Delta t}{\left(1 - \Delta t \cdot \left.\frac{\partial Q}{\partial \varphi}\right|_{\varphi^*}\right)} \rho\, Q\left(\varphi^*\right) \tag{3.18}$$

Die Anwendung dieser Methode auf die Nichtgleichgewichts-Kondensation wird in der Arbeit von Wendenburg [158] beschrieben und die Ausarbeitung in Quelltext ist in dieser Arbeit enthalten. In der lehrstuhleigenen Software CATUM [133, 125, 124, 127] wird die oben angegebene Form verwendet um Quellterme zu stabilisieren und in der hier verwendeten Software Ansys CFX wird die Ableitung des Quellterms nach der Transportgröße angegeben. Nahezu alle Quellterme der hier beschriebenen Modelle wurden so stabilisiert, wodurch eine Limitierung des Zeitschritts durch die Partikelmodelle vermieden werden konnte.

3.3 Parameterstudie und Sensitivitätsanalyse

Das Ziel Nanopartikel mit definierten Eigenschaften zu erzeugen, lässt sich nur erreichen, wenn die die Auswirkungen der Einflussgrößen auf das Partikelwachstum qualitativ und quantitativ bekannt sind. Hierzu sind Parameterstudien an vereinfachten Systemen gut geeignet, da die einzelnen Parameter gezielt eingestellt und voneinander getrennt untersucht werden können. Parameter die einen großen Einfluss auf das Partikelwachstum haben, können so identifiziert werden, und das Simulationsmodell kann in dieser Richtung weiterentwickelt werden. Parameter die einen geringen Einfluss haben, können ggf. vernachlässigt werden. Durch die Ergebnisse der Parameterstudie können bei den experimentellen Untersuchung und bei den aufwendigen Simulationen des Gesamtsystems der Pilotanlage gezielt die Einflüsse mit signifikanter Auswirkungen auf die Partikeleigenschaften betrachtet werden. Für die Bewertung eines Modells und dessen Weiterentwicklung sind Parameterstudien essentiell, da Erweiterungen und Modifikationen des Modells so auf die Haupteinflussgrößen angewandt werden können. Des

weiteren werden die Einflüsse von Randbedingungen auf das Modell deutlich. Zu den vier wichtigsten Parametern zählen die Verweilzeit $t_{Verweil}$, der Ruhedruck am Einlaß p_{01}, die Ruhetemperatur am Einlaß T_{01} sowie der Massenanteil TEOS des Reaktionsgases. Die Verweilzeit $t_{Verweil}$ ist die Zeit zwischen der Einblasung des Precursors und der Beendigung des Partikelwachstums bzw. der Bestimmung des Durchmessers. Die einzelnen Prozesse der Partikelbildung sind vereinfacht auf Abbildung 3.3 dargestellt.

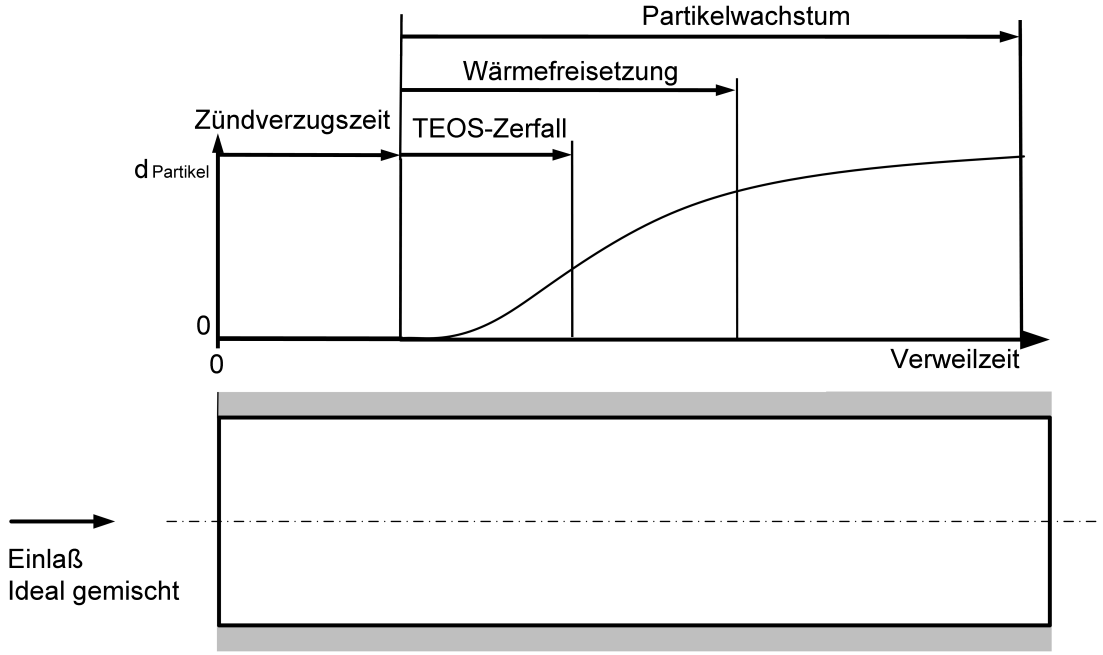


Abbildung 3.3: Partikeldurchmesser dargestellt über der Verweilzeit im Rohr $T_{01} = 1300\,K$, $p_{01} = 10\,bar$, Massenanteil TEOS 1%

Zunächst wird der Verlauf der wichtigsten Transportgrößen des oben vorgestellten Modells entlang der Achse eines 1-D Rohres dargestellt (Abb. 3.4). Die massenspezifische Anzahlkonzentration der Monomere n_{SiO_2} erhöht sich durch den TEOS-Zerfall und verringert sich durch die Kollision von Monomeren mit Monomeren oder Partikeln. Die Anzahlkonzentration der Partikel $n_{Partikel}$ steigt zunächst durch die Koagulation von Monomeren untereinander, die dadurch zu Partikeln werden. Durch die Koagulation der Partikel untereinander sinkt die Anzahlkonzentration der Partikel anschließend. Bei konstantem Gesamtpartikelvolumen wächst damit der Partikeldurchmesser (Gl. 3.9). Die Oxidation des organischen Anteils des Precursors und damit auch die Wärmefreisetzung verläuft langsamer als der Zerfall, deshalb sinkt die Konzentration n_{Rest} langsamer. Durch Koagulation wächst der Partikeldurchmesser mit steigender Verweilzeit (Bild 3.3). Die Änderung der Steigung der Kurve lässt sich dadurch erklären, dass aufgrund des bei dieser Eingangstemperatur sehr schnellen vollständigen Monomerverbrauchs nach kurzer Zeit keine neuen Partikel mehr durch Monomer-Monomer-Stöße entstehen. Dadurch wird die Partikelanzahl nur noch durch Partikel-Partikel-Stöße beeinflusst. Da ab dieser Position keine neuen kleinen Partikel mit dem Volumen von zwei Monomeren hinzukommen, die den mittleren Durchmesser stark herabsetzen, nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit zunächst zu. Durch die Partikel-Partikel-Stöße nimmt die Partikelanzahl ab, wodurch die Stoßfrequenz sinkt und sich entlang der Achse bis zum Ende des Rohres das Partikelwachstum wieder verlangsamt.

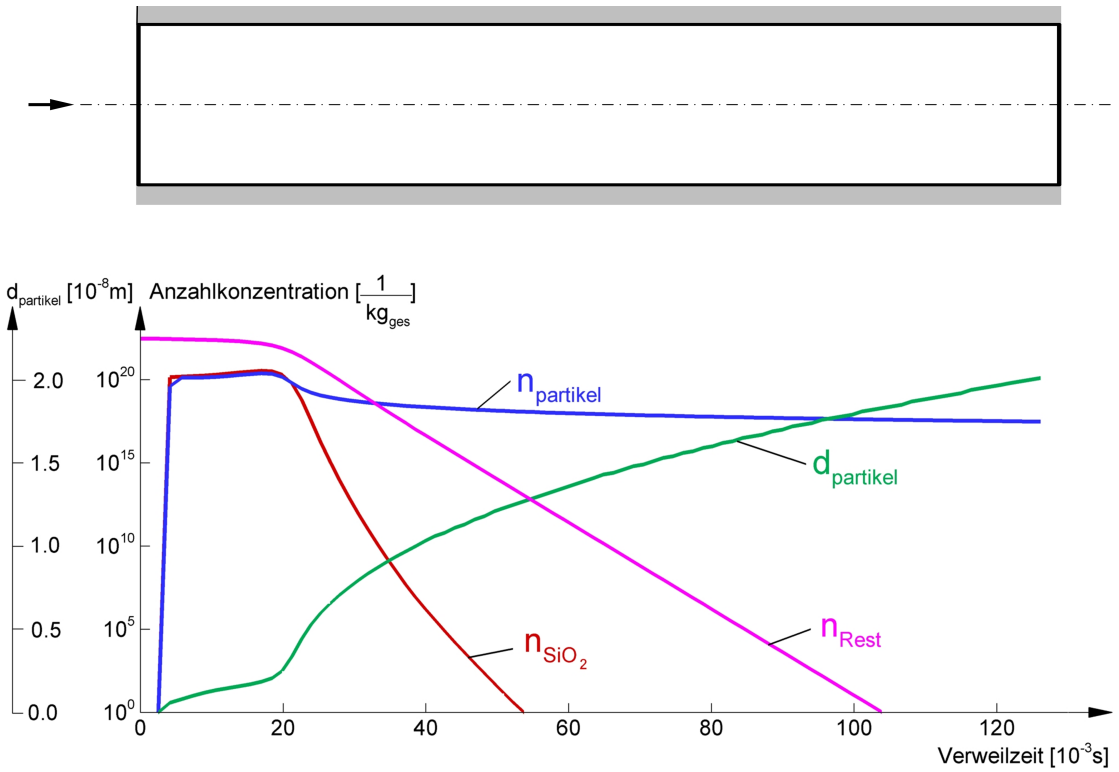


Abbildung 3.4: Anzahlkonzentrationen ausgewählter Transportgrößen $T_{01} = 1300\,K$, $p_{01} = 10\,bar$, Massenanteil TEOS 1%

3.3.1 Druckvariation

Durch eine Erhöhung des Totaldrucks am Einlaß des Rohres erhöht sich bei gleicher Temperatur die Dichte und damit auch die volumenspezifische Anzahlkonzentration. Dadurch steigt die Koagulationsrate an, die Endpartikelgröße steigt mit ansteigendem Totaldruck p_{01} am Einlaß. Die steigende Partikelgröße durch steigenden Totaldruck p_{01} und steigende Verweilzeit ist auf Abbildung 3.5 dargestellt.

3.3.2 Temperaturvariation

Durch die Variation der Totaltemperatur am Einlaß T_{01} wird hauptsächlich die Zerfallsreaktion beeinflusst, da diese exponentiell von der Temperatur abhängt. Für die in dieser Arbeit verwendete Arrheniusgleichung nach Herzler [62] ergibt sich eine Zündgrenze bei ca. $T = 1200\,K$. Ab ca. $T_{01} = 1200\,K$ läuft die Zerfallsreaktion so schnell ab, dass eine weitere Steigerung der Totaltemperatur am Eintritt keine signifikante Änderung des Partikeldurchmessers zur Folge hat (Abb. 3.6). Unterhalb dieser Temperatur steigt die Zündverzugszeit stark an und die Umsatzrate ist sehr klein. Dies wirkt sich direkt auf den Partikeldurchmesser aus, da durch die langsame Monomerbildung auch die Partikelbildung verlangsamt wird. Die Koagulationsrate sinkt ebenfalls für niedrigere Temperaturen, da sich die Brownsche Bewegung verlangsamt (Gl. 2.30). Die Zündverzugszeit nimmt für niedrigere Temperaturen zu (Gl. 2.3), somit beginnt der Zerfall später und die Endpartikelgröße wird reduziert.

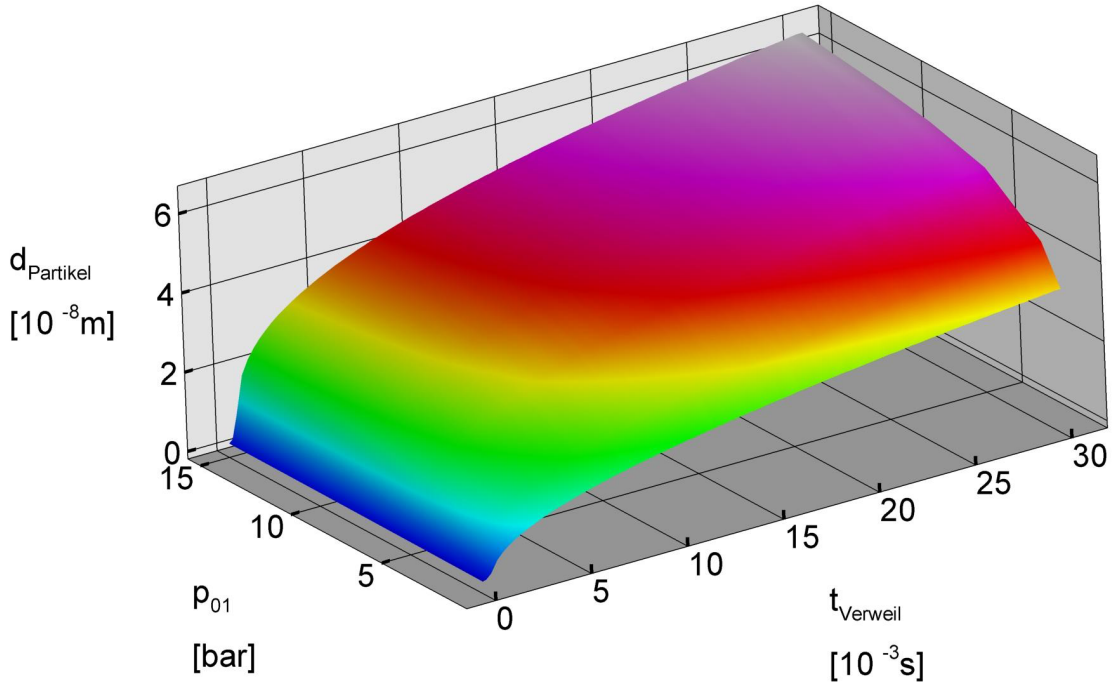


Abbildung 3.5: Partikeldurchmesser d_P über Totaldruck am Einlaß p_{01} und Verweilzeit $t_{Verweil}$, Massenanteil TEOS 1%, $T_{01} = 1300\,K$

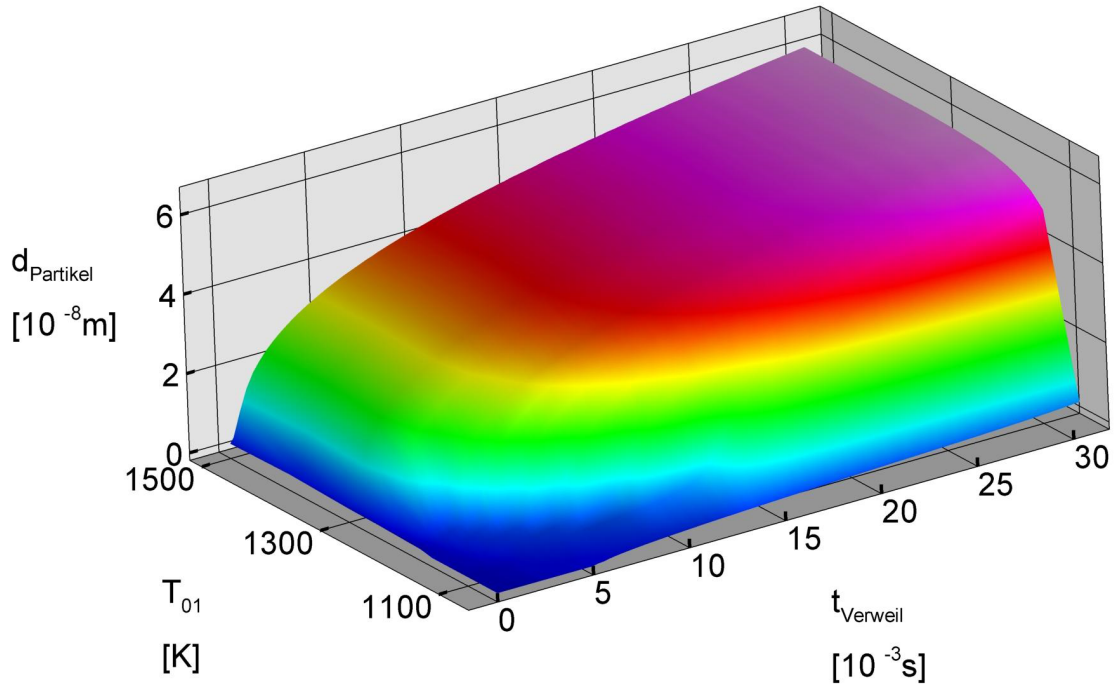


Abbildung 3.6: Partikeldurchmesser über Totaltemperatur am Einlaß T_{01} und Verweilzeit $t_{Verweil}$, Massenanteil TEOS 1%, $p_{01} = 10\,bar$

3.3.3 Variation des Precursormassenanteils

Eine Erhöhung des Precursormassenanteils steigert bei sonst gleichen Randbedingungen die Monomerbildungsrate, da diese proportional zur Precursorkonzentration ist (Gl. 3.5). Die daraus resultierende höhere Monomerkonzentration führt zu einem schnelleren Partikelwachstum. Durch eine erhöhte Precursorkonzentration wird zusätzlich mehr

Wärme freigesetzt, wodurch das Partikelwachstum ebenfalls beschleunigt wird.

Weiterhin ist aus Bild 3.7 ersichtlich, dass sich mit ansteigendem TEOS Massenanteil die volumenspezifische Partikelanzahlkonzentration erhöht, jedoch einen Maximalwert bei einem TEOS Massenanteil für diesen Fall von 0.7% erreicht. Die folgenden zwei Mechanismen wirken entgegengesetzt. Die Zunahme erklärt sich aus der mit steigendem TEOS Massenanteil ebenfalls steigenden Monomeranzahl zu Beginn der Reaktion. Da nach $5 \cdot 10^{-3}s$ aber Precursor und Monomere verbraucht sind, sind nach $3 \cdot 10^{-2}s$ ausschließlich Partikel vorhanden. Das Partikelwachstum hängt maßgeblich von den Stoßfrequenzen β und der Partikelanzahlkonzentration im Quadrat N^2 ab. Da β durch die Temperatur und die Partikelgröße steigt, nimmt mit zunehmender Precursorkonzentration die Partikelanzahl schneller ab.

Ein weiterer Grund für die Abnahme der volumenspezifischen Anzahlkonzentration ist die Zunahme der Temperatur mit dem Precursormassenanteil, da durch die steigende Temperatur die Dichte sinkt. Die Erhöhung des TEOS Massenanteils um 0.5%-Punkte führt nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik (Gl. 3.19) zu einem Temperaturanstieg von 100 K, dadurch nimmt die Dichte des Trägergases um ca. 7% ab. Die erhöhte Monomeranzahl und die größeren Partikeldurchmesser führen zu einem Anstieg der Stoßfrequenz β. Die gesteigerte Stoßfrequenz β führt zu einer schnelleren Reduktion der Partikelanzahl. Damit lässt sich der Verlauf der volumenspezifischen Partikelanzahlkonzentration in Bild 3.7 erklären. Bis zu einem TEOS Massenanteil von 0.7% steigt die volumenspezifischen Partikelanzahlkonzentration und sinkt dann aufgrund der Dichteabnahme und des Anstiegs der Stoßfrequenz wieder.

$$\Delta T = \frac{\frac{m_{TEOS}}{m_{ges}} \cdot \Delta h_r}{c_p} \tag{3.19}$$

Mit steigendem Precursormassenanteil und mit steigender Verweilzeit steigt der Partikeldurchmesser (Abb. 3.8). Es gilt zu beachten, dass hier explizit die Verweilzeit betrachtet wurde und die steigende Strömungsgeschwindigkeit durch die Dichteabnahme aufgrund der reaktiven Wärmezufuhr mit berücksichtigt wurde.

3.3.4 Validierung des Partikelmodells

Ein Rechnungs-Messungs-Vergleich des hier vorgestellten Partikelmodells wurde anhand eines Experiments von Abdali et al. [1] durchgeführt. Der Reaktor verwendet ein mittels Mikrowellen erzeugtes Plasma zur Zündung des Precursors und das Partikelwachstum findet innerhalb eines durch einen Rohrofen beheizten Quarzrohres statt. Die dort vorliegende Rohrströmung mit einer Geschwindigkeit von O(10) m/s kann aufgrund ihrer Einfachheit quantitativ präzise und effizient berechnet werden. Im Plasmareaktor werden Zerfall, Nukleation, Wärmefreisetzung und Wachstum analog zur Pilotanlage des GiP Prozesses abgebildet. Die mittlere freie Weglänge ist aufgrund des sehr niedrigen Drucks sehr viel größer als in der Pilotanlage des GiP Prozesses.

Bei dem Experiment wurde der Druck am Eintritt von $4 \cdot 10^{-2} bar$ in $1 \cdot 10^{-2} bar$ Schritten auf $7 \cdot 10^{-2} bar$ erhöht. Aufgrund des konstant gehaltenen Volumenstroms reduziert sich korrespondierend die Strömungsgeschwindigkeit, wodurch sich die Verweilzeit erhöht. Die simulierten Partikeldurchmesser stimmen, bei gleichen Randbedingungen, bis auf

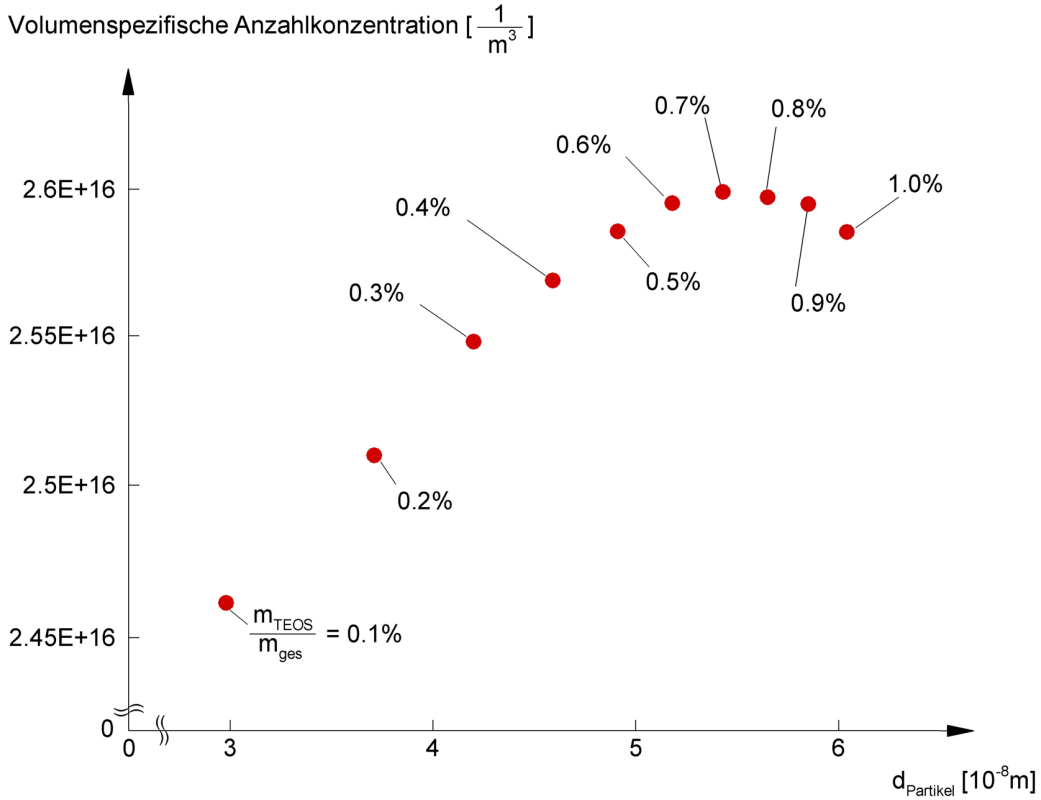


Abbildung 3.7: Volumenspezifische Partikelanzahlkonzentration über dem Partikeldurchmesser $T_{01} = 1300\,K$, $p_{01} = 10\,bar$, Verweilzeit $t = 3 \cdot 10^{-2} s$

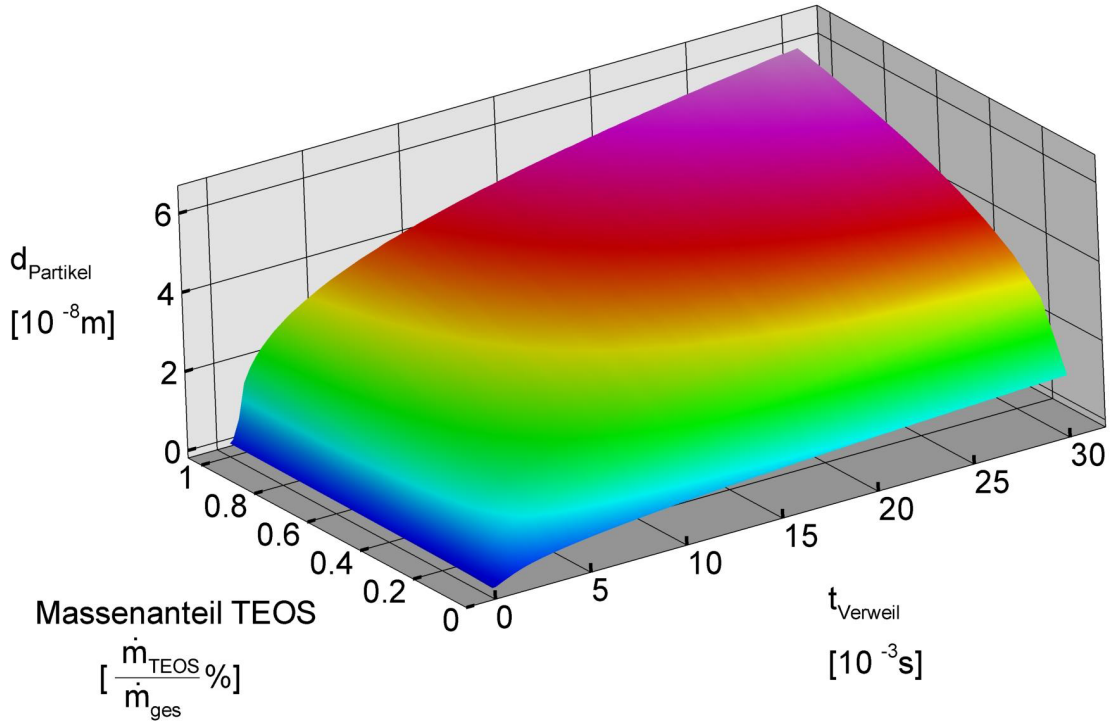


Abbildung 3.8: Partikeldurchmesser über TEOS Massenanteil und Verweilzeit $t_{Verweil}$

eine Abweichung von 6% mit den experimentell bestimmten überein (Bild 3.9). Mit einer 3-D Modellierung lässt sich selbst für diese einfache Rohrströmung die Übereinstimmung weiter verbessern [8].

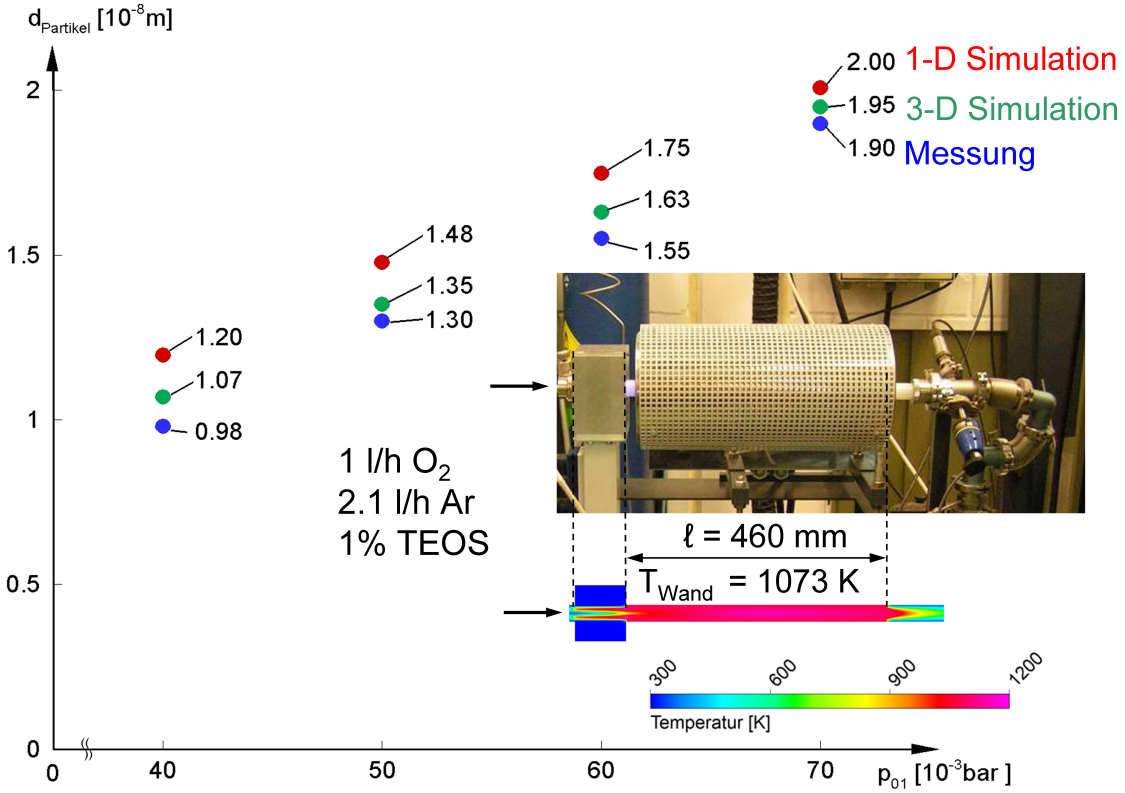


Abbildung 3.9: Rechnungs-Messungs-Vergleich anhand der Messergebnisse von Abdali et al. [1, 8], $T = 1073\,K$, Massenanteil TEOS 1%

Kapitel 4

Analytische und numerische Auslegung der gasdynamisch initiierten Partikelerzeugung

Die Realisierung des neuen Verfahrens zur gasdynamisch initiierten Nanopartikelerzeugung erfolgte systematisch über eine schrittweise Verfeinerung der Modellierung, um effizient die optimale Konfiguration der Pilotanlage zu erreichen. Die einzelnen Auslegungsschritte sind jeweils durch Rechnungs-Messungs-Vergleiche bestätigt worden. Ausgehend von 1-D analytischen Vorauslegungen konnten durch 2-D CFD-Simulationen die Einflüsse der Energiezufuhr im Unterschall und der Reibung bewertet werden. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde mit nichtreaktiven 3-D Navier-Stokes Rechnungen die 3-D Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung, die in diesem Fall zu der Ausbildung eines Stoßsystems führt, untersucht. Mit der Konfiguration der 3-D Pilotanlage wurden die Wechselwirkungen zwischen dem Stoßsystem mit der Reaktion im Bezug auf die Partikeleigenschaften untersucht und Betriebsparameter für die experimentellen Untersuchungen bestimmt.

4.1 Definition des Gesamtsystems und der Teil- und Ersatzsysteme

Die analytische Auslegung und die numerischen Untersuchungen sind an verschiedenen Systemen durchgeführt worden. Die Teil- und Ersatzsysteme sind zur Analyse einzelner Phänomene erstellt worden.

- **1-D Vorauslegung - Wechselwirkung Energiezufuhr/Stoßlage**
- **2-D Simulationen - Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung + Energiezufuhr und Wandkühlung**
- **3-D Simulationen - Anlagengeometrie- und Betriebspunktdefinition - Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung + Partikelbildung**

4.2 Auslegung

Bevor aufwendige numerische Untersuchungen vorgenommen werden können, muss 1-D analytisch eine Geometrie bestimmt werden, die die Basis hierfür bildet.

4.2.1 1-D analytische Auslegung

Mit Hilfe der folgenden einfachen Gleichungen lässt sich ein doppelt blockiertes System mit Wärmezufuhr und einem stationären Verdichtungsstoß mit definierter Vorstoßmachzahl auslegen. Für die 1-D analytische Auslegung wurde vereinfachend angenommen, dass die Energiezufuhr unabhängig von der Strömung durch eine Funktion vorgegeben ist und bei konstantem Querschnitt erfolgt. Viskosität wurde vernachlässigt und die folgenden Größen sind vorgegeben: Die Ruhetemperatur T_{01}, der Ruhedruck p_{01} am Eintritt, der erste engste Querschnitt A_1^*, die Vorstoßmachzahl M und die zugeführte Energie q.

Die dimensionslose Energie Q ist wie folgt definiert

$$Q = \frac{q}{h_1 + \frac{{w_1}^2}{2}} = \frac{q}{c_p T_{01}} \,. \tag{4.1}$$

mit der statischen Enthalpie h_1 und der Strömungsgeschwindigkeit w_1 am Eintritt.

Obwohl es sich bei dem hier betrachteten System um eine Unterschallenergiezufuhr handelt, und es somit zu einer Stromaufwirkung durch die Energiezufuhr kommt, kann für diese Konfiguration der zweite engste Querschnitt direkt berechnet werden. Dies ist möglich, da die Randbedingung stromab der Energiezufuhr nicht festgelegt ist. Für den Fall, dass die gesuchte Größe die Vorstoßmachzahl bei bekanntem Querschnitt A_2^* ist, muss das System von hinten nach vorne berechnet werden.

Für eine stationäre Strömung in dem doppelt blockierten System (Abb. 4.1) muss der Massenstrom konstant sein

$$\dot{m} \;=\; \rho \cdot w \cdot A \;=\; \rho_1^* \cdot w_1^* \cdot A_1^* \;=\; \rho_3^* \cdot w_3^* \cdot A_3^* \,. \tag{4.2}$$

Mit Annahme idealen Gases zur Berechnung der Dichte ρ und mit der Definition der Schallgeschwindigkeit c

$$\rho^* \;=\; \frac{p^*}{R \cdot T^*} \tag{4.3}$$

$$w^* \;=\; c^* \;=\; \sqrt{\kappa \cdot R \cdot T^*} \,, \tag{4.4}$$

dem Energiesatz und der Isentropenbeziehung für den Druck

$$\frac{T^*}{T_0} \;=\; \frac{2}{\kappa + 1} \tag{4.5}$$

$$\frac{p^*}{p_0} = \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \tag{4.6}$$

ergibt sich für den Massenstrom

$$\dot{m} = \rho^* \cdot w^* \cdot A^* = \frac{p_0 \cdot A^*}{\sqrt{T_0}} \cdot \sqrt{\frac{\kappa}{R}\left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa-1}}} = konst.. \tag{4.7}$$

Für konstante Stoffwerte Isentropenexponent κ und Spezifische Gaskonstante R lässt sich die Änderung des kritischen Querschnitts wie folgt ausdrücken

$$\frac{A_3^*}{A_1^*} = \frac{p_{01} \cdot \sqrt{T_{03}}}{p_{03} \cdot \sqrt{T_{01}}}. \tag{4.8}$$

Somit lässt sich der kritische Querschnitt der Sekundärdüse analytisch berechnen, wenn die Änderungen des Ruhedrucks und der Ruhetemperatur bekannt sind. Mit der Annahme einer reibungsfreien Strömung nimmt der Ruhedruck ausschließlich aufgrund des Stoßverlustes und des Ruhedruckverlustes über die Energiezufuhr ab. Der Ruhedruckverlust über einen senkrechten Verdichtungsstoß lässt sich wie folgt berechnen

$$\frac{\hat{p}_0}{p_0} = \left[1 + \frac{2\kappa}{\kappa+1}\left(M^2-1\right)\right]^{-\frac{1}{\kappa-1}} \cdot \left[1 - \frac{2}{\kappa+1}\left(1-\frac{1}{M^2}\right)\right]^{\frac{-\kappa}{\kappa-1}} \tag{4.9}$$

und die Ruhedruckänderung über die Energiezufuhr bei konstantem Querschnitt ist [175]

$$\left(\frac{p_{02}}{p_{01}}\right)_{1,2} = \frac{M_1^2\left(1+\frac{\kappa-1}{2}\,\frac{\kappa+\frac{1}{M_1^2} \pm \sqrt{\mathbf{D}}}{\kappa+\frac{1}{M_1^2} \mp \kappa\sqrt{\mathbf{D}}}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}\left(\kappa+\frac{1}{M_1^2} \mp \kappa\sqrt{\mathbf{D}}\right)}{(\kappa+1)\left(1+\frac{\kappa-1}{2}M_1^2\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}} \tag{4.10}$$

mit

$$D = \left(\kappa+\frac{1}{M_2^2}\right)^2 - 2\,(\kappa+1)\left(\frac{1}{M_2^2}+\frac{\kappa-1}{2}\right)(1+Q)\ . \tag{4.11}$$

Aus dem Energiesatz folgt für die Änderung der Ruhetemperatur

$$T_{03} = (1+Q)\cdot T_{01}\ . \tag{4.12}$$

Der engste Querschnitt der Sekundärdüse lässt sich somit explizit berechnen

$$A_3^* = A_1^* \cdot \frac{p_{01}}{p_{03}} \cdot \sqrt{(1+Q)}\,. \tag{4.13}$$

Für die angegebene Geometrie (Abb. 4.1) wurde eine 2-D ebene CFD-Simulation mit vorgegebener Energiezufuhr mit der analytischen 1-D Lösung verglichen (Abb. 4.2).

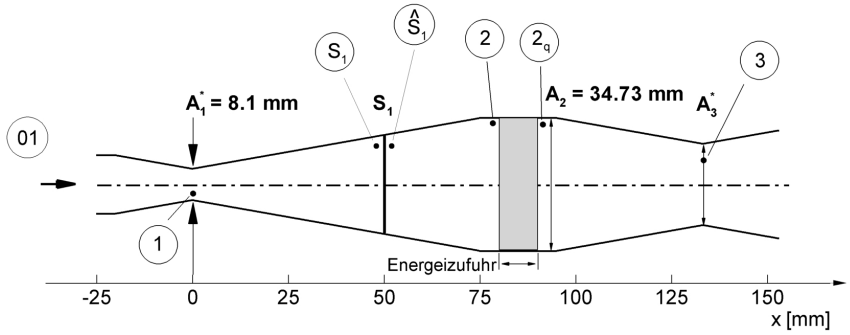


Abbildung 4.1: 1-D Ersatzsystem

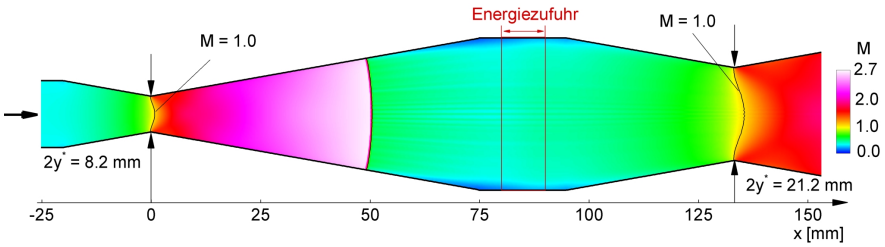


Abbildung 4.2: 2-D Simulation des Ersatzsystems zur Bestätigung der 1-D analytischen Auslegung

4.2.2 2-D numerische Auslegung

Mit dieser analytischen Abschätzung wurde das erste 2-D Ersatzsystem erstellt. Hier mussten die folgenden Vorgaben erfüllt werden

- Ruhetemperatur $T_{01} = 1300\,K$
- Ruhedruck $p_{01} = 10\,bar$
- Gesamtmassenstrom $\dot{m}_{ges} = 0.1\,kg/s$
- Einmischtemperatur TEOS $T \leq 1200\,K$
- Zündverzugszeit TEOS (1200 K) $\tau_{Zünd} = 4.3 \cdot 10^{-4}\,s$
- Mischungslänge $l_{mix} = 150\,mm$
- Massenanteil TEOS $\frac{\dot{m}_{TEOS}}{\dot{m}_{ges}} = 1\%$
- Reaktionsenthalpie TEOS $25.4\,MJ/kg_{TEOS}$

4.2.2.1 Reibungsfreie, adiabate Simulation

Die Ruhetemperatur ist in der Basisauslegung so gewählt worden, dass sie deutlich über der Zündtemperatur des Precursors liegt, aber bei einem angestrebten Massen-

anteil TEOS $\frac{\dot{m}_{TEOS}}{\dot{m}_{ges}} = 1\%$ nicht durch die Reaktionsenthalpie über $T = 1500\,K$ steigt, um die Stahlstruktur des Reaktors nicht zu überlasten bzw. die durch Wandkühlung abgeführte Wärme zu begrenzen. Der Ruhedruck am Einlaß wurde so gewählt, dass trotz der hohen Ruhedruckverluste durch Reibung und Energiezufuhr bzw. Verbrennung ein ausreichend großes Druckverhältnis über die Sekundärdüse bereitgestellt wird, um beim Ausströmen gegen Atmosphärendruck das gasdynamische Quenchen sicher zu stellen. Die erreichbare Machzahl in der Quenche lässt sich über das empirische Summerfield-Kriterium [141] gut abschätzen, wenn der statische Druck p innerhalb der Düse ca. 40% der Austrittsdrucks p_{exit} erreicht hat, kann es zu einer Ablösung und damit zu einem Stoß kommen.

$$p/p_{exit} \geq 0.4 \tag{4.14}$$

Der Gesamtmassenstrom von $\dot{m}_{ges} = 0.1\,kg/s$ ist durch die Betriebskosten nach oben beschränkt, da für das Aufheizen relativ teures Erdgas verwendet wird. Bei einem Massenanteil TEOS $\frac{\dot{m}_{TEOS}}{\dot{m}_{ges}} = 1\%$ ist der Massenanteil der Nanopartikel bei vollständigem Umsatz

$$\frac{\dot{m}_{SiO_2}}{\dot{m}_{ges}} = \frac{\dot{m}_{TEOS}}{\dot{m}_{ges}} \cdot \frac{\mathcal{M}_{SiO_2}}{\mathcal{M}_{TEOS}} = 0.29\% \tag{4.15}$$

mit den Molmassen von TEOS $\mathcal{M}_{TEOS} = 208.32\ g/mol$ und Siliziumdioxid $\mathcal{M}_{SiO_2} = 60.1\ g/mol$.

Pro Stunde wird so ca. $1\,kg$ Nanopartikel auf dem Filter abgeschieden. Diese Menge ist ausreichend, um das Produkt, dass innerhalb eines Versuchstages produziert wurde, in einer Anwendung zu erproben.

Aus den Vorgaben der Ruhegrößen und dem Gesamtmassenstrom ergibt sich die Fläche des ersten engsten Querschnitts A_1^*

$$A_1^* = \frac{\dot{m}_{ges}}{\rho^* \cdot w^*} = \frac{\dot{m}_{ges} \cdot \sqrt{T_0}}{p_0} \cdot \left(\frac{\kappa}{R} \left(\frac{2}{\kappa+1} \right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa-1}} \right)^{\left(-\frac{1}{2}\right)} = 89\,mm^2. \tag{4.16}$$

Damit ergibt sich für eine Vorstoßmachzahl $M = 2.3$ nach Gleichung (2.2) ein Querschnitt von $A_{S_1} = 2.19 \cdot A_1^* = 195\,mm^2$. Die vorgegebene Mischungslänge ist $l_{mix} = 150\,mm$, der Gesamtöffnungswinkel

$$\alpha_{ges} = \arctan\left(\frac{\frac{A_1^*}{t} - \frac{A_{S_1}}{t}}{l_{mix}} \right) = 2.67\,^\circ \approx 3\,^\circ \tag{4.17}$$

mit der der konstanten Tiefe $t = 15\,mm$. Der Öffnungswinkel wird auf $\alpha_{ges} = 3\,^\circ$ aufgerundet. Diese Basisauslegung wurde verwendet, um die Einflüsse der Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung und der Wärmezufuhr gezielt zu bestimmen.

Das in Bild 4.3 gezeigte adiabate, reibungsfreie System stellt den idealen Fall dar, der als Ziel für die Verbesserung des realen, reibungsbehafteten, diabaten Systems ver-

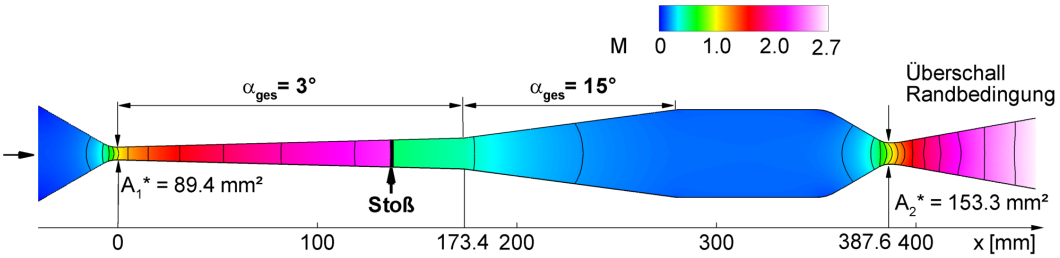


Abbildung 4.3: 2-D Ersatzsystem

wendet wurde. Die Verläufe der Machzahl M, der statischen Temperatur T und des statischen Drucks p sind in Bild 4.4 dargestellt. Die Strömung wird durch den konvergenten Teil der Primärdüse auf Schallgeschwindigkeit $M = 1$ und stromab durch den divergenten Teil der Primärdüse bis zum Verdichtungsstoß auf die Vorstoßmachzahl $M = 2.3$ beschleunigt. Die Nachstoßmachzahl ist $M = 0.53$ und stromab wird die Unterschallströmung im Diffusorteil weiter verzögert. Der Nachstoßdruck und die Nachstoßtemperatur lassen sich wie folgt mit den bekannten Gleichungen berechnen

$$\hat{M}^2 = \frac{1 + \frac{\kappa-1}{\kappa+1}\left(M^2 - 1\right)}{1 + \frac{2\kappa}{\kappa+1}\left(M^2 - 1\right)} \tag{4.18}$$

$$\frac{\hat{p}}{p} = 1 + \frac{2\kappa}{\kappa+1}\left(M^2 - 1\right) \tag{4.19}$$

$$\frac{\hat{T}}{T} = \left[1 + \frac{2\kappa}{\kappa+1}\left(M^2 - 1\right)\right]\left[1 - \frac{2}{\kappa+1}\left(1 - \frac{1}{M^2}\right)\right]. \tag{4.20}$$

Die Temperaturerhöhung über den Verdichtungsstoß ist im reibungsfreien instantan, d.h. die Heizrate ist unendlich groß. Stromab des Reaktorteils mit konstanten Querschnitt wird die Strömung durch die Sekundärdüse wieder von Unterschallgeschwindigkeit auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt. Durch die Expansion der Strömung auf Überschallgeschwindigkeit nimmt die statische Temperatur ab. Die Kühlrate ist geometrieabhängig, wobei die Lavaldüsengleichung (Gl.2.2) den Zusammenhang zwischen dem Querschnitt und der Machzahl angibt. Die Temperatur ergibt sich aus dem Energiesatz

$$\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{\kappa - 1}{2} M^2 . \tag{4.21}$$

Bei der hier gezeigten Geometrie der Sekundärdüse ergibt sich eine mittlere Kühlrate von $dT/dt = -10^6\, K/s$. Diese hohe Kühlrate ist notwendig, um ein Sintern der Partikel auszuschließen.

4.2.2.2 Reibungsfreie, diabate Simulation mit vorgegebener Wärmezufuhr

Um den Einfluss der Wärmezufuhr zu untersuchen, wird das 2-D Ersatzsystem mit vorgegebener Wärmezufuhr $q_1 = 254\, kJ/kg$ simuliert, die der Reaktionsenthalpie von 1%

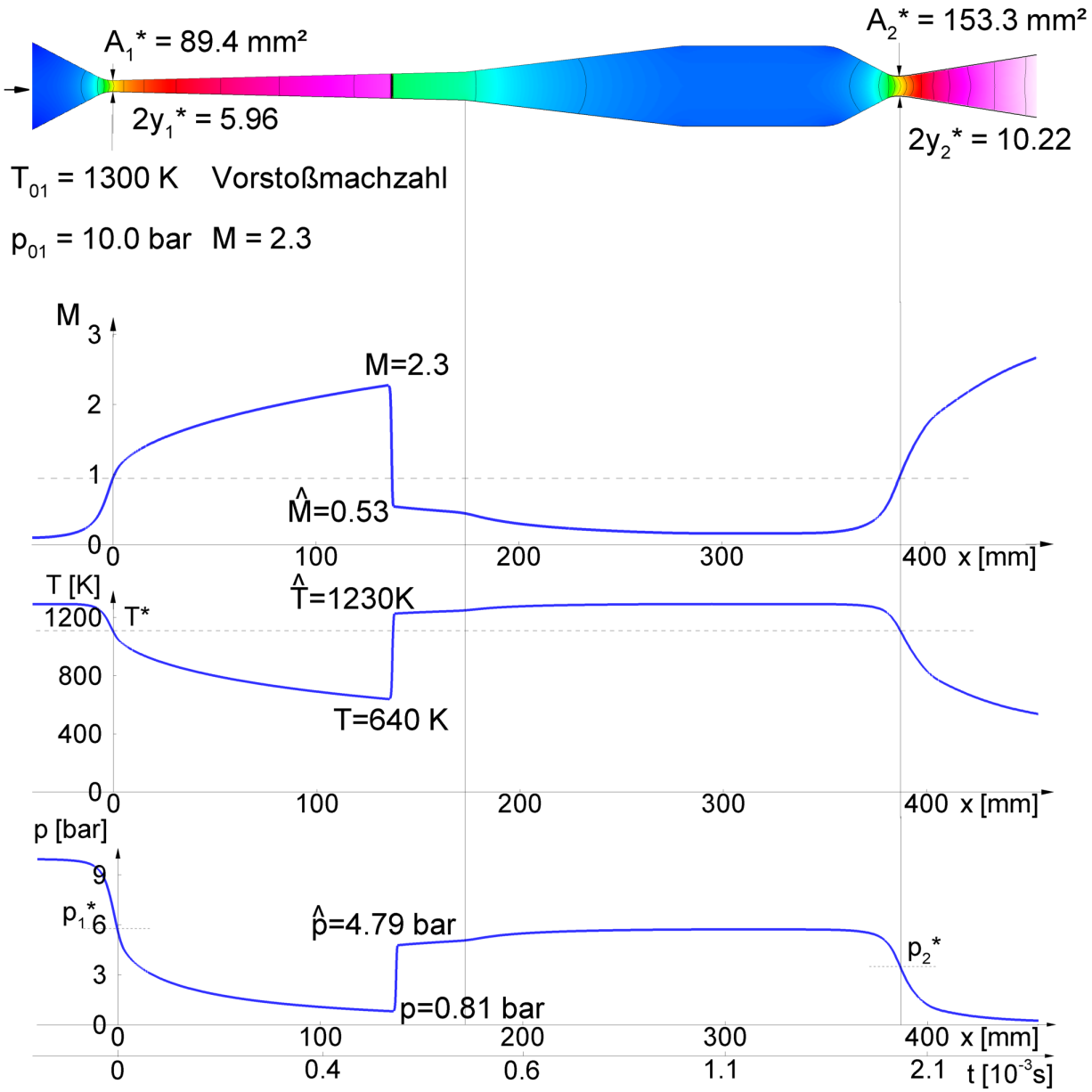


Abbildung 4.4: 2-D Ersatzsystem, reibungsfrei, adiabat

TEOS bezogen auf den Gesamtmassenstrom entspricht. Hierzu wird in der Strömungssimulation ein Quellterm im Energiesatz vorgegeben. Unter der Annahme konstanter Wärmekapazität ergibt sich für die Totalenthalpiezunahme

$$\Delta h_0 = c_p \Delta T_0 = q \tag{4.22}$$

Um einen Verlauf für die vorgegebene Wärmezufuhr zu erhalten, der dem Verlauf einer Verbrennung entspricht, und um die Stabilität des Strömungslösers nicht durch zu große Gradienten zu beeinträchtigen, wurde hier eine *sin* Funktion gewählt (Abb. 4.5).

Die der vorgegebenen Funktion $q(x)$ ist im Intervall $x_0 < x < x_1$ wie folgt definiert

$$q(x) = sin\left(\frac{\pi}{2}\frac{x - x_0}{x_1 - x_0}\right)\frac{\pi}{2}\frac{1}{x_1 - x_0} \cdot q_1 \tag{4.23}$$

mit der gesamten zugeführten Wärme q_1, die sich aus der Reaktionsenthalpie des TEOS und dem Massenanteil berechnet

$$q_1 = \frac{\dot{m}_{TEOS}}{\dot{m}_{ges}} \cdot 25.4\, MJ/kg_{TEOS} = 254\, kJ/kg_{ges}\,. \tag{4.24}$$

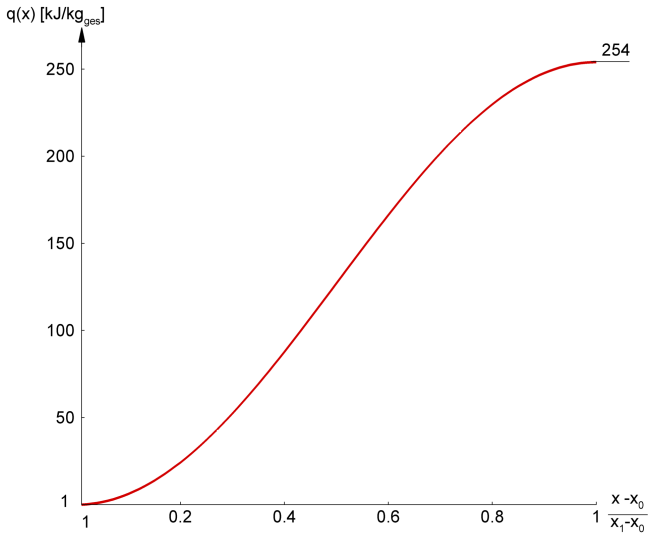


Abbildung 4.5: Verlauf der vorgegebenen Wärmezufuhr

Diese vorgegebene entkoppelte Wärmezufuhr verschiebt den Stoß im Vergleich zur adiabaten Simulation stromauf (Abb. 4.6). Aufgrund der Wärmezufuhr sinkt der Ruhedruck und die Ruhetemperatur steigt an. Mit zunehmender Wärmemenge wird der Stoß immer weiter stromauf verschoben, bis im Grenzfall gar kein Überschall mehr auftritt. In dem hier vorgestellten Fall nimmt die Vorstoßmachzahl von $M = 2.3$ auf $M = 2.1$ ab. Die integrale Betrachtung aus dem vorangegangen Kapitel gilt nur für eine Wärmezufuhr bei konstantem Querschnitt, für die Wärmezufuhr bei variablen Querschnitt müssen differentielle Betrachtungen angestellt werden. Die Änderung der Machzahl in einer Düse mit variablen Querschnitt ergibt sich nach Oswatitsch [101]

$$\frac{1}{M}\frac{dM}{dx} = \frac{1+\dfrac{\kappa-1}{2}\cdot M^2}{M^2-1} \cdot \left(\frac{1}{A}\frac{dA}{dx} - \frac{1+\kappa\cdot M^2}{2\cdot\left(1+\left(\dfrac{q}{c_p\cdot T_{01}}\right)\right)} \cdot \frac{d\left(\dfrac{q}{c_p\cdot T_{01}}\right)}{dx} \right)\,. \tag{4.25}$$

Mit Wärmezufuhr muss der gleiche Massenstrom durch den zweiten engsten Querschnitt strömen wie ohne Wärmezufuhr. Dazu müssen bei gleichem Querschnitt A_2^* die kritischen Massenstromdichten $\rho^* \cdot u^*$ ohne und mit Wärmezufuhr gleich groß sein. Hierzu muss der Ruhedruckverlust abnehmen, um die Dichteabnahme durch die Wärmezufuhr zu kompensieren. Dies geschieht durch eine Stromaufverlagerung des Stoßes mit einer kleineren Vorstoßmachzahl und daraus folgend einem kleineren Ruhedruck-

verlust.

$$\begin{aligned} \rho^*_{adi} \cdot u^*_{adi} &= \rho^*_{dia} \cdot u^*_{dia} \\ \frac{p_{adi}*}{R\,T^*_{adi}} \sqrt{\kappa\,R\,T_{adi}*} &= \frac{p_{dia}*}{R\,T^*_{dia}} \\ \sqrt{\kappa\,R\,T_{dia}*} \\ \frac{p_{adi}*}{p_{dia}*} &= \frac{T^*_{adi}}{T^*_{dia}} \frac{\sqrt{T_{dia}*}}{\sqrt{T_{adi}*}} \\ \frac{p_{0,adi}}{p_{0,dia}} &= \frac{p_{adi}*}{p_{dia}*} = \sqrt{1+Q} \end{aligned} \tag{4.26}$$

Der kritische Druck im zweiten engsten Querschnitt A^*_2 muss mit Wärmezufuhr um den Faktor $\sqrt{1+Q}$ größer sein, um die geringere Dichte zu kompensieren. Das zeigt sich deutlich im Druckverlauf im Bild 4.6, der kritische Druck p^*_2 mit Wärmezufuhr (rot) ist größer als ohne (blau).

4.2.2.3 Reibungsbehaftete, adiabate Simulation

Der Einfluss der Viskosität wurde zur Trennung der Einflüsse zunächst separat untersucht. Der hier auftretende Verlust wird durch die Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung dominiert. Im adiabaten reibungsbehafteten 2-D Fall (Abb. 4.7) ergab sich durch Zufall eine gleiche Vorstoßmachzahl $M = 2.1$ wie bei dem diabaten reibungsfreien 2-D Fall mit Wärmezufuhr. Der Ruhedruckverlust im adiabaten reibungsbehafteten Fall teilt sich in den Stoßverlust und in den viskosen Verlust auf. Der Ruhedruckverlust über einen senkrechten Verdichtungsstoß mit einer Vorstoßmachzahl von $M = 2.3$ ist $\hat{p}_0/p_{01} = 0.58$ und mit einer Vorstoßmachzahl von $M = 2.1$ ist $\hat{p}_0/p_{01} = 0.67$. Der Ruhedruckverlust aufgrund der viskosen Effekte ist aber deutlich größer als die Differenz der Stoßverluste, da im reibungsbehafteten Fall nicht über einen einzelnen senkrechten Verdichtungsstoß verzögert wird, sondern über einige schiefe Verdichtungsstöße. Die Ruhedruckabnahme über die schiefen Verdichtungsstöße ist geringer als die über einen senkrechten Verdichtungsstoß, da nur die Normalkomponente der Machzahl auf den Verdichtungsstoß in den Ruhedruckverlust eingeht. Bild 4.8 zeigt das Stoßsystem, dass sich aufgrund der Wechselwirkung der Verdichtungsstöße mit der Grenzschicht bildet. Die Dickenänderung der Grenzschicht und der Rezirkulationsgebiete führt zu einer Änderung der effektiven Wandkontur, wodurch die Machzahlverteilung innerhalb der Düse beeinflusst wird. In Kapitel 6.2 wird dies im Detail beschrieben.

4.2.2.4 Reibungsbehaftete, diabate Simulation mit vorgegebener Wärmezufuhr

Die Anpassung des doppelt blockierten Systems erfolgt bei Wärmezufuhr im reibungsfreien Fall und im adiabaten reibungsbehafteten Fall über eine Stromaufverlagerung des Stoßes. Wenn die Wärmezufuhr und Reibungseffekte überlagert werden, verschiebt sich der Stoß noch weiter stromauf und die Vorstoßmachzahl sinkt auf $M = 1.9$ ab (Abb. 4.9). Für den Betrieb der Pilotanlage bedeutet das, dass für die Konstanthaltung der

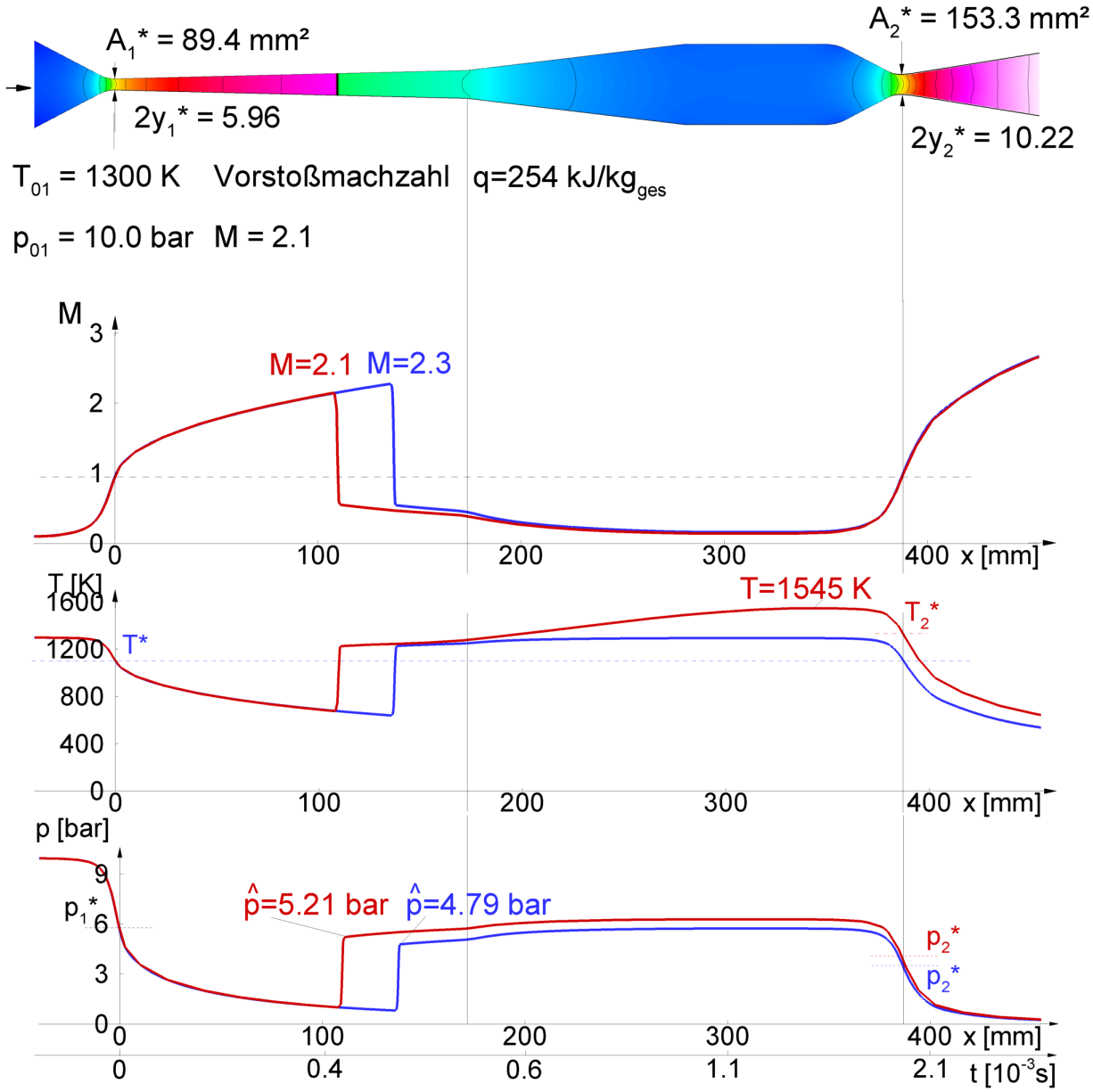


Abbildung 4.6: 2-D Ersatzsystem, reibungsfrei, diabat, vorgegebene Wärmezufuhr

Stoßlage und der Vorstoßmachzahl eine Regelung des zweiten engsten Querschnitts notwendig ist. Diese Regelung erfolgt in der Pilotanlage über eine Inertgaseinblasung vor dem zweiten engsten Querschnitt. Stromab des Stoßes verlaufen Druck und Temperatur in beiden Fällen mit Wärmezufuhr und adiabat isolierten Wänden analog.

4.2.2.5 Reibungsbehaftete, diabate Simulation mit vorgegebener Wärmezufuhr und Wandkühlung

Eine adiabate Isolation der Wände war bei der realen Pilotanlage nicht möglich, da die Wände aus der hochwarmfesten Stahllegierung Inconel bestehen, die im Versuchsbetrieb aktiv gekühlt werden mussten. Ein Umstieg auf keramische Wände im Laufe des Projekts zeigte, dass diese ebenfalls nicht adiabat isolieren. Die Wände wurden deshalb in der Simulation mit einer konstanten Wandtemperatur angenommen, da diese

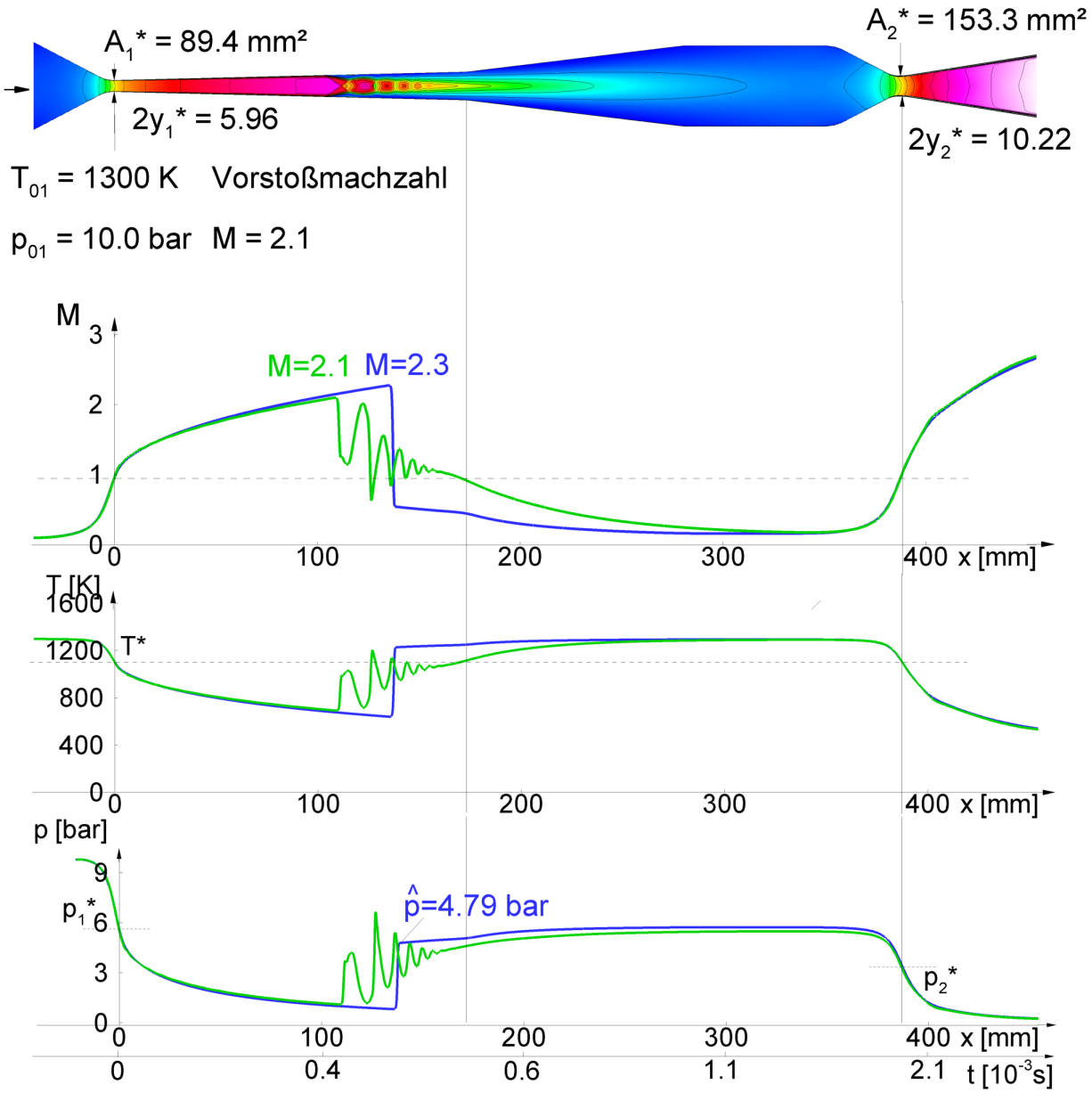


Abbildung 4.7: 2-D Ersatzsystem, reibungsbehaftet, adiabat

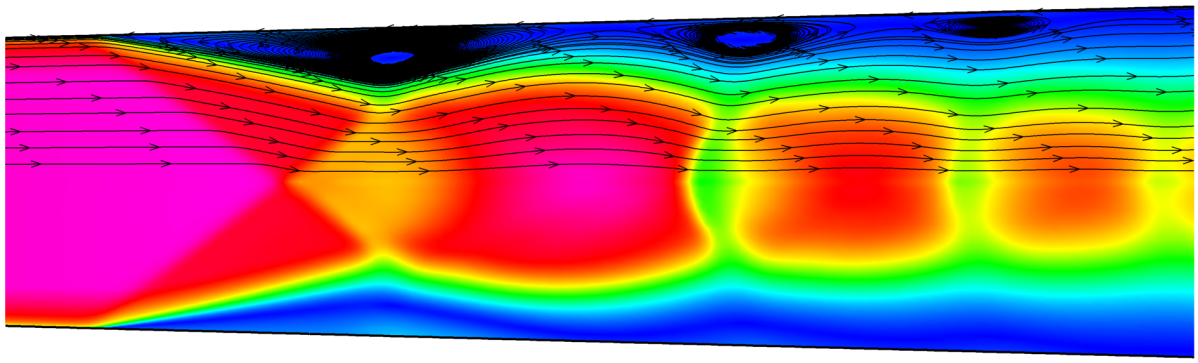


Abbildung 4.8: Detailansicht des Stoßsystems, 2-D Ersatzsystem, reibungsbehaftet, adiabat

experimentell bestimmt werden kann und sich während einer Messung aufgrund der thermischen Trägheit der Pilotanlagenstruktur nicht ändert. Die konstante Wandtem-

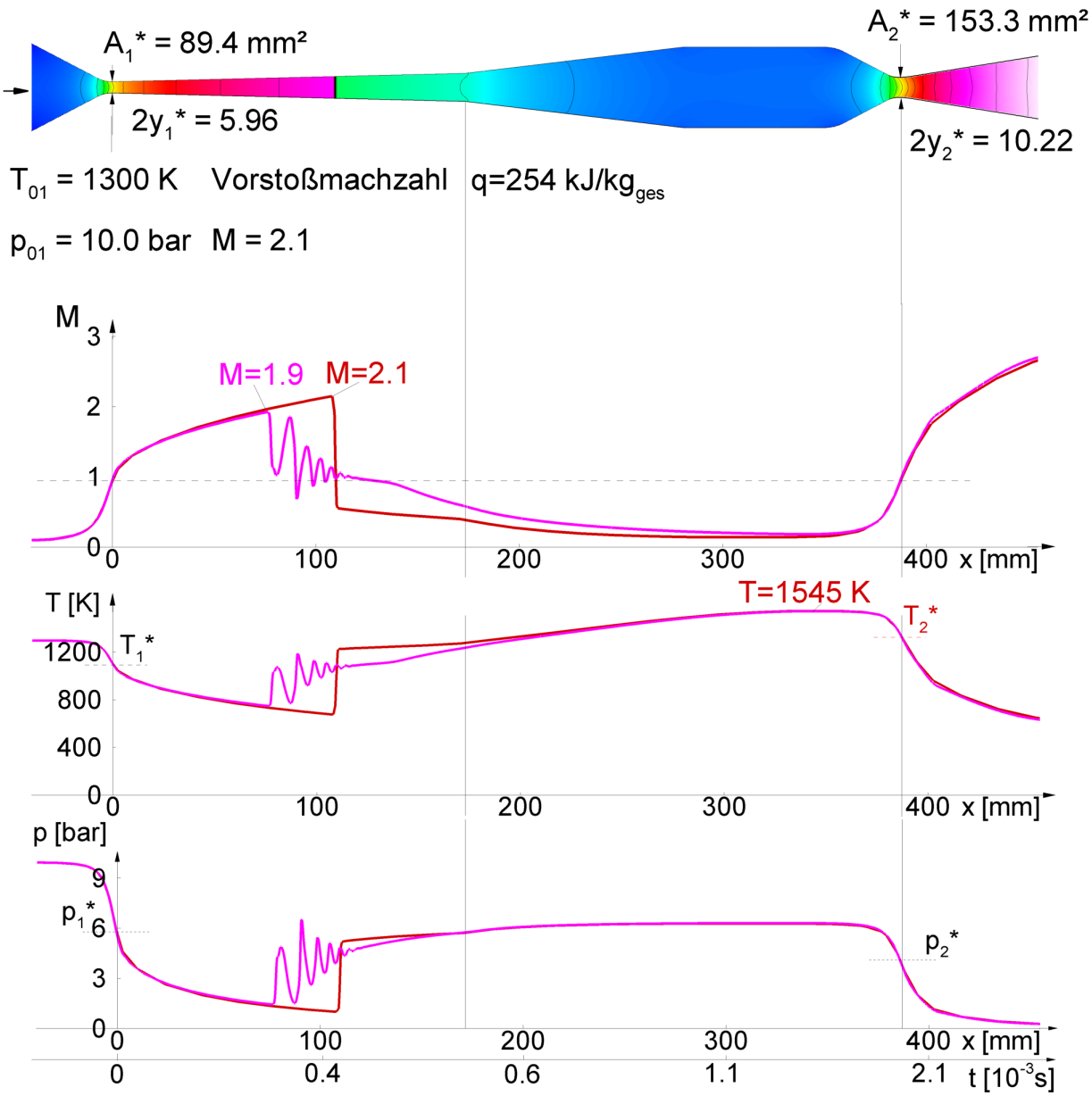


Abbildung 4.9: 2-D Ersatzsystem, reibungsbehaftet, diabat, vorgegebene Wärmezufuhr

peratur von in diesem Fall (Bild 4.10) $T_W = 1000\,K$ führt zu einer Wärmeabfuhr, die die vorgegebene Wärmezufuhr kompensiert. In Bild 4.10 erkennt man, dass der Stoß bzw. das Stoßsystem aufgrund der Wandwärmeabfuhr wieder nach rechts verschoben ist. Die das Verhältnis der Oberfläche A zum Volumen V ist für das 2-D Ersatzsystem mit einer angenommen Tiefe von $t = 15\,mm$, $A/V = 88\,1/m$ in der gleichen Größenordnung wie bei der 3-D Pilotanlage, d.h. bezüglich des Wandwärmeverlustes sind die Ergebnisse vergleichbar.

4.2.3 Reibungsbehaftete, adiabate Simulation des 3-D Teilersatzsystems

Der Einfluss der Seitenwand auf die Strömung, insbesondere im Bezug auf die 3-D Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung und die stoßinduzierte Eckenablösung wurde mit

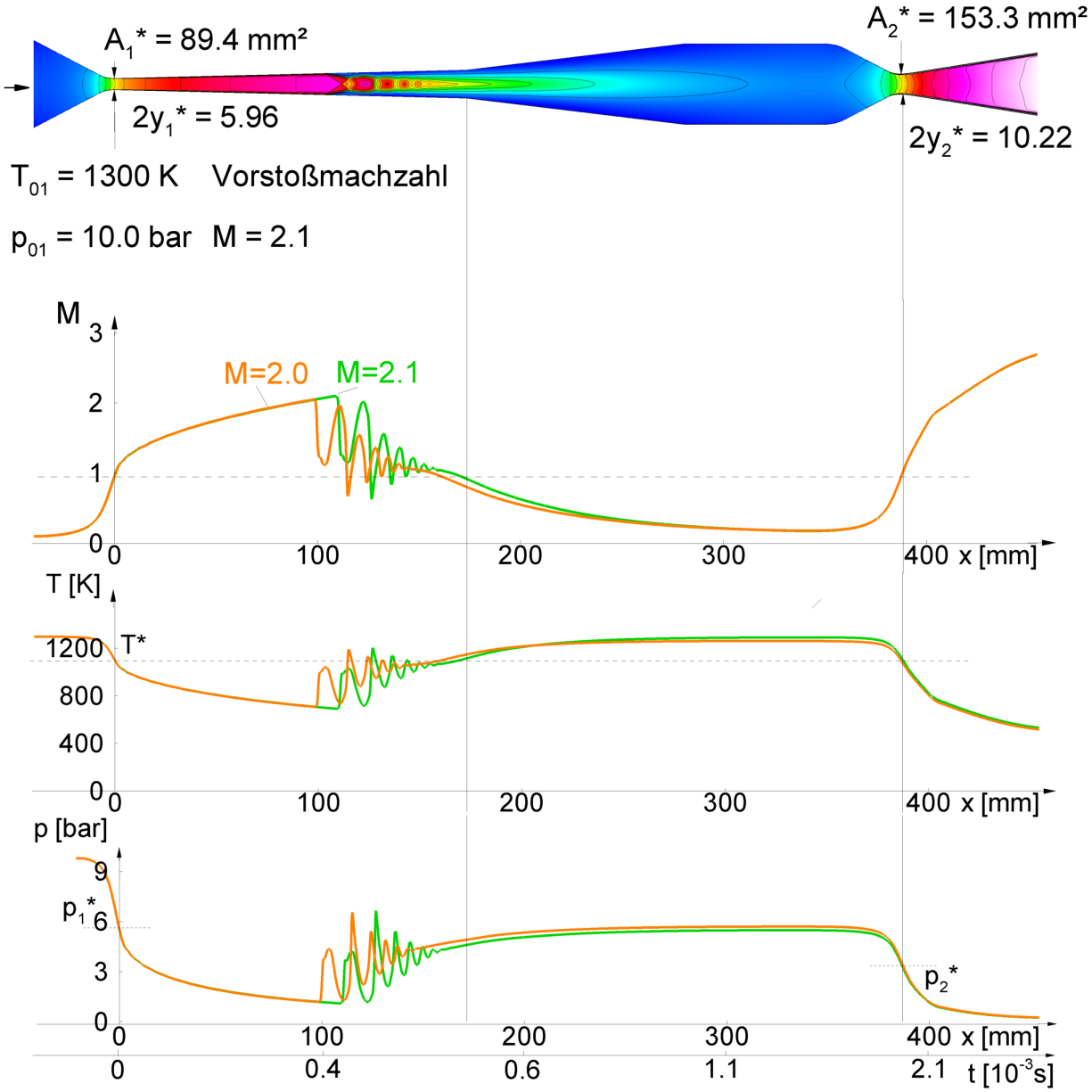


Abbildung 4.10: 2-D Ersatzsystem, reibungsbehaftet, diabat, vorgegebene Wärmezufuhr, Wandkühlung

3-D Simulationen untersucht. Um den Rechenaufwand bei gleicher Diskretisierung zu begrenzen, wurde ein 3-D Teilersatzsystem definiert, das aus der 3-D Primärdüse besteht. Die in Bild 4.11 dargestellten Rezirkulationsgebiete an der Seitenwand führen zu einer Abnahme der effektiven Querschnittsfläche und verändern so das Stoßsystem im Vergleich zu den 2-D Ergebnissen. Aufgrund der geringeren Vorstoßmachzahl $M = 1.86$ und des Winkels des ersten schiefen Stoßes ergibt sich im Kernbereich der Primärdüse ein senkrechter Stoßbereich d.h. eine Machreflektion. Stromab des senkrechten Stoßes kommt es zur Ausbildung eines lokalen Unterschallgebiets. In der Draufsicht, die in Abbildung 4.11 gezeigt ist, erkennt man, dass die Rezirkulationsgebiete an den parallelen Seitenwänden deutlich kleiner sind als diejenigen an der oberen und unteren Wand. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Auslegung der Pilotanlage nicht 2-D erfolgen kann, deshalb wurden alle weiteren Untersuchungen anhand von 3-D Simulationen durchgeführt. Die detaillierte Analyse der 3-D Strömung erfolgt in Kapitel 5 anhand von verschiedenen

Testfällen.

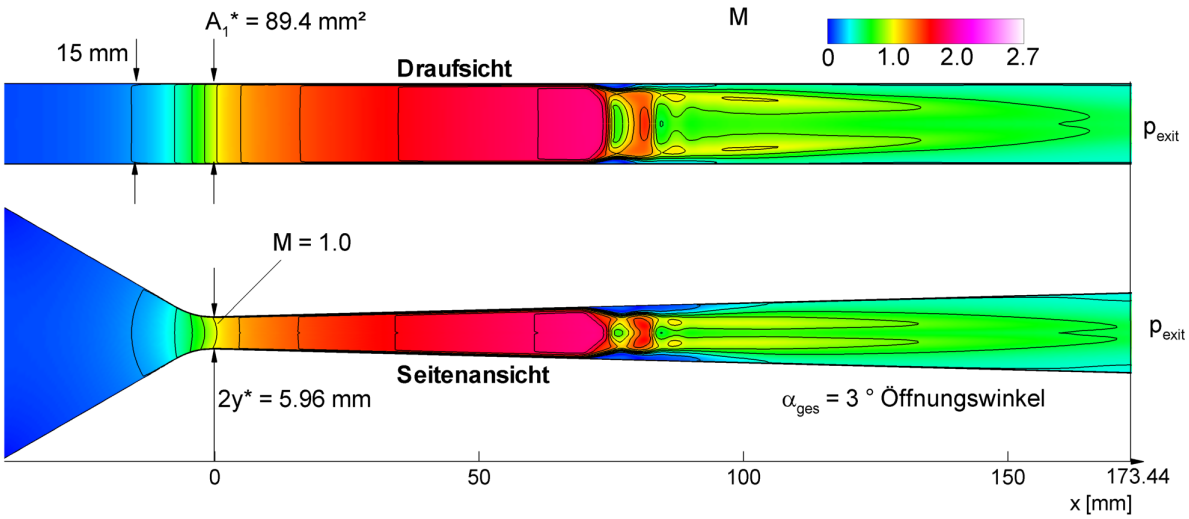


Abbildung 4.11: 3-D Teilersatzsystem, reibungsbehaftet, adiabat

Kapitel 5

Ergebnisse und Validierung

Die turbulente 3-D Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung ist ein komplexes physikalisches Problem, bei dem der Druckgradient über den Stoß zu einer Zunahme der Grenzschichtdicke oder sogar zur Ablösung der Grenzschicht führt. Detailuntersuchungen zur Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung werden aktuell mittels Large Eddy Simulationen LES [86, 64] oder direkter numerischer Simulation DNS [4, 5, 165] durchgeführt. Diese Simulationstechniken eignen sich aufgrund der notwendigen hohen räumlichen und zeitlichen Auflösung und des daraus resultierenden extremen Rechenaufwands bislang nicht dazu, effizient komplexe 3-D Innenströmungsprobleme unter Berücksichtigung aller Wände zu simulieren. Hierzu sind Reynolds-gemittelte Verfahren mit einer Schließung des Gleichungssystems durch Turbulenzmodelle besser geeignet, da die Modellierung der turbulenten Schwankungen den Diskretisierungsaufwand deutlich reduziert. Um die Leistungsfähigkeit der Turbulenzmodelle zu untersuchen, werden diese über verschiedene Testfälle validiert. Die Testfälle wurden so gewählt, dass die Komplexität schrittweise zunimmt und der Strömung durch die Pilotanlage ähnlich ist.

5.1 Nichtreaktive, adiabate Strömung

5.1.1 2-D Sajben Transsonic Diffusor

Im Folgenden wird die transsonische Innenströmung mit Verdichtungsstoß des "Sajben Transonic Diffuser" [16, 118] untersucht [78]. Hierbei wurden Turbulenzmodelle und Diskretisierung variiert und die Auswirkungen auf die Übereinstimmung der Lösung mit den experimentellen Daten untersucht. Der Testfall basiert auf einem bei McDonnell Douglas als Ersatzsystem zur Erforschung von instationären Eintrittsströmungen für Ramjet-Triebwerke entwickelten und intensiv experimentell untersuchten Diffusor. Es handelt sich dabei um eine näherungsweise zweidimensionale, transsonisch durchströmte, konvergent-divergente Düse mit kritisch durchströmtem engsten Querschnitt und anschließendem Verdichtungsstoß (Abb. 5.1). Abbildung 5.2 zeigt eine Skizze des Experimentes. Die Zweidimensionalität der Strömung soll durch Absaugen der Grenzschicht an beiden Seitenwänden und in den Ecken erreicht werden, die angegebenen Prozentsätze entsprechen dem Anteil des jeweils entfernten Massenstroms. Die Düse wird aus einer Druckkammer mit getrockneter, gefilterter Luft versorgt, die Abluft

wird in die Atmosphäre ausgeblasen [16]. Dieser Testfall sollte durch die Grenzschichtabsaugung eine 2-D Strömung bereit stellen, dies kann allerdings nur näherungsweise gelten. Die Absaugung sorgt über einen Großteil des Diffusors für eine zweidimensionale Strömung. Bedingt durch die Ablösung kommt es Richtung Austritt allerdings zu einer zunehmenden Aufdickung der Grenzschicht in der Mitte des Kanals. Ölflussspuren an der oberen Wand zeigen nach innen gerichtete Sekundärströmungen in der Nähe des Wiederanlegepunktes. Dadurch fließt langsames Fluid von der Seite nach und die Grenzschichtdicke um die Düsenmitte herum nimmt zu [16]. Abbildung in 5.3 verdeutlicht diesen Umstand anhand von Machzahl-Konturen in der Austrittsebene ('Exit'). Dennoch wurde die Strömung durch den Diffusor hier näherungsweise als zweidimensional angesehen.

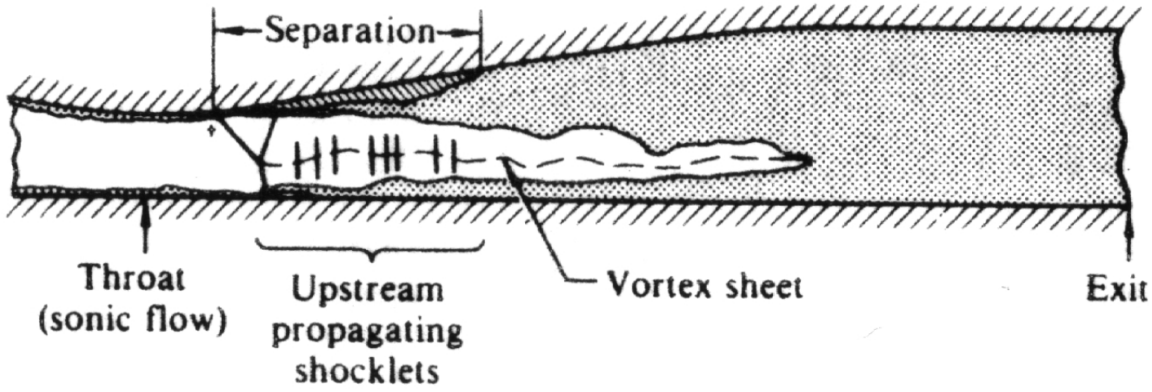


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Strömung durch den Sajben Diffusor im "Strong Shock" Fall; $T_{01} = 300\,K$, $p_{01}/p_{exit} = 1.39$, Vorstoßmachzahl $M = 1.35$ [16]

Als Basisuntersuchung wurden vier gängige Zweigleichungsturbulenzmodelle verwendet, die erste Gleichung bilanziert in allen Fällen die turbulente kinetische Energie und die zweite die turbulente Dissipationsrate ϵ oder die charakteristische turbulente Frequenz der energiedissipierenden Wirbel ω. Der Nachteil der ϵ basierten Modelle ist, dass sie ohne spezielle Maßnahmen in Wandnähe instabil werden. Deshalb wird der logarithmischen Teil der Grenzschicht mit einer Funktion beschrieben, die für eine voll turbulente Strömung gültig ist. Diese Wandfunktion beeinflusst die Vorhersage des Ablösepunktes, da damit keine Wendepunkte im Geschwindigkeitsprofil wiedergegeben werden können. Die ω basierten Modelle können ohne Wandfunktion bis zur viskosen Unterschicht rechnen [159].

Abbildung 5.4 zeigt Machkonturbilder der Strömung für das $k-\epsilon$ [80], $k-\omega$ [159], $RNG\ k-\epsilon$ [169] und das SST Modell [92, 91], wobei alle Turbulenzmodelle in der in Ansys CFX 10.0 implementierten Form verwendet wurden [24]. Der Punkt $x_{S,E}$ gibt die Position des Ablösepunktes und damit auch die Lage des Stoßfußpunktes im Experiment an. Alle vier Modelle sagen die Strömung qualitativ ähnlich vorher. Die Schalllinie befindet sich, aufgrund der Verdrängungsdicke der Grenzschicht stromauf des geometrisch engsten Querschnitts, ihre Position ist für alle Modelle gleich. Allerdings ergeben das $k-\epsilon$ und $k-\omega$ Modell einen deutlich zu weit stromab gelegenen und damit zu starken Verdichtungsstoß. Während die Vorstoßmachzahl beim $RNG\ k-\epsilon$ und SST Modell im Bereich von $M = 1.3$ liegt, berechnen die beiden anderen Modelle eine Machzahl von $M = 1.4$. Ein lambdaförmiger Verdichtungsstoß ergab sich in diesem Fall mit keinem der Turbulenzmodelle. Das Bild des Druckverlaufs entlang der oberen

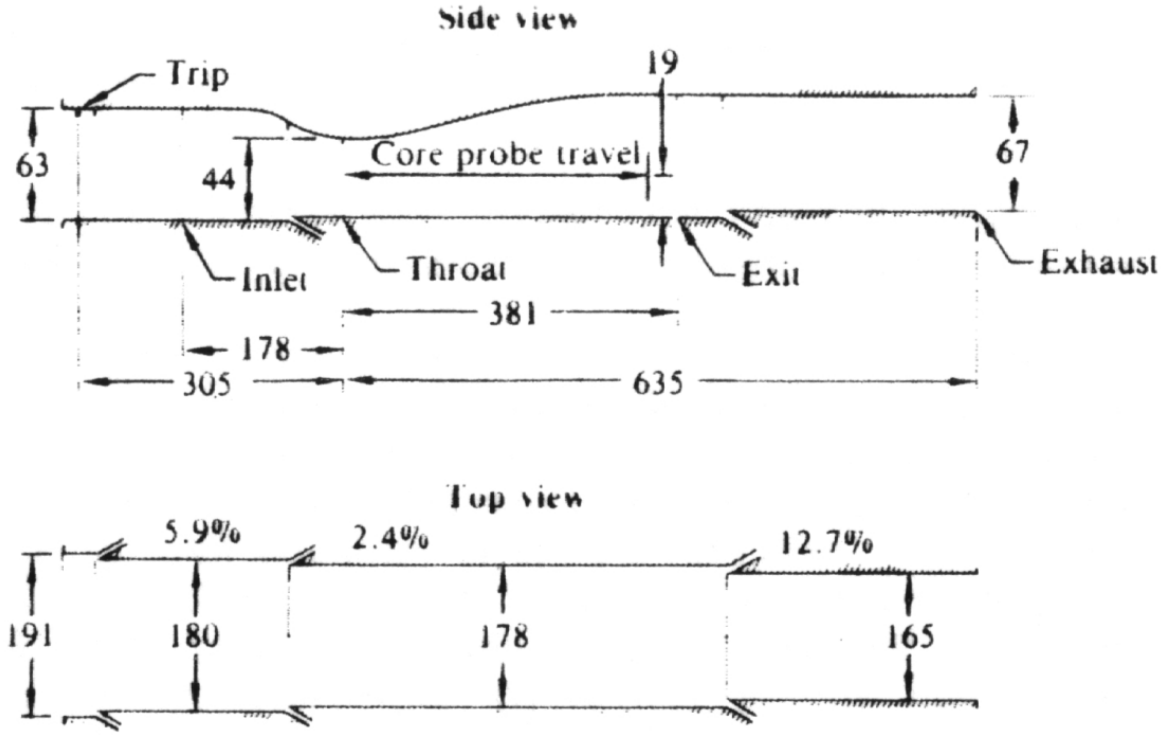


Abbildung 5.2: Skizze des Diffusor-Modells; Maße in mm; vertikaler Maßstab verdoppelt; Schlitze zur Deutlichkeit vergrößert; Prozentzahlen kennzeichnen Querschnittsabnahme durch Schlitze [16]

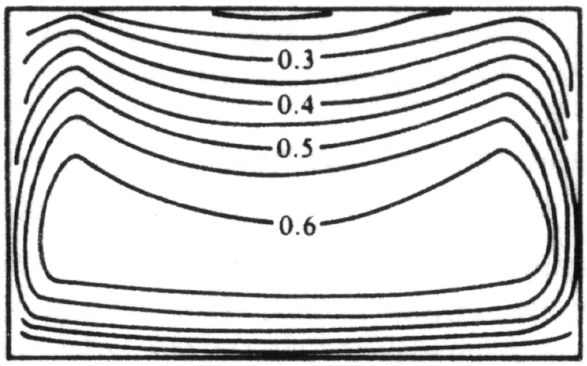


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Strömung durch den Sajben Diffusor im "Strong Shock" Fall; $T_{01} = 300\,K$, $p_{01}/p_{exit} = 1.39$, Vorstoßmachzahl $M = 1.35$ [16]

und unteren Wand in Abbildung 5.5 zeigt, dass auch das $RNG\,k-\epsilon$ und das SST-Modell die Stoßposition etwas zu weit stromauf vorhersagen. Offensichtlich verhindert die schlechte Stoßauflösung des groben Gitters hier ein besseres Ergebnis, wie sich bei der Simulation mit einem feineren Gitter zeigte (Abb. 5.8). Keines der Modelle kann die im Experiment beobachtete Kompression, speziell an der oberen Wand, im Bereich des engsten Querschnitts reproduzieren, der Druckverlauf vor dem Stoß ist in allen vier Fällen nahezu identisch. Stromab des Verdichtungsstoßes zeigen alle Turbulenzmodelle eine Variation des Druckverlaufs an der unteren Wand, die durch die Variation der Verdränungsdicke hervorgerufen wird. Die Variation der Verdränungsdicke ist eine Folge des Druckanstiegs über den Verdichtungsstoß. Durch die Variation der Verdränungsdicke ändert sich lokal der effektive Querschnitt und damit die lokale Machzahl. Der Effekt zeigt sich beim $RNG\,k-\epsilon$ Modell am stärksten. Insgesamt gibt das SST

Modell den Druckverlauf auf dem speziell in horizontaler Richtung recht groben Gitter am besten wieder.

Der Trend, dass das SST Modell den Stoß weiter stromauf vorhersagt als das $k-\epsilon$ und das $k-\omega$ Modell hat sich mehrfach auch für andere Testfälle bestätigt. Wilcox merkt in einer aktuellen Veröffentlichung [160] an, dass dies an der Formulierung des in dem SST Modell enthaltenen "stress-limiter" liegt der für diese transsonische Strömung gute Ergebnisse liefert, aber dafür für sehr hohe und sehr niedrige Machzahlen zu Abweichungen von theoretischen und experimentellen Werten führen kann. Bedingt durch die falsche Stoßposition liegt der Ablösepunkt des $k-\epsilon$ und $k-\omega$ Modelles $30\,mm$ bzw. $25\,mm$ zu weit rechts. Der hier nicht dargestellte Vergleich der Geschwindigkeitsprofile nach dem Stoß zeigt eine große Abweichung der Geschwindigkeiten, dies ist aber der Einfluss der Stoßposition. Aufgrund des schwer zu bewertenden Einflusses der 3-D Geometrie und der Grenzschichtabsaugung konnte hier lediglich ein qualitativer Vorteil des SST und des $RNG\,k-\epsilon$ Modells festgestellt werden, da diese die Stoßposition gut vorhersagen. Die Ursache hierfür ist ein im Vergleich größeres Ablösegebiet, dass allerdings erst stromab des experimentell bestimmten Punktes wieder anlegt.

Um die Schwächen der wirbelviskositätsbasierten Turbulenzmodelle zu umgehen, bestimmen Reynoldsspannungsmodelle die einzelnen Einträge des Reynoldsschen Spannungstensors direkt. Dazu werden aus den Navier-Stokes Gleichungen Transportgleichungen für die, im Falle eines Newtonschen Fluides, sechs Komponenten des Tensors hergeleitet und zusammen mit den RANS-Gleichungen gelöst. Allerdings werden so neue unbekannte Größen eingeführt, für die wieder entsprechende Schließungsannahmen getroffen werden müssen. Daher sind auch hier Transportgleichungen für die turbulente Dissipation oder die turbulente Frequenz nötig.

Mit dem Verdichtungsstoß und der damit verbundenen Grenzschichtablösung mit einer plötzlichen Änderung der Stromlinienkrümmung treten in der Strömung durch den Diffusor Phänomene auf, für die die Boussinesq Approximation im Prinzip nicht gültig ist [159]. Reynoldsspannungsmodelle sind den Wirbelviskositätsmodellen in diesen Fällen theoretisch überlegen. Dieser 2-D Testfall kann die in der Pilotanlage relevanten Sekundärströmungen nicht abbilden, wodurch eine Bewertung in dieser Hinsicht an den folgenden Testfällen untersucht wurde. Abbildung 5.6 zeigt die Machkonturbilder für das SSG [139], das $\omega-RS$ [159] und das $BSL-RS$ Modell [24]. Das SSG Modell sagt den Verdichtungsstoß zu weit stromauf vorher. Die Vorstoßmachzahl beträgt lediglich $M=1.2$ und der Stoß ist nur schwach gekrümmt. Im Gegensatz dazu treffen das $\omega-RS$ und das $BSL-RS$ Modell die Stoßposition sehr gut. Der in Abbildung 5.7 dargestellte Druckverlauf zeigt dies noch deutlicher. Um einen direkten Vergleich mit einem Wirbelviskositätsmodell zu ermöglichen, ist zusätzlich die Kurve für das SST Modell enthalten. Bis zum Verdichtungsstoß ist der Verlauf für alle Modelle identisch, dahinter sind das $\omega-RS$ und das $BSL-RS$ Modell noch einmal präziser als das SST Modell, während das SSG Modell bedingt durch die falsche Stoßposition am ungenausten ist. Die nicht dargestellte Ausdehnung des Rezirkulationsgebietes wird beim SSG Modell größer als im Experiment vorhergesagt, während sie beim $\omega-RS$ und $BSL-RS$ Modell deutlich kleiner als im Experiment berechnet werden. Die Strömung legt hier wesentlich früher wieder an.

Um zu überprüfen, wie stark die Ergebnisse des vorangegangenen Kapitels vom Rechengitter abhängen und in wie weit eine feinere Diskretisierung eine Steigerung der

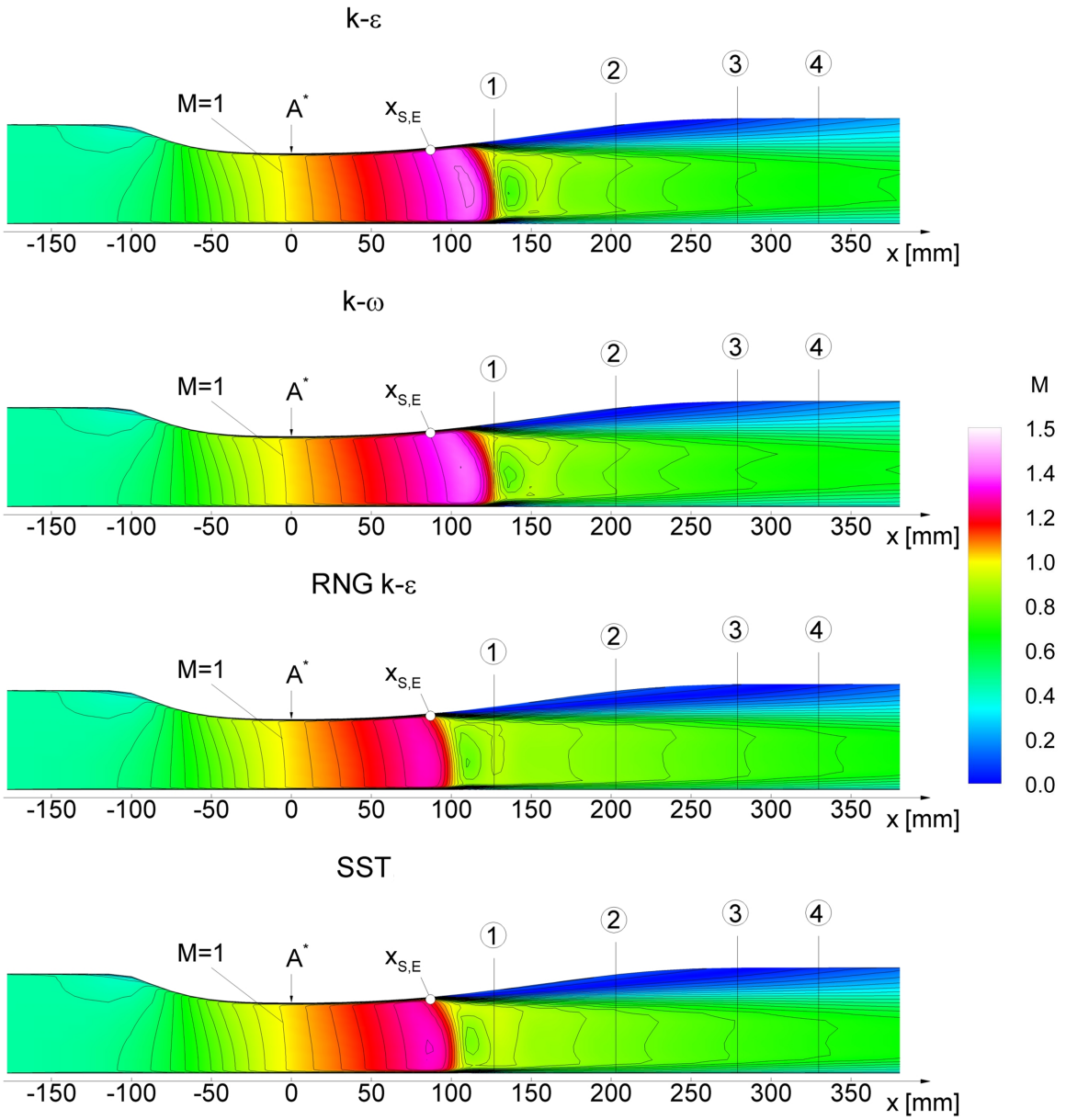


Abbildung 5.4: Machkontur im Mittelschnitt; $k-\epsilon$, $k-\omega$, RNG $k-\epsilon$ und SST Turbulenzmodell; Inkrement $\Delta M = 0.05$; $x_{S,E}$-Lage des Stoßfußpunktes auf der oberen Wand im Experiment; $T_{01} = 300\,K$, $p_{01} = 1.39\,bar$, $p_{exit} = 1.0\,bar$, $Re_{x,Stoß} = 4.65 \cdot 10^6$

Genauigkeit der Resultate führt, wurden die Simulationen auf einem sowohl in der Grenzschicht als auch im Stoßbereich verfeinerten Gitter untersucht. Nicht mehr behandelt werden das $k-\epsilon$ Modell und das SSG Modell. Diese wurden untersucht, die Ergebnisse unterscheiden sich aber nur geringfügig und werden daher nicht extra aufgeführt. Das SSG Modell benötigt schon auf einem groben Gitter eine größere Anzahl an Iterationen zum Erreichen einer konvergierten Lösung als die beiden anderen Reynoldsspannungsmodelle. Abbildung 5.8 zeigt die Machkonturbilder für das $k-\omega$, $RNG\ k-\epsilon$, SST, $\omega - RS$, $BSL - RS$ Turbulenzmodell und das SST Modell mit einer "reattachment modification" $SST - RAM$ [24] auf dem feineren Gitter mit 24000 Zellen und $y^+ < 1$. Die Schalllinie fällt, anders als beim groben Gitter, nun für alle Modelle fast genau mit dem geometrisch engsten Querschnitt zusammen. Die Struktur des Verdichtungsstoßes wird wesentlich besser aufgelöst, ein lambdaförmiger Stoß ist zu

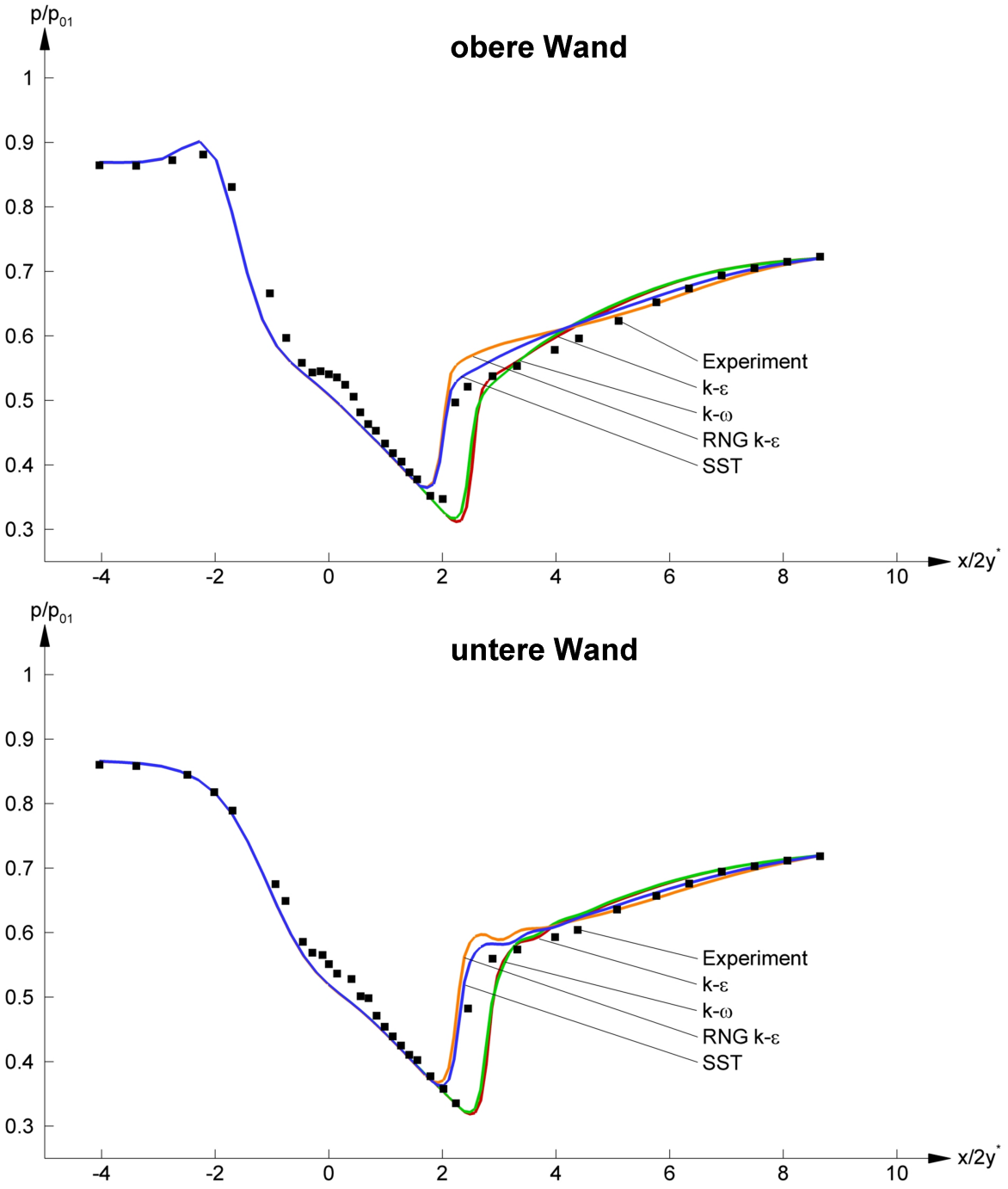


Abbildung 5.5: Druckverlauf entlang der oberen und unteren Wand; $k-\epsilon$, $k-\omega$, RNG $k-\epsilon$ und SST Turbulenzmodell; $T_{01} = 300\,K$, $p_{01} = 1.39\,bar$, $p_{exit} = 1.0\,bar$, $Re_{x,Stoß} = 4.65 \cdot 10^6$

erkennen. Der eingezeichnete Stoßfußpunkt an der oberen Wand im Experiment $x_{S,E}$ zeigt, dass bis auf das SST Modell alle Turbulenzmodelle einen zu weit stromab gelegenen Verdichtungsstoß berechnen. Besonders groß ist der Fehler beim $k-\omega$ Modell. Der in Abbildung 5.9 dargestellte Druckverlauf entlang der oberen und unteren Wand bestätigt die Beobachtungen aus den Machkonturbildern. Das SST Modell sagt den Stoß etwas weiter stromauf als das $RNG\,k-\epsilon$ Modell und die beiden Reynoldsspannungsmodellen voraus. Die größten Abweichungen zeigen sich bei dem $SST-RAM$ und dem $k-\omega$ Modell. Bemerkenswert ist, dass das $RNG\,k-\epsilon$ Modell den Druck-

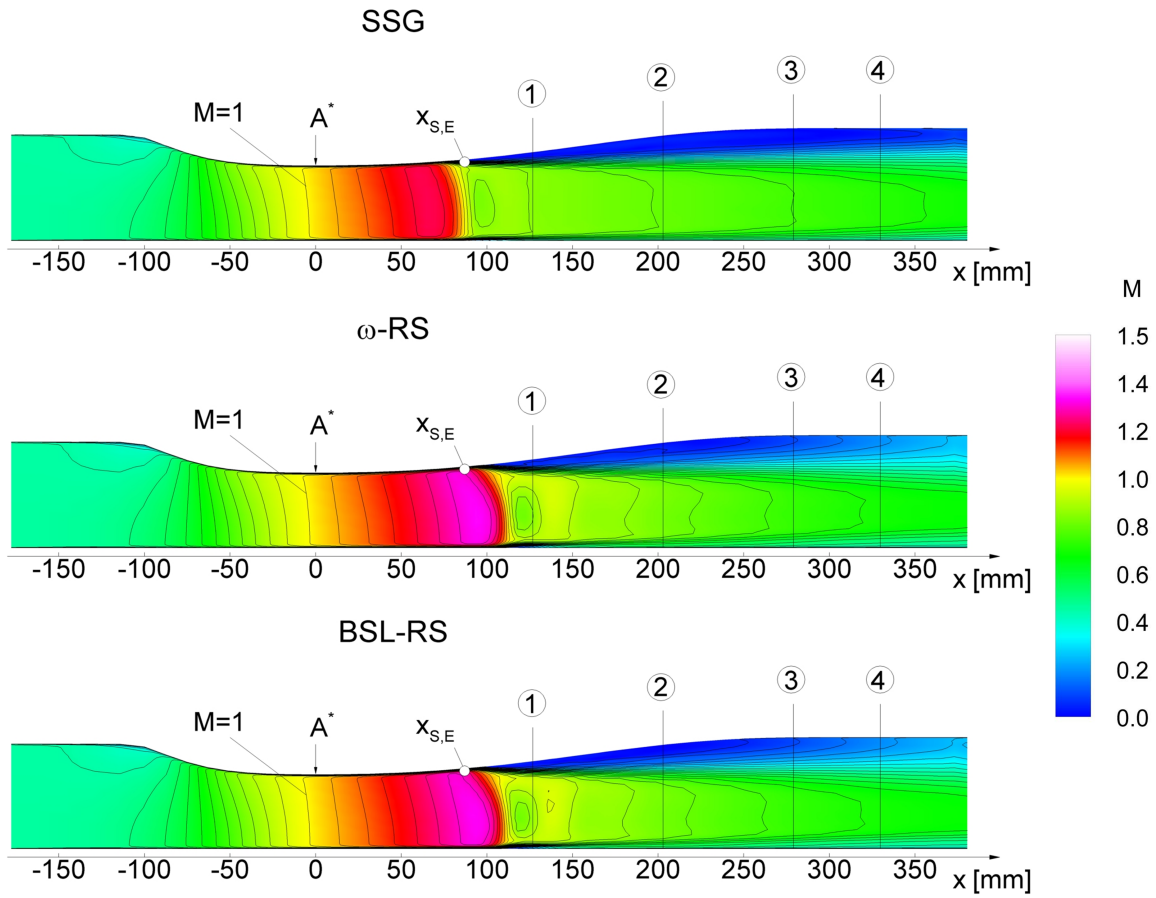


Abbildung 5.6: Machkontur im Mittelschnitt; *SSG*, ω-RS, BSL-RS Turbulenzmodell; Inkrement $\Delta M = 0.05$; $x_{S,E}$ -Lage des Stoßfußpunktes auf der oberen Wand im Experiment; $T_{01} = 300\,K$, $p_{01} = 1.39\,bar$, $p_{exit} = 1.0\,bar$, $Re_{x,Stoß} = 4.65 \cdot 10^6$

verlauf im hinteren Düsenteil nun gut wieder gibt. Vor dem Stoß ist der Verlauf für alle Modelle gleich, kein Modell zeigt die Kompression um den engsten Querschnitt. Insgesamt kann die Genauigkeit bei der Vorhersage des Druckverlaufs durch die Verwendung eines feineren Rechengitters leicht verbessert werden. Die Verwendung eines feineren Gitters hat kaum einen Einfluss auf die Form des Rezirkulationsgebietes und die Lage der Ablöse- und Wiederanlegepunkte. Mit Ausnahme des $RNG\,k-\epsilon$ Modells, für das der Wiederanlegepunkt deutlich stromauf wandert, verändert sich ihre Position lediglich um wenige Millimeter im Vergleich zum groben Gitter.

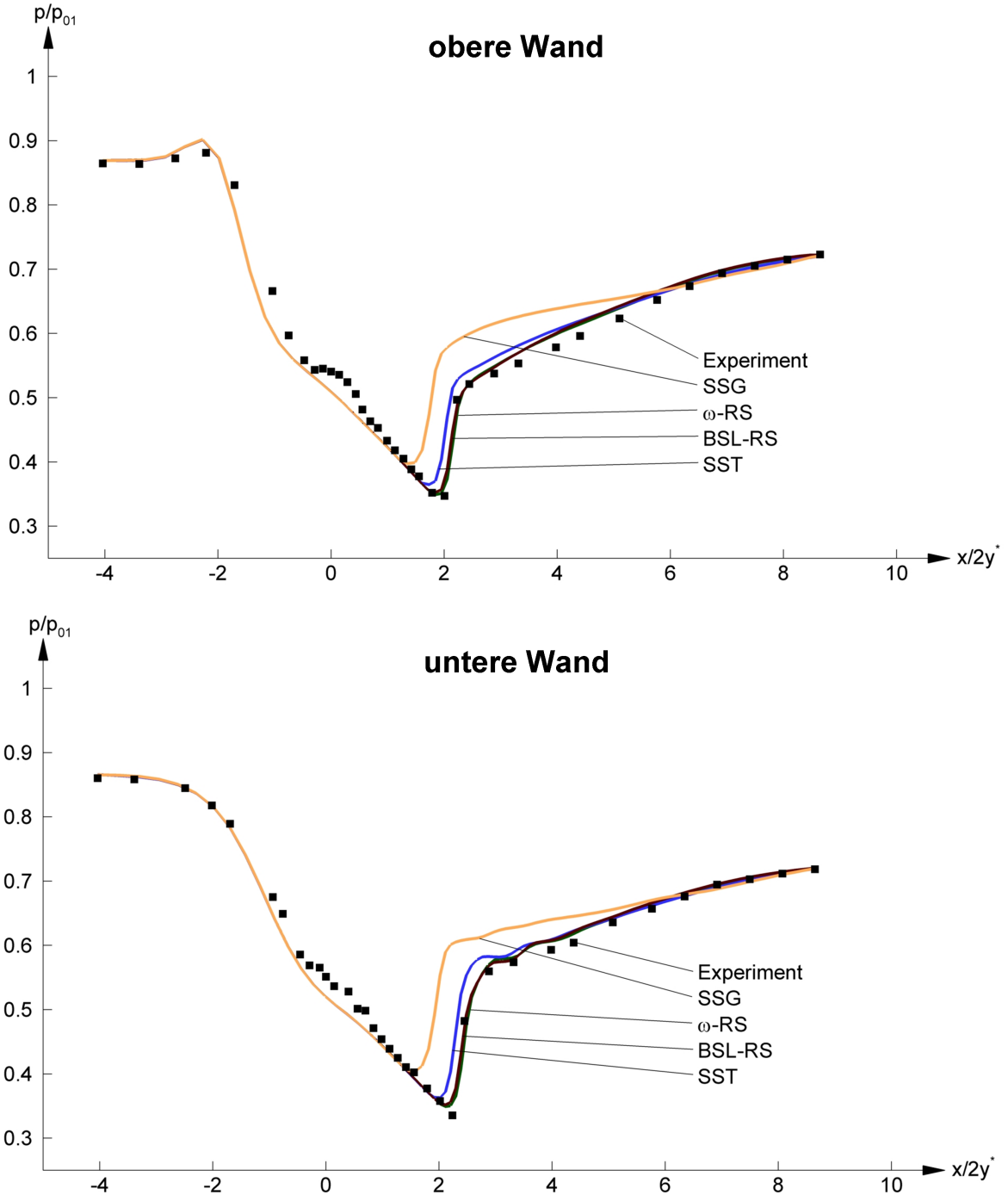


Abbildung 5.7: Druckverlauf entlang der oberen und unteren Wand; *SSG*, ω-RS, BSL-RS, *SST* Turbulenzmodell; $T_{01} = 300\,K$, $p_{01} = 1.39\,bar$, $p_{exit} = 1.0\,bar$, $Re_{x,Stoß} = 4.65 \cdot 10^6$

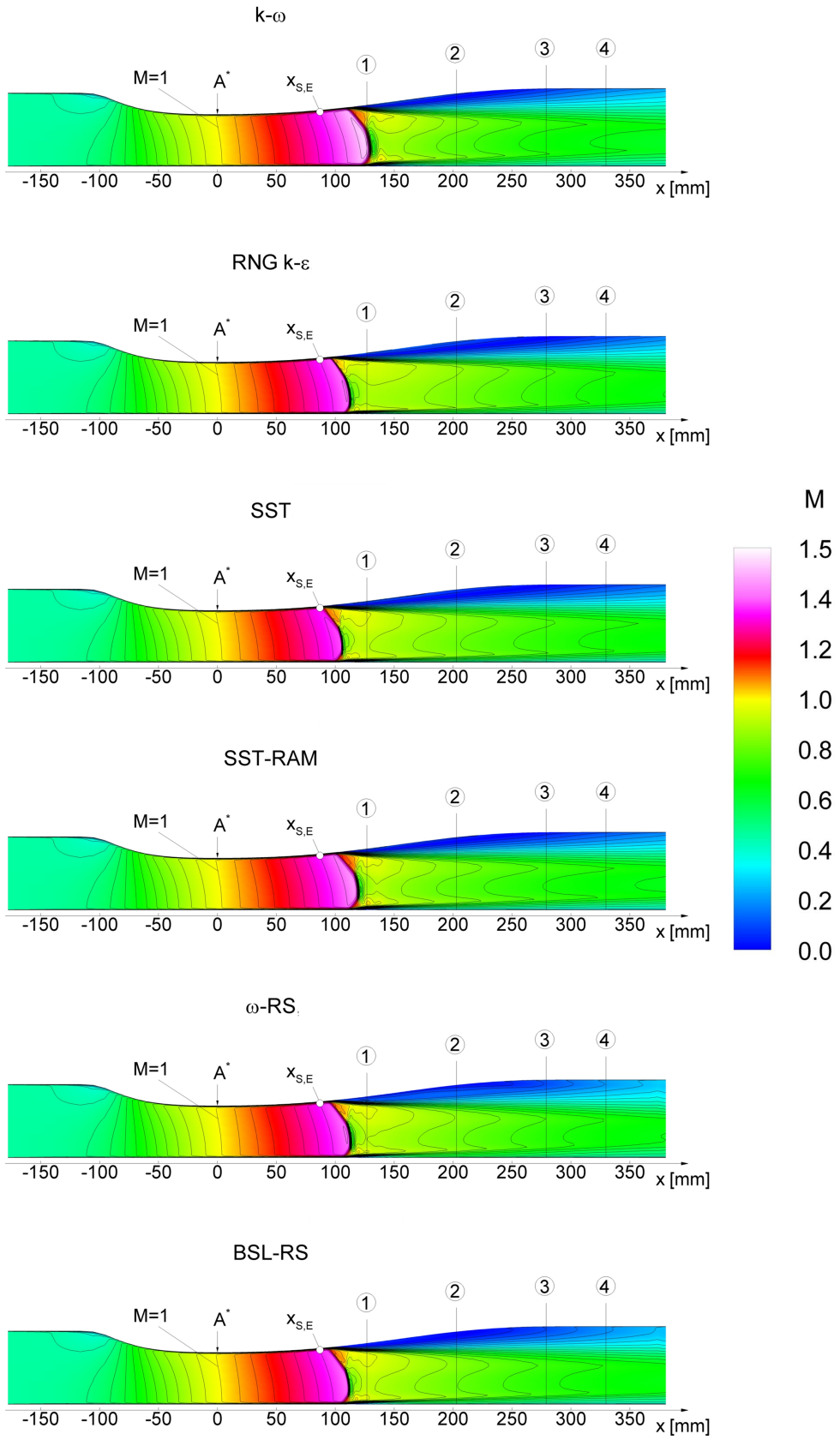


Abbildung 5.8: Machkontur im Mittelschnitt; $k-\omega$, RNG $k-\epsilon$ SST, $SST-RAM$, ω-RS, BSL-RS Turbulenzmodell; feines Gitter 24000 Zellen; Inkrement $\Delta M = 0.05$; $x_{S,E}$-Lage des Stoßfußpunktes auf der oberen Wand im Experiment; $T_{01} = 300\,K$, $p_{01} = 1.39\,bar$, $p_{exit} = 1.0\,bar$, $Re_{x,Stoß} = 4.65 \cdot 10^6$

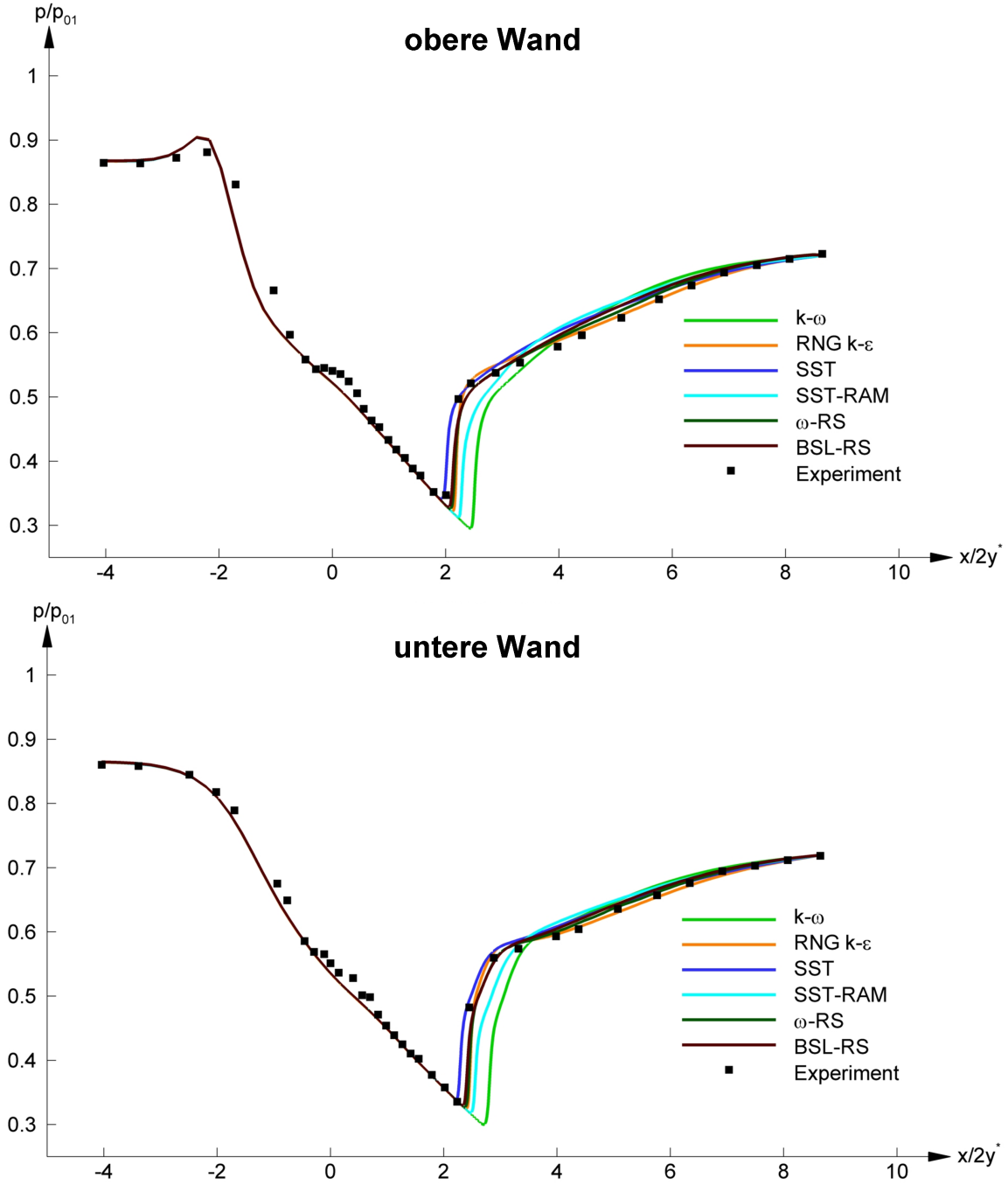


Abbildung 5.9: Druckverlauf entlang der oberen und unteren Wand; $k-\omega$, RNG $k-\epsilon$ SST, $SST-RAM$, ω-RS, BSL-RS Turbulenzmodell; feines Gitter 24000 Zellen; $T_{01} = 300\ K$, $p_{01} = 1.39\ bar$, $p_{exit} = 1.0\ bar$, $Re_{x,Stoß} = 4.65 \cdot 10^6$

5.1.2 3-D Doppelt blockierte Düse nach Jungbluth

Zur Untersuchung der turbulenten 3-D Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung in einem doppeltblockierten System mit Grenzschichtablösung wurden hier die experimentellen Untersuchungen zur von Hans Jungbluth [72] verwendet. Jungbluth untersuchte in diesen Experimenten die schallnahe, ebene Umströmung einer welligen Wand im blockierten Kanal.

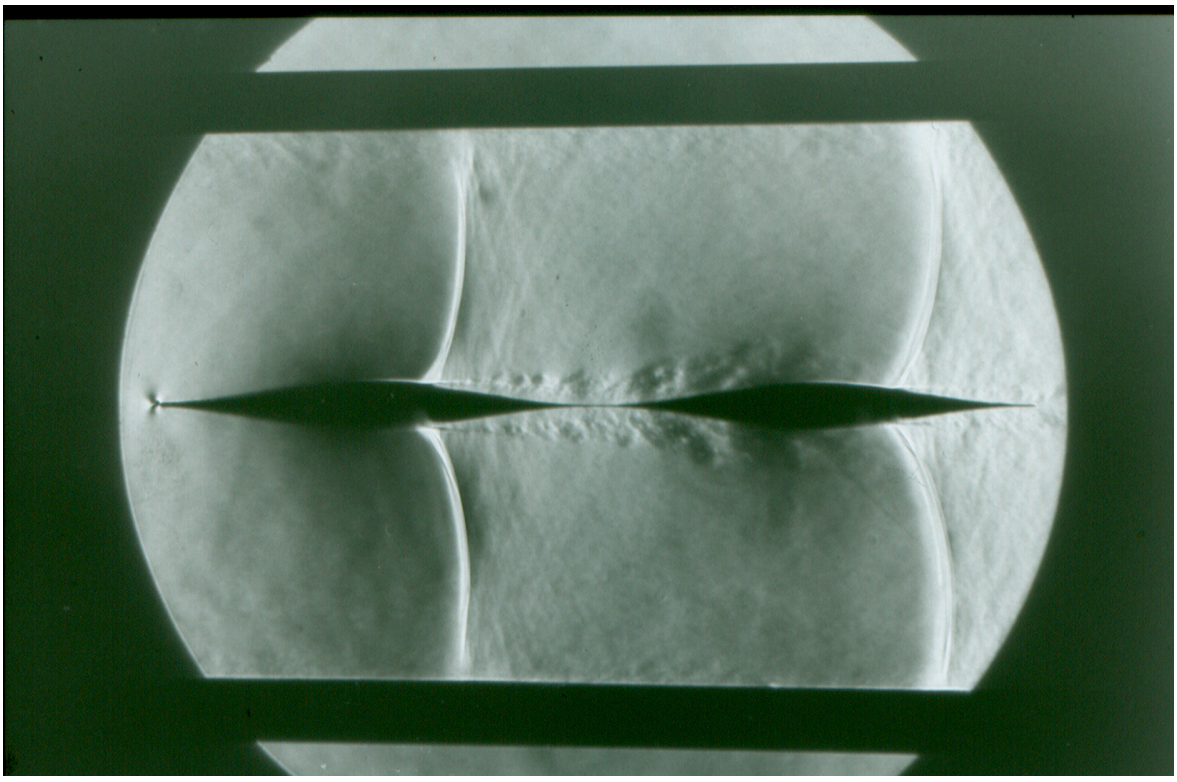


Abbildung 5.10: Sinusprofile $\tau = 0.1$ im doppelt blockierten Kanal, Belichtungszeit $t_{bel.} = 10^{-6} s$ [72]

Die welligen Wand wird im Experiment durch zwei identische Sinusprofile umgesetzt. Die beiden Sinusprofile werden in einem rechteckigen Kanal so angeströmt, dass an jedem Profil der Blockierungszustand erreicht wird, d.h. im Bereich beider Profile erstreckt sich ein Überschallgebiet bis zur oberen, bzw. unteren Düsenwand (Abb. 5.10). Die Profile haben einen Dickenparameter von $\tau = 0.1$ die Sehnenlänge $c = 100\,mm$ und die Konturfunktion

$$h(x) = 2 \cdot A \left(1 - \cos \frac{2\pi}{l} x \right) \tag{5.1}$$

mit $A = 2.5\,mm$ und $l = 100\,mm$.

Die aus der Grenzschicht resultierende Verdrängung zusammen mit den Ablösegebieten reduzieren den effektiven Querschnitt des Kanals. Der Ruhedruckverlust durch die Verdichtungsstöße reduziert die kritische Dichte ρ^*. Beide Effekte müssen über eine Erweiterung des zweiten engsten Querschnitts kompensiert werden. Jungbluth hat im Experiment die obere und die untere Kanalwand angestellt und bei einer Öffnung von

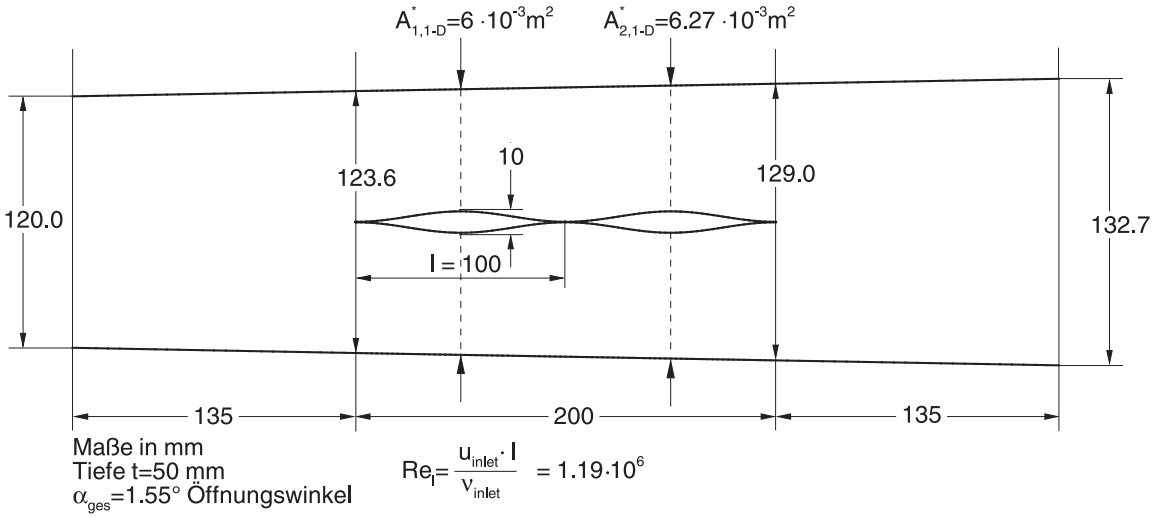


Abbildung 5.11: Skizze des Rechengebiets, $T_{01} = 293.15\,K$, $p_{01} = 1.0\,bar$, $M_\infty = 0.74$, $p_{exit} = 0.657\,bar$, $\tau = 0.1$

2.7 $mm/100\,mm$ bzw. einem Gesamtöffnungswinkel von $\alpha_{ges} = 1.55°$ die Doppelblockierung erreicht (Abb. 5.11) [72].

Diese Aufweitung lässt sich über die turbulente inkompressible Plattengrenzschichtdicke [122] abschätzen. Es wird angenommen, dass die Grenzschicht mit dem Beginn der Kanalbacken anwächst. Die Reynoldszahl in Strömungsrichtung

$$Re_x = \frac{\rho\, u\, x}{\mu} \tag{5.2}$$

wird mit den Werten der Anströmung $u_\infty = 241\ m/s$, $\rho_\infty = 0.91\ kg/m^3$ und der dynamische Viskosität der Luft μ gebildet.

Die Grenzschichtdicke δ der turbulenten inkompressiblen Plattengrenzschicht ist [122]

$$\delta = \frac{0.37}{Re_x^{1/5}} x \tag{5.3}$$

und die Verdrängungsdicke δ^* unter der Annahme des 1/7-Potenzgesetzes

$$\delta^* = \frac{1}{8}\delta\,. \tag{5.4}$$

Die so bestimmte Verdrängungsdicke δ^* stimmt trotz der vereinfachenden Annahmen einer inkompressiblen Plattengrenzschicht und einem Geschwindigkeitsprofil nach dem 1/7-Potenzgesetz der Form

$$\frac{u}{u_\infty} = \left(\frac{y}{\delta}\right)^{1/7} \tag{5.5}$$

$$\delta^* = \int_0^\infty \left[1 - \frac{u(y)}{u_\infty}\right] dy \tag{5.6}$$

gut mit der Verdrängungsdicke auf der Seitenwand aus der 3-D CFD-Simulation mit dem Shear Stress Transport (SST) Modell [91, 92] überein (Abb. 5.12). Die Anwendung der unter der Annahme der turbulenten Plattengrenzschicht berechneten Verdrängungsdicke, ist möglich, da es sich aufgrund der kurzen Einlauflänge um eine Einlaufströmung handelt, und sich die Grenzschichten der Wände nur schwach gegenseitig beeinflussen.

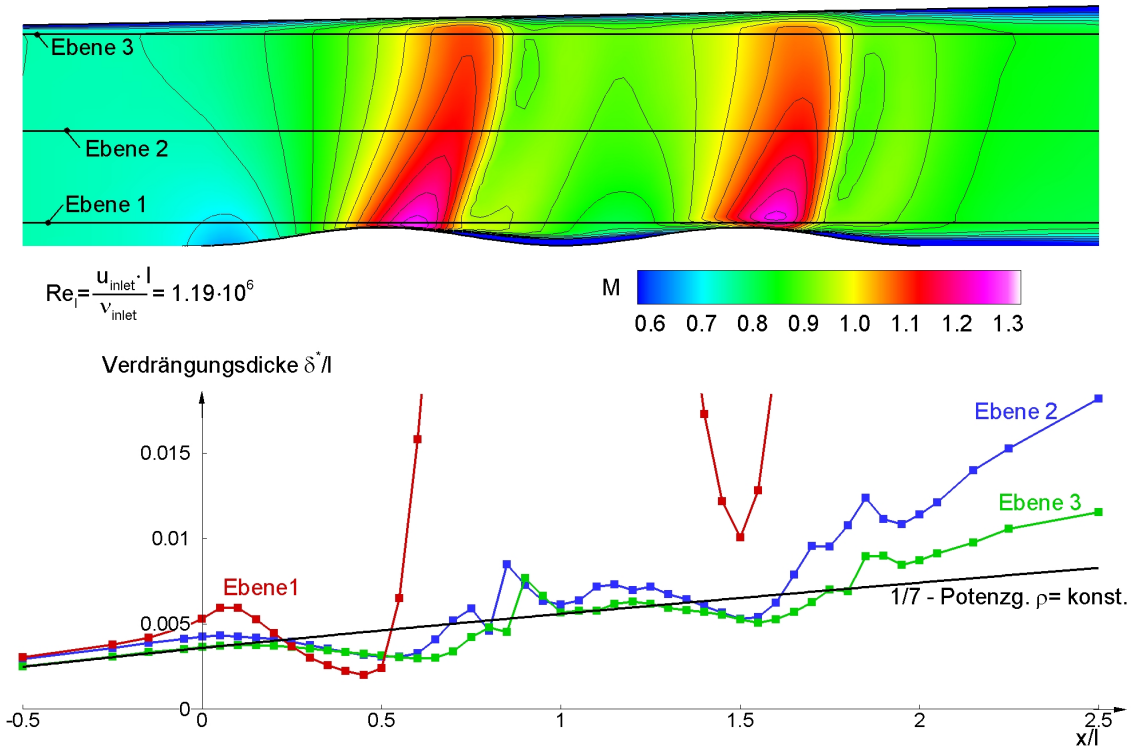


Abbildung 5.12: Vergleich der analytisch abgeschätzten Verdrängungsdicke mit der Verdrängungsdicke aus der der 3-D CFD-Simulation SST-Modell

Diese Abschätzung der Verdrängungsdicke ist auch für die Auslegung des Quasiparallelteils der Primärdüse (Kap. 5.1.4) notwendig gewesen, um die Abnahme des effektiven Querschnitts berücksichtigen zu können.

Die Aufweitung aufgrund des Ruhedruckverlustes über den stationären, senkrechten Verdichtungsstoß (Gl.4.9), folgt mit der Annahme adiabat isolierter Wände aus

$$\frac{A_2^*}{A_1^*} = \frac{p_{01}}{p_{02}} \,. \tag{5.7}$$

Damit ergibt sich für eine angenommene Vorstoßmachzahl $M = 1.25$ eine Aufweitung von $\Delta y_{Stoßverlust} = 1.26\,mm$ und aus Gleichung 5.4 $\Delta y_{Verdrängungsdicke} = 1.70\,mm$. Die so abgeschätzte Gesamtaufweitung $\Delta y_{ges} = 2.50\,mm$ hat nur eine Abweichung von 8% bzw. $0.2\,mm$ zum Wert aus dem Experiment von $\Delta y_{exp} = 2.7\,mm$.

Für die Validierung der CFD-Simulation ist dieser Fall besonders geeignet, da die Doppelblockieung nur bestehen bleibt, wenn die Stoßverluste und die Verdrängungsdicke korrekt berechnet werden. Es zeigt sich hier, dass für eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment das Ablöseverhalten in den Ecken des rechteckigen Kanals korrekt wiedergegeben werden muss. Das Shear Stress Transport Modell (SST) [91, 92], das

für Strömungen mit turbulenter Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung und stoßinduzierter Ablösung häufig erfolgreich verwendet wird, versagt in diesem Fall, da die überschätzten Ablösegebiete in den Kanalecken die Doppelblockierung verhindern.

Die Ursache für die Überschätzung der Ablösegebiete in den Kanalecken ist die Tatsache, dass die Sekundärinstabilitäten in dem Kanal mit rechteckigen Querschnitt von Zweigleichungsmodellen, wie dem SST-Modell, nicht aufgelöst werden können [159]. Die Sekundärinstabilitäten im Kanal mit rechteckigen Querschnitt sind Wirbel, die in Richtung der mittleren Strömungsrichtung verlaufen. Diese Eckenwirbel wirken einer Ablösung in den Ecken entgegen und beschleunigen ein Wiederanlegen der Strömung.

Die Auswirkung der Eckenwirbel auf die globale Struktur des Strömungsfelds wurde mittels eines Vergleichs der Simulationsergebnisse von drei Turbulenzmodellen ermittelt. Das Shear Stress Transport (SST) Modell [91, 92] ist ein Zweigleichungsmodell basierend auf der Wirbelviskositätsannahme, die Turbulenz wird analog zur molekularen Viskosität modelliert. Das Baseline (BSL) Explicit Algebraic Reynolds Stress Modell (EARSM) [148, 149, 61] ist eine Erweiterung eines Zweigleichungsmodells (BSL), um Sekundärströmungen und Strömungen mit Stromlinienkrümmung oder Strömungen in rotierenden Fluiden beschreiben zu können. Strömungen mit plötzlichen Änderungen in der mittleren Scherrate können aber nur mit Modellen beschrieben werden, bei denen die Reynoldsspannungen als Transportgröße enthalten sind, deshalb wurde als drittes Modell das BSL-RSM gewählt, bei dem die Komponenten des Reynoldsspannungstensors transportiert werden. So ließ sich der Einfluss der Anisotropie und der daraus resultierenden Sekundärströmungen und des Transports der Reynoldsspannungen getrennt untersuchen. Die Dissipation wird bei diesen Modellen immer mit dem Baseline (BSL) [91, 92] Ansatz beschrieben.

Im vorangegangenen Abschnitt zeigte sich für den 2-D Testfall kein großer Vorteil der Reynoldsspannungsmodelle (RSM), da sich in 2-D auch keine Sekundärströmungen ausbilden können. Bei diesem 3-D Testfall eines Kanals mit rechteckigem Querschnitt treten Sekundärströmungen auf und können sich somit auch auf das Ergebnis auswirken.

Die 3-D Ansicht (Abb. 5.13, oben) des $50mm$ breiten Kanals mit dem nicht angestellten Doppelprofil zeigt in gelb die Überschallgebiete, die die Doppelblockierung visualisieren und in rot die Zonen mit $u < 0$, d.h. die stoßinduzierten Rezirkulationsgebiete. Die Überschallgebiete werden durch Verdichtungsstöße abgeschlossen, die auf dem experimentellen Schlierenbild (Abb. 5.10) durch helle Bereiche sichtbar wurden und nahezu den gesamten Querschnitt einnehmen. Die Verdichtungsstöße wurden zum Vergleich der Simulation mit dem Experiment herangezogen, da deren Lage sehr genau auf dem Schlierenbild bestimmt werden kann und eine 2-D Aussage über die Übereinstimmung der Simulation mit dem Experiment getroffen werden konnte.

Im folgenden wurden die Überschallgebiete durch die Schalllinie auf halber Kanaltiefe dargestellt, um die Rezirkulationsgebiete besser sichtbar zu machen. Abbildung 5.14 zeigt, dass die Form und Ausbreitung dieser Gebiete stark von dem Turbulenzmodell bzw. von der Modellierung der Reynoldsspannungen abhängt. Bei dem BSL-RSM, das die Reynoldsspannungen transportiert, ist das erste Ablösegebiet entlang des Stoßfußes über die gesamte Kanalbreite ausgedehnt, hat aber nur eine geringe Dicke und die Strömung legt früh wieder an. Es ist keine besondere Ausprägung der Eckenablösung zu erkennen. Das stromab liegende, zweite Ablösegebiet zeigt schon eine Aufteilung in

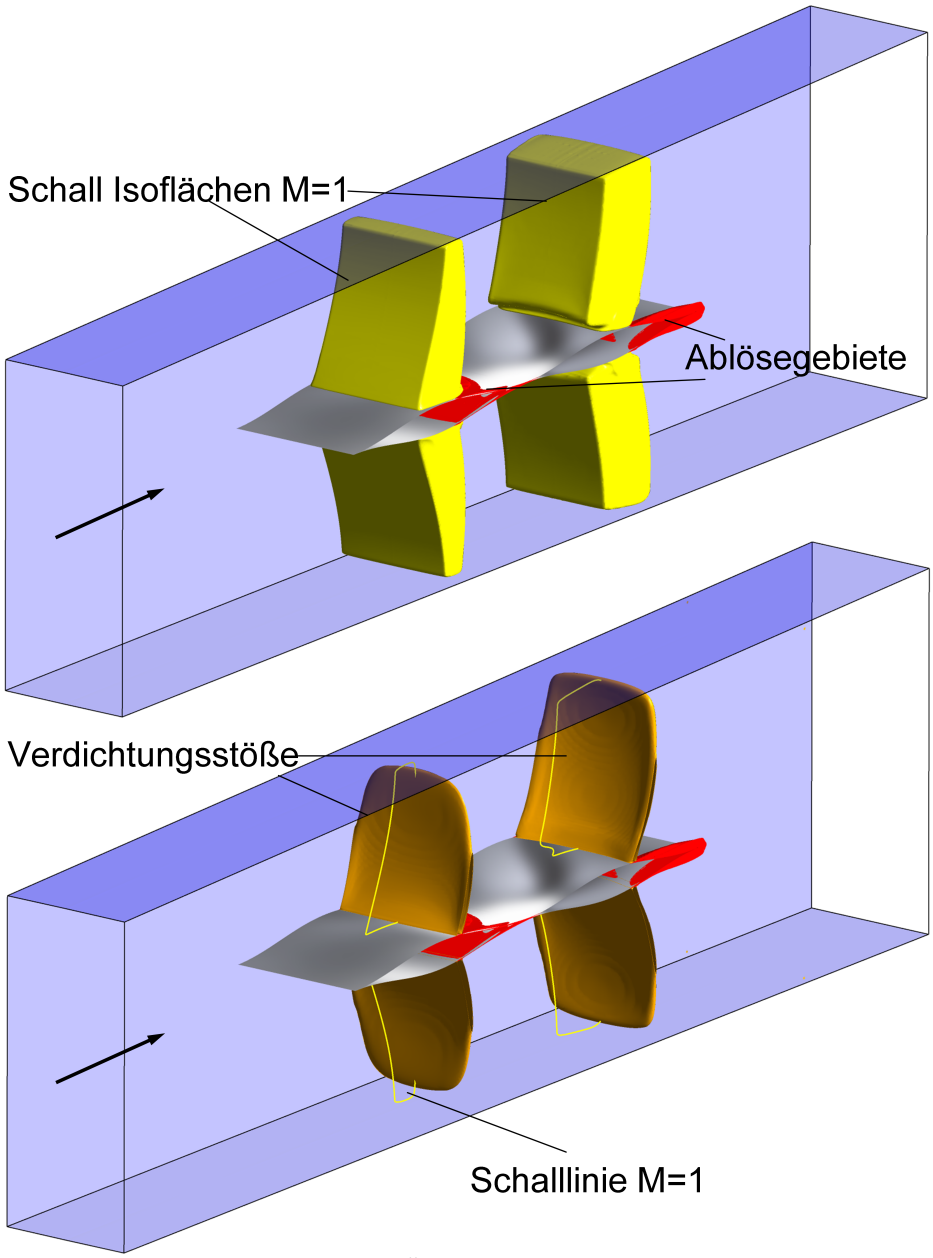


Abbildung 5.13: 3-D Visualisierung der Überschallgebiete - oben, und der Verdichtungsstöße - unten, BSL-RSM

eine sichelförmige Ablösung in der Kanalmitte und deutlicher ausgeprägte Eckenablösungen. Das algebraische EARSM, bei dem die Reynoldsspannungen lokal berechnet werden und nicht als Transportgröße enthalten sind, zeigt bei dem ersten stoßinduzierten Ablösegebiet eine ähnliche Struktur wie das RSM, allerdings mit etwas verzögertem Wiederanlegen. Bei dem zweiten Profil bildet sich nur noch in den Ecken eine im Vergleich zum RSM deutlich größere Ablösung. Bei dem SST-Modell bilden sich schon auf dem ersten Profil große Eckenablösungen, die auch auf die Überschallgebiete rückwirken. Das zweite Ablösegebiet ist ebenso groß und ist ähnlich dem des EARSM nur in den Ecken vorhanden. Damit zeigt sich ein Zusammenhang der Modellierung der Reynoldsspannungen und der Form und Größe der Ablösegebiete und deren Rückwirkung auf die globale Strömung. Der Vorteil des Transports der Reynoldsspannungen scheint zu sein, dass auch auf dem zweiten Profil die Eckenablösung reduziert ist. Dies

zeigt sich auch in den Unterschieden der Simulation des Stoßsystems in Kapitel 5.1.4.

Der direkte Vergleich der Ablösegebiete (Abb. 5.15) zeigt nochmal deutlich die Unterschiede der Eckenablösung und die resultierende Auswirkung auf die Schalllinie. Diese Tendenzen wurden nachträglich auch mit dem lehrstuhleigenen Software CATUM [124, 125, 133, 127] nachvollzogen [79]. Bei diesen Untersuchungen wurde anstelle der Baseline-Formulierung das Standard $k-\omega$ Modell und ein $\omega - RSM$ [159, 79] verwendet, die Ergebnisse sind aber nahezu identisch mit den hier gezeigten.

Durch die Verdrängung der Ablösegebiete ändern sich die Überschallgebiete und die Stoßposition. Ein Vergleich mit dem Experiment zeigt, dass das RSM und das EASRM durch die Auflösung der Sekundärströmung eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erreichen und das SST Modell aufgrund des relativ großen ersten Ablösegebietes keine vollständige Doppelblockierung erreicht (Abb.5.16). Eine Doppelblockierung wird mit dem SST-Modell erst bei einer Vergrößerung des Gesamtöffnungswinkels auf $\alpha_{ges} = 2°$ d.h. $\Delta\alpha_{ges} = 0.45°$ möglich [78]. Diese geringe Winkeländerung zeigt aber auch die Sensitivität dieses Testfalls.

Die simulierte Machzahlverteilung wurde auf Abbildung 5.17 oben mit dem experimentellen Schlierenbild überlagert. Es zeigt die Beschleunigung auf den Profilen und eine nahezu periodische Strömung. Der Nachlauf des ersten Profils wirkt sich nur geringfügig auf das Überschallgebiet des zweiten Profils aus. Die Verteilung des statischen Drucks ist auf Abbildung 5.17 unten dargestellt.

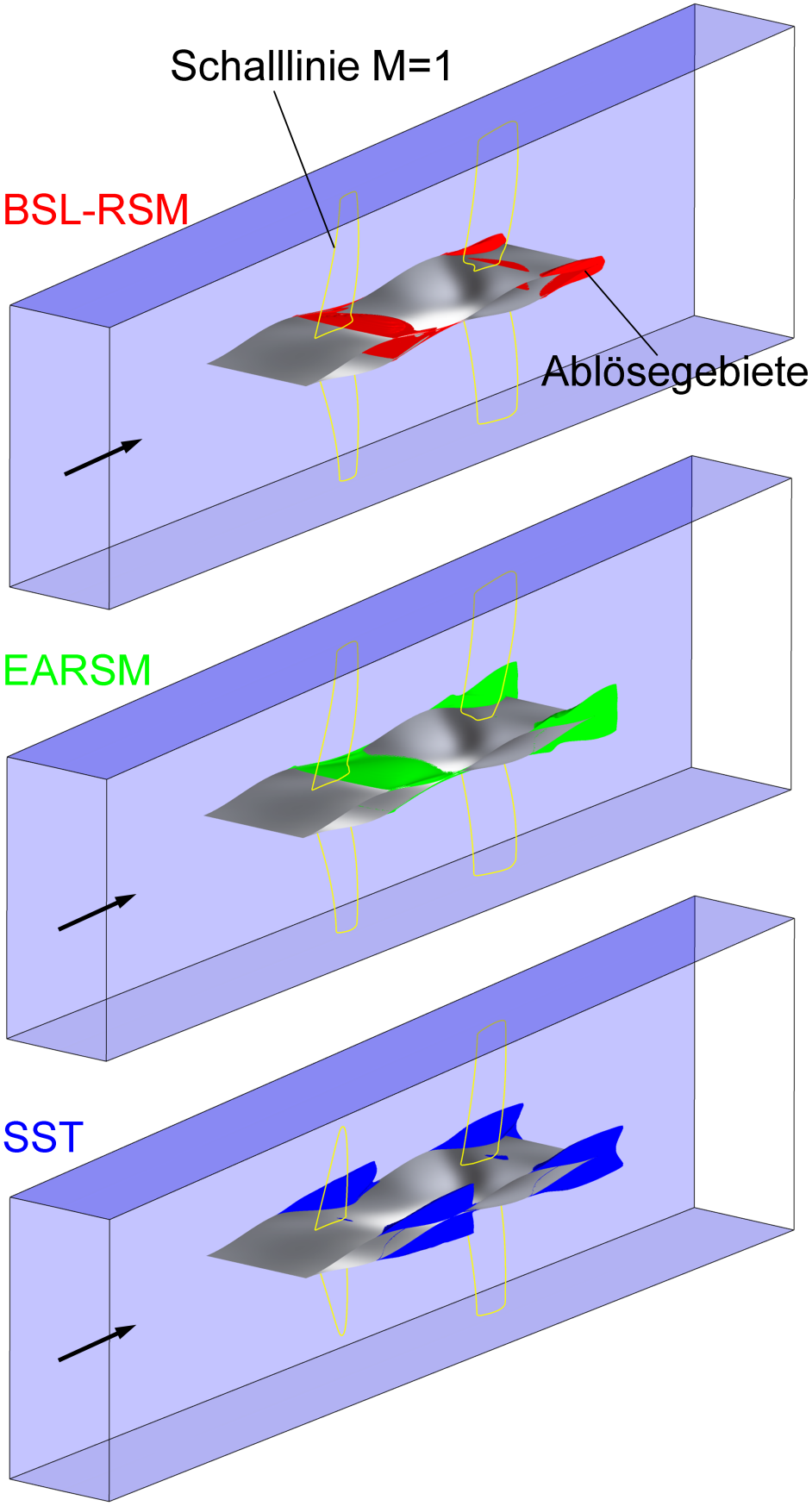


Abbildung 5.14: Ablösegebiete berechnet von drei Turbulenzmodellen, (BSL-RSM, EARSM, SST)

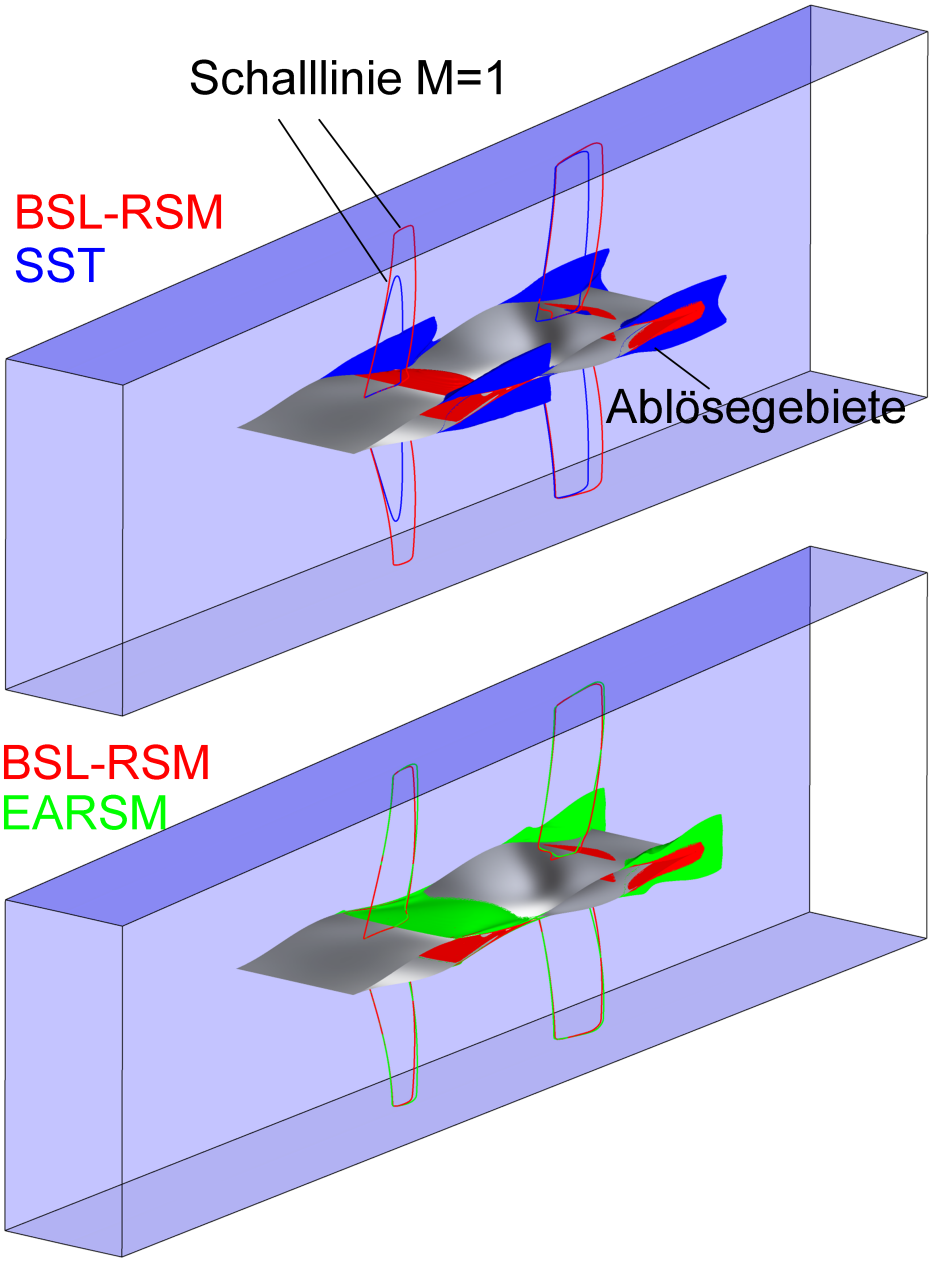


Abbildung 5.15: Vergleich der Ablösegebiete

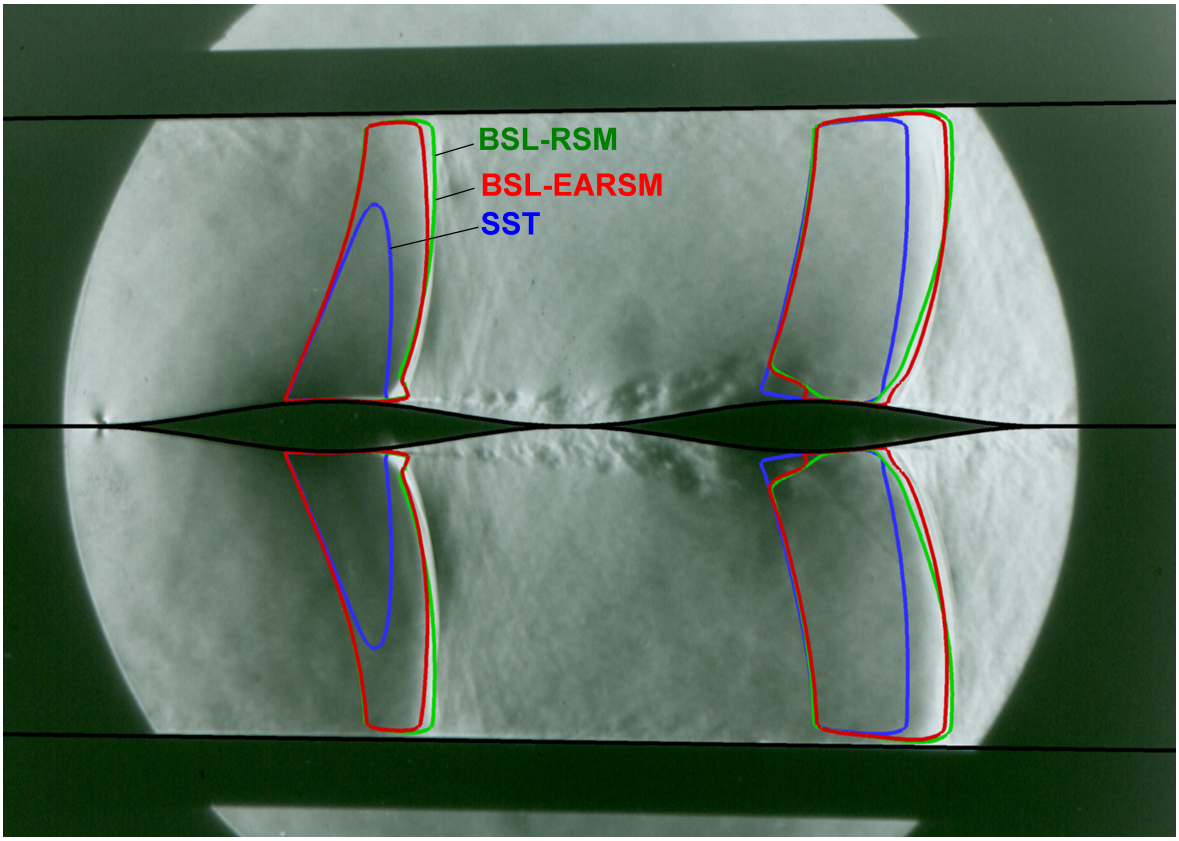
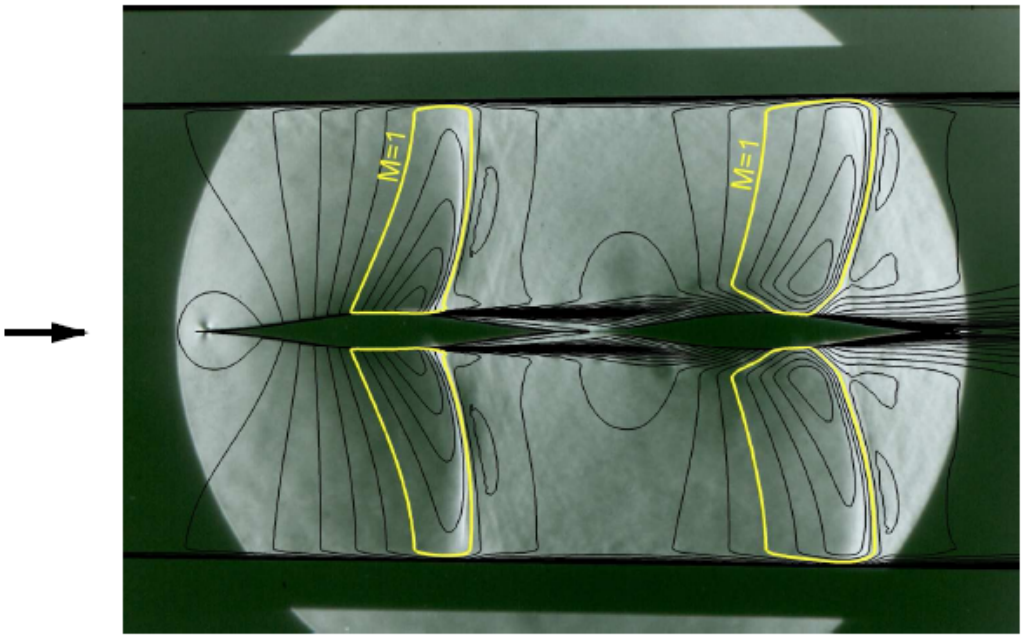


Abbildung 5.16: Vergleich der Schalllienien mit dem experimentellen Schlierenbild



Machzahlverteilung

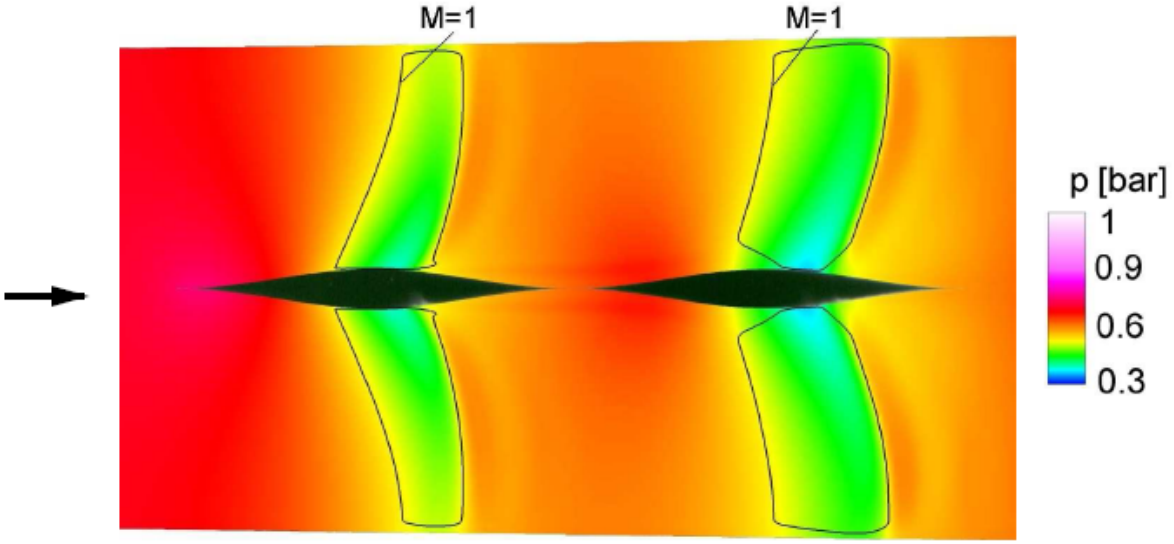


Abbildung 5.17: Numerische Simulation der stationären Doppelblockierung im 3-D Kanal, Iso-Machlinien, Inkrement $\Delta M = 0.05$, Explizites Algebraisches Reynoldsspannungs Turbulenzmodell, $y^+ < 1$, $Re_l = 1.19 \cdot 10^6$, Profillänge $l_1 = l_2 = 100\,mm$, $\tau_1 = \tau_2 = 0.1$, Kanaltiefe $t = 50\,mm$, $M_{inlet} = M_{Block.} = 0.74$, $p_{01} = 1.0\,bar$, $T_{01} = 293.15\,K$, $p_{exit} = 0.655\,bar$

5.1.3 3-D Plexiglassystem I Köln mit parallelen Seitenwänden, adiabat

Die analytische und numerische Auslegung (Kap. 4) wurde als erstes an dem 3-D Plexiglassystem I des DLR in Köln [54] mit parallelen Seitenwänden validiert. Dieses aus Plexiglas aufgebaute System diente zur Überprüfung der adiabaten nichtreaktiven Strömung. Der Vergleich der numerischen und experimentellen Schlierenbilder diente zur Bewertung der durch die 3-D CFD-Simulation vorhergesagte Stoßlage und Stoßstruktur. Die Stoßlage ergibt sich, in einem adiabaten durch zwei kritisch durchströmte Querschnitte eingeschlossenen System, durch das Verhältnis der engsten Querschnitte $\frac{A_2^*}{A_1^*}$ und die Stoß- und Reibungsverluste (Kap. 4). Nur wenn diese Verluste durch die Simulation richtig berechnet werden, wird die Stoßlage des Experiments wiedergegeben.

Abbildung 5.18 zeigt die Skizze des Systems, dass aufgrund der parallelen Seitenwände experimentell und numerisch besonders gut zu untersuchen ist.

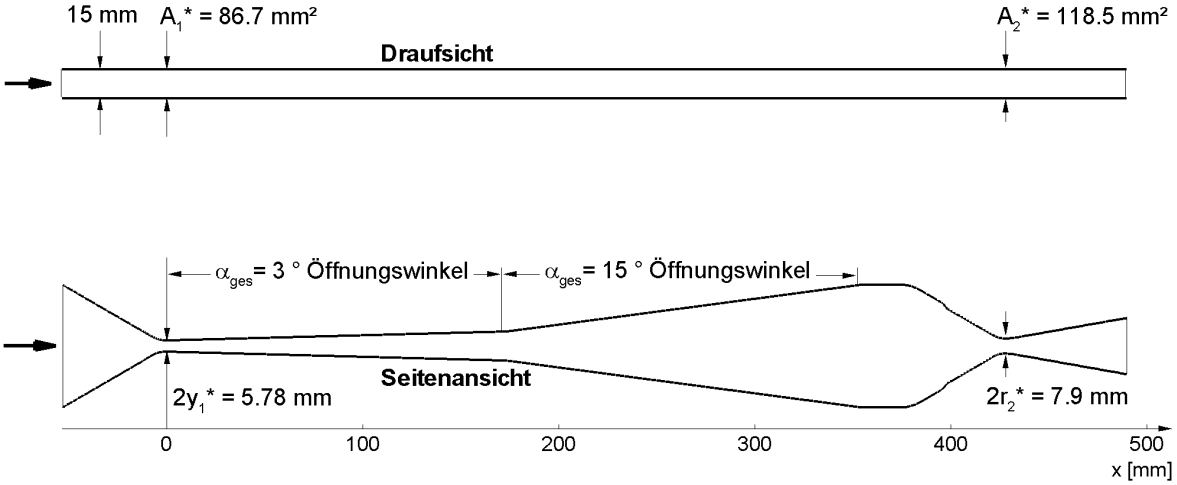


Abbildung 5.18: Skizze des 3-D Plexiglassystems I

Der große Diffusoröffnungswinkel $\alpha_{ges} = 15°$ der Basisauslegung führt zu einer starken Verzerrung des Geschwindigkeitsprofils und in den Kanalecken zur Strömungsablösung. Wie sich bei der Simulation der 3-D doppelt blockierten Düse nach Jungbluth (Kap. 5.1.2) gezeigt hat, ist die richtige Vorhersage der Ablösegebiete entscheidend für die Simulation des gesamten Strömungsfelds. Auch bei diesem Fall zeigte sich, dass die Ablösegebiete in den Ecken durch die Verwendung des SST-Modells (Abb. 5.21) deutlich größer sind als die Ablösegebiete, die sich bei einer Simulation mit dem EARSM-Modell (Abb. 5.25) ergeben, da durch das SST-Model die Eckenwirbel in dem Kanal mit rechteckigem Querschnitt nicht wiedergegeben werden. Im Gegensatz zu den anderen Testfällen (Kap. 5.1.1, 5.1.2) deuten die Messungen dieses Falls an, dass es hier im Experiment zu einer Ablösung kommt. Das zeigt sich bei dem Vergleich der Simulationen mit dem experimentellen Schlierenbild und dem am DLR in Köln gemessen Druckverlauf entlang der Seitenwand [40].

Zusätzlich zum Schlierenbild wurde im Experiment der Druck entlang der Seitenwand gemessen. Im Vergleich mit dem Druckverlauf aus der Simulation mit SST-Modell (Abb. 5.19, 5.20) zeigt sich eine gute Übereinstimmung im Bezug auf die Stoßlage und die Rekompression in der Primärdüse bis $x = 175\,mm$. Am Übergang der Primärdüse

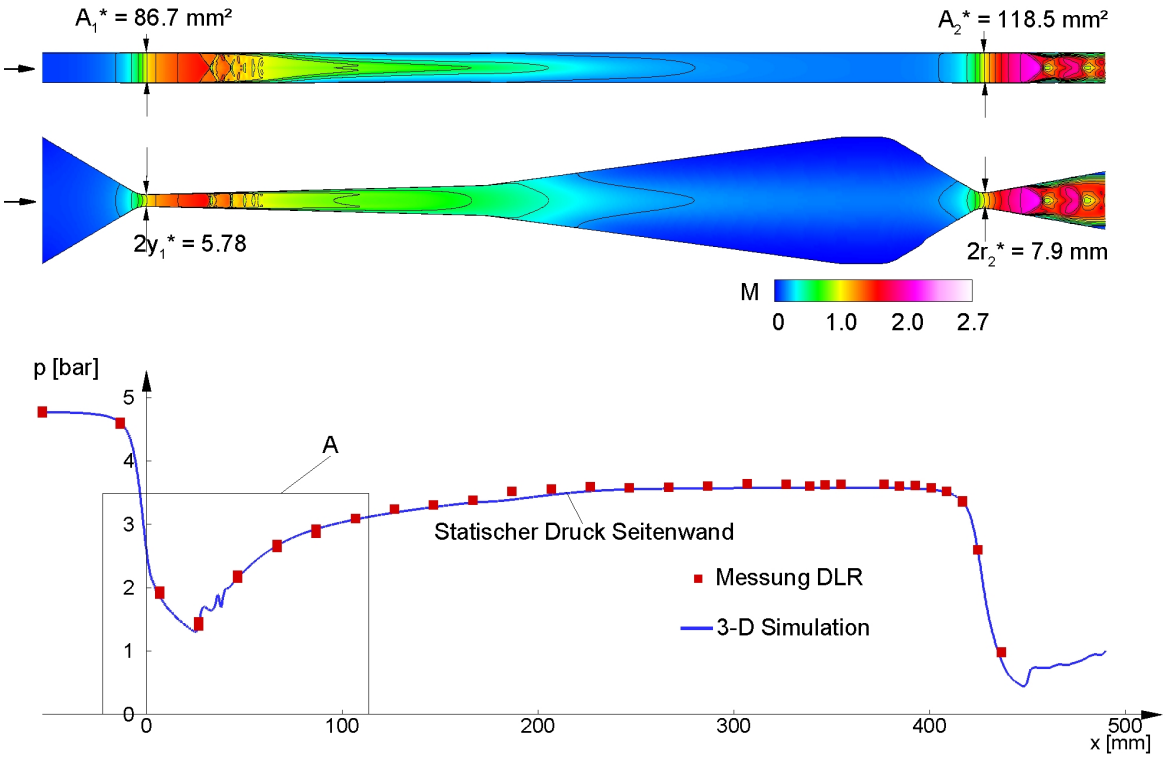


Abbildung 5.19: Machzahlverteilung - oben, Verteilung des statischen Drucks - unten, Messung DLR, $T_{01} = 292\,K$, $p_{01} = 4.786\,bar$, $p_{exit} = 1.3\,bar$, Vorstoßmachzahl $M = 1.55$ [54]

zum Diffusor $175mm \leq x \leq 225mm$ ist eine Abweichung des simulierten Druckverlaufs vom Gemessenen zu erkennen.

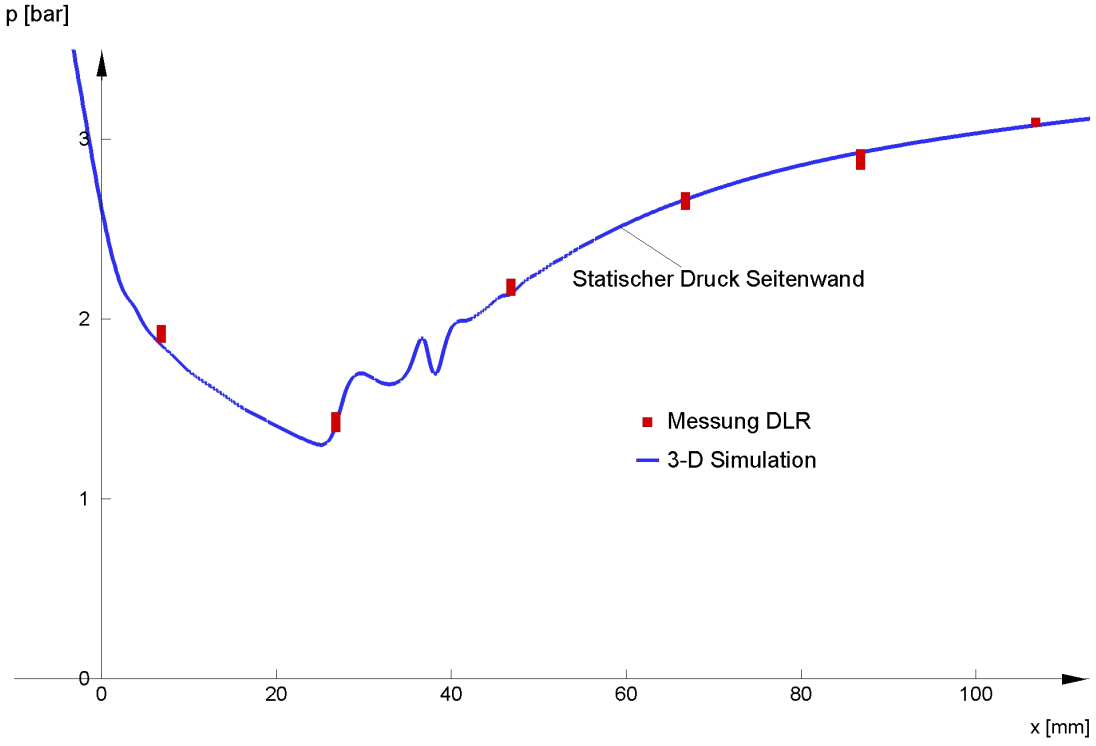


Abbildung 5.20: Verteilung des statischen Drucks [54]

Am Übergang kommt es zu einer Eckenablösung, deren Verdrängungswirkung zu einem langsameren Druckanstieg in der Simulation mit SST-Modell führt als im Experiment.

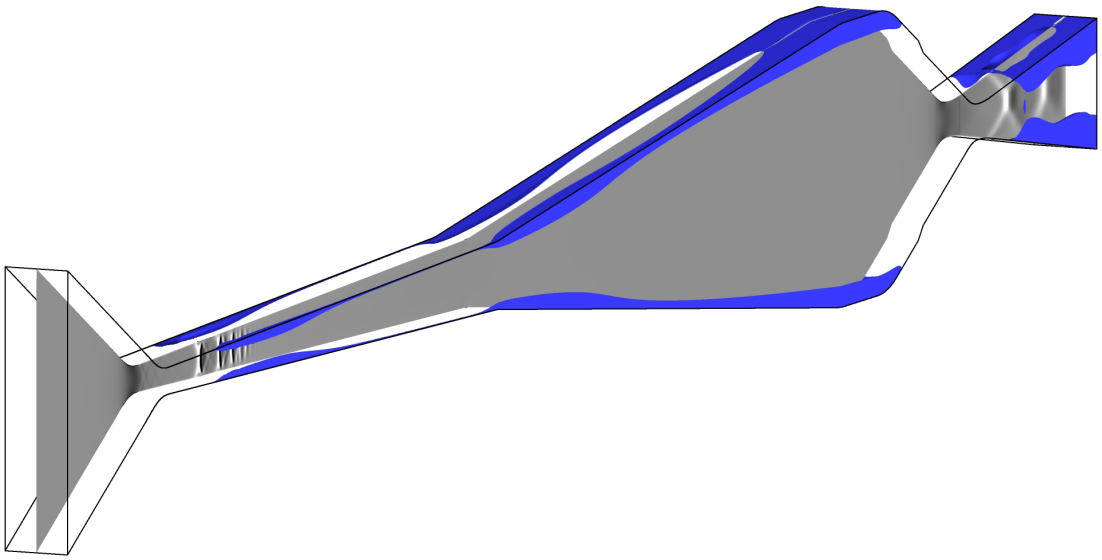


Abbildung 5.21: Schlierenbild und Visualisierung der Rezirkulationsgebiete, SST-Modell (blau)

Wie bei den weiteren in dieser Arbeit vorgestellten Testfällen bilden sich bei der Simulation mit dem SST-Turbulenzmodell Rezirkulationsgebiete in den Kanalecken (Abb. 5.21). In der Primärdüse werden diese Rezirkulationsgebiete durch den Druckgradient über das Stoßsystem hervorgerufen und im Diffusor durch den Anstieg des statischen Drucks durch die Verzögerung im Diffusor.

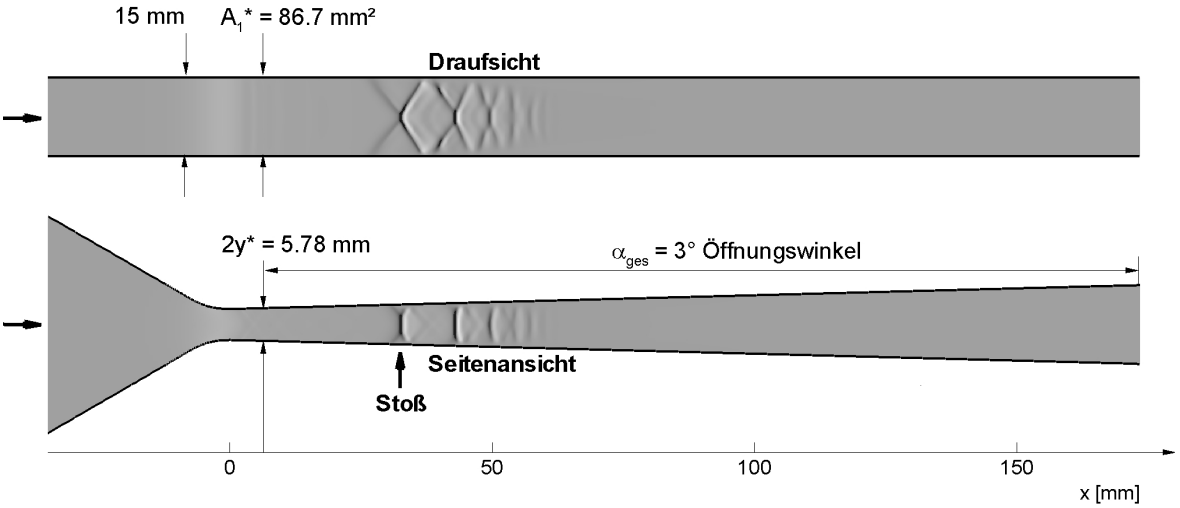


Abbildung 5.22: Numerisches Schlierenbild, Schnittebene in der Kanalmitte der Primärdüse

Das numerische Schlierenbild (Abb. 5.22) zeigt die Struktur des Stoßsystems, dass aus drei relativ starken Stößen besteht und mit schwachen Stößen ausläuft. Die Stöße weisen einen senkrechten Anteil auf, der stärker in vertikaler Richtung ausgeprägt ist als in der Tiefe.

Im Gegensatz zu einem einzelnen senkrechten Verdichtungsstoß der die Strömung auf Unterschall verzögert, treten innerhalb des Stoßsystems nur kleine Unterschallgebiete

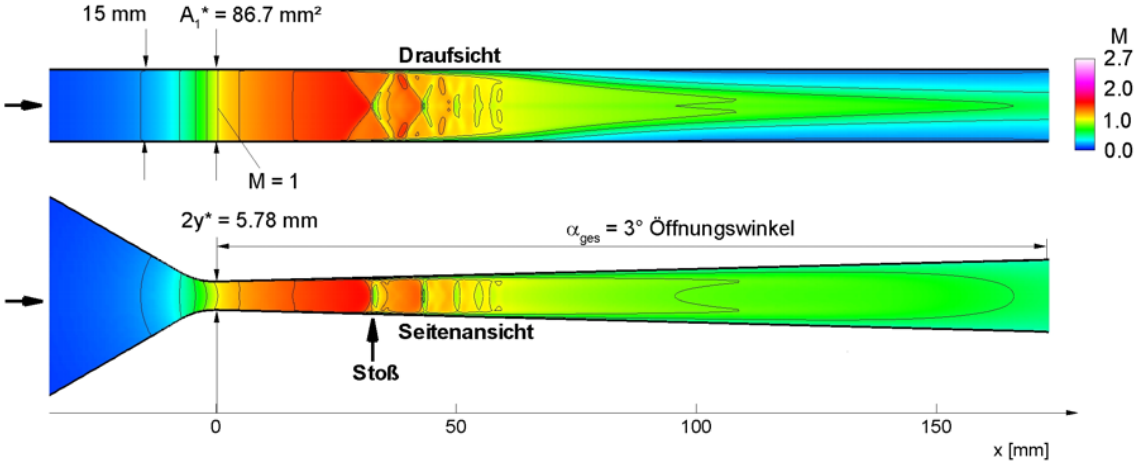


Abbildung 5.23: Machzahlverteilung, Schnittebene in der Kanalmitte der Primärdüse

auf (Abb. 5.23). Über das Stoßsystem verzögert die Strömung auf $M = 1$, die weitere Verzögerung erfolgt stromab in der divergenten Düse. Dadurch ist die Aufheizrate des Stoßsystems geringer als die nahezu instantane Aufheizung eines einzelnen senkrechten Verdichtungsstoßes. Aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeit innerhalb des Stoßsystems ist diese Aufheizrate aber immer noch sehr hoch mit ca. $dT/dt \approx 10^6\, K/s$.

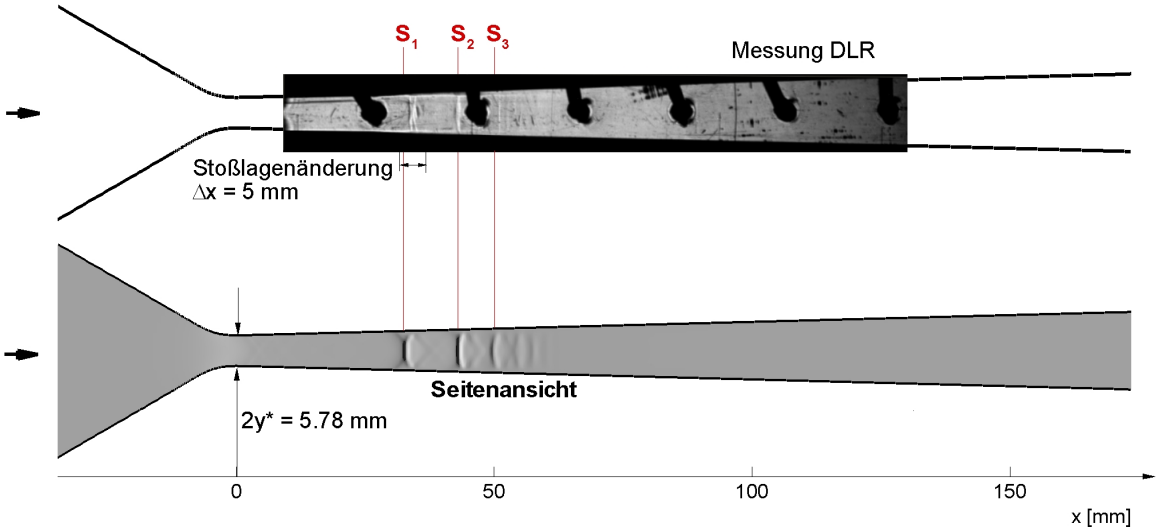


Abbildung 5.24: Experimentelles und numerisches Schlierenbild mit den Positionen der ersten drei Stöße [54]

Das experimentelle Schlierenbild zeigt drei stärkere Verdichtungsstöße $S_1 - S_3$ die im Kern nahezu senkrecht sind und einen Lambda-Stoß in Wandnähe bilden. Die Lage des Stoßes S_1 in der Simulation mit SST-Modell befindet sich $1.5mm$ stromauf der Stoßlage auf dem experimentellen Schlierenbild (Abb 5.24). Im Experiment hat die Oszillation des Stoßes S_1 eine Amplitude $\Delta x = 5\, mm$ und eine Frequenz von ca. $f \approx 100\, Hz$. In der Draufsicht der Simulation mit SST-Modell erkennt man (Abb. 5.22), dass sich der senkrechte Anteil des 3-D Verdichtungsstoßes auf einen kleinen Bereich im Kern der Strömung beschränkt. So ergibt sich die maximale Nachstoßtemperatur $\hat{T}$ im Kern der Strömung, was für diese Konfiguration im Bezug auf den TEOS-Zerfall bedeutet, dass die Zündung außerhalb des Grenzschichtbereiches stattfindet würde.

In diesem Fall zeigte die Simulation mit dem EARSM eine deutlich geringere Über-

einstimmung mit dem Experiment. Die Ursache hierfür kann eine Überschätzung der Eckenwirbel sein oder ein geometrischer Einfluss des experimentellen Aufbaus, wie z.B. ein Spalt oder eine Undichtigkeit.

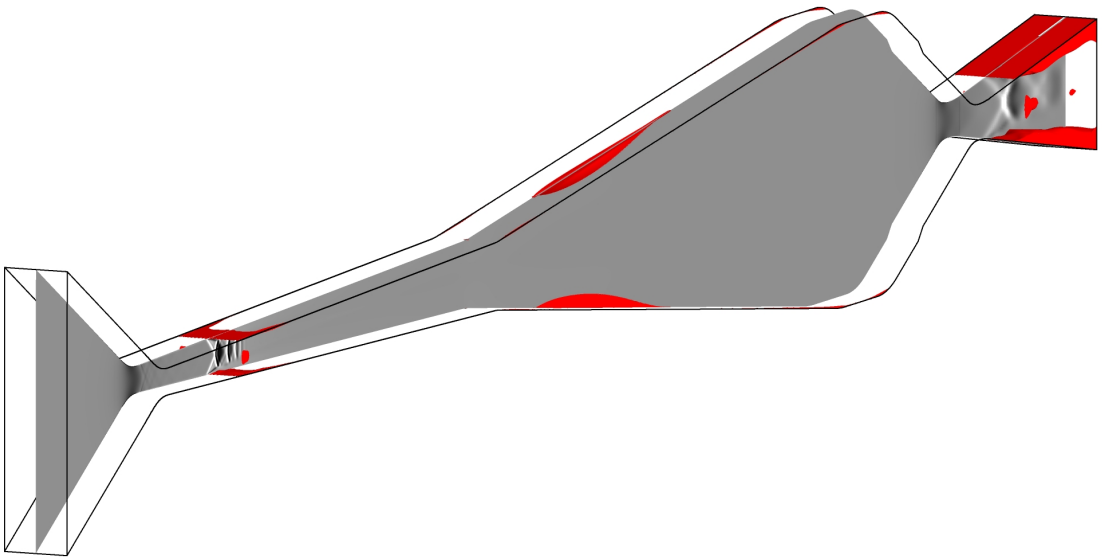


Abbildung 5.25: Schlierenbild und Visualisierung der Rezirkulationsgebiete, EARSM (rot)

5.1.4 3-D Plexiglassystem III Köln, adiabat

Die Geometrie des 3-D Plexiglassystems III des DLR Köln entspricht der 3-D Pilotanlage I auf dem Gelände der Evonik in Hanau, aber aufgrund der kalten Strömung $T_{01} = 292\,K$ ist die optische Zugänglichkeit an dieser Anlage gegeben (Abb. 5.26). Im Vergleich zum Plexiglassystem I hat die Primärdüse einen Quasiparallelteil mit einem Öffnungswinkel $\alpha_{ges} = 0.6°$, der zum Erreichen der vorgegebenen Mischungslänge von $l = 150mm$ ohne einen starken Anstieg der Machzahl notwendig ist (Abb. 5.27). Der Öffnungswinkel des Diffusors ist von $\alpha_{ges} = 15°$ auf $\alpha_{ges} = 3°$ reduziert worden, um das Geschwindigkeitsprofil im Querschnitt des Diffusors und damit die Verweilzeit in der Anlage zu homogenisieren.

Zur Validierung der Strömungssimulation und zur Bestätigung des Entwurfs der 3-D Pilotanlage wurde das 3-D Plexiglassystem III Köln numerisch untersucht. Gitterstudien führten zu einer räumlichen Auflösung von $4 \cdot 10^6$ Hexaedern für ein Viertel der Geometrie unter der Ausnutzung der Symmetrie der Geometrie. Grenzschichten wurden stets durch mindestens 20 Zellen normal zur Wand aufgelöst, der dimensionslose Wandabstand der ersten Zelle war $y^+ = 1$. Abbildung 5.28 zeigt das experimentelle Schlierenbild im Vergleich mit dem Ergebnis der 3-D Simulation. Die Struktur des Stoßsystems sowie die statische Druckverteilung an der Wand zeigen eine gute Übereinstimmung (Abb. 5.29). Die 3-D Stoßstruktur, die für die Zustandsverteilung über den Querschnitt maßgebend ist, hängt in der Simulation vom Turbulenzmodell ab. Hier wird das Shear Stress Transport (SST) Modell als Zweigleichungs-Wirbelviskositätsmodell mit dem Baseline Reynoldsspannungs-Transportmodell [24] und dem Baseline Explicit Algebraic Reynoldsstress Modell (BSL-EARSM) [148, 149, 61] verglichen. Da dieses System geometrisch der Pilotanlage entspricht ist die Validierung in diesem Fall entscheidend für die Simulation der 3-D Pilotanlage.

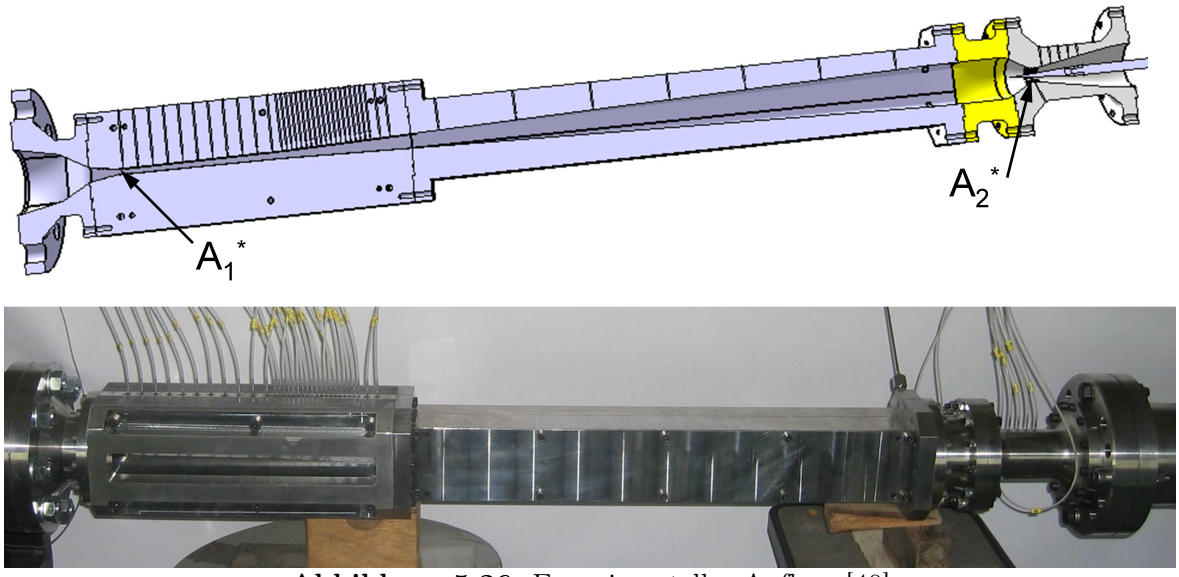


Abbildung 5.26: Experimenteller Aufbau [40]

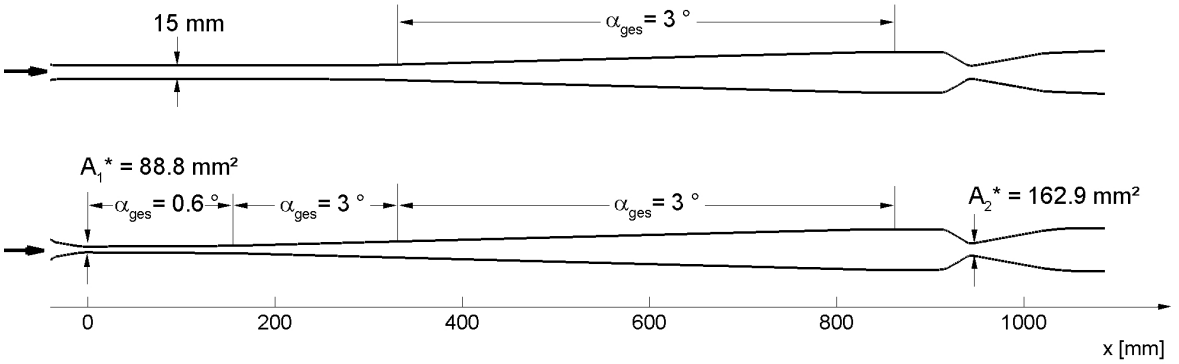


Abbildung 5.27: Skizze 3-D Plexiglassystem III Köln [40]

In dem Quasiparallelteil mit der Länge von $l = 150\,mm$ und den anschließenden Düsenteil mit dem Öffnungswinkel $\alpha_{ges} = 3°$ wächst die Grenzschicht bis zu einer Dicke von $\delta_{99} = 2.3\,mm$ an. Da an der Stoßposition die turbulente Grenzschicht 60% des Kanalquerschnitts einnimmt, kommt es zu einer massiven 3-D Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung. Der Druckgradient über den den Stoß führt zu einer weiteren Zunahme der Grenzschichtdicken und damit auch der Verdrängungsdicke. Die Strömungsumlenkung durch diese effektive Querschnittsverengung erfolgt im Überschall durch schiefe Verdichtungsstöße [13]. Da die Strömung im Kern parallel zur Achse sein muss, erfolgt diese Umlenkung wiederum über einen schiefen Verdichtungsstoß, der in diesem Fall auf Unterschall führt. Stromab beschleunigt die Unterschallströmung wieder, der statische Druck nimmt ab und die Grenzschicht wird dünner. Die effektive konvergent divergente Kontur, die sich so ergibt, beschleunigt die Strömung wieder auf Überschall. Im Vergleich zu einem durch die Wandkontur vorgegebenen schiefen Stoß, ist in diesem Fall die Stoßposition nicht durch die Geometrie vorgegeben. Die Stoßposition ergibt sich aus dem Verhältnis der engsten Querschnitte $\frac{A_2^*}{A_1^*}$, der Summe der Stoß- und Reibungsverluste und der Wärmebilanz.

Die schwache Kompression, die in dem experimentellen Schlierenbild stromauf des Stoßsystems zu sehen ist, ist ein 3-D Effekt der, von der Seitenwand ausgehenden, Stoßfront. Zur Visualisierung und Bestätigung dieser Annahme wurde in Abb. 5.30 ein

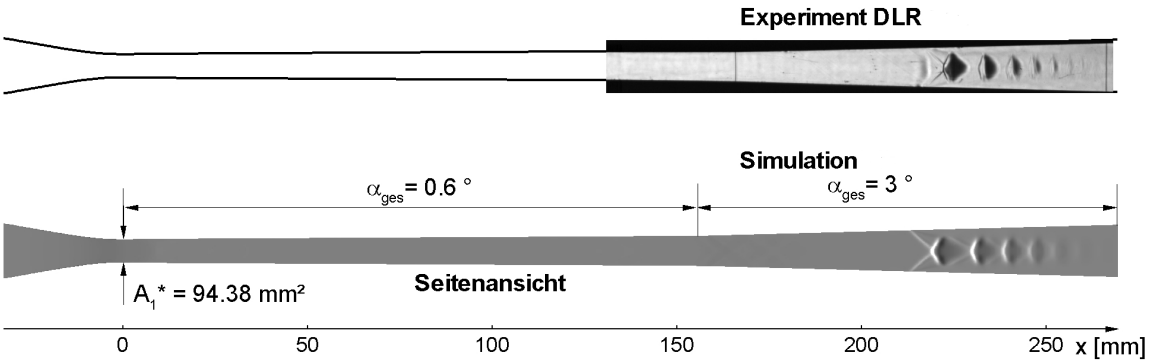


Abbildung 5.28: Validierung des Stoßsystems, experimentelle/numerische Schlierenbilder, stationäre Simulation, turbulent (BSL-RSM), CFX, $T_{01} = 292\,K$, $p_{01} = 4.79\,bar$, Vorstoßmachzahl $M = 1.9$, $Re_x = 1 \cdot 10^7$, $\delta_{99} = 2.3\,mm$

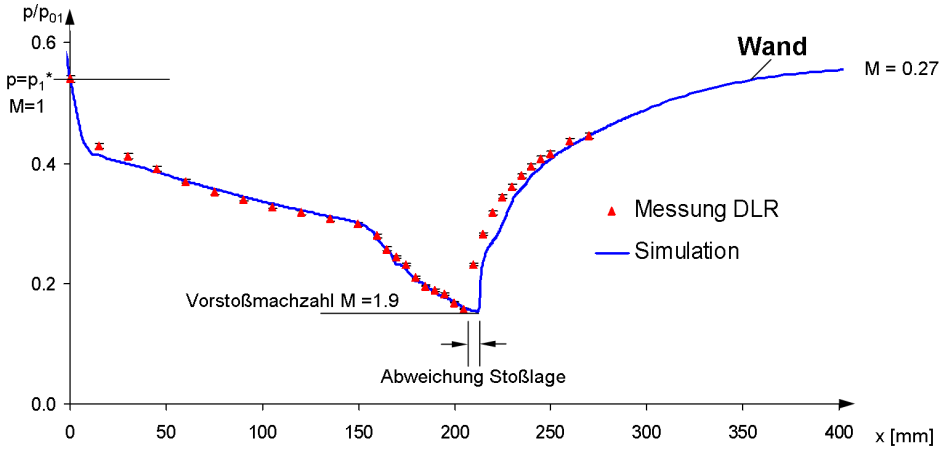


Abbildung 5.29: Druckverlauf Rechnung/Messung entlang der oberen Wand $p(\pm 8{\cdot}10^{-3} bar)$, $T_{01} = 292\,K$, $p_{01} = 4.79\,bar$, Vorstoßmachzahl $M = 1.9$, $Re_x = 1 \cdot 10^7$, $\delta_{99} = 2.3\,mm$

numerisches Schlierenbild in einem Abstand von $1\,mm$ zur Seitenwand bzw. Kanaltiefe dargestellt.

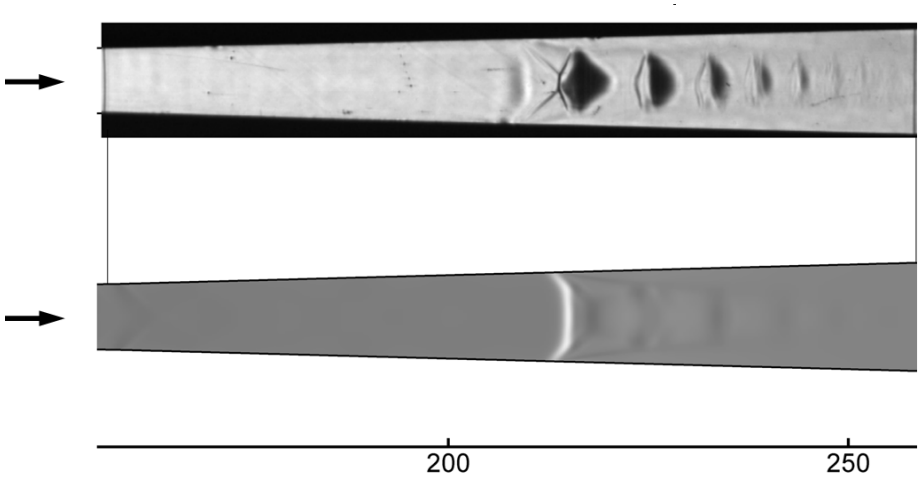


Abbildung 5.30: Numerisches Schlierenbild in einem Abstand von $1\,mm$ zur Seitenwand bzw. Kanaltiefe - unten

Die Schlierenbilder (Abb. 5.31) zeigen analog zu den vorausgegangen Fällen, dass die Stoßlage mit SST-Modell stromauf der Stoßlage, die durch die Reynoldsspannungsmo-

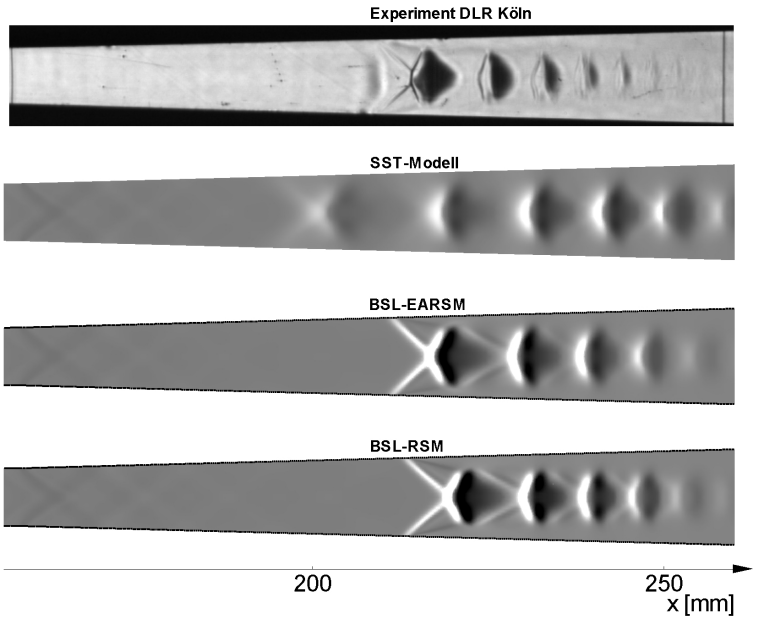


Abbildung 5.31: Vergleich der Schlierenbilder:
1. Experimentell, 2. Numerisch SST-Modell, 3. Numerisch BSL-EARSM, 4. Numerisch BSL-RSM

delle berechnet wird, liegt. Der Unterschied zwischen den beiden Reynoldsspannungsmodellen ist gering, der Stoßwinkel des ersten schiefen Stoßes ist identisch mit $\theta = 42°$ und die Stoßlage weicht um $\Delta x = 2\,mm$ ab. Im experimentellen Schlierenbild ist der Abstand zwischen dem ersten Stoß S_1 und dem zweiten Stoß S_2 $\Delta x_{12,exp} = 9.7\,mm$ in der Simulation ergibt sich für das EARSM-Modell $\Delta x_{12,exp} = 12mm$ und für das BSL-RSM Transportmodell $\Delta x_{12,exp} = 11\,mm$. Diese Abweichung ergibt sich aus der Berechnung der Abnahme der Grenzschichtdicke aufgrund der Rückbeschleunigung vom Unterschall in den Überschall und dem daraus resultierenden negativen Druckgradienten dp/dx. Aufgrund der besseren Übereinstimmung mit dem Experiment kann davon ausgegangen werden, dass die Ablösung von den Reynoldsspannungsmodellen besser wiedergegeben wird als von dem SST-Modell. Für einen Vergleich der 3-D Stoßstruktur sind detaillierte experimentelle Untersuchen wie Ölanstrichbilder oder 3-D Messverfahren wie z.B. PIV notwendig. Ein erster qualitativer Vergleich der 3-D Struktur des Stoßsystems ist mit dem experimentellen Schlierenbild durch die schwach sichtbaren, von der Seitenwand ausgehenden, Kompressionen (Abb. 5.30) möglich.

Der Vergleich der Druckverläufe zeigt neben der stromauf verschobenen Stoßlage des Ergebnisses mit SST-Modell auch eine verzögerte Rekompression im Diffusor (Abb. 5.32). Aufgrund der Verdrängungswirkung der relativ großen Ablösegebiete ist der effektive Querschnitt mit SST-Modell kleiner und somit im Unterschall die Strömungsgeschwindigkeit größer und der statische Druck kleiner. Diese Abweichung des Simulationsergebnisses mit SST-Modell im Bezug auf die Stoßlage und die Stoßstruktur ist eine Folge des rechteckigen Querschnitts der Primärdüse und der resultierenden Sekundärströmung, d.h. der Eckenwirbel. Diese Wirbel sind ein Folge der Anisotropie und können von Wirbelviskositätsmodellen, zu denen auch das SST-Modell gehört, nicht wiedergegeben werden [159]. Abbildung 5.14 zeigt die Machzahlverteilung auf der x,y-Ebene in der Mitte der Primärdüse und Stromlinien auf einer z,y-Ebene bei x=130 mm.

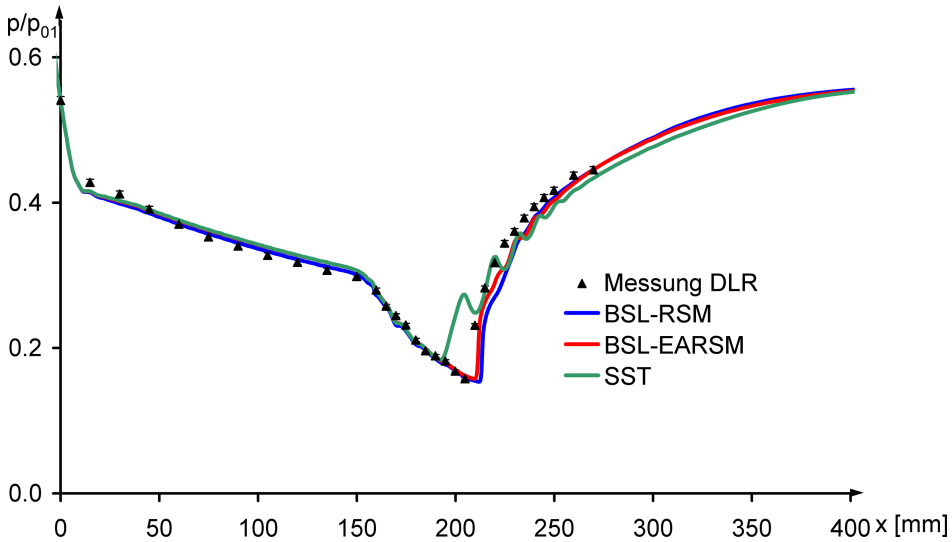


Abbildung 5.32: Vergleich Druckverläufe: Messung, BSL-RSM, BSL-EARSM, SST-Modell

Die Eckenwirbel im Ergebnis der Simulation mit Reynoldsspannungsmodell reduzieren die Rezirkulationsgebiete in den Kanalecken. Im Vergleich zum Simulationsergebnis mit SST-Modell ist die Verdrängung aufgrund der Rezirkulationsgebiete deutlich geringer, dadurch ist die stetige Verzögerung der Überschallströmung geringer. Am Machzahl-

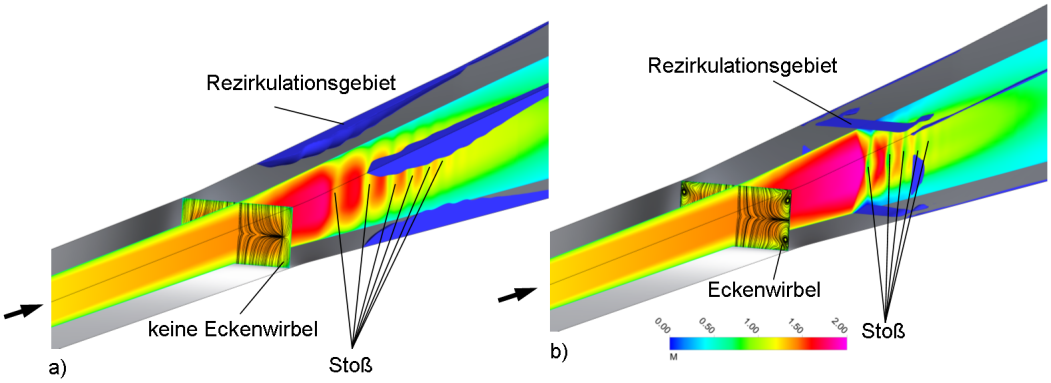


Abbildung 5.33: Vergleich der Machzahlverteilungen und der stoßinduzierten Ablösegebiete, links - SST-Modell, rechts - BSL-RSM

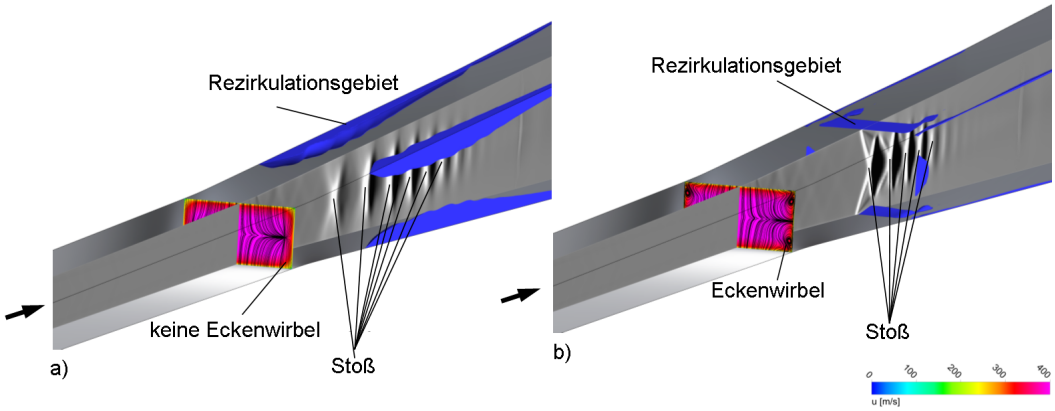


Abbildung 5.34: Vergleich der Schlierenbilder und der stoßinduzierten Ablösegebiete, links - SST-Modell, rechts BSL-RSM

verlauf (Abb. 5.33) erkennt man, dass die Stöße, die mit SST-Modell berechnet werden sehr viel schwächer sind als die mit BSL-RSM. Dies ist ebenfalls eine Folge der Verdrängungswirkung der Ablösegebiete, die ähnlich einer Düsenkontur die Machzahl der Kernströmung beeinflusst. Die unterschiedliche Stoßstärke wirkt sich aber auch auf die Ablösung aus. Auf dem Schlierenbild der Simulation mit BSL-RSM (Abb. 5.34) erkennt man, dass der starke erste schiefe Stoß zur Ablösung an der Kanal Ober-/Unterwand führt, wohingegen aufgrund des schwächeren Stoßes mit SST-Modell die Strömung an dieser Stelle nicht ablöst. Die Eckenwirbel, die das geänderte Ablöseverhalten in der Primärdüse bewirken, lassen sich auch mit dem λ_2-Kriterium sichtbar machen (Abb. 5.35, oben). So kann man erkennen, dass sie sich durch die gesamte Anlage fortsetzen. Die Geschwindigkeitskomponenten v, w normal zur Hauptströmungsrichtung u haben in der Simulation an der Position A einen Betrag von ca. 2% u. Deshalb wirkten sich diese Wirbel auch nicht sichtbar auf die Stromlinien in der Anlage aus (Abb. 5.35, unten rechts).

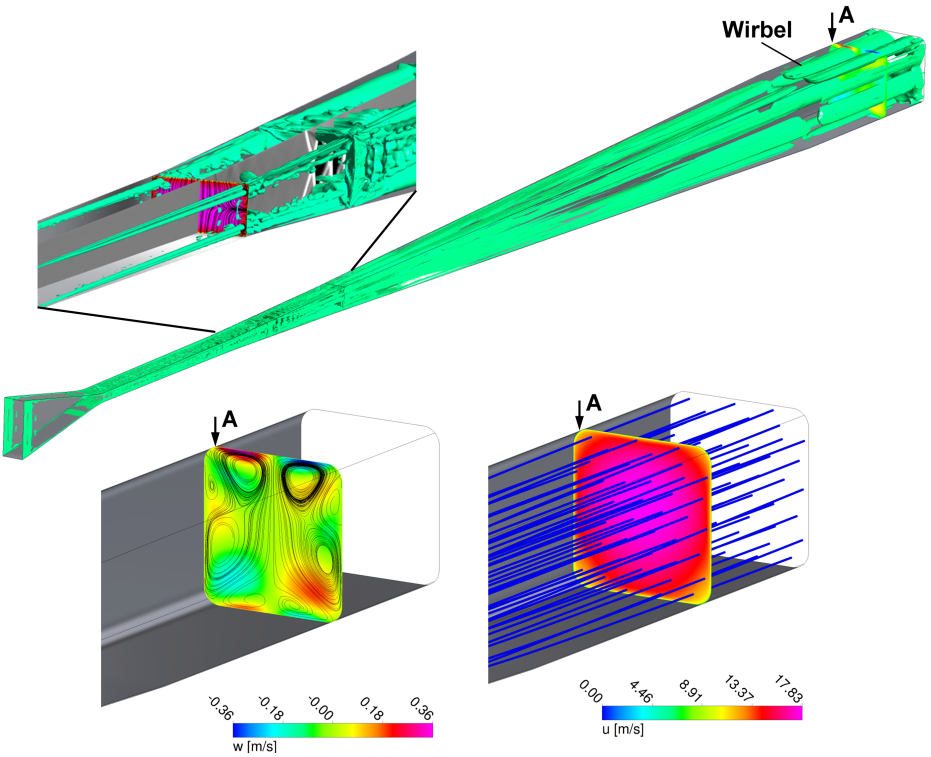


Abbildung 5.35: oben: Visualisierung der Eckenwirbel in der Pilotanlage, λ_2-Isoflächen, unten links: Stromlinien auf der Schnittebene A und Geschwindigkeit w, unten rechts: Stromlinien in der Pilotanlage und Geschwindigkeit u

An den Ablösegebieten bilden sich an jeder Wand aufgrund der Umlenkung der Überschallströmung schiefe Verdichtungsstöße, die in der Kanalmitte zusammen treffen. Die weiteren Stöße sind eine Folge von sich überschneidenden Kompressionswellen und sie wiederholen sich, bis die Strömung nicht mehr $M > 1$ erreicht d.h. das Stoßsystem mit Schallgeschwindigkeit ausläuft. Die Isofläche mit dem konstanten Dichtegradient $d\rho/dx = 200\,kg/m^4$ (Abb. 5.36) stellt die 3-D Verteilung der Stöße im Kanal dar. Für die Nutzung der Nachstoßtemperatur zur Zündung von chemischen Reaktionen ist die 3-D Stoßstruktur wichtig, da eine Zündung innerhalb der Grenzschicht vermieden werden muss. Durch die gezielte Beeinflussung und Steuerung der Länge des Stoßsystems

kann die Aufheizrate dT/dt sehr genau eingestellt werden. Dies kann einfach über eine Einblasung vor dem zweiten engsten Querschnitt oder einen variablen zweiten engsten Querschnitt z.B. über einen Zentralkörper [40] erreicht werden.

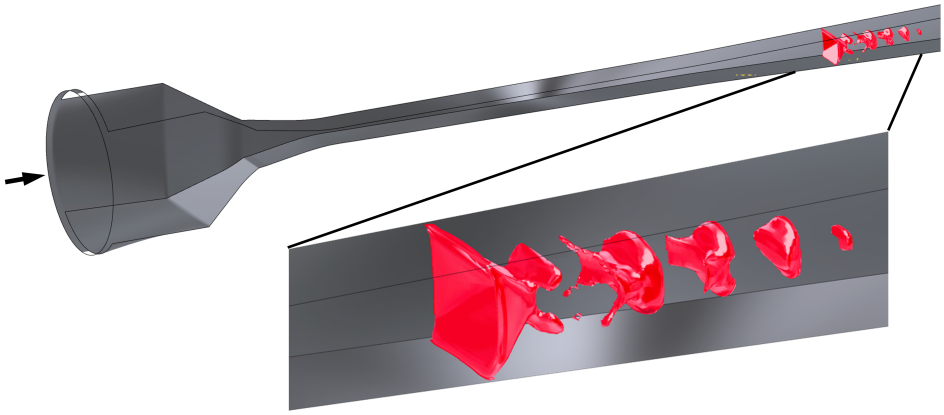


Abbildung 5.36: 3-D Verteilung der Stöße im Kanal, Isofläche mit dem konstanten Dichtegradient $d\rho/dx = 200\,kg/m^4$

Für die gute Übereinstimmung der Simulation mit der Messung war es essentiell, dass die Konturen der Lavaldüsen einzeln mit einer Genauigkeit von $1/100\,mm$ vermessen werden, da bei der Fertigung Toleranzen von bis zu $1/10mm$ auftreten. Eine Simulation der Zeichnungsgeometrie führte aufgrund der sensitiven transsonischen Strömung zu so großen Abweichungen, dass eine Bewertung der Turbulenzmodelle nicht möglich war. Die Vermessung der Konturen wurde im Rahmen des Experiments vom DLR Köln durchgeführt und für die Simulation bereitgestellt. Ein weiterer wichtiger Parameter für den Rechnungs-Messungs-Vergleich ist die Dichtigkeit der Anlage. Hier ist nicht nur die Dichtigkeit nach außen zur Umgebung wichtig, da die Spalte innerhalb der Anlage ebenso zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen. Schon ein Spalt von deutlich unter $1/10\,mm$ führt zu einer Stromaufwirkung der Strömung und somit zu einer massiven Beeinflussung des Stoßsystems. Mittels einer speziellen Konstruktion des DLR ohne Spalte gelang die Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation auf ca. $\Delta p = 2 \cdot 10^{-2} bar$ zu verbessern und die Stoßlage nahezu exakt zu treffen (Abb. 5.37).

Im Anschluss an diese Arbeit konnte der Spalteinfluss von Gawehn et al. [69] experimentell und numerisch nachgewiesen und quantifiziert werden.

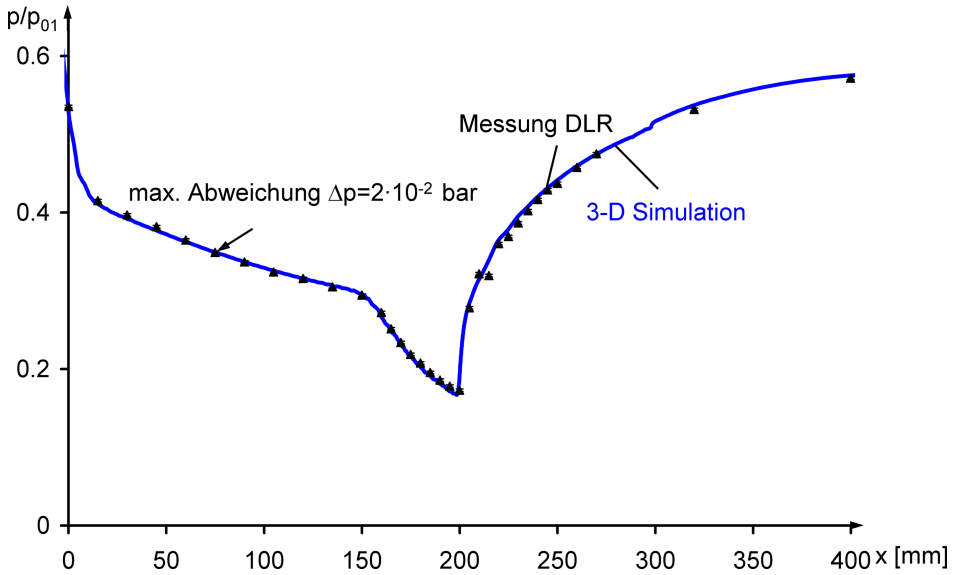


Abbildung 5.37: Referenzmessung des DLR mit vermessener Geometrie und spaltfreiem Aufbau, statische Druckverläufe Messung und Simulation, stationäre Simulation, turbulent (BSL-RSM), CFX, $T_{01} = 293\,K$, $p_{01} = 4.826\,bar$, Vorstoßmachzahl $M = 1.85$, $Re_x = 9 \cdot 10^6$, $\delta_{99} = 2.3\,mm$

5.2 Ergebnisse Reaktive Strömung 3-D Pilotanlage

Das Ziel der gasdynamisch initiierten Partikelerzeugung und damit Ziel dieser Arbeit war, die Prozesse, die bei der Partikelbildung ablaufen, zu untersuchen, um deren Einflüsse auf die Partikeleigenschaften zu bestimmen. Durch die gezielte Führung der reaktiven 3-D Strömung und damit der thermodynamischen Zustände über der Zeit sollten die Partikelbildungsprozesse und damit die Partikeleigenschaften definiert werden. Die gekoppelte Simulation der 3-D Strömung und Partikelbildung legt hierbei die für die Strömungsführung notwendigen Randbedingungen und insbesondere die Geometrie des Strömungsraums fest. Auf Basis der 3-D Strömungssimulation wurde von den Projektpartnern des Stoßwellenlabors (SWL) der RWTH Aachen und der Evonik Degussa GmbH die Pilotanlage konstruiert (Abb. 5.38). Der Injektor wurde von dem Institut für Thermodynamik der Luft- und Raumfahrt (ITLR) der Universität Stuttgart und die Quenche vom Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik (ITTK) der Universität Karlsruhe entwickelt. Die Pilotanlage wurde in Hanau auf dem Gelände der Evonik Degussa GmbH errichtet und wurde im Dezember 2007 zum ersten mal in Betrieb genommen. Um das Ziel der Herstellung von Partikeln mit definierten Eigenschaften realisieren zu können, mussten die Prozesse, die in der Pilotanlage ablaufen, zeitlich und örtlich aufgelöst werden. Da dies messtechnisch aufgrund der hohen Drücke $p_{max} = 10\,bar$ und Temperaturen $T_{max} = 1500\,K$ und der geringen Kanalhöhe $2y^* = 6\,mm$ nicht möglich war, mussten diese Untersuchungen numerisch erfolgen. Durch die Einordnung der Messungen in die angepasste 3-D Simulation erhielt man einen Einblick in die 3-D Verteilung der Strömung und der Partikelbildungsprozesse. Die Untersuchung von Einzelprozessen wurde durch Stoßrohr- und Plasmareaktor-Laborversuche des Institut für Verbrennung und Gasdynamik (IVG) der Universität Duisburg-Essen vorgenommen [3, 2, 1] und für die Modellbildung in dieser Arbeit herangezogen. Die zahlreichen 3-D Navier-Stokes Simulationen wurden mit den in dieser Arbeit vorgestellten Partikelmodellen durchgeführt. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte, monodisperse Partikelmodell wurde über eine direkte Schnittstelle in den kommerziellen Strömungslöser Ansys CFX implementiert und das polydisperse Partikelmodell aufgrund der größeren Flexibilität über eine FORTRAN Schnittstelle. Für weitere Arbeiten wird nun ausschließlich die FORTRAN Schnittstelle verwendet. Nahezu alle Quellterme wurden über die Möglichkeit der semiimpliziten Behandlung der Quellterme in Ansys CFX, über die Vorgabe der Ableitung der Quellterme (Kap. 3.2,CFX user manual), stabilisiert. Somit ergab sich trotz des steifen Gleichungssystems des Partikelmodells keine zusätzliche Einschränkung der der Stabilität.

Um im Versuchsbetrieb die Geometrie der Pilotanlage ändern zu können, wurde diese modular aufgebaut, so konnte auch die Länge des parallelwandigen Reaktorteils durch das Einfügen oder entfernen eines Moduls variiert werden. Diese Modularität war insbesondere zur Variation der Verweilzeit notwendig, da diese maßgeblich von der Länge des Reaktorteils abhängt. Aufgrund der nahezu konstanten Strömungsgeschwindigkeit in den Modulen mit konstantem Querschnitt konnte die Verweilzeit gezielt eingestellt werden. Einzelne Module der Pilotanlage wurden im Laufe des Projekts mit keramischen Innenwänden (Inliner) ausgestattet, um den Wandwärmeübergang zu reduzieren. Dies wird in der Simulation durch die experimentell bestimmte Wandtemperatur berücksichtigt.

Der Gesamtprozess und damit auch der Rechnungs-Messungs-Vergleich an der Pilot-

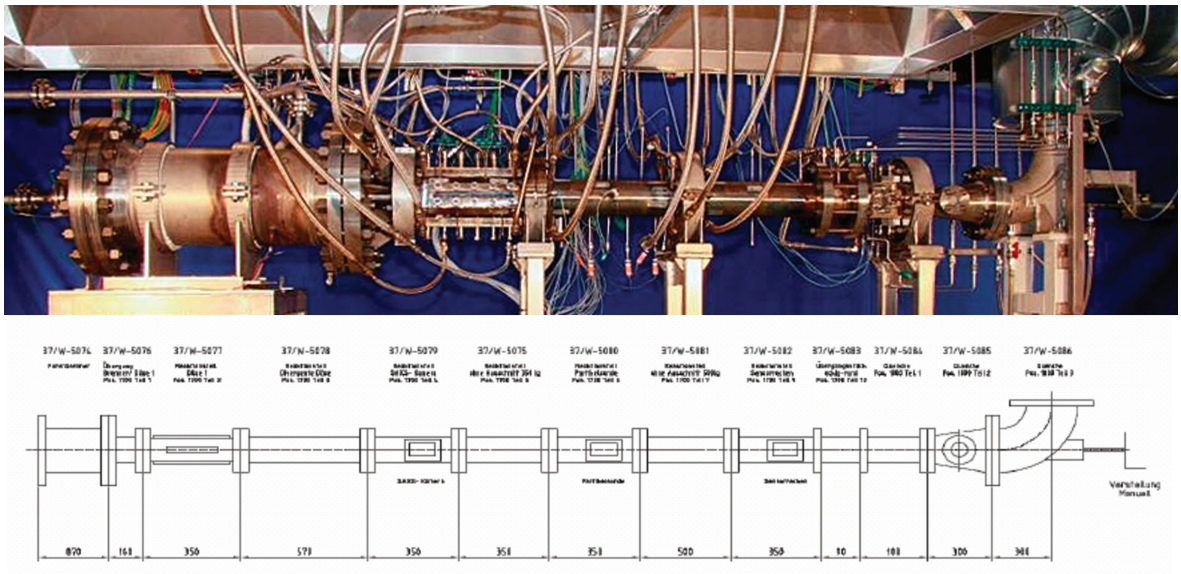


Abbildung 5.38: Modularer Aufbau der Pilotanlage

anlage wurde durch folgende Einflüsse beeinträchtigt:

- **Abweichung von der Zeichnungsgeometrie**
- **Thermische Deformation der Anlage**
- **Undichtigkeiten und Spalte**
- **Änderung der Wandrauigkeit aufgrund der Oxidation der Stahlwände und Ablagerung von SiO_2 an den Wänden**
- **Variation des zweiten engsten Querschnitts A_2^* durch Ablagerung von Partikeln an den Wänden**
- **Ausfall und Drift von Temperatur und Druckmessstellen**
- **Messfehler bei der Temperaturmessung**
- **Nachreaktion und Sinterung auf dem Produktabsolutfilter**
- **Partikelmessung über Absaugsonden im und stromab des Reaktionsraumes**

Diese Einflüsse und Messungenauigkeiten führten zu einem vom Ideal abweichenden Prozessverlauf und damit zu einer Beeinträchtigung der Partikeleigenschaften. Die Abweichung der Lavaldüsenkontur der Primärdüse von der Zeichnungsgeometrie zu bestimmen war bei der Pilotanlage leider nicht möglich, da die Evonik nicht über die Messeinrichtung verfügte. Eine der wichtigsten geometrischen Größen, die Höhe des ersten engsten Querschnitts A_1^*, wurde allerdings vor jedem Versuch bestimmt. Diese

Messung hatte den Vorteil, dass durch den Einbau bedingte Abweichungen berücksichtigt werden konnten. Da die Seitenwände der Primärdüse über Dichtungen mit der Kontur verbunden waren und wegen der thermischen Ausdehnung der Anlage ließ sich die Breite des Kanals nicht exakt bestimmen. Die Undichtigkeiten in der Primärdüse führten zu einer Machzahlabsenkung und damit zu einer Temperatur- und Druckzunahme. Durch Absprache mit den für das Experiment verantwortlichen Projektpartnern konnte diese Undichtigkeit deutlich reduziert werden. Aufgrund der teilweisen Oxidation der metallenen Primärdüse erhöhte sich zusätzlich die Rauigkeit der Wände (Abb. 5.39), wodurch es zu einem schnelleren Anwachsen der Grenzschichten kam. Die dickere Grenzschicht im Vergleich zur Primärdüse mit glatten Wänden führte aufgrund der Reduktion des effektiven Querschnitts zu einer Absenkung der Machzahl (Abb. 5.39). Deshalb musste in der Simulation die Wandrauigkeit explizit angegeben werden, um die Strömung korrekt wiederzugeben.

Der Effekt der Undichtigkeit wurde von den Projektpartnern des DLR experimentell nachgewiesen und konnte im Anschluss an diese Arbeit numerisch nachvollzogen werden [69]. Neben den im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen numerischen Untersuchungen des Einflusses der Wandrauigkeit wurde dieser Einfluss vom Stoßwellenlabor (SWL) der RWTH Aachen experimentell anhand von Düsenkonturen mit definierten Rauigkeiten bestimmt.

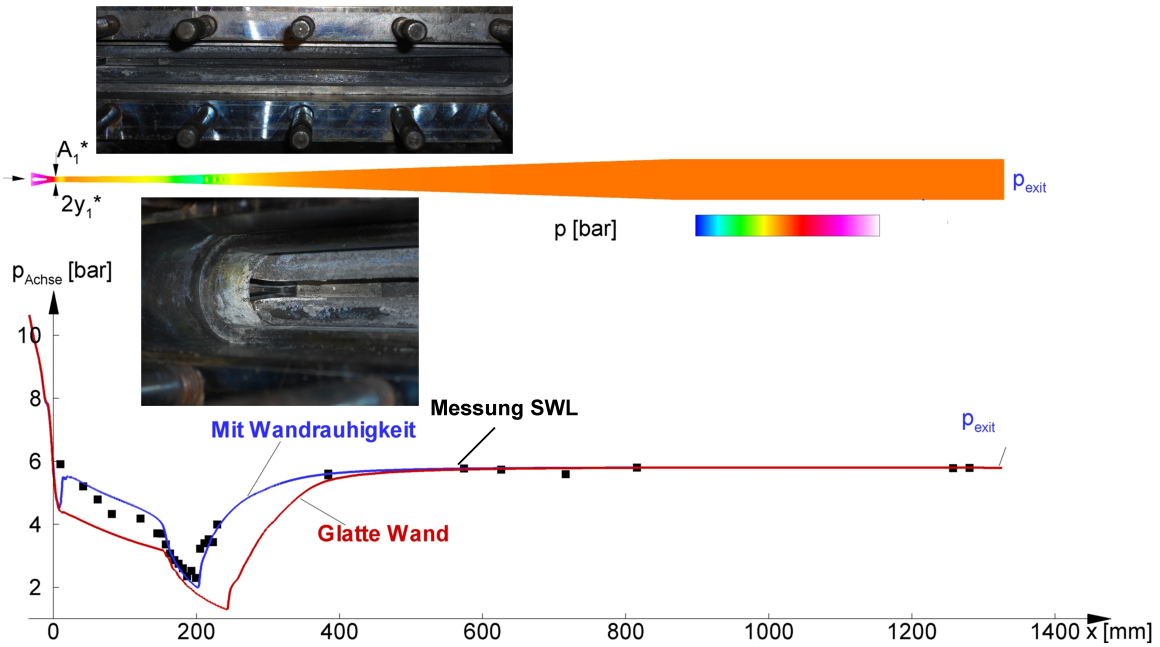


Abbildung 5.39: Einfluss der Wandrauigkeit $5 \cdot 10^{-5}\ m$ auf den Druckverlauf

Die Rauigkeit wurde in den entsprechenden Simulationen berücksichtigt, aber die Undichtigkeit konnte aufgrund der undefinierten zeitlich veränderlichen Geometrie nicht berücksichtigt werden und führte zu Abweichungen zwischen dem gemessenen und dem berechneten Druckverlauf. Da die Abweichungen aber sehr gering waren, wurde davon ausgegangen, dass die Auswirkung auf die Partikelbildung ebenfalls gering war.

Für die Auslegung wurde der Nennbetriebspunkt $T_{01} = 1400\ K$, $p_{01} = 10\ bar$, $\dot{m}_{TEOS}/\dot{m}_{ges} = 1\%$ vorausberechnet, um die ersten Experimente planen zu können und das Potential des neuen Prozesses der gasdynamisch initiierten Partikelproduktion abschätzen zu können (Abb. 5.40).

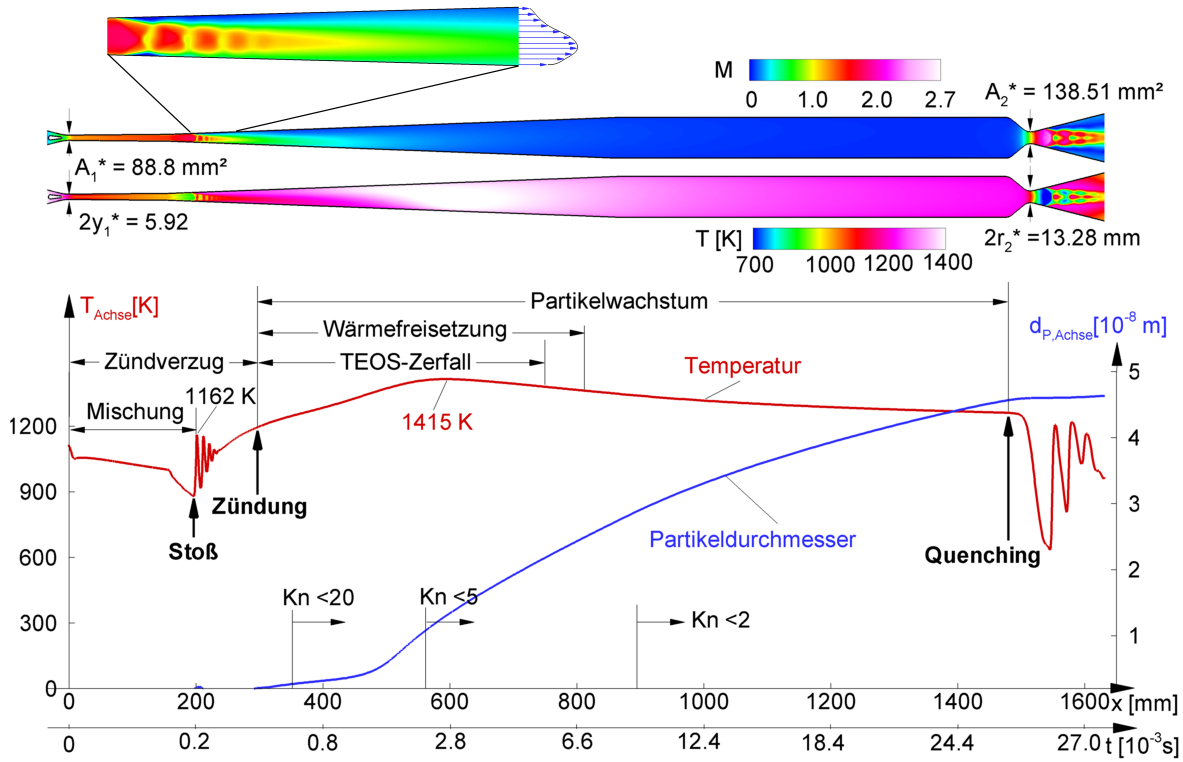


Abbildung 5.40: 3-D CFD-Simulation mit bimodalem Partikelmodell des Reaktionsablaufs in der 3-D Pilotanlage, oben: Machzahl- und Partikeldurchmesserverteilung, unten: Temperatur und Partikeldurchmesserverteilung entlang der Achse, stationäre, reaktive, turbulente Simulation CFX, EARSM, $T_{01} = 1400\,K$, $p_{01} = 10.0\,bar$, Vorstoßmachzahl $M = 1.80$, $Re_x = 9 \cdot 10^6$, $\delta = 2.2\,mm$.

Der Prozess der Partikelbildung lief in der Simulation der Pilotanlage wie in Kapitel 3 beschrieben ab. Am Eintritt der Primärdüse lagen die Ruhetemperatur, die in der realen Anlage von einem Methanbrenner erzeugt wurde, und der durch einen Kompressor erzeugte Ruhedruck vor. Im konvergenten Teil der Primärdüse beschleunigt das Trägergas auf Schallgeschwindigkeit $M = 1$ bzw. $c^* = 684\,m/s$. Kurz vor dem engsten Querschnitt bei $x = -12.25mm$ wird bei einer Machzahl $M = 0.7$, $c = 501\,m/s$ bzw. $T = 1275\,K$ der Precursor TEOS eingeblasen. Die Zündtemperatur $T_{Zünd} = 1200\,K$ wird bei der Ruhetemperatur $T_{01} = 1400\,K$ kurz vor dem ersten engsten Querschnitt A_1^* bei einer Machzahl $M = 0.91$ unterschritten.

$$M = \sqrt{\left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\frac{2}{\kappa - 1}} = 0.91 \tag{5.8}$$

Bei dieser Simulation wurde auf die Diskretisierung der Injektorlöcher verzichtet und die gesamte Hinterkante wurde als Ausströmrandbedingung definiert. Im Kapitel 2.1.1,6.1.1 wird die Mischung des Precursors mit dem Trägergas im Detail beschrieben. Im divergenten Teil der Primärdüse beschleunigt das Gemisch aus dem Precursor und dem Trägergas auf die Vorstoßmachzahl $M = 1.81$ und verzögert über eine Abfolge von schiefen Verdichtungsstößen und Expansionen auf Schallgeschwindigkeit und stromab auf Unterschallgeschwindigkeit. Aufgrund der Verzögerung steigt die statische Temperatur an. Die Aufheizung ist durch die Ausdehnung des Stoßsystems nicht instantan wie bei einem senkrechten Verdichtungsstoß aber mit einer mittleren

Aufheizrate von $dT/dt = 10^6\ K/s$ immer noch sehr hoch. Hier wird noch einmal darauf hingewiesen, dass bei dem hier behandelten GiP-Verfahren, ein stationärer Verdichtungsstoß für eine kontinuierliche Umsetzung des Precursors sorgt. Die Stoßinduzierte Partikelbildung mit einem Stoßrohr und damit mit einem instationären Verdichtungsstoß kann im Vergleich nur intermittierend betrieben werden.

Die Zündung der Zerfallsreaktion setzt nicht sofort bei Erreichen der Zündbedingungen ein, sondern erst nach dem Ablauf der Zündverzugszeit. In der Simulation fand die Zündung deshalb deutlich stromab des Stoßsystems statt. Die Zerfallsreaktion selbst läuft näherungsweise isotherm ab, die Wärmefreisetzung erfolgt durch die Oxidation des organischen Rests, d.h. in diesem Fall im Wesentlichen Ethanol. Die Reaktion des organischen Rests wurde deshalb, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, zusätzlich zur Zerfallsrate durch einen separaten Arrhenius-Term beschrieben. Die Wärmefreisetzungsrate entlang der Achse dq/dt in Bild 5.41 beginnt am Zündpunkt und erreicht ihr Maximum ungefähr auf halber Länge des Diffusors. Bei einem TEOS Massenanteil von 1% kann die freigesetzte Reaktionsenthalpie pro Kilogramm Trägergas wie folgt berechnet werden

$$\Delta h_{0,reaktiv} = \frac{\dot{m}_{TEOS}}{\dot{m}_{ges}} \cdot H_{u,TEOS} = 0.01 \cdot 25.4 \cdot 10^6 \frac{J}{kg} = 2.54 \cdot 10^5 \frac{J}{kg}\,. \tag{5.9}$$

Ohne Wandkühlung, d.h. für adiabate Wände ergäbe sich damit eine Erhöhung der Totaltemperatur $\Delta T_0 = \Delta h_{0,reaktiv}/c_p = 220K$. Die statische Temperatur entlang der Achse steigt maximal auf $T = 1415\,K$ an, dies sind nur $15\,K$ über der Ruhetemperatur T_{01}, da der Strömung aufgrund der Wandkühlung Wärme entzogen wird.

Parallel zur Wärmefreisetzung wird bei dem TEOS-Zerfall molekulares Siliziumdioxid freigesetzt. In aktuellen Veröffentlichungen wird die Entstehung von SiO_2 über den Zwischenschritt $Si(OH)_4$ [134] diskutiert, aber im Rahmen dieser Arbeit wurde von SiO_2-Monomeren ausgegangen. Die Auswirkung in der Simulation sind allerdings sehr gering, da bei der Koagulation von $Si(OH)_4$-Monomeren Wasser H_2O abgespalten und Siliziumdioxid SiO_2 gebildet wird. Dieser Prozess wird in aktuellen Veröffentlichungen [135, 136] dazu verwendet das Sintern zu beschreiben. Bislang werden diese Modelle aber an experimentelle Ergebnissen angepasst [132] und lassen sich somit nicht direkt übertragen. Die Experimentelle Datenbasis lässt im Moment keine Anpassung der Sintermodelle an den Prozess der gasdynamisch initiierten Partikelerzeugung zu [48, 49]. Die Untersuchung der Sinterkinetik von Siliziumdioxid-Partikeln wird ebenfalls in Plasmareaktoren [1] untersucht, um eine Anpassung der Sinterkinetik zu ermöglichen. In dem in dieser Arbeit betrachteten Fall der gasdynamisch initiierten Partikelerzeugung ist das Ziel die Produktion von sphärischen nicht aggregierten Partikeln, dadurch hat das Sintern wie bei den gezeigten Rechnungs-Messungs-Vergleichen (Kap. 5.2.2) keinen Einfluss auf das Ergebnis.

Das Verhältnis des Partialdrucks des Siliziumdioxids zum Sättigungsdampfdruck, die Übersättigung $S = \frac{p_{v,Si0_2}}{p_{s,\infty}}$, ist wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben so hoch, dass ein Molekül bereits einen wachstumsfähigen stabilen Keim darstellt, d.h. die Partikel beginnen mit der Bildung des SiO_2 an zu wachsen. In dem hier gezeigten Fall war die initiale Übersättigung $S = 10^4$ und stieg bis zum Ende des Stoßsystems auf $S = 10^{10}$ an. Keimbildung bzw. Nukleation ist bei den hier betrachteten Konzentrationen von Sili-

ziumdioxid erst ab Temperaturen $T > 2000\,K$ relevant. Das Partikelwachstum ist bei der Vernachlässigung von Oberflächenreaktionen d.h. der Umsetzung des Precursors an den Partikeloberflächen und unter der Annahme von sphärischen Partikeln ausschließlich durch die Koagulation bestimmt. In dem in dieser Arbeit entwickelten bimodalen monodispersen Partikelmodell wird die Koagulation in drei mögliche Kollisionen unterteilt (Bild 3.2). Die bei dem Zerfall des Precursors gebildeten SiO_2 Moleküle oder Monomere kollidieren aufgrund der Brownschen Molekularbewegung. Kollisionen aufgrund der turbulenten Schwankungen sind, wie der Vergleich der Koagulationsraten Brownsche- mit turbulenter Koagulation zeigte, für Moleküle und Nanopartikel in dem hier betrachteten Fall vernachlässigbar. Es wird davon ausgegangen, dass die Moleküle stabil aneinander haften. Im Modellsystem stellt die Verbindung von zwei Monomeren einen Partikel dar. Solange der Precursor zerfällt werden Monomere gebildet und neue Partikel entstehen, dadurch wird das Wachstum des mittleren Partikeldurchmessers verlangsamt, da viele Partikel mit dem Volumen von zwei Monomeren entstehen. Sobald die Monomere abgebaut sind, nimmt die Anzahl der Partikel durch Koagulation stetig ab und der Partikeldurchmessers nimmt zu (Bild 5.42).

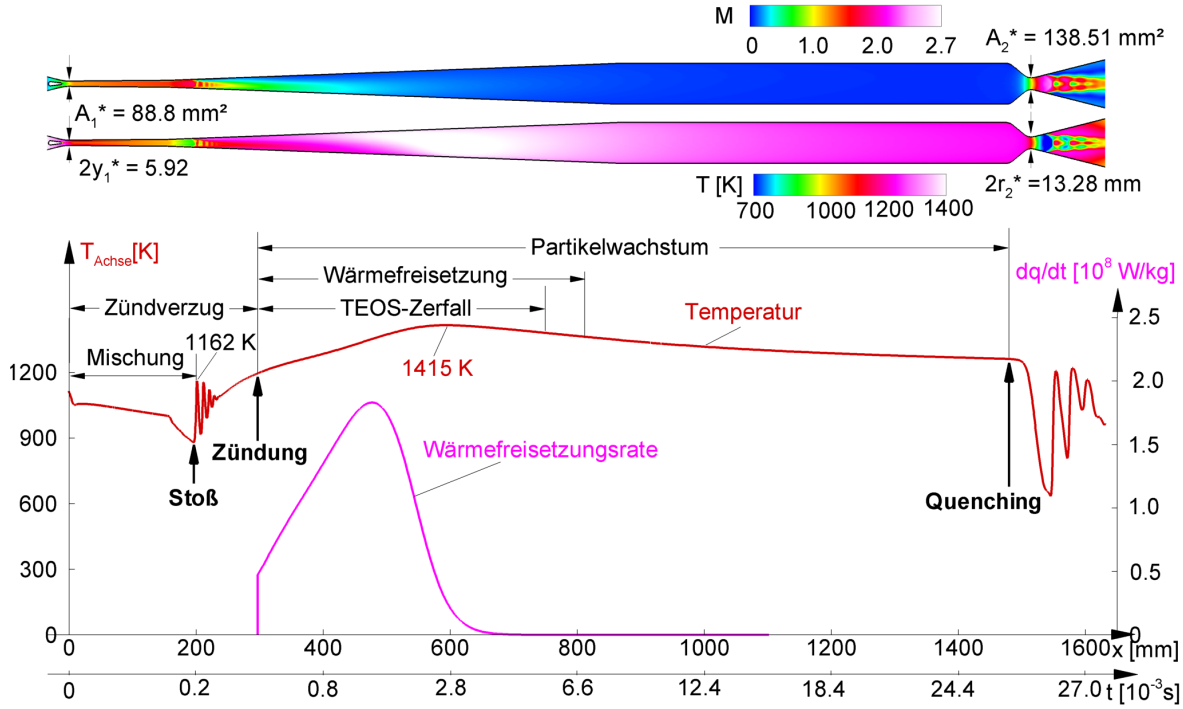


Abbildung 5.41: 3-D CFD-Simulation mit bimodalem Partikelmodel des Reaktionsablaufs in der 3-D Pilotanlage, oben: Machzahl- und Temperaturverteilung, unten: Wärmefreisetzungsrate dq/dt entlang der Achse, stationäre, reaktive, turbulente Simulation CFX, EARSM, $T_{01} = 1400\,K$, $p_{01} = 10.0\,bar$, Vorstoßmachzahl $M = 1.80$, $Re_x = 9 \cdot 10^6$, $\delta = 2.2\,mm$.

Bild 5.40 zeigt, dass sich bei dieser stationären Simulation Trotz der Vorgabe symmetrischer Anfangszustände und symmetrischer Randbedingungen bzgl. des Mittelschnitts eine asymmetrische Strömung ausbildet. Im Experiment [40] trat diese Asymmetrie auch auf, wechselte aber instationär ihre Lage. Dies konnte durch instationäre 3-D Simulationen nachvollzogen werden und wird in Kapitel 7.2 beschrieben.

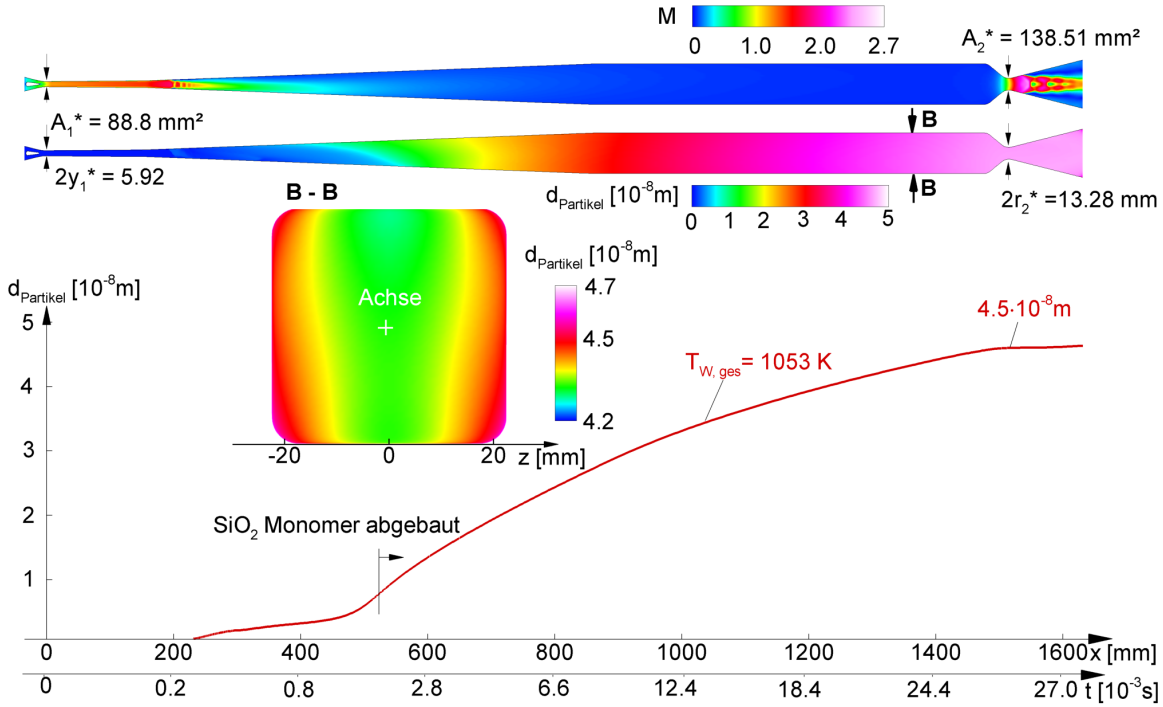


Abbildung 5.42: Partikeldurchmesserverteilung in der 3-D Pilotanlage, oben: Machzahl- und Partikeldurchmesserverteilung, Mitte: Partikeldurchmesserverteilung im Schnitt B-B, unten: Partikeldurchmesserverteilung entlang der Achse, stationäre, reaktive, turbulente Simulation CFX, EARSM, $T_{01} = 1400\,K$, $p_{01} = 10.0\,bar$, Vorstoßmachzahl $M = 1.80$, $Re_x = 9 \cdot 10^6$, $\delta = 2.2\,mm$.

5.2.1 Zustandsgrößenverteilung Pilotanlage

Bei den ersten Experimenten zeigte sich, dass sich der zweite engste Querschnitt A_2^* durch die Anlagerung von Partikeln sehr schnell zusetzt. Bei einem TEOS-Massenanteil von $1\%\,\dot{m}_{ges}$ stieg aufgrund des Zusetzens der Gegendruck innerhalb von einer Stunde so weit an, dass der Verdichtungsstoß stromauf verschoben wurde, bis die Primärdüse vollständig im Unterschall durchströmt wurde. Dieser Anstieg ist in Bild 5.43 gezeigt, der Verdichtungsstoß wird durch den steigenden Gegendruck von $x = 200mm$ um 12:30 Uhr nach $x = 0.65\,mm$ um 13:24 Uhr verschoben. Der Druck am Ende des Reaktionsraums stieg bis dahin auf $p = 6.4\,bar$ an. An diesem Zeitpunkt löste sich ein Teil der Ablagerung im zweiten engsten Querschnitt A_2^* und die Vorstoßmachzahl nahm dadurch wieder zu. Um den Einfluss des Zusetzens zu minimieren, wurde für die experimentellen Untersuchungen ein TEOS Massenanteil von $0.1 - 0.8\%$ gewählt, d.h. der Massenstrom TEOS $\dot{m}_{TEOS} = 0.25\,kg/h$. Der relative Druckanstieg über die Versuchsdauer wurde vom SWL bestimmt und beträgt für $\dot{m}_{TEOS} = 0.25\,kg/h$ $\dfrac{p_{02} - p_{02}(t=0)}{p_{02}(t=0) \cdot dt} = 2\%h^{-1}$.
Im Laufe des Projekts wurden verschiedene Methoden angewendet, um das Zusetzen vollständig zu vermeiden. Hierzu wurde kurz vor der Sekundärdüse durch über den Umfang verteilte Bohrungen Luft eingeblasen, um die Partikelkonzentration an der Wand herabzusetzen. Im Experiment war die Wirkung dieser Maßnahme nur sehr schwach,

deshalb ist zusätzlich der engste Querschnitt der Sekundärdüse aus Keramik gefertigt worden. Aber auch diese Modifikation brachte nicht den gewünschten Effekt und deshalb soll in Zukunft eine Art Filmkühlung über eine poröse Innenkontur das Anlagern von Partikeln verhindern.

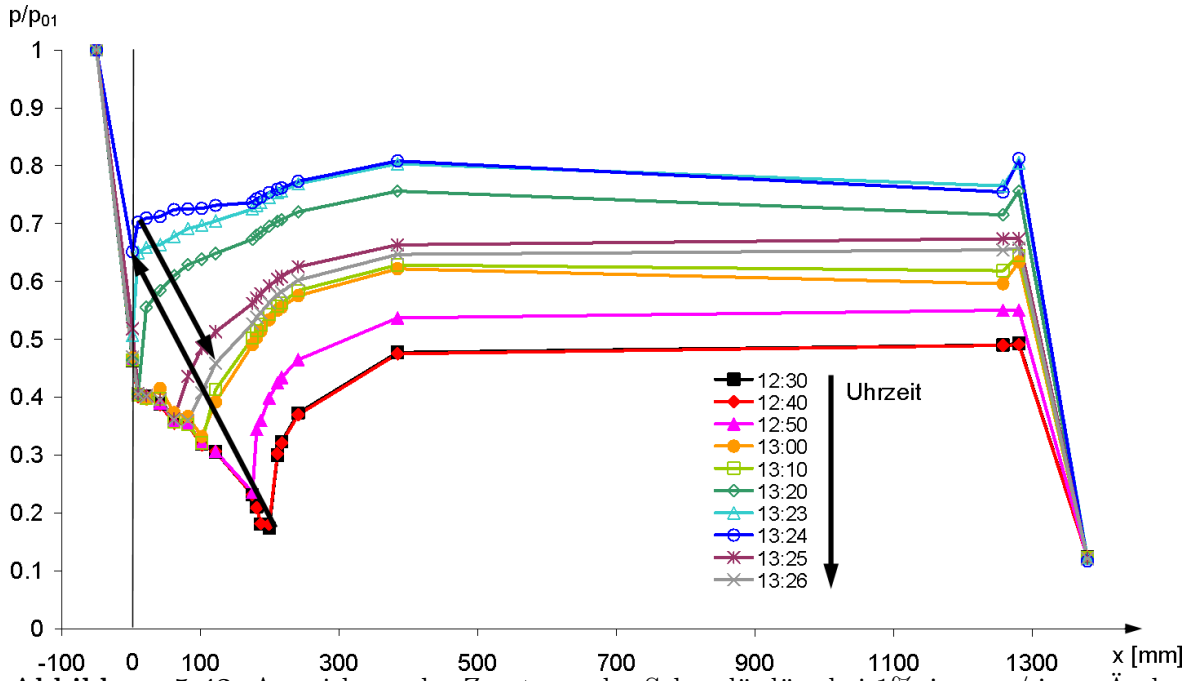


Abbildung 5.43: Auswirkung des Zusetzens der Sekundärdüse bei 1% $\dot{m}_{TEOS}/\dot{m}_{ges}$, Änderung des statischen Druckverlaufs entlang der Pilotanlage mit der Versuchsdauer

Um den Effekt des Zusetzens und der daraus resultierenden, nicht konstanten Betriebspunkte aufgrund des steigenden Gegendrucks und der Stoßlagenverschiebung zu minimieren, wurden die experimentellen Untersuchungen zur Erzeugung sphärischer nicht aggregierter Partikel und die Validierung der 3-D reaktiven transsonischen Simulation mit Precursormassenströmen von $\dot{m}_{TEOS} = 0.25 - 0.5 kg/h$ durchgeführt. Die folgenden Betriebspunkte zur Validierung des monodispersen bimodalen und des polydispersen bimodalen Partikelmodells stammen von dem Versuch am 19.05.2009. Um den Einfluss der Wandtemperatur zu untersuchen und die Fähigkeit der Partikelmodelle Trends korrekt wiederzugeben, wurde der Betriebspunkt um 13:24 Uhr und der um 13:48 Uhr mit einer um $\Delta T_{Wand} = 30K$ höheren Wandtemperatur im Bereich der Primärdüse nachgerechnet. Essentiell für die korrekte Vorgabe der Randbedingungen war hierbei die Vorgabe des Verlaufs der Wandtemperaturverteilung, um eine Übereinstimmung mit dem Experiment zu erreichen.

- Ruhetemperatur $T_{01} = 1427\ K$
- Ruhedruck $p_{01} = 8.17\ bar$
- Gesamtmassenstrom $\dot{m}_{ges} = 0.065\ kg/s \ \hat{=}\ 234\ kg/h$
- Gesamtmassenstrom $\dot{m}_{TEOS} = 6.94 \cdot 10^{-5}\ kg/s \ \hat{=}\ 0.25\ kg/h$
- Massenanteil TEOS $\frac{\dot{m}_{TEOS}}{\dot{m}_{ges}} = 0.11\%$
- Injektor Stickstoffmassenstrom $\dot{m}_{N_2} = = 0.0019\ kg/s \ \hat{=}\ 6.8\ kg/h$
- Einmischtemperatur TEOS $T \leq 1334\ K$
- Austrittsrandbedingung $p_{exit} = 4.181\ bar$
- Wandtemperatur $T_{Wand}(x)$ $\overline{T}_{Wand} \approx 900\ K$
- Wandrauigkeit $k_s = 2 \cdot 10^{-5}\ m$

Die gemessenen Wandtemperaturen wurden als Funktionen abschnittsweise vorgegeben, da die korrekte Vorgabe entscheidend für das Ergebnis der reaktiven 3-D Simulation ist, wie der Vergleich mit dem zweiten Betriebspunkt zeigte. Die Reaktion war in diesem Fall besonders sensitiv, da die Temperatur nach dem Stoßsystem nahe der Zündgrenze des Precursors lag und sich somit durch kleine Änderungen der Temperatur stark unterschiedliche Zerfallsraten ergaben. Die Sekundärdüse wurde in der Simulation durch eine Druckrandbedingung ersetzt, um den korrekten Gegendruck trotz des Zusetzens des zweiten engsten Querschnitts vorgeben zu können.

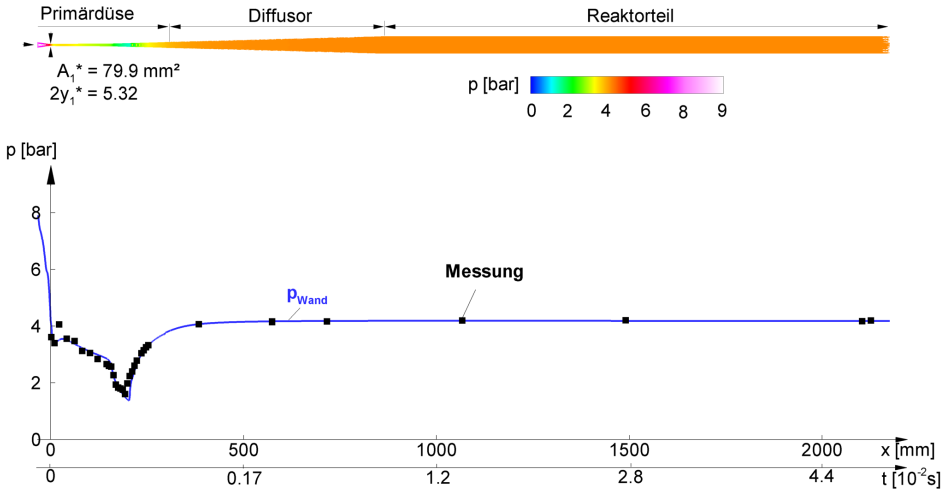


Abbildung 5.44: Statischer Druck Rechungs-Messungs-Vergleich, 3-D Simulation der Pilotanlage, Experiment vom 19.05.2009 um 13:48 Uhr, $T_{01} = 1427\ K$, $p_{01} = 8.17\ bar$, $\dot{m}_{TEOS} = 0.11\% \dot{m}_{Ges}$, Vorstoßmachzahl $M = 1.78$, $p_{exit} = 4.18\ bar$

Zunächst wurden die thermodynamischen Größen Druck und Temperatur mit den Messwerten verglichen und deren Verteilung in Querschnitten dargestellt, um auf die Homogenität schließen zu können. Die Druckverteilung in der Seitenansicht der Symmetrieebene ist zusammen mit dem Druckverlauf entlang der oberen Wand dargestellt. Um die Übereinstimmung mit den Messwerten zu erhalten, war es notwendig, iterativ die Wandrauigkeit in der Simulation zu erhöhen. Es ist wahrscheinlich, dass die Abweichung des Druckverlaufs in der Primärdüse eine Überlagerung der erhöhten Wandrauigkeit und einer internen Undichtigkeit ist. Die Undichtigkeit wird durch Spalte in der Konstruktion hervorgerufen und hat eine Stromaufwirkung zur Folge.

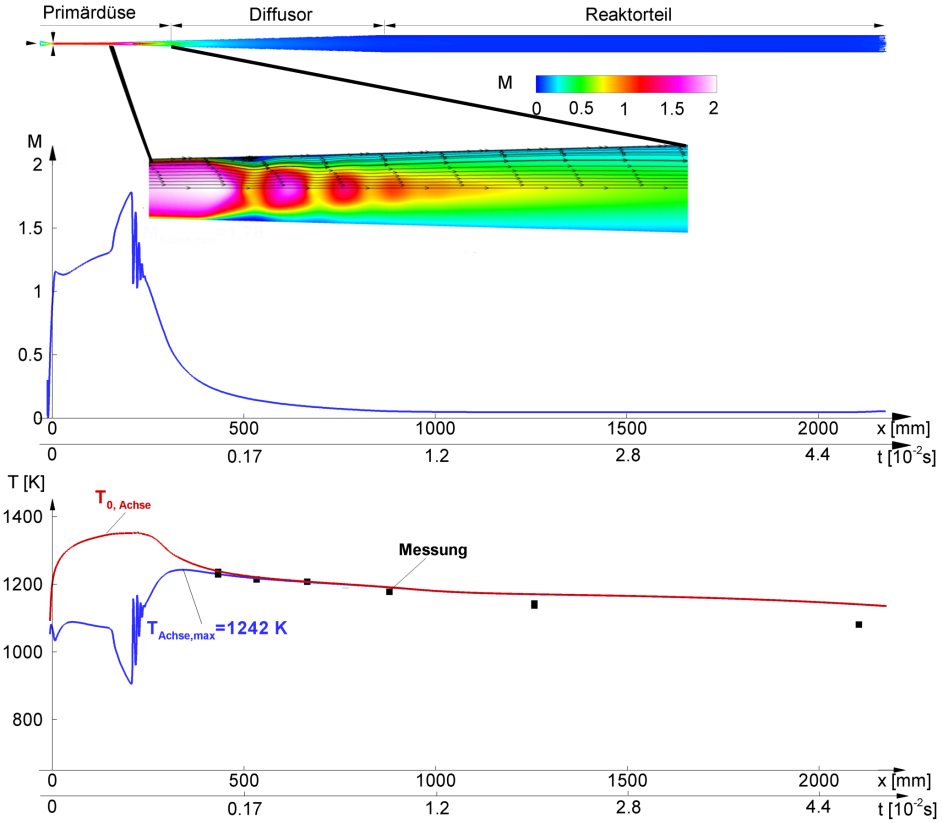


Abbildung 5.45: Machzahl, Total- und statische Temperatur entlang der Achse, Experiment vom 19.05.2009 um 13:48 Uhr, $T_{01} = 1427\,K$, $p_{01} = 8.17\,bar$, $\dot{m}_{TEOS} = 0.11\%\dot{m}_{Ges}$, Vorstoßmachzahl $M = 1.78$, $p_{exit} = 4.18\,bar$

Messungen zum Einfluss der Wandrauigkeit wurden zur Bestätigung der Simulation am SWL durchgeführt und zeigten qualitativ ähnliche Ergebnisse. Eine detaillierte Validierung konnte zu diesem Zeitpunkt nicht erfolgen, da die Anlage des SWL zusätzlich eine undefinierte Undichtigkeit aufwies. Wie oben beschrieben konnten beide Effekte separat experimentell bestätigt werden. Für den hier behandelten Fall stellte sich eine gute Übereinstimmung des berechneten und des gemessen Druckverlaufs bei einer äquivalenten Sandrauigkeit von $k_s = 2 \cdot 10^{-5} m$ ein (Abb. 5.44). Bis zum ersten engsten Querschnitt fällt der statische Druck bis auf den den kritischen Druck $p_1^* = 0.528 \cdot p_{01}$ ab und fällt entlang der Achse bis zur Vorstoßmachzahl $M = 1.78$ aufgrund eines geringen Ruhedruckverlustes auf einen Wert, der mit $\frac{p}{p_{01}} = 0.162$ etwas niedriger als der isentrope Wert ist

$$\frac{p}{p_{01}} = \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} M^2\right)^{-\frac{\kappa}{\kappa - 1}} = 0.179\,. \tag{5.10}$$

Das anschließende Stoßsystem führt zu einem massiven Ruhedruckverlust von $\Delta p_0 = 3.97\,bar$ bzw. $\frac{\hat{p}_0}{p_{01}} = 0.51$. Zum Vergleich ist der Ruhedruckverlust über einen senkrechten Verdichtungsstoß mit der gleichen Vorstoßmachzahl (Gl. 4.9) $\frac{\hat{p}_0}{p_{01}} = 0.82$. An dem großen Unterschied wird der Ruhedruckverlust, der durch die Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung verursacht wird, deutlich. Da es sich bei diesem Fall um eine diabate

Simulation mit Wandkühlung und reaktiver Wärmezufuhr handelte, war der Ruhedruck nicht alleine vom Stoßverlust und den viskosen Verlusten abhängig, aber die Abweichung vom adiabaten Fall sind hier gering. Der große Verlust aufgrund des Stoßsystems lässt sich durch passive und aktive Maßnahmen zur Verkürzung des Stoßsystems (Kap.6) annähernd bis auf den Verlust der reibungsfreien Strömung reduzieren, wie auch experimentelle Untersuchungen des SWL bestätigt haben.

Für die Partikelbildungsreaktion ist der Temperatur-Zeit-Verlauf entscheidend, da die Umsatzraten exponentiell von der Temperatur abhängen. In den in dieser Arbeit gezeigten Simulationen wurde der Einfluss der turbulenten Schwankungen auf die Reaktion vernachlässigt, da die Zerfallsreaktion des TEOS in Relation zur Gesamtverweilzeit in der Pilotanlage sehr langsam abläuft.

Aufgrund der großen Variation der Strömungsgeschwindigkeit entlang der Pilotanlage mit $u_{max,Prmärdüse} = 1060\,m/s$ und $u_{Reaktorteil} = 30\,m/s$ im parallelwandigen Reaktorteil variiert die Verweilzeit in den Teilen der Pilotanlage. Die Temperatur über der Verweilzeit entlang der Achse dargestellt (Abb. 5.46) zeigt deutlich, dass die Verweilzeit im Reaktorteil den Haupteinfluss auf das Partikelwachstum hat und das Konzept der schnellen Aufheizung $dT/dt = 4.3 \cdot 10^6 K/s$ über einen Verdichtungsstoß wird deutlich.

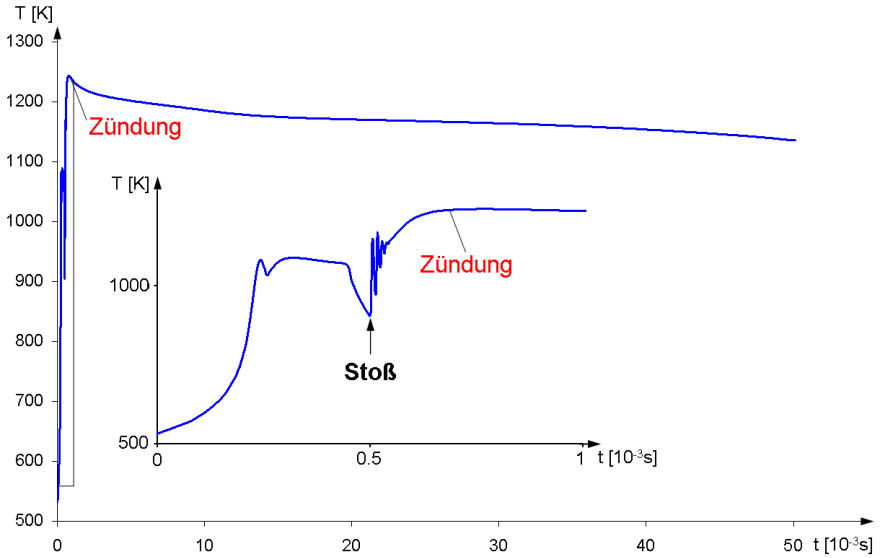


Abbildung 5.46: Simulierter Temperatur-Zeit-Verlauf entlang der Achse der Pilotanlage, Ausschnittsvergrößerung des Verlaufs innerhalb der Primärdüse, reaktive 3-D CFD-Simulation

Die Verweilzeit vom Injektor bis zur Zündung ist mit $t = 6.8 \cdot 10^{-4} s$ (Abb. 5.46) im Verhältnis zur Gesamtverweilzeit entlang der Achse im Bezug auf die Partikelgröße vernachlässigbar kurz. Bestimmend für die Partikelgröße ist die Verweilzeit im parallelwandigen Reaktorteil. In dem ersten Teil der Primärdüse findet die Beschleunigung auf die Vorstoßmachzahl und die Mischung des Precursors mit dem Trägergas statt. Das Gemisch darf bis zum Stoß nicht zünden, da die Wechselwirkung der Wärmezufuhr auf die Überschallströmung zu einer Verzögerung der Strömung und damit zu einer weiteren Temperaturerhöhung führen würde und kein kontrolliertes Partikelwachstum möglich wäre.

Die Darstellung über der Lauflänge der Pilotanlage ist besser als die über der Verweilzeit geeignet, um einzelne Prozesse zu identifizieren und um sie innerhalb der Pilotanlage zu lokalisieren. Der in Abbildung 5.45 dargestellte Vergleich der simulierten

Temperatur mit den Messwerten bestätigte im Rahmen der Messgenauigkeit die Modellierung der reaktiven Wärmefreisetzung und des Wandwärmeüberganges. Der letzte Temperaturmesspunkt wies einen Messfehler von ca. 70 K auf, wie Referenzmessugen mit einem speziell isolierten Totaltemperaturmessrechen des SWL gezeigt haben (Abb. 5.50).

Um Partikel mit einer engen Verteilung bzw. einer kleinen Standardabweichung im Durchmesser zu erzeugen, ist eine homogene Verteilung der Zustandsgrößen in den Querschnitten der Pilotanlage notwendig. Zusätzlich dürfen die Verweilzeiten entlang unterschiedlicher Stromlinien möglichst wenig voneinander abweichen. Allerdings erhöht sich unvermeidlich die Verweilzeit innerhalb der Grenzschichten, da aber durch die gekühlten Wände auch die Temperatur innerhalb der Temperaturgrenzschicht niedriger ist, wird das Partikelwachstum verlangsamt und damit die erhöhte Verweilzeit teilweise kompensiert. Senkrecht zur mittleren Strömungsrichtung findet aufgrund der turbulenten Mischung ein Austausch statt, wodurch eine weitere Homogenisierung der Partikeleigenschaften folgt. Diese Mischung kann nur mit einer 2-D oder 3-D Simulation wiedergegeben werden. Dieser Effekt wirkt sich besonders stark auf den Partikeldurchmesser im monodispersen Partikelmodell aus, da hier nur das Gesamtpartikelvolumen und die Anzahl bilanziert wird. Es kann nur der mittlere Partikeldurchmesser bestimmt werden. Wenn in einer Rechenzelle einzelne große Partikel entstehen, ändern diese bei dem Transport in eine andere Zelle nur den mittleren Durchmesser, der dort vorhanden Partikel. Somit geht in dem monodispersen Modell die Information, dass ein großer Partikel entstanden ist, nur in den Mittelwert ein. In dem polydispersen Modell ändert sich zusätzlich die Standardabweichung. Wirklich bilanziert werden unterschiedliche Partikelgrößen allerdings nur in sektionalen Modellen mit diskreten Klassen für die Partikelgrößen [67].

5.2.2 Partikelbildung Pilotanlage

Zunächst werden die Ergebnisse des monodispersen bimodalen Partikelmodells diskutiert und anschließend mit den Ergebnissen des polydispersen bimodalen Modells verglichen.

In der hier gezeigten Simulation ist der Precursor bis zur Zündung aufgrund des hohen Turbulenzgrads homogen mit dem Trägergas gemischt. Die turbulente kinetische Energie k im Stoßsystem entspricht einer maximalen turbulenten Schwankungsbewegung mit

$$\overline{u'_{imax}} = 2\sqrt{k} = 300\, m/s \tag{5.11}$$

und ist verantwortlich für die gute Mischung in der sogenannten “mixing zone” [88], d.h. im und stromab des Stoßsystems. Die Intensität der turbulenten Schwankungen wurde qualitativ durch Messungen des SWL bestätigt, genaue Untersuchungen müssen im Detail numerisch mittels LES und experimentell erfolgen.

Durch diese Mischung und den Zerfall ändert sich die Precursorkonzentration wie folgt: Entlang der Achse sinkt die Precursorkonzentration. Ab dem Injektor im Unterschall-

teil der Primärdüse sinkt die Precursorkonzentration zunächst sehr schnell um eine Größenordnung ab und erreicht bis zur Zündung den Wert der perfekten homogenen Mischung.

Initiale TEOS-Konzentration	$\dot{m}_{inj,TEOS}/dotm_{inj,N_2}$	$=$	3.6%	$\hat{=}$ $1.05 \cdot 10^{23}\ 1/kg$
Homogene Mischung TEOS	$\frac{\dot{m}_{TEOS}}{\dot{m}_{ges}}$	$=$	0.11%	$\hat{=}$ $3.09 \cdot 10^{21}\ 1/kg$

Abbildung 5.47 zeigt diese Mischung und es bestätigt sich, dass die Mischung bis zur Zündung homogen über der gesamten Querschnitt erfolgt ist. Die Verbrennung des organischen Rests des TEOS ist deutlich langsamer als der TEOS-Zerfall und findet bis zum Quenching statt.

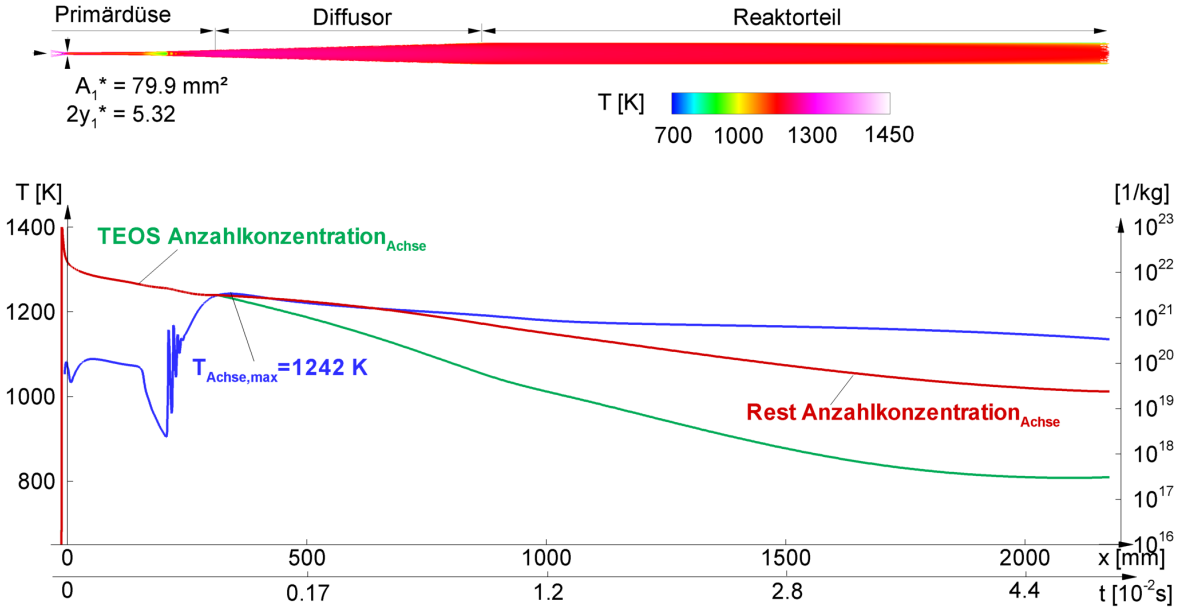


Abbildung 5.47: Anzahlkonzentrationsverteilungen TEOS und organischer Rest entlang der Achse - 3-D Simulation der Pilotanlage, $T_{01} = 1427\ K$, $p_{01} = 8.17\ bar$, $\dot{m}_{TEOS} = 0.11\% \dot{m}_{ges}$, Vorstoßmachzahl $M = 1.78$, $p_{exit} = 4.18\ bar$

Am Ende der Pilotanlage bleibt allerdings, bei der bislang bekannten Reaktionskinetik, nur eine Konzentration des organischen Rests von $2.4 \cdot 10^{19}\ 1/kg$ bzw. $1.1\ ppm$ übrig, d.h. die Reaktion ist vollständig abgeschlossen. Diese Konzentrationen basieren auf der Kinetik nach Herzler et al. [62] und müssen weiter durch experimentelle Untersuchungen und Reaktionskinetiksimulationen untersucht werden [134]. Bei dem Zerfall des Precursors werden SiO_2 Moleküle gebildet, die initiale Übersättigung ist $S = 5.6 \cdot 10^9$, da der Siedepunkt bei $p = 1\ bar$ bei $T > 3000\ K$ [119] liegt, aber die Temperatur in der Pilotanlage am Beginn des Zerfalls nur $T = 1242\ K$ beträgt. Keimbildung bzw. Nukleation findet damit nicht statt, ein Molekül stellt einen wachstumsfähigen Keim dar, d.h. die Monomere wachsen durch Koagulation. In dem hier vorgestellten monodispersen bimodalen Modell werden die Monomerkonzentration und die Partikelkonzentration separat bilanziert. Die beim Zerfall des Precursors entstehenden Monomere kollidieren aufgrund ihrer Brownschen Bewegung, wodurch Partikel gebildet werden. Da in dem hier vorgestellten Fall über die gesamte Länge des Reaktors Monomere

d.h. Siliziumdioxid Moleküle freigesetzt werden, ist deren Anzahlkonzentration bis ca. $x = 1500\,mm$ höher als die der Partikel (Abb.5.48). Der Partikeldurchmesser nimmt in diesem einfachen Modell dadurch zu, dass ebenfalls aufgrund der Brownschen Bewegung die Partikel miteinander kollidieren und damit die Anzahl abnimmt. Da das Gesamtvolumen der Partikel nur zunehmen kann, vergrößert sich durch die Abnahme der Partikelanzahlkonzentration der mittlere Partikeldurchmesser $d_{Partikel}$ (Gl. 3.9). Da bei dem hier betrachteten Fall ausschließlich sphärische Partikel im Experiment detektiert wurden, ist die Vernachlässigung der Sinterkinetik hier gerechtfertigt. Dies bedeutet, dass das Partikelwachstum rein durch die Brownsche Koagulation bestimmt ist, da turbulente Koagulation für Partikel $d_{Partikel} < 10^{-7}m$ hier vernachlässigbar ist [38]. Damit lässt sich die gute Übereinstimmung des gemessenen mittleren Partikeldurchmessers mit dem berechneten erklären, da durch die Strömungssimulation alle Zustandsgrößen und Konzentrationen, die zur Berechnung der Koagulation notwendig sind, lokal in jedem finiten Volumen bekannt sind, müssen keine weiteren Annahmen getroffen werden. Somit ist die detaillierte 3-D Modellierung der Strömung maßgeblich für die Qualität berechneten Partikelgrößen verantwortlich. In der Vergangenheit wurden Partikelmodelle in stationären 1-D und 2-D Simulationen [76, 25, 144, 44, 75] eingesetzt, wodurch eine prädikative Simulation aufgrund der vernachlässigten 3-D Zustandsgrößenverteilung und Randbedingungen wie z.B. Wandkühlung nicht möglich waren.

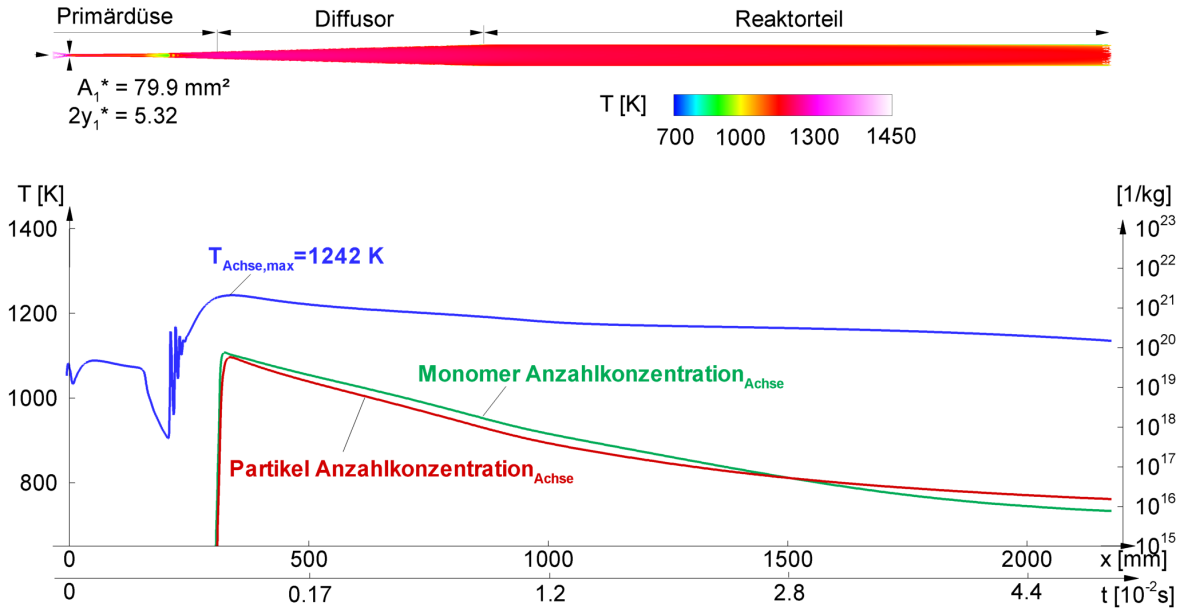


Abbildung 5.48: Anzahlkonzentrationsverteilungen Monomer und Partikel entlang der Achse - 3-D Simulation der Pilotanlage, $T_{01} = 1427\,K$, $p_{01} = 8.17\,bar$, $\dot{m}_{TEOS} = 0.11\%\dot{m}_{Ges}$, Vorstoßmachzahl $M = 1.78$, $p_{exit} = 4.18\,bar$

Weitere wichtige Einflussparameter können instationäre Effekte sein, die auf die Koagulation bzw. das Partikelwachstum rückwirken. In Kapitel 7.2 werden erste Ergebnisse zur instationären Strömung und Partikelbildung in der Pilotanlage diskutiert. Die Abhängigkeit der Strömung von der realen 3-D Geometrie wurde bereits anhand der vorangegangenen Beispiele beschrieben, nun wird anhand von Schnitten durch den Querschnitt der Pilotanlage der Einfluss auf die Partikelbildung dargestellt. In jedem Querschnitt der Anlage ergeben sich Verteilungen der Zustandsgrößen und der Kon-

zentrationen, die zusätzlich von der Verteilung der Verweilzeiten entlang der unterschiedlichen Stromlinien überlagert werden. Die Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilung in der Pilotanlage ist auf Abbildung 5.49 dargestellt. Messungen der Druck und Temperaturprofile des SWL mit einem Messrechen bestätigten die Genauigkeit der 3-D CFD-Simulation (Abb. 5.51). Im Überschallteil der Primärdüse entsteht eine inhomogene Temperaturverteilung aufgrund der Injektion des relativ kalten Precursor-Stickstoff-Gemisches, des Nachlaufs des gekühlten Injektors selbst und durch die gekühlten Wände der Primärdüse. Die oben beschriebene Mischung über das Stoßsystem homogenisiert dieses Profil, führt aber zu einer massiven Reduktion der Ruhetemperatur durch die starke Wechselwirkung mit den Temperaturgrenzschichten. Aufgrund der Tatsache, dass das Stoßsystem im Kern der Strömung nahe der Achse mit $M = 1$ ausläuft (Abb. 5.44), wird stromab des Stoßsystems wieder ein inhomogenes Temperatur- und Geschwindigkeitsfeld erzeugt, das erst im Reaktorteil mit parallelen Wänden zu einem typischen Profil einer turbulenten Kanalströmung wird.

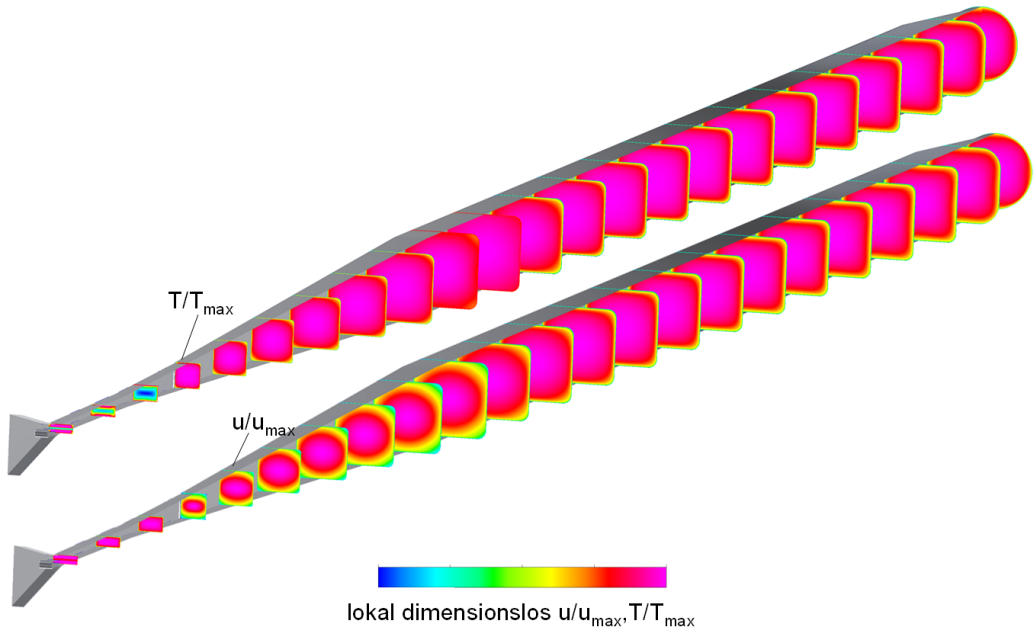


Abbildung 5.49: Dimensionslose Verteilung von Temperatur T/T_{max} und Geschwindigkeit u/u_{max} in Querschnitten entlang der Pilotanlage, 3-D Simulation

Dass sich diese Inhomogenitäten nicht sehr stark auf das Partikelwachstum auswirken, liegt daran, dass es durch turbulente Mischung zu einem Austausch senkrecht zur mittleren Strömungsrichtung kommt. Dadurch wird auch deutlich, dass 1-D Abschätzungen hier nicht sinnvoll angewandt werden können. Die geringe Änderung des Partikeldurchmessers über den Querschnitt bestätigt, dass die notwendige Homogenität der Zustandsgrößenverteilung, mit dem hier vorgestellte Verfahren zur Herstellung von Partikeln mit definierten Eigenschaften, erreicht wurde. Instationäre Simulationen (Kap. 7.2) zeigten allerdings, dass zur der räumlichen Verteilung noch eine zeitliche Verteilung kommt, die prozessabhängig deutlich größere Varianzen erzeugen kann.

Für die Vorausberechnung des mittleren Partikeldurchmessers ist das bimodale monodisperse Partikelmodell ausreichend, um aber zusätzlich eine Aussage über die Standardabweichung des Partikeldurchmessers zu erhalten, muss ein polydisperses Partikelmodell verwendet werden. Hierzu wurde das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte bimodale polydisperse Partikelmodell (Kap. 2.1.5) verwendet, dass die Vorteile der

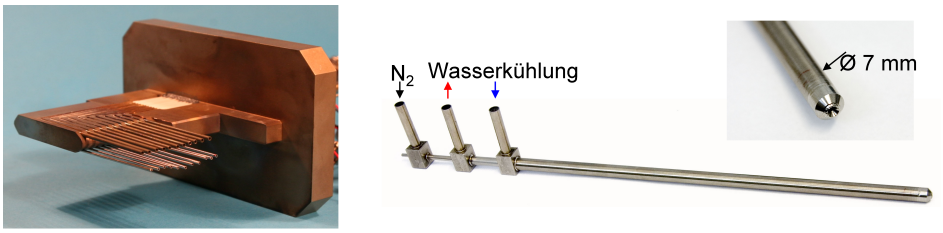


Abbildung 5.50: Messrechen des SWL mit 11 Pitotrohren und 11 Thermoelementen [157] - links, gekühlte Partikelsonde des VM KIT [49]

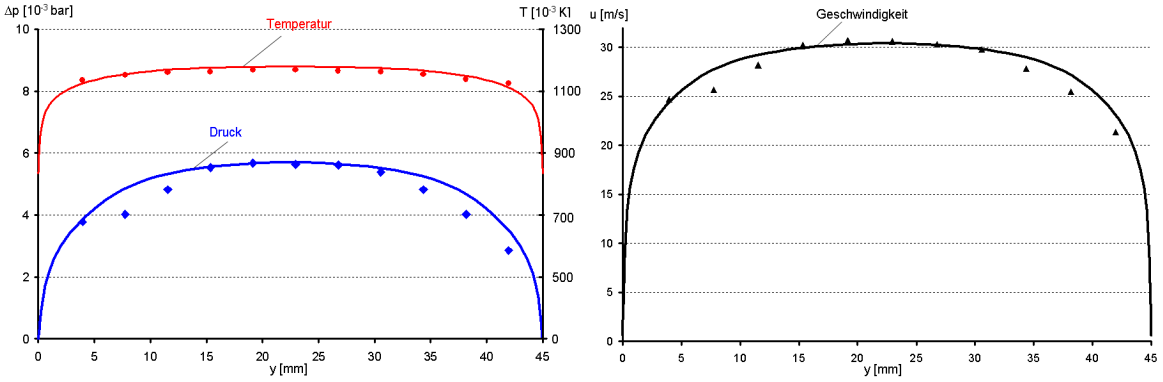


Abbildung 5.51: Rechnungs-Messungs-Vergleich der Temperatur- und Druckprofile innerhalb des Reaktionsraums, Messung SWL [157], $x = 1882\,mm$

bimodalen Modellierung mit der Berechnung der Standardabweichung effizient kombiniert. In diesem Modell sind zusätzlich zur bimodalen polydispersen Koagulation die gleichen Modelle für Zündverzug, Precursorzerfall und Wärmefreisetzung enthalten wie in dem hier vorgestellten monodispersen Modell [11, 8, 7, 10]. Zur Validierung der reaktiven 3-D Simulation mit Partikelbildung wurden die Messungen des Partikeldurchmessers des Instituts für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (VM) [49, 48] verwendet.

Das Partikelwachstum setzt in der Simulation im Diffusor stromab des Stoßsystems ein und der Partikeldurchmesser erreicht mit dem bimodalen monodispersen Modell einen Durchmesser $d_P = 2.6 \cdot 10^{-8}\,m$ (Abb. 5.52). Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem experimentell, mit einer Sonde stromab der Quenche, bestimmten Wert von $d_P = 2.5 \cdot 10^{-8}\,m$ überein. Um das Partikelwachstum bewerten zu können, wurde zusätzlich eine aufwendig gekühlte Sonde [49] im Reaktorteil der Pilotanlage eingesetzt (Abb. 5.50). Ein qualitativer Vergleich der Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Bilder bestätigt das in der Simulation berechnete Partikelwachstum (Abb. 5.53).

Die Vorhersagegenauigkeit des Partikelmodells lässt sich am besten durch relative Vergleiche bewerten. Hierzu wurde ein zweiter Betriebspunkt um 13:27 Uhr des gleichen Versuchstages simuliert und ausgewertet. Zu dieser Uhrzeit heizte sich die Struktur der Pilotanlage noch auf, wodurch sich eine im Mittel um ca. $\Delta T = 30\,K$ geringere Wandtemperatur ergab. In beiden Fällen wurde in der Simulation die gemessene Wandtemperatur als angenäherte Funktion von der Lauflänge für jedes Bauteil vorgegeben. In der Simulation ergab sich durch die geringere Wandtemperatur ein Partikeldurchmesser von $d_{P,Simulation} = 2.1 \cdot 10^{-8}\,m$ während der Aufheizphase um 13:27 Uhr und in der Messung ein Durchmesser von $d_{P,Messung} = 2.2 \cdot 10^{-8}\,m$ (Abb. 5.54). Diese gute Übereinstimmung deutet an, dass die hier verwendete Modellierung für die Vorausbe-

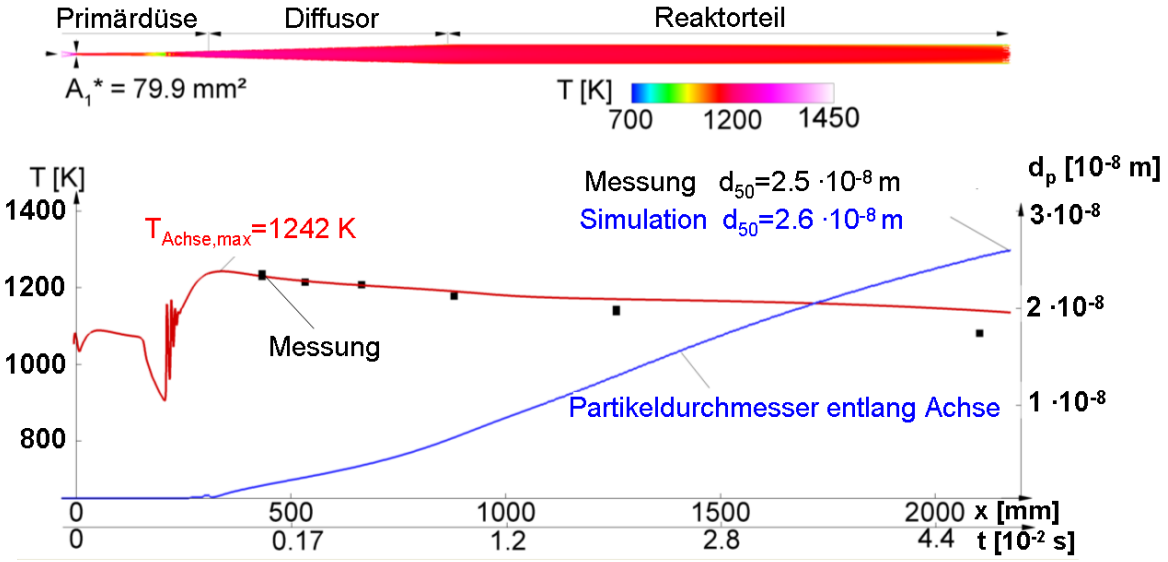


Abbildung 5.52: Rechnungs-Messungs-Vergleich in der 3-D Pilotanlage [8]
oben: Temperaturverteilung auf der Symmetrieebene
unten: Temperatur und Partikeldurchmesserverteilung entlang der Achse
stationäre, reaktive, turbulente Simulation CFX, EARSM, $T_{01} = 1400\ K$, $p_{01} = 10.0\ bar$, Vorstoßmachzahl $M = 1.80$, $Re_x = 9 \cdot 10^6$, $\delta = 2.2\ mm$.

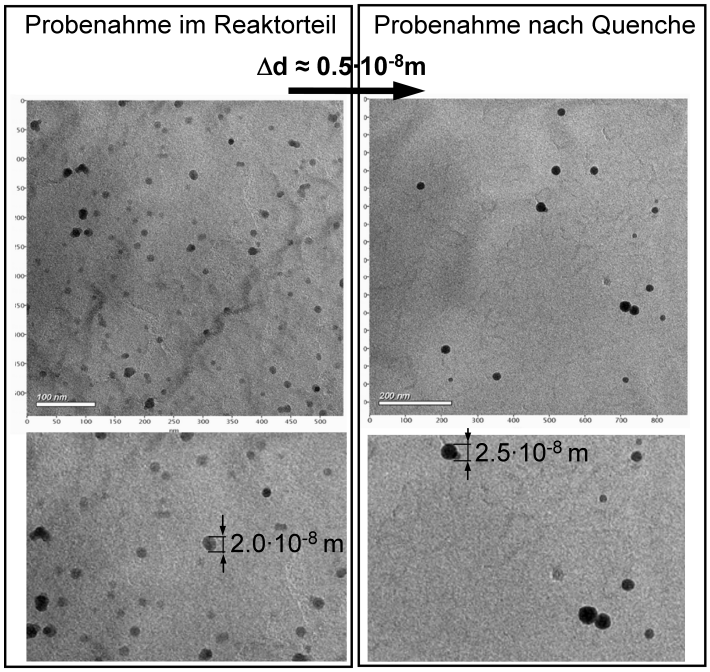


Abbildung 5.53: Partikelwachstum innerhalb der Pilotanlage TEM-Bilder des VM KIT [49]
links: Probenahme innerhalb des Reaktorteils - $d = 2.0 \cdot 10^{-8}\ m$
rechts: Probenahme stromab der Quenche - $d = 2.5 \cdot 10^{-8}\ m$

rechnung der mittleren Partikelgröße für diesen Prozess geeignet ist.

Für die hier entstandenen sphärischen, nicht aggregierten Partikel ist außer der mittleren Größe auch die Größenverteilung von Interesse. Diese lässt sich mit dem in Reaktions- und Partikelwachstumsmodell mit bimodaler polydisperser Berechnung der Koagulation 2.1.5 bestimmen. Da beide in dieser Arbeit vorgestellten Modelle auf dem gleichen Reaktionsmodell basieren und sich nur die Berechnung der Koagulation in bi-

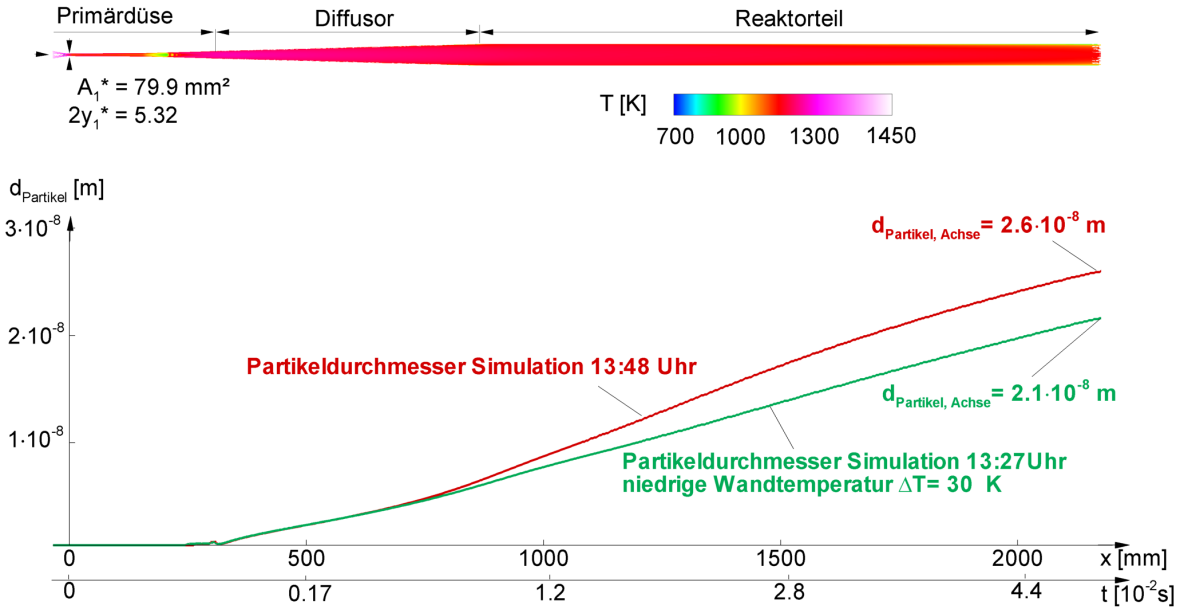


Abbildung 5.54: Einfluss der Wandtemperatur - 3-D Simulation der Pilotanlage, $T_{01} = 1427\,K$, $p_{01} = 8.17\,bar$, $\dot{m}_{TEOS} = 0.11\%\dot{m}_{Ges}$, Vorstoßmachzahl $M = 1.78$, $p_{exit} = 4.18\,bar$
grün: Partikelwachstum während Aufheizphase - $d_{P,Simulation} = 2.1 \cdot 10^{-8}\,m$
rot: Partikelwachstum nach Aufheizphase - $d_{P,Simulation} = 2.6 \cdot 10^{-8}\,m$

modal monodispers und bimodal polydispers unterscheidet, ergibt sich näherungsweise der gleiche mittlere Partikeldurchmesser. In einer separaten 1-D Untersuchung [114] hat sich exakt der gleiche Durchmesser ergeben. Dies deckt sich auch mit den Vergleichen von mono- und polydispersen Modellen von Kowalik [75]. Als zusätzliche Information erhält man mit dem polydispersen Modell die Standardabweichung, die für diesen Fall in der Simulation $\sigma = 1.49$ beträgt. Die simulierte Verteilungsfunktion stimmt gut mit den über die TEM-Bilder ermittelten Partikelanzahldichten überein (Abb. 5.55).

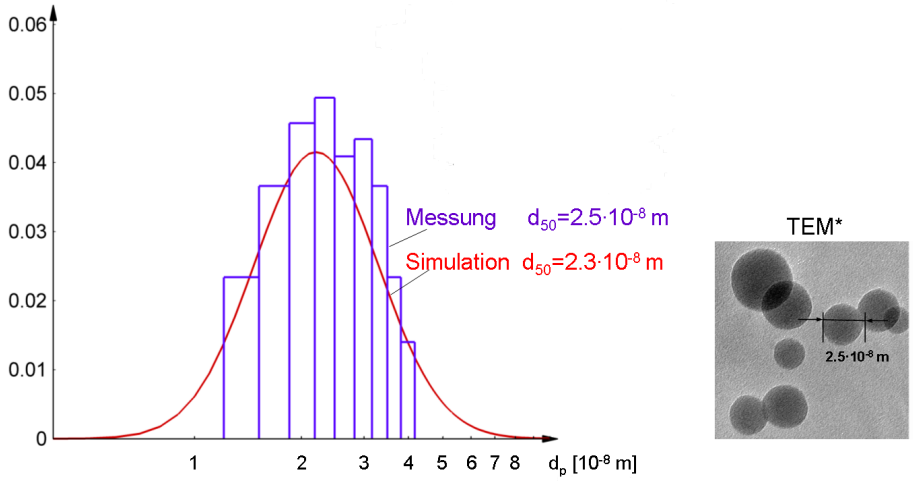


Abbildung 5.55: Validierung des bimodalen polydispersen Partikelmodells, Gegenüberstellung der gemessenen und der berechneten Partikelgrößenverteilung in der Pilotanlage $T_{01} = 1427\,K$, $p_{01} = 8.17\,bar$, $\dot{m}_{TEOS} = 0.11\%$, Vorstoßmachzahl $M = 1.78$ [8, 49, 11] *Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahme (TEM), Partikel hergestellt in dem GiP-Reaktor Probenahme stromab der Quenche

5.2.3 Anwendung der Sinterkinetik auf die Simulation der Pilotanlage

Um die Funktionsweise der in Kapitel 2.1.4.2 beschriebenen Sinterkinetik zu überprüfen, wurde diese ebenfalls in das Simulationsmodell implementiert und an einem ähnlichen Betriebspunkt der Pilotanlage untersucht. Für diese Untersuchung wurde die Aggregatgröße zunächst nicht mit in die Berechnung der Koagulation einbezogen, da hier die Berechnung der Primärpartikelgröße im Vordergrund stand. Leider zeigte sich wie auch in anderen Veröffentlichungen [53], dass ohne eine empirische Anpassung der Kinetik, ein von der Messung vollkommen verschiedener Primärpartikeldurchmesser berechnet wird. Wie bereits in Kapitel 5.2 beschrieben, ist die Sinterkinetik von Partikeln durch eine Gasphasenreaktion aus TEOS hergestellt wurden Gegenstand aktueller Forschung. Zur Bestimmung der Sinterkinetik innerhalb der Pilotanlage sind weitere Experimente notwendig, die durch Untersuchungen an einem Palsmareaktor begleitet werden können, da die Strömung dort weniger komplex ist, als die Strömung durch die Pilotanlage. Die von Shekar et al. [134, 135, 136] beschriebenen OH-Gruppen an den Oberflächen der Partikel wurden bereits von Hetherington et al. [63] und Ehrman et al. [36] als beeinflussend für die Sinterkinetik erkannt. Von Keln [73] wurde zusätzlich ein deutlicher Einfluß des Wasseranteils im Trägergas auf die Sinterkinetik festgestellt. Diese Parameter werden in der Sinterkinetik bislang nicht berücksichtigt und müssen für eine Übertragbarkeit auf die Pilotanlage weiter untersucht werden. Eine empirische Anpassung der Sinterkinetik an die experimentellen Ergebnisse der Pilotanlage war hier nicht zielführend, da die Datenbasis für die Anpassung nicht ausreichend war [49].

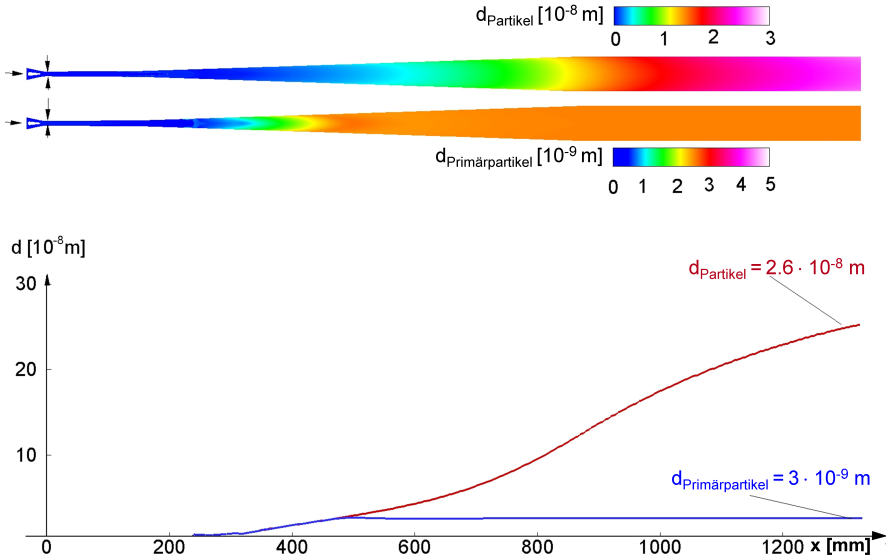


Abbildung 5.56: Anwendung der Sinterkinetik auf die Simulation der Pilotanlage, $T_{01} = 1455\,K$, $p_{01} = 10.31\,bar$, $\dot{m}_{TEOS} = 0.15\%$, Vorstoßmachzahl $M = 1.75$

Kapitel 6

Strömungsbeeinflussung und Stoßstabilisierung

Der ideale Ablauf der stoßinduzierten Reaktion erfolgt ohne Reibungs- und Wärmeleitungseffekte, die statische Temperatur nimmt über einen senkrechten Verdichtungsstoß instantan zu und alle Zustandsgrößen sind homogen über den Querschnitt verteilt (Kap. 4.2.2). Dieser ideale Ablauf kann in Stoßrohren einfach realisiert werden, da sich das Fluid stromauf des Stoßes in Ruhe befindet. Aber hier ergibt sich prinzipbedingt ein intermittierender Betrieb und die Produktmassenströme sind sehr gering. Die kontinuierliche stoßinduzierte Stoffumwandlung, wie sie in dieser Arbeit behandelt wird, ermöglicht in der hier vorgestellten Konfiguration die Produktion von $1\,kg$ Nanopartikel pro Stunde. Der Produktmassenstrom kann aber durch eine Skalierung der Anlage vergrößert werden. Die Zündung der für die Produktion notwendigen Reaktion wird über einen stationären Verdichtungsstoß innerhalb einer transsonisch durchströmten Lavaldüse realisiert. Aufgrund der kontinuierlichen Strömung baut sich eine Grenzschicht an den Wänden der Lavaldüse auf, die in den hier behandelten Fällen bis zum Stoß eine Dicke von $\delta \approx 2\,mm$ erreicht. Das Verhältnis der Grenzschichtdicke zur Kanalhöhe ist ca. $\delta/h \approx 0.14$ mit einer auf die Strecke vom engsten Querschnitt der Primärdüse bis zum Verdichtungsstoß bezogenen Reynoldszahl $Re_x = 10^7$ ($Re_\delta = 10^5$) und einer Vorstoßmachzahl von $M = 1.7 - 1.9$. Da die Grenzschicht ca. 46% der Querschnittsfläche einnimmt wirkt sich jede Änderung der Grenzschichtdicke stark auf die Kernströmung aus. Der Druckgradient über den Verdichtungsstoß führt zu einer Vergrößerung der Grenzschichtdicke, die sich auch in den Unterschallteil der Grenzschicht stromauf des Stoßes erstreckt (Bild 6.11 c-d). Die wandnahe Überschallströmung kann nur über die Ausbildung eines schiefen Verdichtungsstoßes dieser geänderten effektiven Kontur folgen. Je nach Konfiguration, d.h. je nach Umlenkwinkel, ergibt sich im Kern der Strömung ein senkrechter Stoß bzw. eine Machreflektion oder es ergeben sich überschneidende, von den Wänden ausgehende schiefe Verdichtungsstöße. Die Abhängigkeit des Struktur des Stoßsystems von der Vorstoßmachzahl wird von stationären CFD-Simulationen gut wiedergegeben (Abb. 6.12). Durch die aus Festigkeitsgründen notwendigen Wandkühlung ergibt sich eine kalte Temperaturgrenzschicht. Die Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung führt zu einer Vermischung der kalten Grenzschicht mit der Kernströmung. Durch das 3-D Stoßsystem kommt es zu einer inhomogenen Verteilung der Strömungsgeschwindigkeiten, der Temperatur und der Precursor- und Partikelkonzentration über den Querschnitt. Um Partikel mit einer engen Größenverteilung

zu erhalten, müssen diese Inhomogenitäten weitgehend vermieden werden. Im Folgenden werden verschiedene passive und aktive Methoden beschrieben, die die Stabilisierung und Homogenisierung der Strömung ermöglichen. Aufgrund der lokal beschränkten Wirkung der Maßnahmen kommt es im Experiment z.T. auch zu einer Reduktion der Oszillation des Stoßes bzw. des Stoßsystems.

6.1 Anforderungen

Um gleichgroße, sphärische, nicht aggregierte Partikel zu erzeugen, müssen die folgenden Bedingungen erfüllt sein.

- **Homogene Mischung des Precursors mit dem Trägergas**
- **Instantane Zündung des Precursors**
- **Homogene Zustandsgrößenverteilung über den Querschnitt**
- **Keine Rückströmgebiete**
- **Homogene Verteilung der Verweilzeiten über den Querschnitt**
- **Stationäre Stoßlage bzw. Oszillation mit geringer Amplitude**

6.1.1 Homogene Mischung des Precursors mit dem Trägergas

Um eine enge Verteilung der Partikelgröße zu erreichen, muss der Precursor vor dem Beginn des Zerfalls homogen mit dem Trägergas gemischt sein. Hier wird ausschließlich von der Makromischung, d.h. der mittleren Konzentration in einem Kontrollvolumen ausgegangen, da die sogenannte Mikromischung auf Molekularer Ebene für TEOS als Precursor aufgrund der vier Sauerstoffatome pro TEOS Molekül nicht zwingend notwendig ist. Bei geeigneter Diskretisierung lässt sich die Makromischung mittels CFD-Simulation im Kontinuumsbereich berechnen. Insbesondere wurde untersucht, in welchem Maße der Precursor in die Wandgrenzschichten eingemischt wird, da dies vermieden werden muss. Der Geschwindigkeitsgradient innerhalb der Grenzschichten führt zu einer inhomogenen Verweilzeitverteilung, und der Temperaturgradient aufgrund der Wandkühlung führt zu einem Quenching des Zerfalls. Die Strecke auf der sich der Precursor mit dem Trägergas mischen soll ist vorab von den Projektpartnern des ITLR in Stuttgart mit $l \geq 150\,mm$ festgelegt worden. Experimentell wurde das Mischen vom IVG Duisburg untersucht. Die maximale Mischungslänge wird durch die Zündverzugszeit begrenzt, da eine Überschreitung der Zündverzugszeit stromauf des Verdichtungsstoßes zu einer unkontrollierten Zündung führen würde. Ein Zerfall des Precursors im Überschallteil der Primärdüse würde aufgrund der Überschallwärmezufuhr zu einer Absenkung der Vorstoßmachzahl führen. Die Mischungslänge ist maßgebend für die Auslegung der Primärdüse (Kap. 4.2.2). Die bereits erwähnte Wechselwirkung der Grenzschichten mit der Kernströmung bedingt die Simulation der Primärdüse mit

Ober-/Unter- und Seitenwänden, dadurch steigt der Aufwand selbst unter Ausnutzung der Symmetrie der Primärdüse für eine nicht Reynoldsgemittelte Simulation extrem stark an. Dies hat zur Folge, dass in dieser Arbeit für die Mischungsuntersuchungen Reynoldsgemittelte Simulationen der 3-D Primärdüse durchgeführt wurden. Zur Kontrolle wurden die Ergebnisse mit LES-Simulationen von Ersatzsystemen mit reibungsfreien Wänden, mit Ausnahme des Injektors, die am AIA in Aachen durchgeführt wurden, verglichen [163] (Abb. 6.2, 6.3).

Der Injektor, dessen Geometrie vom ITLR in Stuttgart festgelegt wurde (Abb. 6.1), erzeugt aufgrund seiner stumpfen Hinterkante einen periodisch auf der Unter- und Oberseite ablösenden Nachlauf. Erste instationäre Simulationen zeigen diesen Nachlauf mit einer auf die Hinterkantenhöhe von $h = 2\,mm$ bezogenen Strouhalzahl $Sr = 0.23$

$$Sr = \frac{f \cdot l}{u} \tag{6.1}$$

und einer Ablösefrequenz von $f = 53\,kHz$ (Abb. 6.2, 6.3).

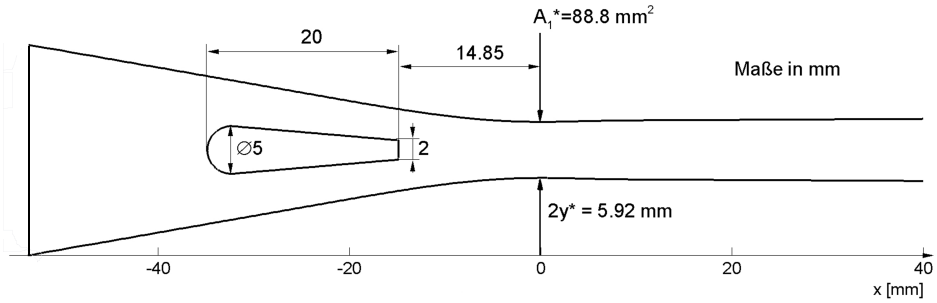


Abbildung 6.1: Skizze des Injektors in der Primärdüse

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit der LES-Simulation des AIA, die ohne Seitenwände durchgeführt wurde, im Bereich bis $x = 40\,mm$. Die Frequenz und die Form der lokalen Übergeschwindigkeitsgebiete, die in Bild 6.2 dargestellt sind, sind ähnlich, wobei die Reynoldsgemittelte Simulation aufgrund der deutlich reduzierten räumlichen Auflösung und der durch das Turbulenzmodell bedingten Dissipation nicht die kleinskaligen Strukturen aufweist.

Die Strömungsgeschwindigkeit oberhalb und unterhalb der Hinterkante beträgt $u = 400\,m/s$ und die Austrittsgeschwindigkeit aus den Bohrungen in der Hinterkante wurde so gewählt, dass sich eine definierte Austrittsgeschwindigkeit von $u = 100\,m/s$ einstellt. Da der Precursormassenstrom durch das angestrebte Massenstromverhältnis für die Partikelproduktion festgelegt wird, muss die Austrittsgeschwindigkeit durch die Verdünnung mit Inertgas, in unserem Fall Stickstoff, eingestellt werden. Die eingestellte Geschwindigkeit ist aber nur die innerhalb der Bohrungen. Die Geschwindigkeit die sich ergibt, wenn man den Precursor-/Stickstoffmassenstrom auf die gesamte Fläche der Hinterkante bezieht, ist deutlich kleiner als die Austrittsgeschwindigkeit aus den Bohrungen. Diese Geschwindigkeit ist so gering O(10m/s), dass sie die ablösenden Wirbel fast nicht beeinflusst. Wie der Vergleich mit der LES (AIA) und auch URANS Simulationen gezeigt haben, kann auf die Diskretisierung der Bohrungen verzichtet werden, da diese nur einen zu vernachlässigen Einfluss auf die Hauptströmung haben. Mit den ablösenden Wirbeln wird der Precursor stromab transportiert, diese Wirbel bleiben in der

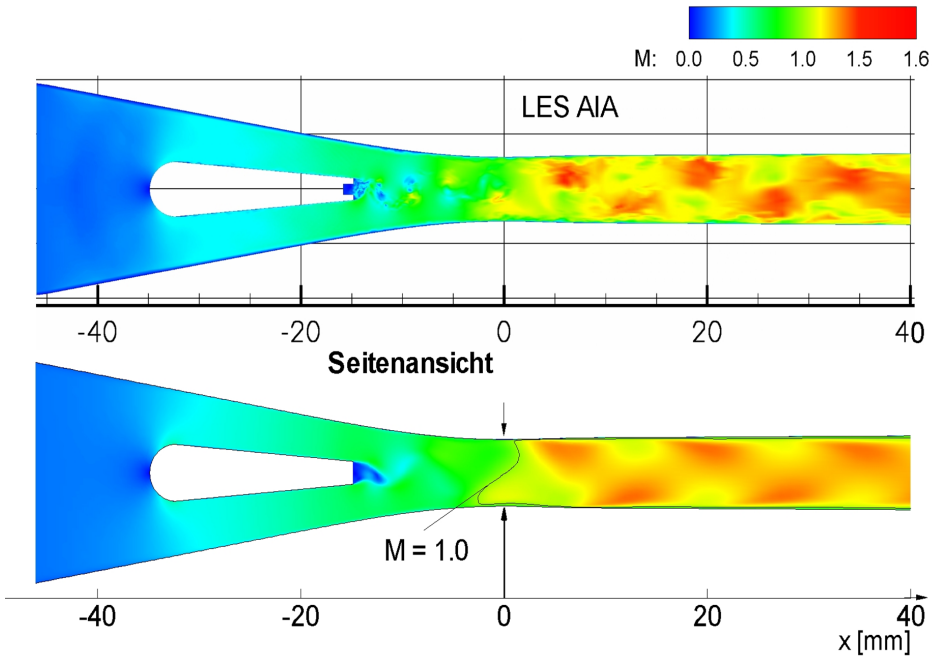


Abbildung 6.2: Injektornachlauf in der Primärdüse der 3-D Pilotanlage, Momentanbild der Machzahlverteilung, Vergleich LES des AIA mit URANS, $T_{01} = 1400\,K$, $p_{01} = 10\,bar$, $\dot{m}_{prec} = 1\%\,\dot{m}_{ges}$, $Sr = 0.23$, $f = 53\,kHz$

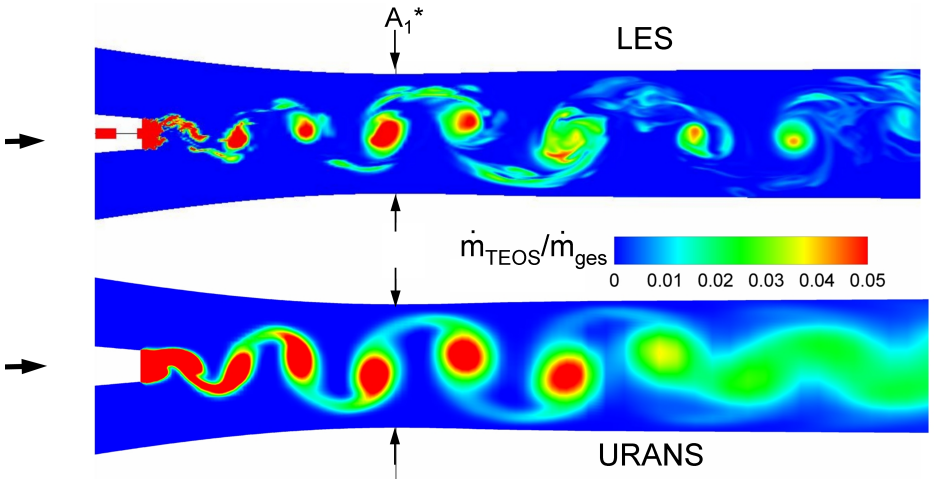


Abbildung 6.3: Mischung Precursor Trägergas, Vergleich LES des AIA mit URANS, $T_{01} = 1400\,K$, $p_{01} = 10\,bar$, $\dot{m}_{prec} = 1\%\dot{m}_{ges}$, $Sr = 0.23$, $f = 53\,kHz$

beschleunigten Strömung sehr stabil und damit ist auch die Precursorkonzentration in den Wirbelkernen am höchsten (Abb. 6.3). In 2-D Simulationen und in der LES Simulation (AIA) ohne Seitenwände bleiben diese Wirbel nahezu vollständig erhalten. Erst in der instationären 3-D Simulation erkennt man, dass die Wechselwirkung mit den Längswirbeln, die sich in der Primärdüse aufgrund des rechteckigen Querschnitts bilden, eine Mischung des Precursors mit dem Trägergas ermöglichen. Die direkte Wechselwirkung mit den Wandgrenzschichten ist deutlich schwächer ausgeprägt. Ein alternativer Injektor mit rampenförmigen Vertiefungen in Strömungsrichtung wurde erfolgreich vom ITLR und IVG in Stuttgart getestet aber bislang nicht an der Pilotanlage in Hanau eingesetzt. Wie auf Abbildung 6.4 zu erkennen ist, gelingt die homogene Einmischung in den Kernbereich der Strömung durch die Längswirbel, die durch den rechteckigen

Querschnitt hervorgerufen werden und die turbulente Mischung. Bezogen auf die 1% Massenanteil bei idealer Mischung ist die Konzentration vor dem Stoß mit 1.5% relativ um 50% überhöht. Erst im Stoßsystem mischt sich der Precursor vollständig, d.h. eine homogene Mischung des Precusors mit dem Trägergas wird erreicht. Qualitative experimentelle Untersuchungen des IVG an einem Überschallkanal des ITLR in Stuttgart stimmen mit der Simulation näherungsweise überein [54] (Abb. 6.5).

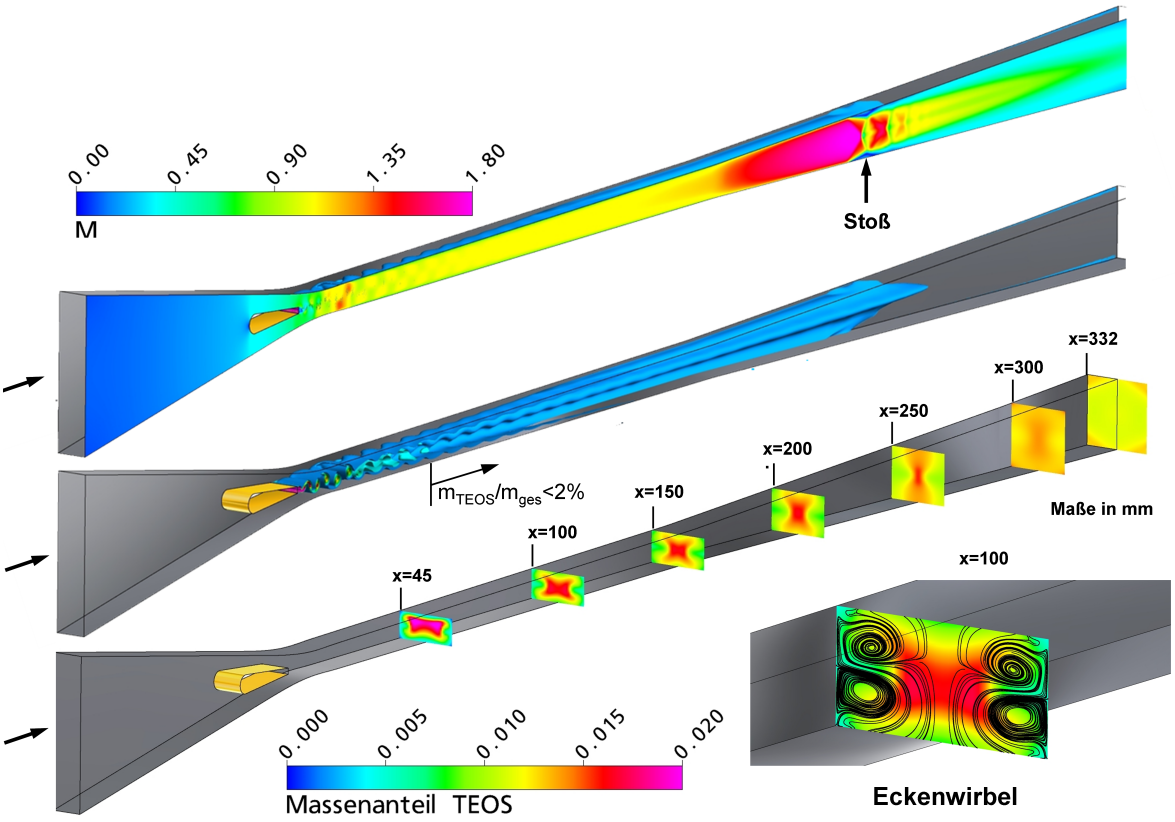


Abbildung 6.4: Mischung des Precursors mit dem Trägergas in der Primärdüse der Pilotanlage, links oben: Machzahlverlauf in der Primärdüse - Vorstoßmachzahl M=1.78, links Mitte: Isoflächen der Konzentration des Precursors, links unten: lokale Verteilung des Precursors - Massenanteil TEOS in jeweiliger Schnittebene, rechts unten: Stromlinien in der Schnittebene x=100 mm - Eckenwirbel als dominierender Mischungsmechanismus, $T_{01} = 1400\,K$, $p_{01} = 10\,bar$, $\dot{m}_{TEOS}/\dot{m}_{ges} = 1\%$

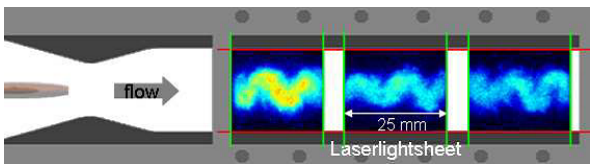


Abbildung 6.5: Experimentelle Visualisierung der Precursor-Mischung mittels LIF [54]

6.1.2 Homogene Zustandsgrößenverteilung in jedem Querschnitt

Um Partikel mit einer möglichst kleinen Streuung des Durchmessers zu erzeugen, müssen die Temperatur-Zeit-Verläufe und die Konzentrations-Zeit-Verläufe entlang aller

Stromlinien möglichst ähnlich sein. Hierzu ist bei der Auslegung (Kap. 5) darauf geachtet worden, dass die Geschwindigkeitsprofile in den Querschnitten der Pilotanlage möglichst wenig verzerrt werden. Um dies zu erreichen wurde ein kleiner Diffusoröffnungswinkel von 3° gewählt, und Rezirkulationsgebiete, wie sie in industriellen und Laboranlagen häufig vorkommen (Abb. 6.6), wurden vollständig vermieden. Diese Strömungsführung in Kombination mit den hohen Aufheiz- und Abkühlraten ist maßgeblich für den Erfolg der neuen Methode. Die Verweilzeit innerhalb der Pilotanlage kann durch die variable Länge exakt, d.h. im Bereich von $t = 1 \cdot 10^{-3}\ s$ eingestellt werden.

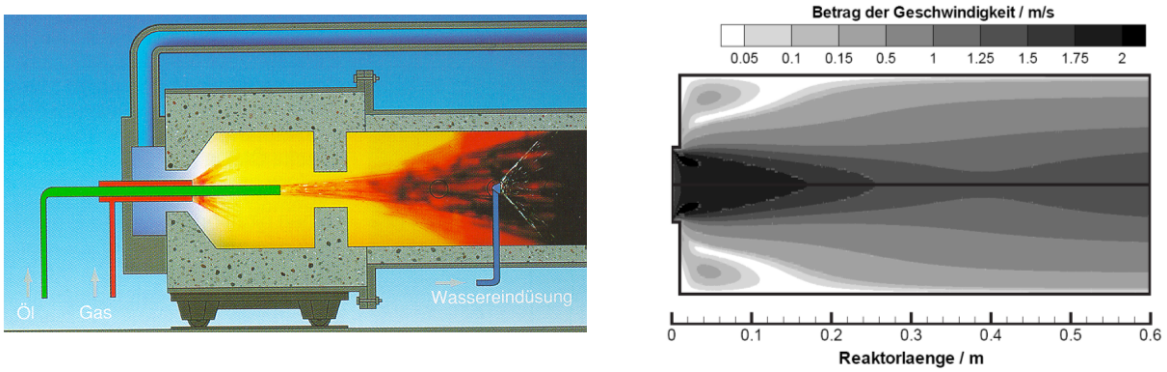


Abbildung 6.6: Konventioneller Flammenreaktor -links, Berechnetes Geschwindigkeitsfeld im Einlassbereich eines konventionellen Reaktors -rechts [45]

Betrachtet man das Partikelwachstum entlang der Zeitachse wird der Vorteil der hier vorgestellten Methode deutlich, der Hauptteil der Verweilzeit und damit des Partikelwachstums liegt in dem Reaktorteil mit parallelen Seitenwänden mit einer voll ausgebildeten turbulenten Kanalströmung (Abb. 6.7).

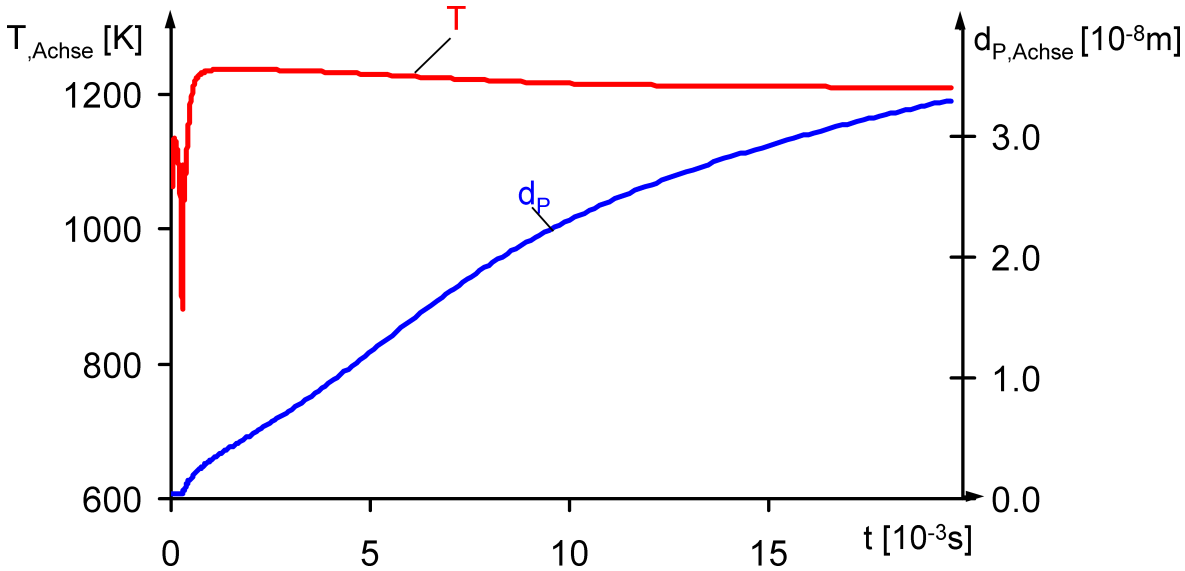


Abbildung 6.7: Charakteristischer Verlauf des Partikelwachstums über der Zeit des GiP-Prozesses

Das turbulente Geschwindigkeitsprofil (Bild 5.51) und damit auch das Temperaturprofil ist nahezu ideal zur Erzeugung von Partikeln mit homogen verteilten Eigenschaften. Somit können die Partikeleigenschaften durch die Veränderung der Zustandsgrößen und der Verweilzeit in dem parallelwandigen Reaktorteil beeinflusst werden, da die

Einmischung, Aufheizung und das Abkühlen (Quenching) so schnell ablaufen, dass sie keinen Einfluss auf die Partikel haben. Im Experiment konnte diese Funktionalität bislang nicht nachgewiesen werden [49]. Die Ursache hierfür ist die für optische Messtechnik ausgelegte Primärdüse, die Dichtflächen zwischen den Seitenwänden und der oberen und unteren Wand aufweist. An diesen Dichtflächen entstehen Spalte, die bei dem gegebenen Druck $p_{01} = 10\,bar$ und der Temperatur $T_{01} = 1400\,K$ zu einer Stromaufwirkung führen. Die vollständige Verdampfung des Precursors TEOS, ohne dass Tropfen oder Keime entstehen, wird ebenfalls weiter untersucht und die Messtechnik, d.h. die Partikelsonde [48] zur Messung der Partikelgrößenverteilung innerhalb des Reaktorteils muss weiter entwickelt werden, um eine Validierung der Simulationsmodelle zu ermöglichen. Für die korrekte Vorausberechung der Partikeleigenschafen ist die Reaktionskinetik des Precursors TEOS einschneidet, und ist deshalb Gegenstand aktueller Forschung [134].

Die Abweichung des Partikeldurchmessers auf der Achse vom Partikeldurchmessers innerhalb der Grenzschicht am Ende der Pilotanlage beträgt in der Simulation $\Delta d < 5 \cdot 10^{-9}\,m$. Die Ursache für diese geringe Abweichung ist die turbulente Mischung innerhalb des Reaktors, die verhindert, dass die Partikel isoliert entlang einer Stromlinie wachsen. Wenn man nun aber die Standardabweichung des Partikeldurchmessers einbezieht, kann der maximal mögliche Partikeldurchmesser entlang der Achse deutlich von dem in Wandnähe abweichen. Bei einer rein optischen Bewertung der Partikelgrößenverteilung anhand einer Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Aufnahme (Bild 5.53) werden große Partikel häufig überbewertet, deshalb ist die Partikelgrößenverteilung dargestellt über eine angepasste logarithmische Normalverteilungsfunktion (Bild 5.55) besser geeignet, um die Partikelqualität zu bewerten. Eine weitere Verbesserung des Prozesses lässt sich durch die folgenden Maßnahmen erreichen

- **Verkürzung / Vermeidung des Stoßsystems**:
  → Erhöhung der Aufheizrate
  → Verringerte Mischung im Stoßsystem
  → Geringere Wechselwirkung mit den Grenzschichten
  Geringerer Ruhedruck- und Ruhetemperaturverlust

- **Einmischung des Precursors in den Kernbereich der Strömung**:
  → Reduktion des Grenzschichteinflusses auf die Verweilzeit des Precursors
  → Homogene Temperaturverteilung des Precursors

- **Vergrößerung der Anlage**:
  → Verringerung aller Grenzschichteffekte, da das Verhältnis der Grenzschichtdicke zur Kanalhöhe δ/h kleiner wird
  → Reduktion der Sensitivität des Prozesses auf Geometrieabweichungen von der Sollgeometrie
  → Reduktion der Sensitivität des Prozesses auf Ablagerungen, da die Querschnittsflächen relativ zu der Dicke der Ablagerungen vergrößert sind

- **Rotationssymmetrische Anlage**:
  → Vermeidung der Eckenwirbel

→ Erhöhung der Festigkeit
→ Reduktion des Verhältnisses Oberfläche/Volumen
Geringerer Ruhedruck- und Ruhetemperaturverlust

- **Adiabat isolierte Wände bzw. Wandtemperaturen entsprechend der Gastemperaturen**:
  → Vermeidung von kalten Temperaturgrenzschichten
  → Kein Wandwärmeverlust
  → Effizientere Nutzung der zur Aufheizung eingesetzten Energie
  → Erhöhung der erreichbaren Maximaltemperaturen, d.h. bessere Zündung und Koaleszenz
  → Bessere Umsetzung des Precursors

Im folgenden Abschnitt werden Methoden zur Beeinflussung des Stoßsystems vorgestellt, da dieses den größten Einfluss auf die Strömung innerhalb der Pilotanlage hat.

6.2 Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung

Das Stoßsystem führt zu einer Geschwindigkeitsverteilung mit einem ausgeprägten Maximum in Achsnähe (Bild 6.12, 6.14) und führt dadurch zu einer Vergrößerung der Streuung der Verweilzeit in der Pilotanlage. Außerdem läuft das Stoßsystem mit der Machzahl $M = 1$ aus, d.h. die statische Temperatur hat erst 83% der Ruhetemperatur erreicht, aber ein Teil der Temperaturerhöhung findet erst stromab des Stoßsystems durch die weitere Verzögerung der Strömung im Diffusorteil durch isentrope Kompression statt. Dies entspricht nicht dem angestrebten idealen Prozess der instantanen Temperaturerhöhung über einen Verdichtungsstoß und deshalb muss das Stoßsystem verkürzt oder vermieden werden. Falls für eine spezielle Anwendung die Aufheizrate gezielt herabgesetzt werden soll, eignet sich das hier vorgestellte Verfahren, da z.B. durch die Erhöhung der Vorstoßmachzahl, die leicht durch eine Vergrößerung des Verhältnisses A_2^*/A_1^* zu erreichen ist, das Stoßsystem länger wird und sich damit eine reduzierte Aufheizrate einstellt.

Eine exemplarische 2-D Simulation zeigt die Verkürzung des Stoßsystems mit sinkender Vorstoßmachzahl und die korrespondierenden Temperatur-Zeitverläufe (Abb. 6.8, 6.9). Die Zeit bis zum erreichen einer statischen Temperatur von $T = 1100\,K$ wird, ausgehend von einer Ruhetemperatur $T_{01} = 1300\,K$, durch die Absenkung der Vorstoßmachzahl von $M = 1.72$ auf $M = 1.39$ um ca. 40% verkürzt. Der gut bekannte Effekt der Verkürzung des Stoßsystems mit sinkender Vorstoßmachzahl wurde ebenfalls experimentell nachgewiesen [40] (Abb. 6.10).

6.3 Stoßsystem

Ein Stoßsystem ist eine Folge der Wechselwirkung zwischen einem Verdichtungsstoß und der Grenzschicht. Über einen stationären senkrechten Verdichtungsstoß wird eine Überschallströmung sprunghaft auf Unterschall verzögert. Durch diese Verzögerung

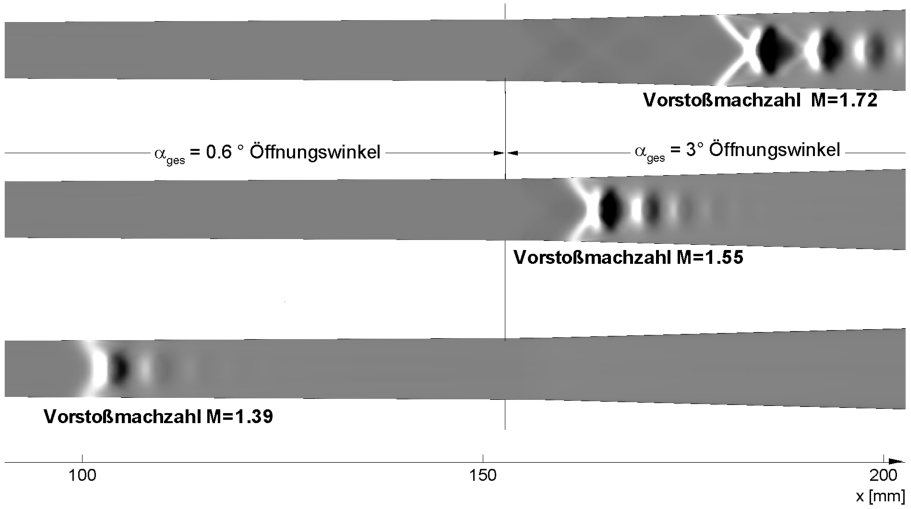


Abbildung 6.8: Verkürzung des Stoßsystems mit sinkender Vorstoßmachzahl, numerische Schlierenbilder, 2-D Simulation, SST-Modell, CFX, $T_{01} = 1300\,K$, $p_{01} = 10\,bar$

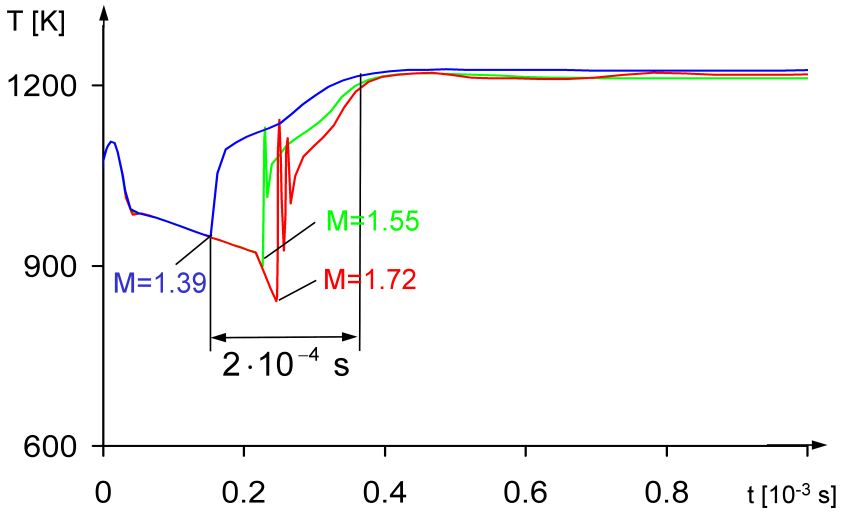


Abbildung 6.9: Temperatur-Zeitverläufe bei verschiedenen Vorstoßmachzahlen, 2-D Simulation, SST-Modell, CFX, $T_{01} = 1300\,K$, $p_{01} = 10\,bar$

kommt es zu einer Erhöhung des statischen Drucks. Solange die Vorstoßmachzahl klein, $M < 1.3$, ist, kommt es bei einer turbulenten Kanalströmung i.d.R. nur zu einer Aufdickung der Grenzschicht. Das Verhältnis des statischen Drucks nach dem Stoß $\hat{p}$ zu dem statischen Druck vor dem Stoß ist für eine Vorstoßmachzahl $M = 1.3$ $\frac{\hat{p}}{p} = 1.8$ (Gl. 4.19) und für eine Vorstoßmachzahl $M = 1.5$ bereits $\frac{\hat{p}}{p} = 2.46$. Aufgrund der leichten Aufdickung der Grenzschicht kommt es zu einem in Wandnähe leicht schiefen Stoß bzw. zu einer Krümmung des Stoßes (Abb. 6.11). Mit steigender Vorstoßmachzahl, $1.3 < M < 1.5$, entstehen schon stromauf des Verdichtungsstoßes schwache Kompressionen, die sich überschneiden und im Stoß zusammen laufen. Bei Vorstoßmachzahlen $M > 1.5$ löst die Grenzschicht ab, und es bildet sich ein vollständiges Stoßsystem aus. Im Experiment [40] hat sich gezeigt, dass die Intensität und die Stoßlage durch die Reynoldszahl ebenfalls beeinflusst wird, da sich die Grenzschichtdicke ändert und somit größere Ruhedruckverluste auftreten.

Der Ruhedruckverlust, der von einem Stoßsystem verursacht wird, ist deutlich grö-

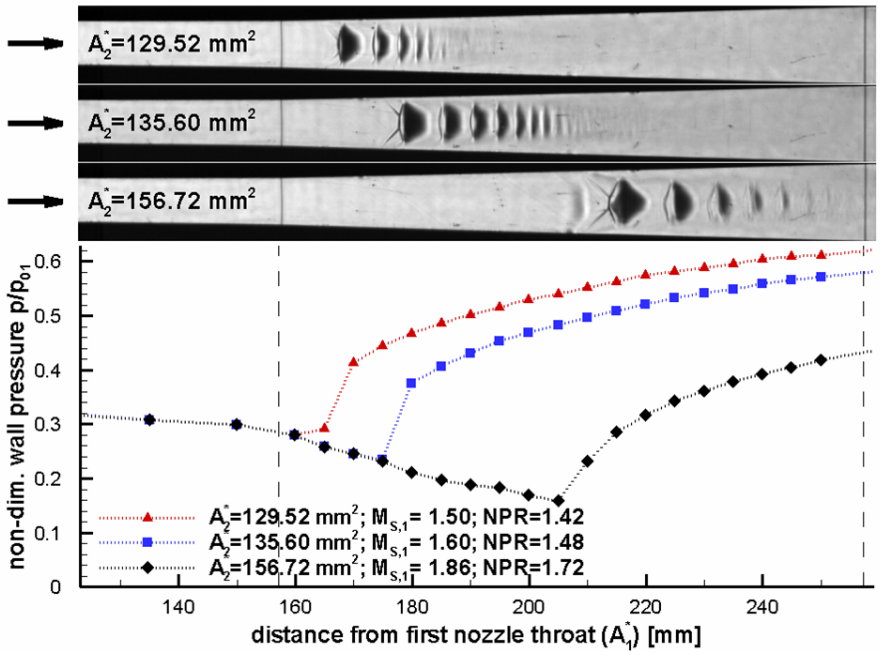


Abbildung 6.10: Verkürzung des Stoßsystems mit sinkender Vorstoßmachzahl, Experiment [40]

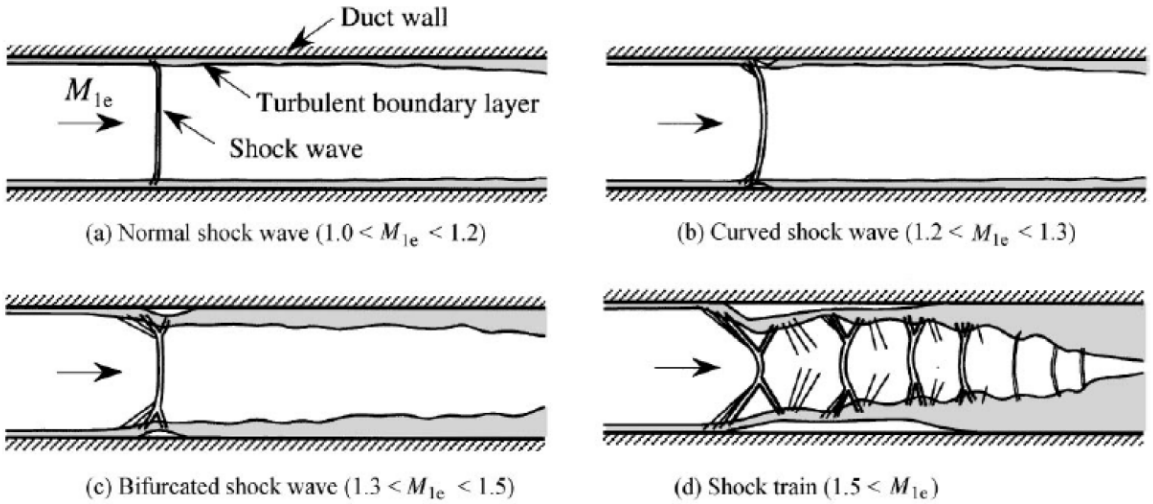


Abbildung 6.11: Schematische Skizze der turbulenten Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung in einem Kanal mit konstantem Querschnitt [88]

ßer als der eines senkrechten Verdichtungsstoßes, da zusätzlich zu dem Stoßverlust Reibungsverluste entstehen. Der Ruhedruckverlust über einen senkrechten stationären Verdichtungsstoß kann analog zu Kapitel 4.2.1 (Gl. 4.9) leicht berechnet werden und mit der Ruhedruckänderung verglichen werden, die sich in der Simulation oder dem Experiment durch ein Stoßsystem einstellt. Wie bereits in Kapitel 4.2.2.3 angesprochen, ist der Anteil des Reibungsverlusts in einem Stoßsystem deutlich größer, da in dem Stoßsystem hauptsächlich schiefe Stöße mit einem geringen Ruhedruckverlust auftreten. Der in Bild 6.13 gezeigte Ruhedruckverlauf entlang der Achse aus der Validierungsrechnung (Kap. 5.1.4) zeigt, dass sich zunächst ein Wert $\frac{p_0}{p_{01}} = 0.79$ einstellt, der dem eines senkrechten Stoßes mit der Vorstoßmachzahl $M = 1.85$ entspricht, stromab werden die Verluste durch die Wechselwirkung mit den Grenzschichten deutlich und damit stellt sich ein

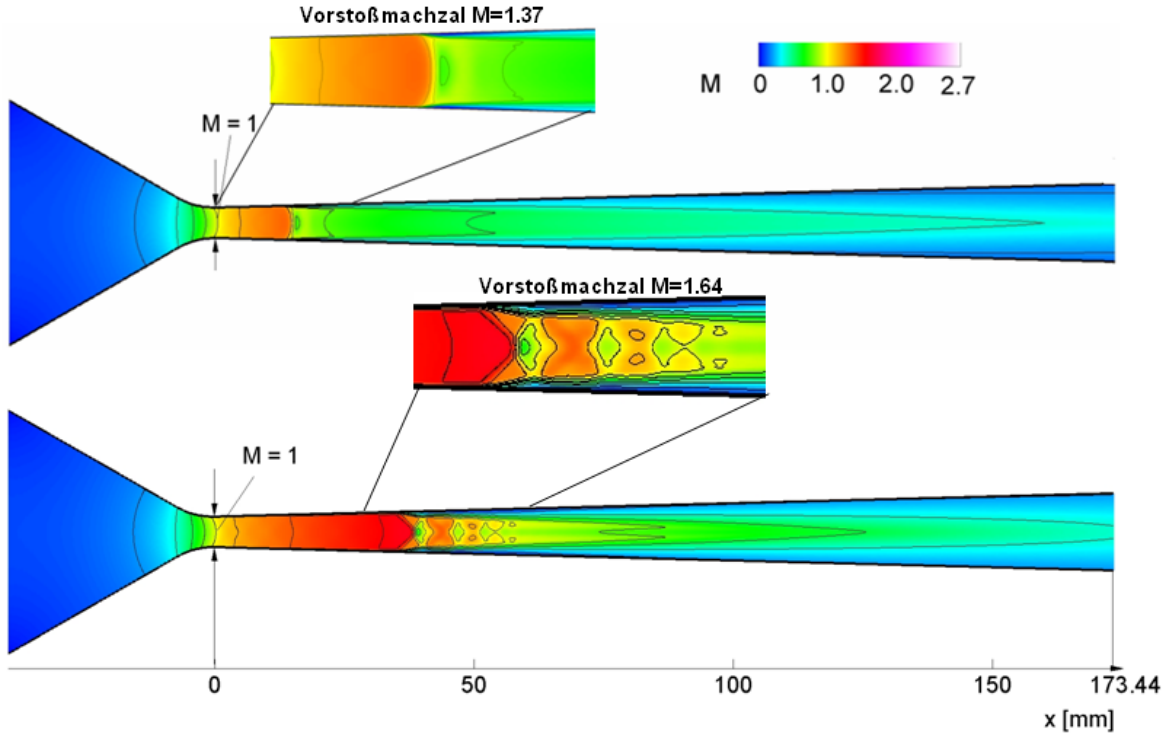


Abbildung 6.12: Abhängigkeit der Stoßsystemlänge von der Vorstoßmachzahl, SST-Model, CFX, $T_{01} = 1300\,K$, $p_{01} = 10\,bar$

Wert von $\frac{p_0}{p_{01}} = 0.49$ ein. Bild 6.14 zeigt die Verteilung der Über- und Unterschallgebiete, die Strömung wird im Kern durch die Verdichtungsstöße und in Wandnähe durch die Wechselwirkung mit den Grenzschichten verzögert. Hier wird der große Geschwindigkeitsunterschied in den Querschnitten der sogenannten Mischungszone deutlich. Diese Geschwindigkeitsunterschiede führen zu ungleichen Verweilzeiten und sollten deshalb minimiert werden. Hier muss aber betont werden, dass die Verweilzeit im Stoßsystem, aufgrund der hohen Geschwindigkeit, im Bezug auf die Gesamtverweilzeit in der Pilotanlage sehr klein ist.

Die Struktur des Stoßsystems kann, wie in Bild 6.15 gezeigt, durch eine vereinfachte reibungsfreie Betrachtung unter Berücksichtigung der effektiven Wandkontur beschrieben werden. Die Überschallströmung in der Lavaldüse mit einem Öffnungswinkel von $\alpha = 3°$ hat in dem dargestellten Fall eine Vorstoßmachzahl von $M = 1.8$. Durch das Rezirkulationsgebiet ergibt sich eine effektive konvergente Wandkontur mit einem einem Winkel von $\alpha = 5°$ für den Umlenkwinkel $\alpha = 5° + 3°$ ergibt sich ein Stoßwinkel von $\alpha = 39°$ und eine Nachstoßmachzahl von $M = 1.56$. Da die Umlenkung auf der Achse nicht über einen schiefen Stoß möglich ist, stellt sich eine Machreflektion mit einem senkrechten Stoß in Achsnähe ein. Der zweite schiefe Stoß mit einem Winkel von $\beta = 42°$ führt zu einer Nachstoßmachzahl von $M = 1.31$. Die durch das Rezirkulationsgebiet erzeugte effektive Wandkontur öffnet sich an dieser Stelle wieder, wodurch die Überschallströmung wieder expandiert bzw. beschleunigt wird. In der Abbildung ist dies durch die in blau eingezeichneten Charakteristiken angedeutet. Im achsnahen Bereich stromab des senkrechten Verdichtungsstoßes folgt ein Unterschallgebiet. Durch die Machreflektion wird eine effektiv konvergente Kontur vorgegeben, wodurch auch hier wieder Schall- und anschließend Überschallgeschwindigkeit erreicht wird. Wie von den “diamantförmigen” Strukturen eines Überschallfreistrahls bekannt, werden die Ex-

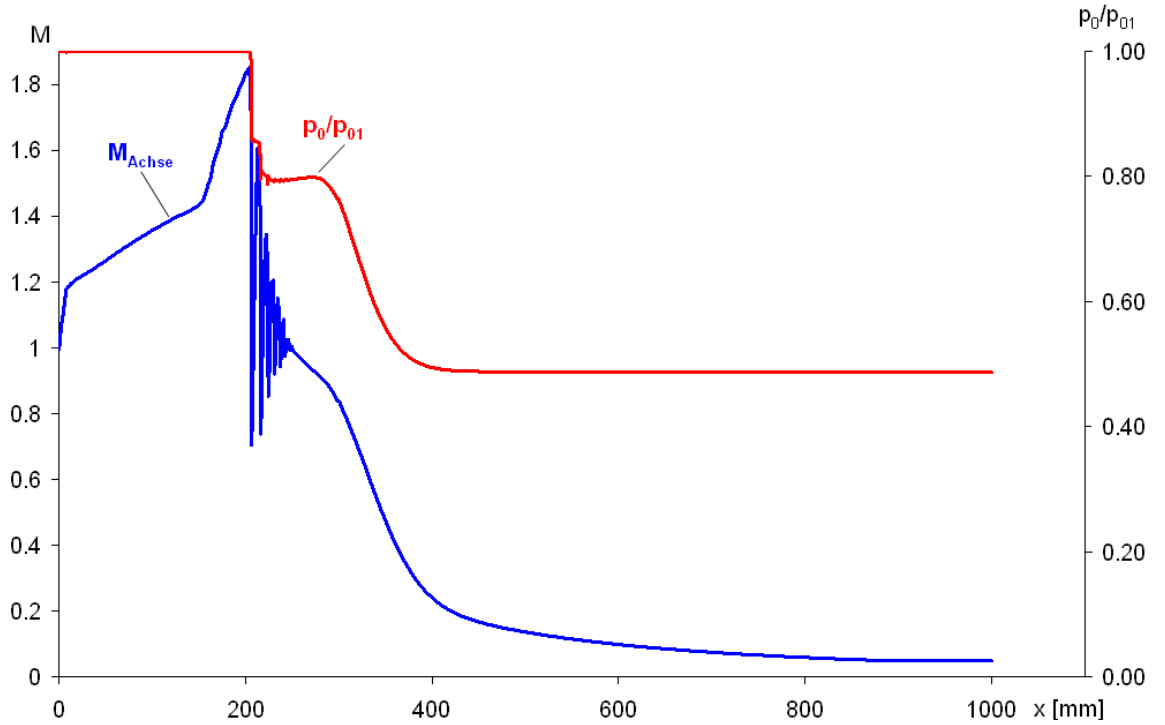


Abbildung 6.13: Verlauf des Ruhedrucks und der Machzahl entlang der Achse der Primärdüse

pansionswellen an der $M = 1$ Linie als Kompressionen reflektiert und laufen in dem nächsten Stoß zusammen. Dieser Prozess wiederholt sich solange, bis die Strömung vollständig in den Unterschall verzögert ist. Für die Anwendung zur Zündung muß berücksichtigt werden, dass das Stoßsystem mit einer Machzahl $M = 1$ ausläuft und damit ist die statische Temperatur an dieser Stelle die kritische Temperatur $T*$

$$\begin{aligned} \frac{T^*}{T_0} &= \frac{2}{\kappa + 1} \\ mit\ \kappa &= 1.4 \\ \\ T^* &= 0.83 \cdot T_0\ . \end{aligned} \tag{6.2}$$

Die 3-D Struktur des Stoßsystems lässt sich numerisch durch die Visualisierung der Verdichtungsstöße über Isoflächen des Dichtegradienten untersuchen. Diese Form der Darstellung ist dem Schlierenbild ähnlich, dass ebenfalls den Dichtegradienten visualisiert. In Bild 6.16 ist im oberen Teil der Dichtegradient $d\rho/dx$ dargestellt, d.h. die Dichteänderung in Richtung der mittleren Strömungsrichtung. Mit dem Dichtegradient $d\rho/dx$ lässt sich die gesamte 3-D Struktur des Stoßsystems darstellen. Die Aufteilung der Stöße, die von der Ober/Unterwand oder von den Seitenwänden ausgehen, kann durch die separate Betrachtung der Dichtegradienten in Richtung der Kanaltiefe $d\rho/dz$ und in Richtung der Kanalhöhe $d\rho/dy$ erfolgen. Diese Aufteilung ist im unteren Teil des Bildes 6.16 dargestellt. Ein Vergleich dieser 3-D Struktur des Stoßsystems mit experimentellen Untersuchung ließ sich im Rahmen dieser Arbeit nicht umsetzen, aber mit dem von Gawehn und Schodl [70] vorgestellten Laserlichtschnittverfahren ließe sich eine experimentelle 3-D Darstellung der Stoßkonfiguration erreichen.

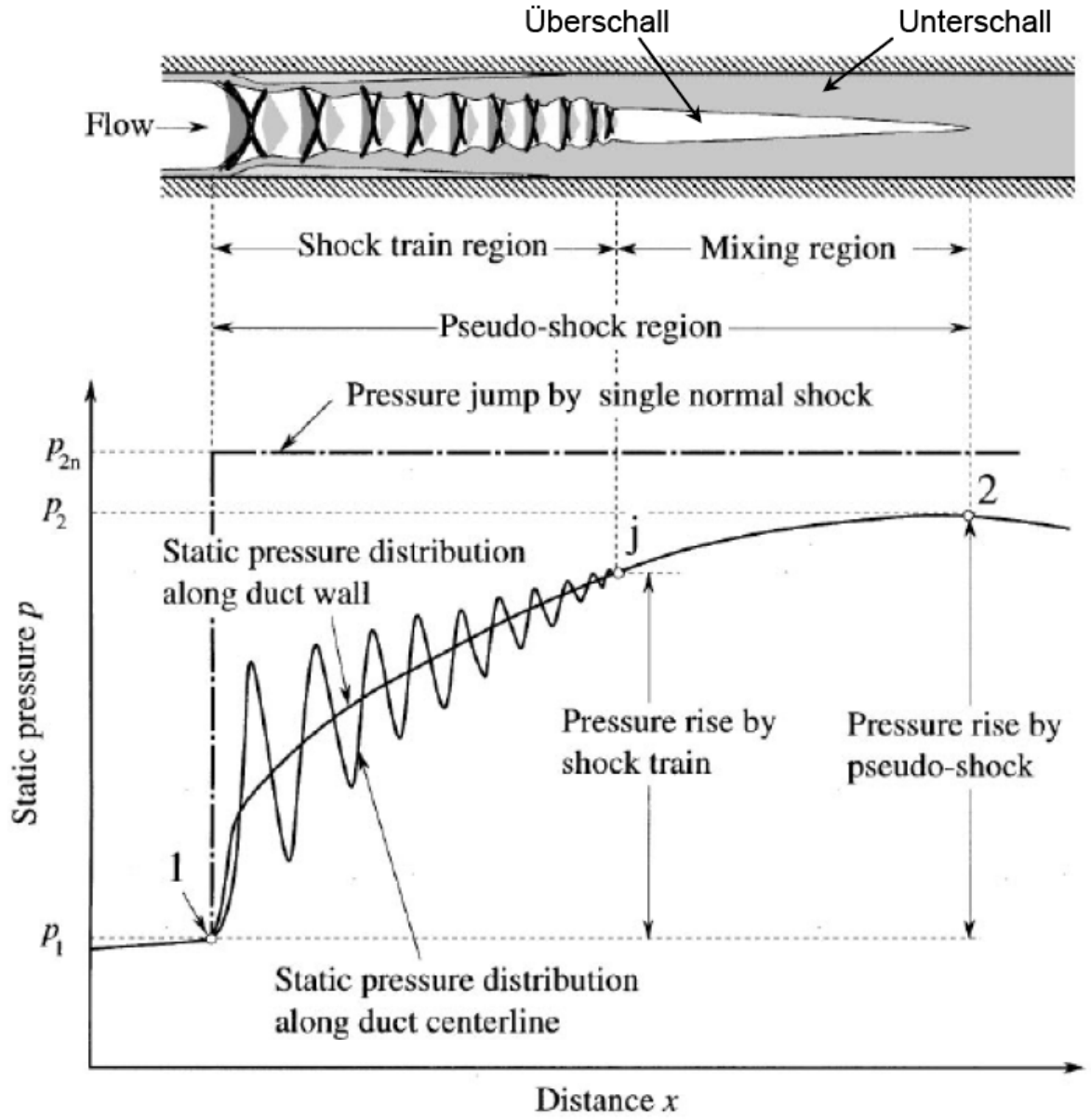


Abbildung 6.14: Verteilung der Über- und Unterschallgebiete - oben, Verlauf des statischen Druckanstiegs über ein Stoßsystem - unten [88]

Um die statische Temperatur weiter zu steigern, wird bei dem hier vorgestellten Verfahren durch eine Vergrößerung des Querschnitts die Strömungsgeschwindigkeit gesenkt. Dadurch wird eine Zündung innerhalb des Diffusors erreicht. Methoden zum Erreichen noch deutlich höherer Aufheizraten und höherer Maximaltemperaturen werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

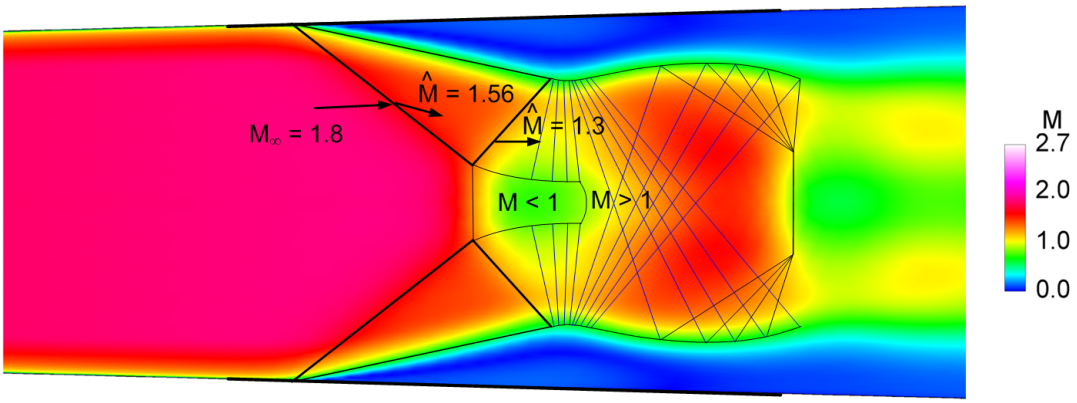


Abbildung 6.15: Struktur des Stoßsystems, Einfluss der effektiven Wandkontur

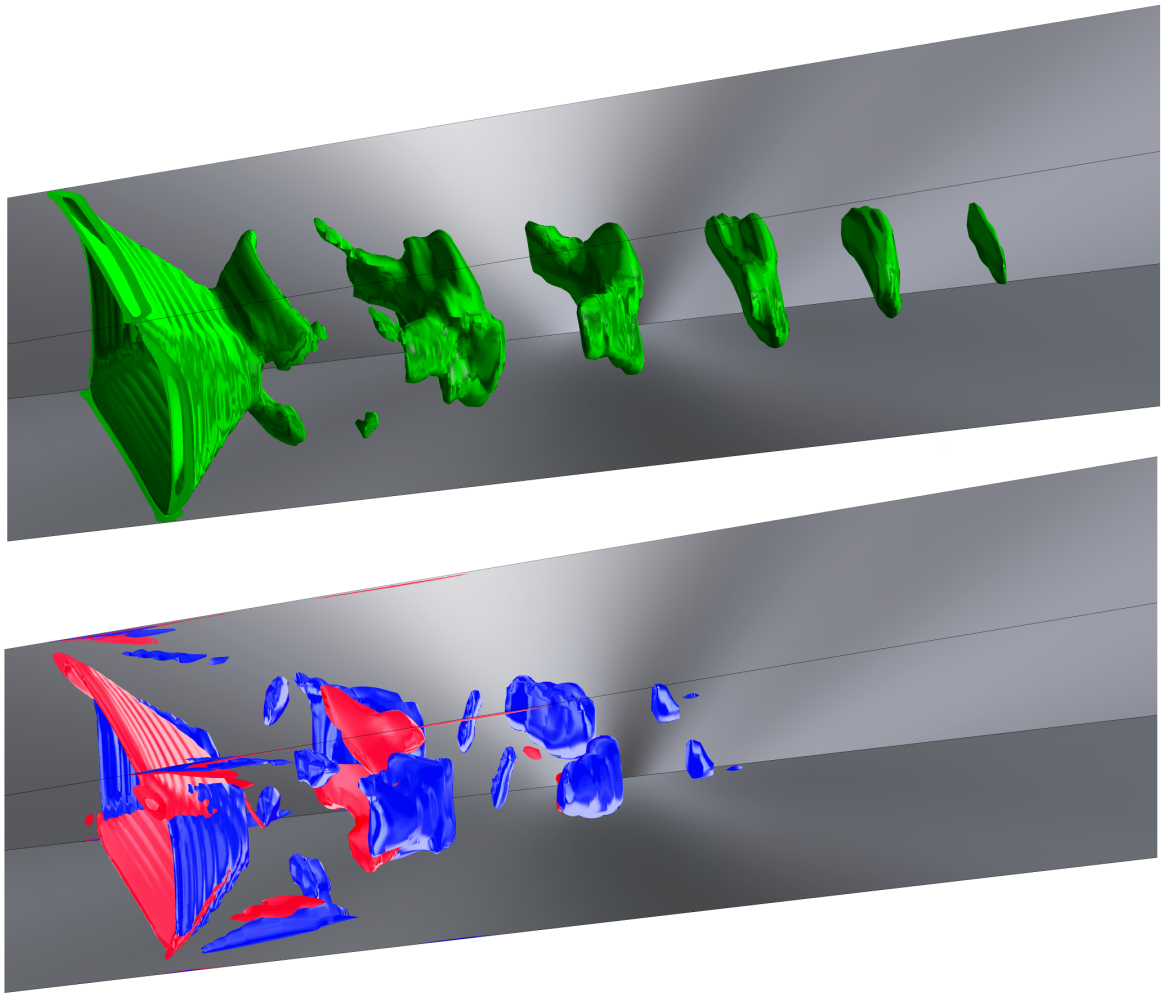


Abbildung 6.16: Interaktion der Verdichtungsstöße von den Seitenwänden mit denen von der Ober/Unterwand, oben: Isoflächen $d\rho/dx$, unten: Isoflächen $d\rho/dy$ (rot), $d\rho/dz$ (blau)

6.4 Absaugung

Die bekannteste und naheliegende Methode zur Minimierung der Grenzschichteinflüsse ist die Absaugung [122, 155]. Hierbei wird mittels Öffnungen in den Wänden die Schicht teilweise abgesaugt, die langsamer ist als die Kernströmung. Es soll eine Ablösung der Strömung verhindert werden und somit ebenfalls die Ausbildung der oben besprochenen effektiven Konturänderung der Lavaldüse. Bei kleinen Machzahlen $M < 1.5$ funktioniert dies auch wie angestrebt. Bei größeren Machzahlen wird durch den Effekt der durch die Absaugung weiter erhöhten Machzahl der Druckgradient über den Stoß aber so groß, dass es immer zu einer Ablösung in Wandnähe kommt. In diesem Fall ist es die Wechselwirkung der durch die Absaugung erzeugten Expansion mit dem Verdichtungsstoß die zu einer Krümmung des Stoßes und damit zu einem nahezu senkrechten Stoß führt. Die Expansion führt zu einer lokalen Umlenkung der Strömung. Dieses Konzept ist experimentell schon früh erfolgreich angewandt worden [155] und wurde auch von Weiß et. al im Rahmen des GiP Projekts reproduziert. Durch die Verwendung von mehreren Schlitzen konnte in der Simulation (Abb. 6.17) gezeigt werden, dass so ein großer Anteil des Querschnitts einen nahezu senkrechten Stoß aufweist. Dies funktionierte selbst bei einer Vorstoßmachzahl von $M = 2$.

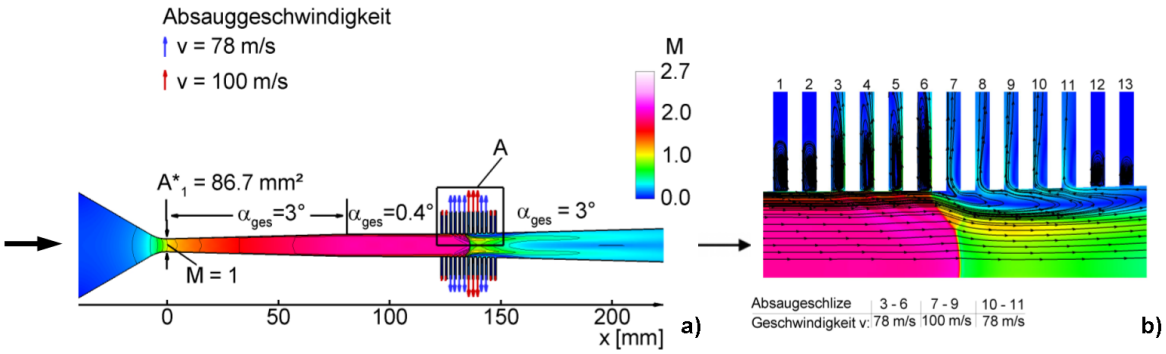


Abbildung 6.17: Aktive Grenzschichtabsaugung in der Primärdüse des 2-D Ersatzsystems, Modifizierte Quasiparallelstrahldüse $\alpha_{ges} = 3°$, $\alpha_{ges} = 0.4°$, SST-Modell, CFX, $T_{01} = 1300\,K$, $p_{01} = 10\,bar$, Vorstoßmachzahl $M = 2.06$, $Re_x = 2.4 \cdot 10^6$, $\delta = 1.51\,mm$, $\delta^* = 0.19\,mm$

Die Geometrie des Systems mit dem die 3-D Simulation mit Absaugung durchgeführt wurden, ist in Bild 6.18 dargestellt. Die Primärdüse (Abb. 6.19) weist stromab des ersten engsten Querschnitts A_1^* zunächst über eine Länge von 80 mm einen Öffnungswinkel $\alpha_{ges} = 3°$auf, der anschließend auf $\alpha_{ges} = 0.4°$ herabgesetzt wird. Nach einer Lauflänge von 120 mm stromab des ersten engsten Querschnitts beginnen die 1 mm breiten Absaugeschlitze. Die Simulation des 3-D Gesamtsystems zeigt, dass eine Absaugung auf zwei Wänden bei einer Machzahl $M \approx 2$ nicht ausreicht, da es dann auf den anderen beiden Wänden zu einer Ablösung kommt (Abb. 6.21). Deshalb sollte auf allen Wänden abgesaugt werden, um einen optimalen Effekt zu erreichen (Abb. 6.20). Mit der Absaugung auf allen Wänden ergibt sich ein nahezu idealer Verlauf der statischen Temperatur (Abb. 6.22).

Durch Variation der Geschwindigkeit in den Schlitzen wurde der abgesaugte Massenstrom von 27% des Gesamtmassenstroms auf 13% gesenkt. Die numerischen Ergebnisse wurden durch Experimente des DLRs qualitativ bestätigt. Aufgrund der technisch aufwendigen Realisierung der aktiven Grenzschichtabsaugung im vorgegebenen Zustandsbereich ($T_{01} = 1400\,K$, $p_{01} = 10\,bar$) des Nanopartikelreaktors wurde diese beim

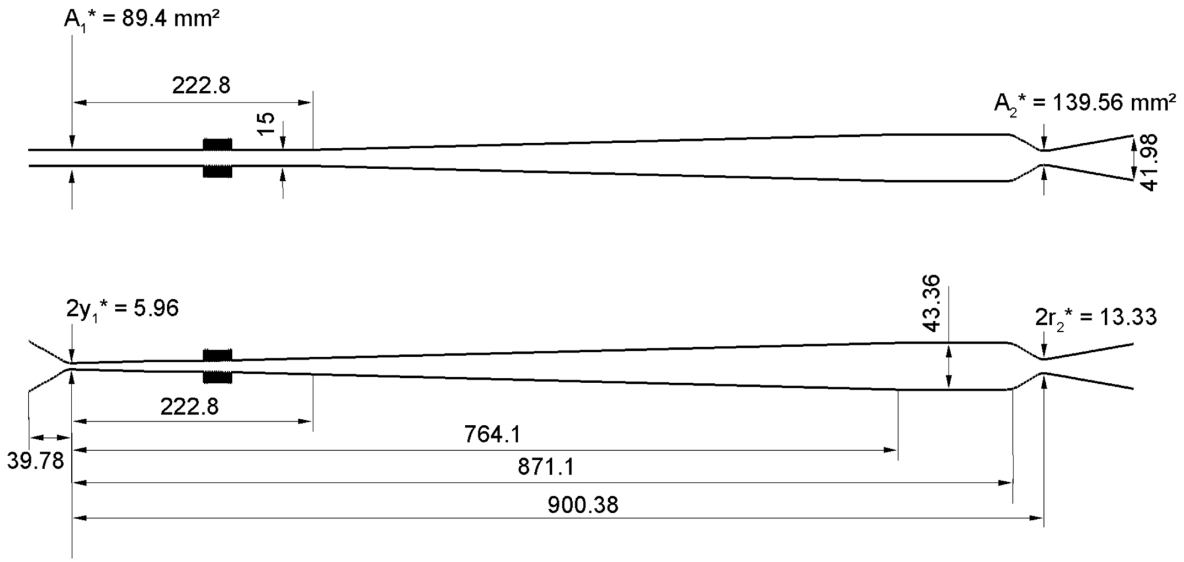


Abbildung 6.18: Skizze des 3-D Gesamtsystems mit aktiver Absaugung

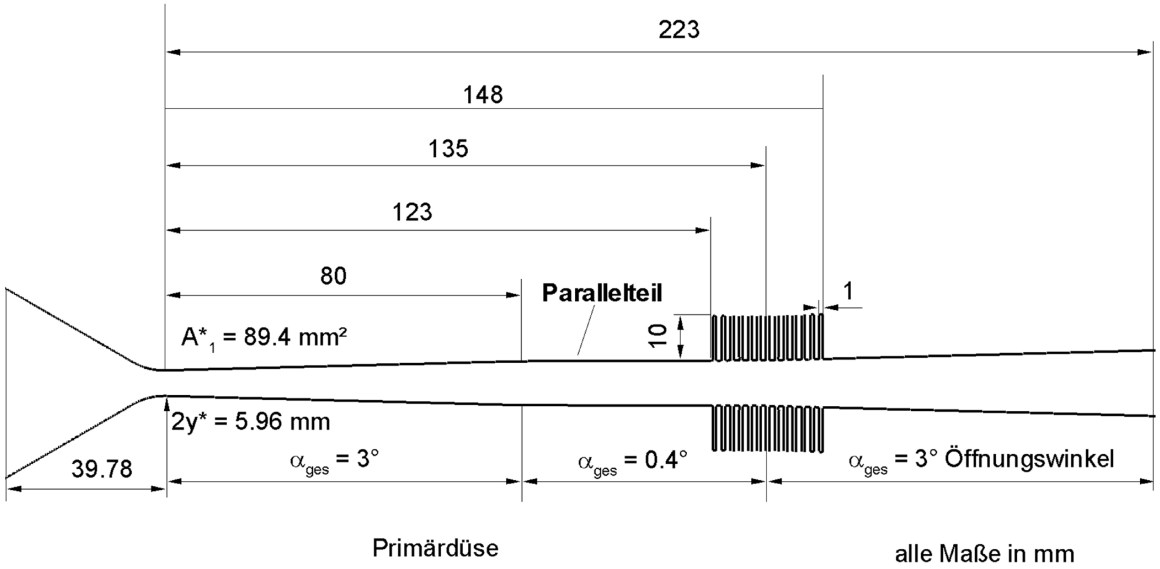


Abbildung 6.19: Skizze Primärdüse 3-D Gesamtsystems mit aktiver Absaugung

Entwurf 3-D Pilotanlage zurückgestellt.

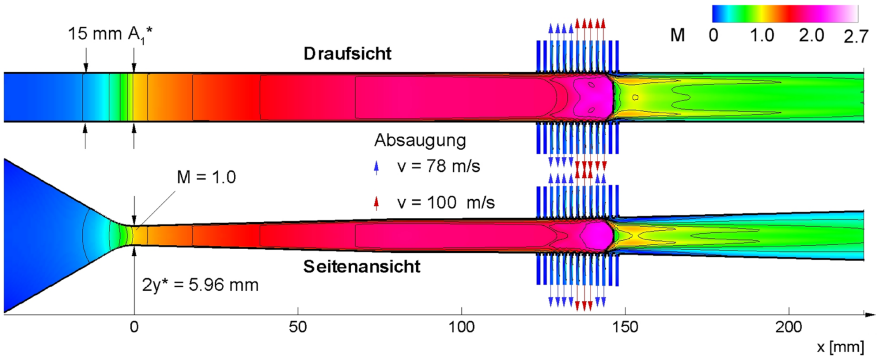


Abbildung 6.20: Aktive Grenzschichtabsaugung auf allen Wänden des 3-D Gesamtsystems, Modifizierte Quasiparallelstrahldüse $\alpha_{ges} = 3°$, $\alpha_{ges} = 0.4°$, SST-Modell, CFX, $T_{01} = 1300\,K$, $p_{01} = 10\,bar$, Vorstoßmachzahl $M = 2.06$, $Re_x = 2.4 \cdot 10^6$, $\delta = 1.51\,mm$, $\delta^* = 0.19\,mm$

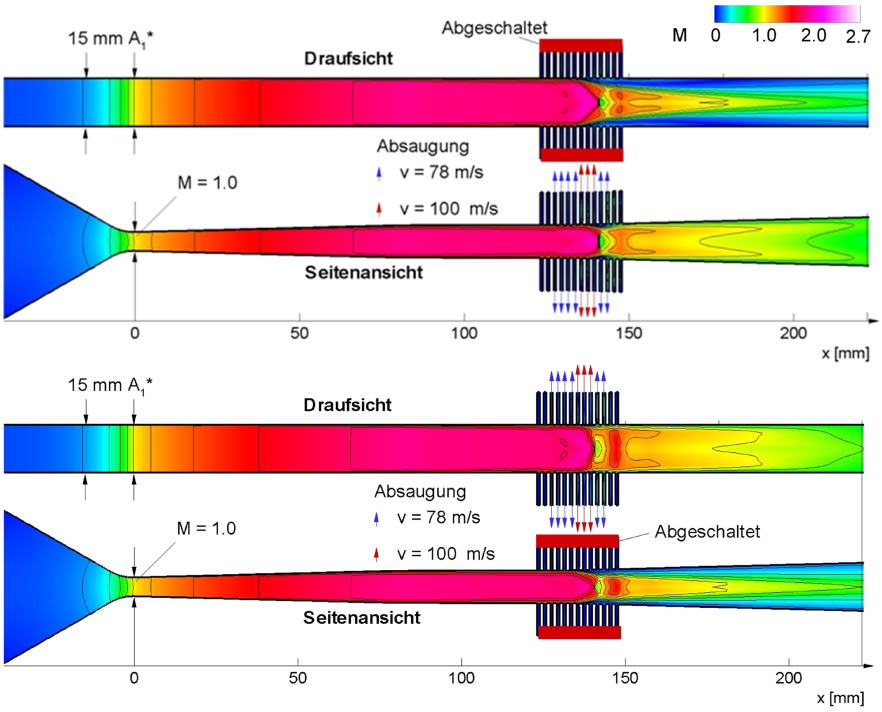


Abbildung 6.21: Aktive Grenzschichtabsaugung jeweils auf zwei Wänden des 3-D Gesamtsystems

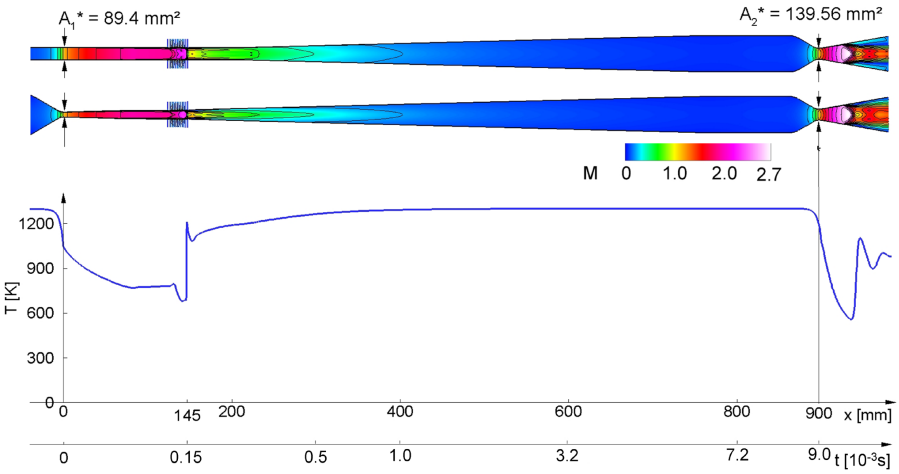


Abbildung 6.22: Temperaturverlauf entlang der Achse des 3-D Gesamtsystems mit aktiver Absaugung

6.5 Wandkonturmodifikation - konkave Ausbuchtung

Aus den numerischen Untersuchungen zur Absaugung wurde im Rahmen dieser Arbeit eine passive Methode zur Beeinflussung des Stoßsystems abgeleitet, die ebenfalls auf der Wechselwirkung zwischen Expansion und Verdichtungsstoß beruht [9]. Durch die von den Absaugeschlitzen ausgehenden Expansionen wird die Vorstoßmachzahl angehoben und die Strömung wird zur Wand hin abgelenkt (Abb. 6.23). Bei der passiven Methode wird die Expansion durch eine minimale konkave Ausbuchtung der Wandkontur der Primärdüse erzeugt. Bild 6.24 zeigt den Vergleich der Stoßstruktur und des Temperaturverlaufs mit und ohne Konturmodifikation. Insbesondere anhand der Verteilung der statischen Temperatur entlang der Düsenachse werden die positiven Effekte deutlich. Die Nachstoßtemperatur erhöht sich um rund 160 K bzw. 15 %, die Zündbedingung T>1200 K wird erreicht und die kontinuierliche Entnahme eines aufgeheizten und precursorbeladenen Teilmassenstroms wird so vollständig vermieden.

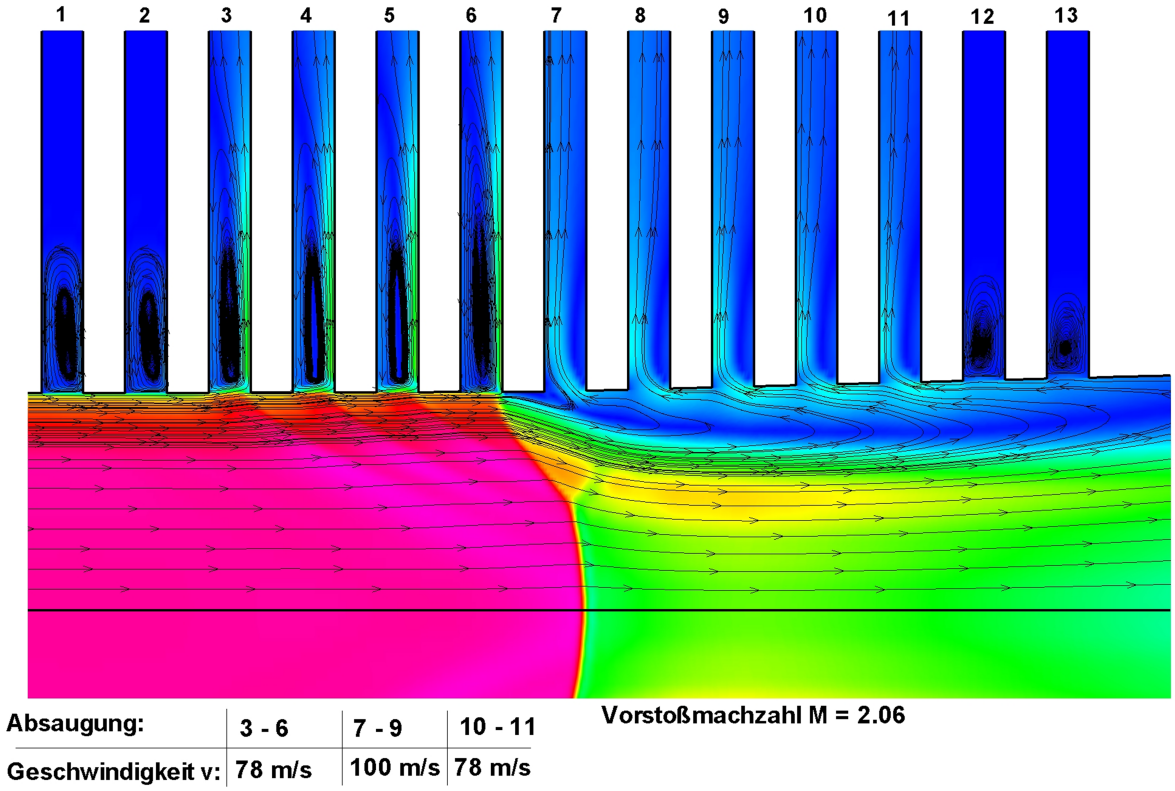


Abbildung 6.23: Wechselwirkung der Expansionen mit dem Verdichtungsstoß, Detailansicht der Absaugung in dem 2-D Ersatzsystem

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Geometrien erzeugt, die die gewünschte Expansion zur Folge haben sollten. Dabei hat sich gezeigt, dass die Vorderkante der Ausbuchtung, d.h. der stromauf gelegene Beginn der Ausbuchtung oder Umlenkung aufgrund der dicken Grenzschicht nicht als scharfe Kante ausgeführt werden kann, da es sonst zu einer Ablösung der Grenzschicht und einem nahezu unbeeinflussten Überströmen der Konturmodifikation führt. Die Wandkonturmodifikation muss so ausgeführt werden, dass eine Ablösung stromab des Stoßes vermieden wird. Hierzu muss der Öffnungswinkel an der Stoßposition möglichst klein sein. Aus diesen Randbedingun-

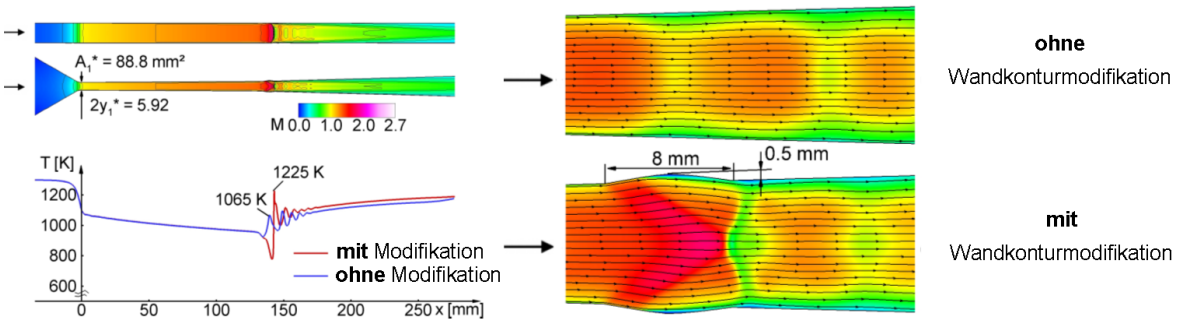


Abbildung 6.24: Vergleich des Verlaufs der statischen Temperatur innerhalb der Primärdüse ohne und mit Wandkonturmodifikation - links, Vergleich der Stoßstruktur - rechts, stationäre turbulente (SST-Modell) 3-D Simulation, $T_{01} = 1300\,K$, $p_{01} = 10\,bar$, Vorstoßmachzahl $M = 1.84$, $Re_x = 3 \cdot 10^6$, $\delta = 1.41\,mm$, $\delta^* = 0.17\,mm$

gen und der Notwendigkeit, dass die Expansionen mit dem Stoß interagieren müssen, hat sich die hier vorgestellte konkave Ausbuchtung ergeben. Die Kontur setzt sich wie folgt zusammen. Nach der abgerundeten Vorderkante öffnet sich die Kontur mit 7° für *ca.* 3 *mm*, dann folgt eine Abrundung, und die Kontur schließt wieder (Abb. 6.25). Damit wird die Expansion erzeugt, die im Kern der Strömung zu einem nahezu senkrechten Verdichtungsstoß führt und an der Stoßposition ist die Wandkontur konvergent, wodurch eine stoßinduzierte Ablösung vermieden werden kann. Die lokale Machzahlerhöhung, der senkrechte Stoßanteil und die schnellere Verzögerung der Strömung ist auf Abbildung 6.26 zu erkennen. Im Gegensatz zur Ausgangskonfiguration wird ein von der oberen bis zur unteren Wand durchgehendes Unterschallgebiet erreicht, in dem die Zündtemperatur überschritten wird (Abb. 6.24). Die Wandkonturmodifikation funktioniert nur dann, wenn die Expansion mit dem Stoß wechselwirkt, d.h. der Stoß muss an der "richtigen" Position stehen. Hierfür muss lediglich der Druck vor der Sekundärdüse mittels einer Einblasung oder der Querschnitt des zweiten engsten Querschnitts A_2^* angepasst werden. In der Pilotanlage wurde eine Stoßlagenkontrolle mittels Einblasung vor der Sekundärdüse realisiert und in der Versuchsanlage des DLR wurde der Querschnitt A_2^* mittels einem konischen Zentralkörper eingestellt.

Eine weitere einfache Maßnahme zur Minimierung des Grenzschichteinflusses ist die Reduktion des Verhältnisses der Grenzschichtdicke zur Kanalhöhe δ/h [23]. Dies kann durch die Reduktion der Lauflänge bis zum Stoß, d.h. durch eine Verkürzung der Primärdüse erreicht werden. Da die Simulation gezeigt hat, dass die Mischung des Precursors mit dem Trägergas weniger als die anfangs angenommenen 150 *mm* benötigt, wird die Lauflänge bis zum Stoß auf 75 *mm* halbiert. Bei gleichem Öffnungswinkel wird damit die Vorstoßmachzahl ebenfalls gesenkt und wie bereits gezeigt das Stoßsystem weiter verkürzt, wodurch sich die stoßinduzierte Aufheizung verbessert. Eine Vergrößerung des Öffnungswinkels führte wie erwartet zu einer Verlängerung des Stoßsystems und zu der Ausbildung von unerwünschten Rückströmgebieten.

Für die optimale Umsetzung wurde die hier vorgestellte Wandkonturmodifikation der konkaven Ausbuchtung mit der Verkürzung der Primärdüse kombiniert. Numerisch ergab sich eine deutliche Verbesserung der Aufheizung der Strömung durch die Verkürzung des Stoßsystems (Abb. 6.27). Die ersten Experimente mit der neuen Primärdüsenkontur bestätigten die hier beschriebene Auslegung. Da eine Temperaturmessung innerhalb der Primärdüse nicht möglich war, ist der statische Druck an der Düsenwand

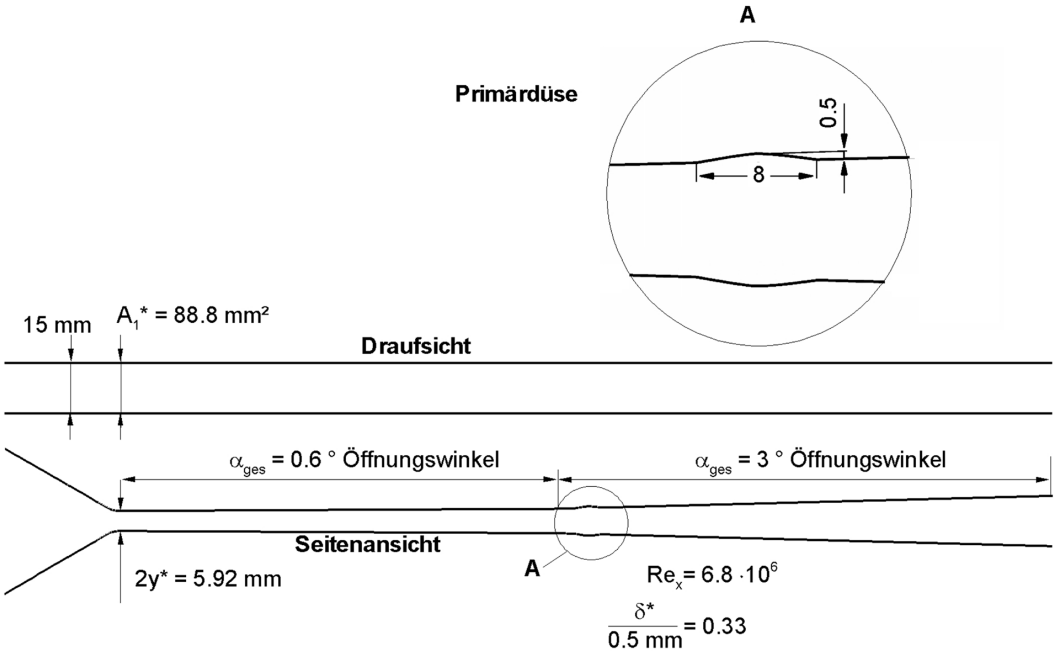


Abbildung 6.25: Skizze der Primärdüse mit der Wandkonturmodifikation - konkave Ausbuchtung

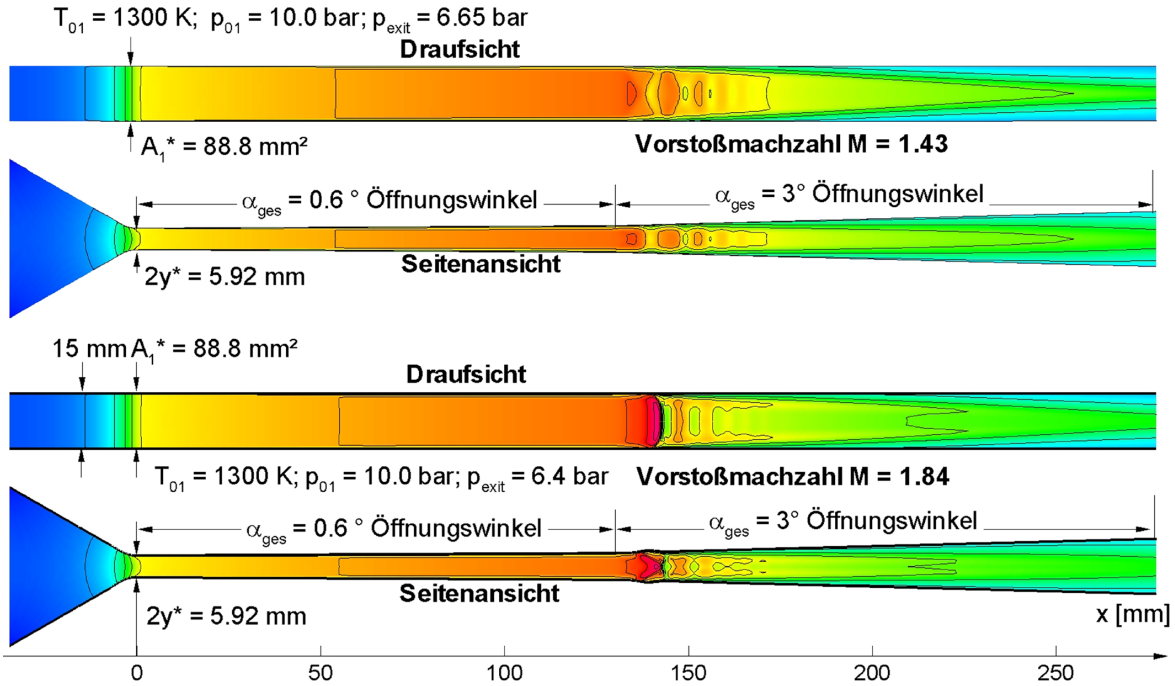


Abbildung 6.26: Vergleich der Machzahlverteilung innerhalb der Primärdüse ohne und mit Wandkonturmodifikation, stationäre turbulente (SST-Modell) 3-D Simulation, $T_{01} = 1300\,K$, $p_{01} = 10\,bar$, Vorstoßmachzahl $M = 1.84$, $Re_x = 3 \cdot 10^6$, $\delta = 1.41\,mm$, $\delta^* = 0.17\,mm$

in Abbildung 6.28 dargestellt, der Verlauf entspricht einer nahezu idealen Kompression über einen Verdichtungsstoß mit einer weiteren Rekompression im divergenten Teil der Düse. In Bild 6.29 sind zum Vergleich die Druckverläufe der ursprünglichen Primärdüse und der Primärdüse mit Ausbuchtung dargestellt. Damit wurde die Funktion der Wandkonturmodifikation auch unter realen Versuchsbedingungen bestätigt, da der "optimale" Druckverlauf im Experiment an der Pilotanlage über $30\,min$ aufrecht erhalten

werden konnte. Temperaturmessungen im stromab gelegenen Reaktorteil zeigten mit der Wandkonturmodifikation eine unter Berücksichtigung der geänderten Ruhetemperatur T_{01} um mehr als $\Delta T = 50\,K$ erhöhte Temperatur (Abb. 6.30). Dies ist im Bezug auf die TEOS-Zerfallsreaktion besonders wichtig, da diese erst bei ca. $T = 1200\,K$ einsetzt und eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur hat. Eine Simulation des Gesamtsystems mit der modifizierten Primärdüse hatte somit auch größere Partikel zur Folge, hierfür steht der experimentelle Nachweis noch aus.

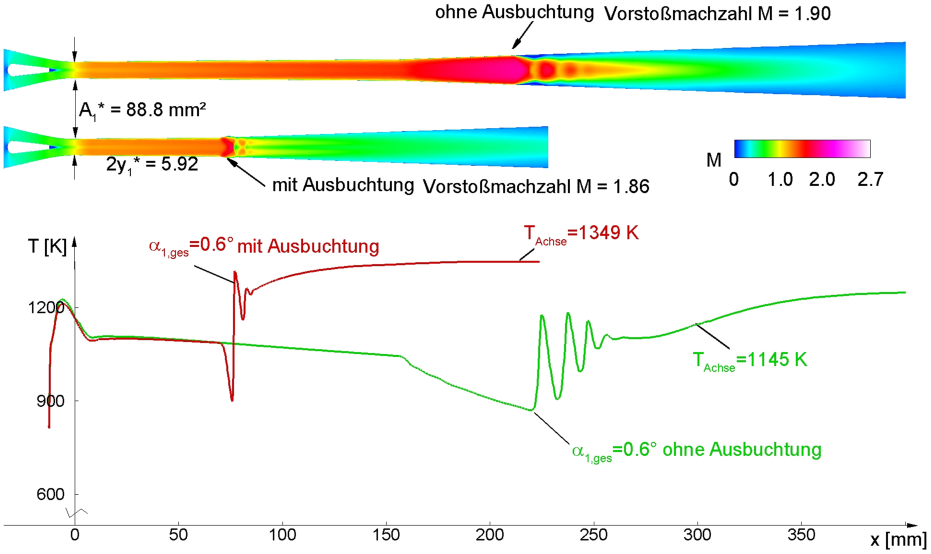


Abbildung 6.27: Temperatur entlang Achse, 3-D CFD Vergleich der ursprünglichen Primärdüse mit der Primärdüse mit Ausbuchtung

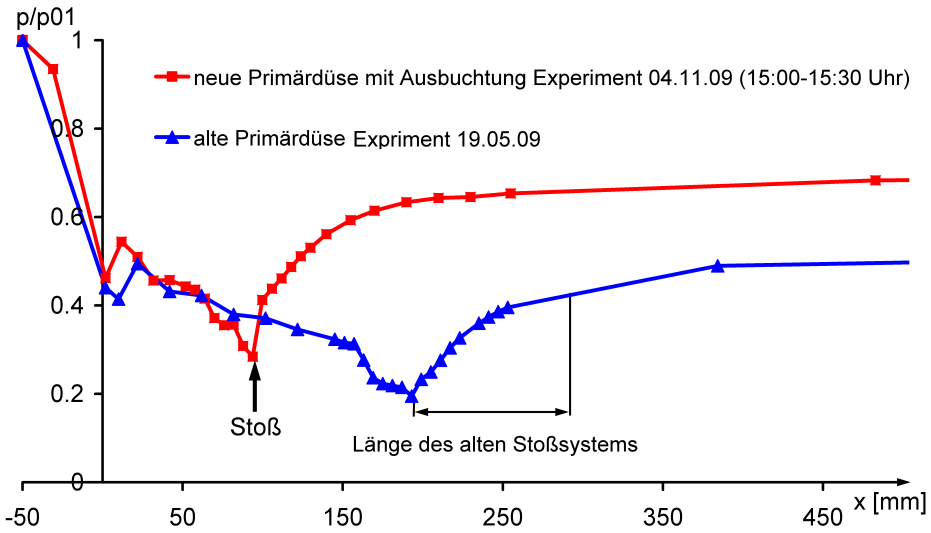


Abbildung 6.28: Vergleich des gemessenen Drucks der ursprünglichen Primärdüse mit der Primärdüse mit Ausbuchtung

Die Vorteile der Wandkonturmodifikation lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- **Erhöhung der Nachstoßtemperatur**
- **Reduktion des Wandwärmeübergangs**

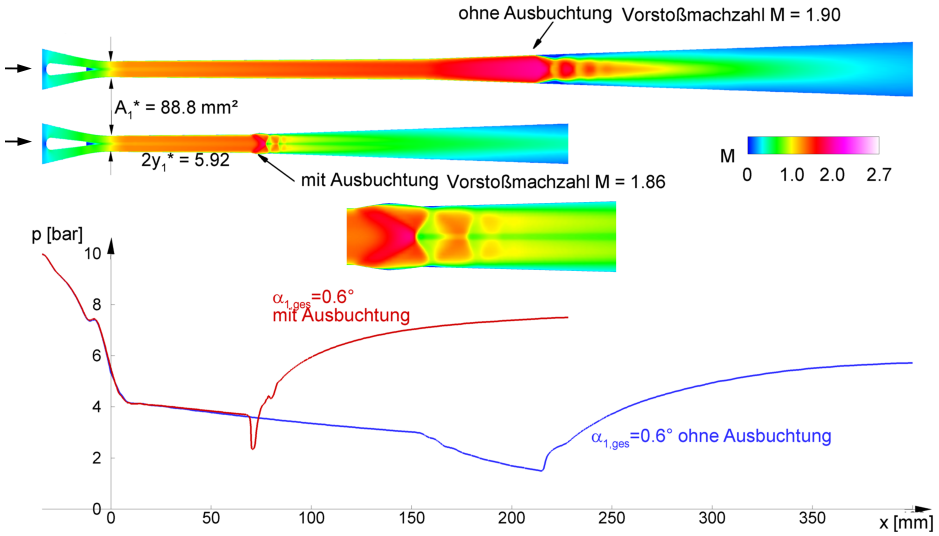


Abbildung 6.29: Druck entlang der oberen Wand, 3-D CFD Vergleich der ursprünglichen Primärdüse mit der Primärdüse mit Ausbuchtung

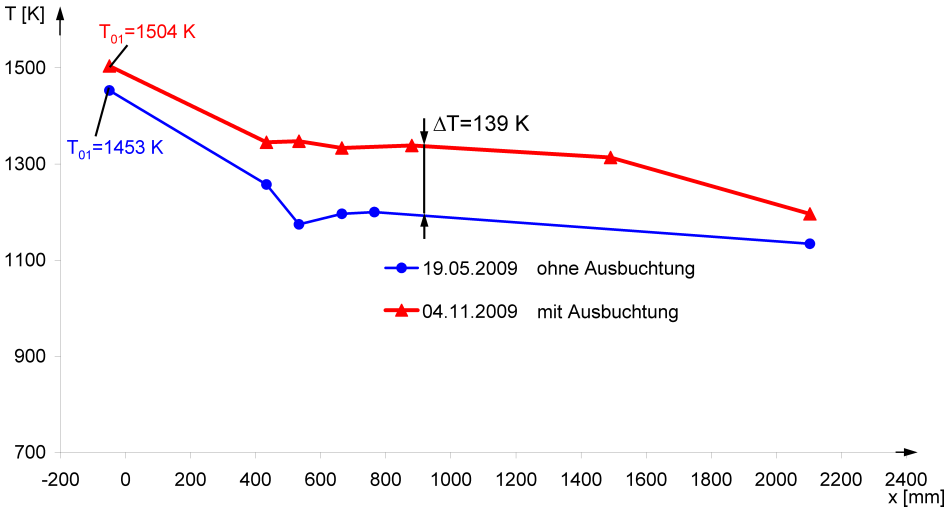


Abbildung 6.30: Vergleich der gemessenen Temperatur im Reaktor

- **Reduktion des Ruhedruckverlusts**
- **Lokale Erhöhung der Vorstoßmachzahl**
- **Reduktion der Mischung**
- **Verkürzung der Stoßsystemlänge**
- **Passive Maßnahme ohne Absaugung**

Die Wandkonturmodifikation der konkaven Ausbuchtung lässt sich auf andere ähnliche Systeme wie z.B. RAM-Jets übertragen, da die Anforderungen hoher Nachstoßtemperatur, geringem Ruhedruckverlust und geringem Wandwärmeübergang übereinstimmen.

6.6 Quenching - Definierter Abbruch der Partikelbildungs- und Wachstumsprozesse

Neben der stoßinduzierten Reaktion ist das gasdynamische Quenchen, d.h. das definierte Abbrechen der Partikelbildungs- und Wachstumsprozesse, ein Kernaspekt des GiP-Verfahrens. Hierbei wird die isentrope Abnahme der statischen Temperatur T durch die Beschleunigung der Strömung von Unterschallgeschwindigkeit auf Überschallgeschwindigkeit ausgenutzt. Für das Verhältnis der Totaltemperatur T_0 zur statischen Temperatur T ergibt sich in Abhängigkeit der Machzahl M mit dem Isentropenexponent κ

$$\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{\kappa - 1}{2} M^2 \,. \tag{6.3}$$

Da die Beschleunigung der Strömung im wesentlichen durch die Düsenkontur festgelegt wird, kann diese nahezu beliebig eingestellt werden. So lassen sich Kühlraten von $dT/dt < -10^6\, K/s$ erreichen. Die Totaltemperatur T_0 bleibt bei dieser Beschleunigung aber konstant, deshalb muss diese vor einer Verzögerung bzw. Rekompression auf den Austrittsdruck reduziert werden. Hierzu wird in die Überschallströmung Wasser eingespritzt. Durch das Verdampfen des Wassers wird die Totaltemperatur gesenkt, um die Strömung ohne ein Überschreiten der für Partikelwachstums- und Sinterprozesse kritischen Temperatur verzögern zu können. Daraus ergibt sich die Hauptherausforderung dieses Quenchkonzepts, die Absenkung der Totaltemperatur muss stromauf der bei der Rekompression der Strömung auftretenden Stößen stattfinden. Außerdem muss die Wassereinspritzung so erfolgen, dass nur schwache schiefe Verdichtungsstöße erzeugt werden, damit sich die Strömung nicht lokal zu stark aufheizt [115, 54]. Die Entwicklung dieser Quenche fand am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik (ITTK) der Universität Karlsruhe statt. In der hier vorgestellten Arbeit wurde die Quenche lediglich einphasig ohne Wassereinspritzung simuliert, um die Stömungsführung bis zur Wassereinspritzung zu untersuchen. Für experimentelle Untersuchungen wurde vom ITTK eine erste Quenche mit optischem Zugang d.h. planen Fenstern entwickelt, die eine komplexe Strömung zur Folge hatte. In der Simulation (Abb. 6.31) zeigten sich große Rezirkulationsgebiete, die durch eine zweite, optimierte Quenche ohne optische Zugänglichkeit allerdings vollständig vermieden werden konnten. Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, dass dieses Quenchkonzept funktioniert, allerdings waren die erzeugten SiO_2-Partikel mit einem Durchmesser von ca. $d_P = 2.5 \cdot 10^{-8}\, m$ auf dem Absolutfilter bei $200°C$ in feuchter Luft nicht stabil.

Die Funktion der Quenche ist vom Betriebspunkt abhängig, da der Austrittsdruck p_{exit} unveränderlich ist, bestimmt der Ruhedruck p_{02} am Eintritt der Quenche das Druckverhältnis zwischen dem Eintritt und dem Austritt der Quenche. Diese Druckverhältnis beeinflusst die erreichbare maximale Machzahl [141]. Bei einem Ruhedruck $p_{02} = 7.6\, bar$ ist die maximale Machzahl $M = 2.88$ und die statische Temperatur sinkt bis auf $T = 407K$ ab (Abb. 6.32). Die Spitze der Quenchlanze befindet sich, wie vorgesehen, innerhalb des Überschallgebiets. Durch die Reduktion des Ruhedrucks p_{02} vor der Quenche bilden sich große Ablösegebiete und ein im Kernbereich senkrechter Stoß vor dem Zentralkörper aus. Die gasdynamische Kühlung durch Expansion bzw. Absenkung der statischen Temperatur wird weitgehend unterbunden, was zusammen mit der un-

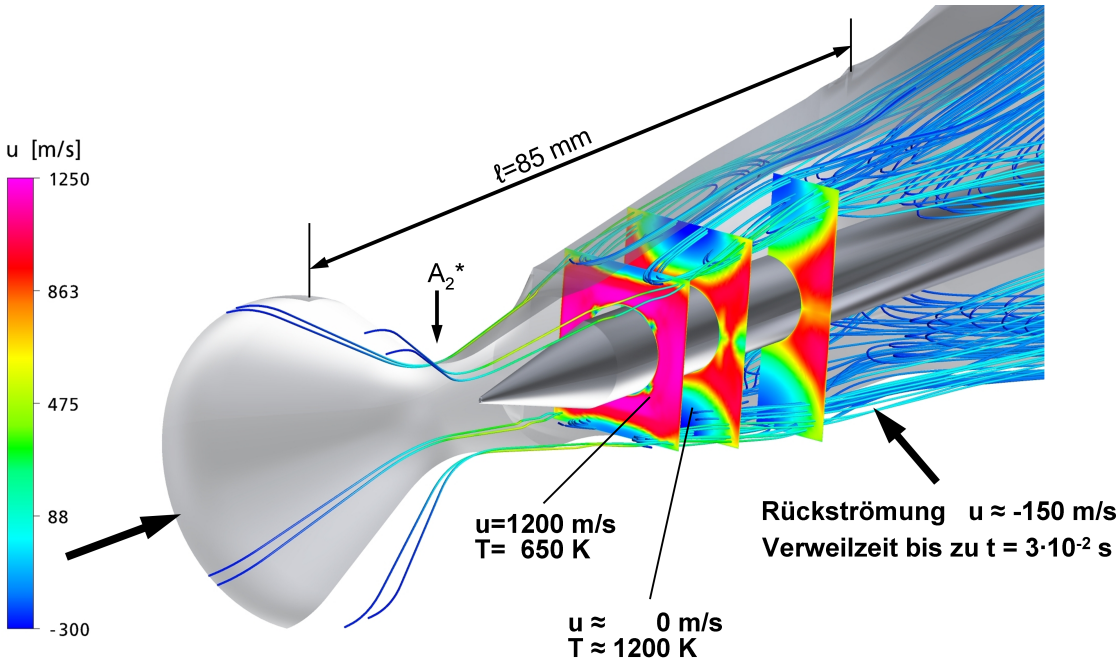


Abbildung 6.31: 3-D Simulation der Quenche, Untersuchung der Rückströmgebiete, $T_{01} = 1273\,K$, $p_{01} = 6\,bar$

kontrollierten Verweilzeit in den Ablösegebieten zur Agglomeration der Partikel führt. In Bild 6.33 wird die einphasige Strömung in der zweiten Düse für die Ruhedrücke $p_{02} = 7.6\,bar$ (oben - Nennbetriebspunkt) und $p_{02} = 3.4\,bar$ (unten) verglichen. Es zeigt sich, dass effektives Quenchen nur dann für verschiedene Ruhedrücke realisierbar ist, wenn die axiale Position des Zentralkörpers an den Betriebspunkt angepasst wird. Ohne Anpassung führt die Temperaturerhöhung durch den im Kernbereich senkrechten Stoß vor dem Zentralkörper zur Überschreitung der für Partikelwachstumsprozesse kritischen Temperatur (Abb. 6.33 - unten).

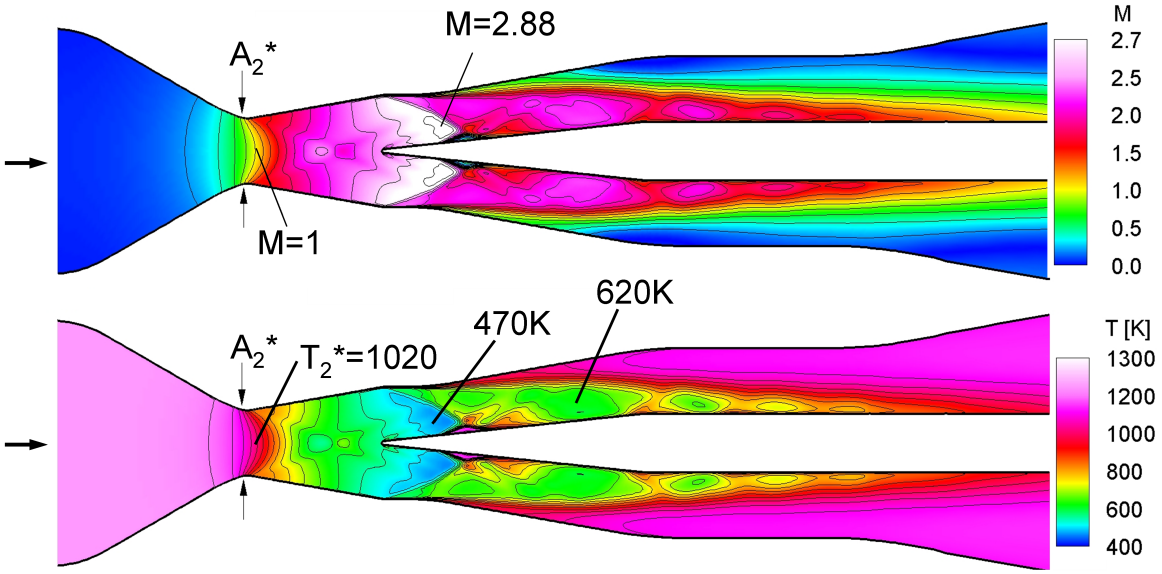


Abbildung 6.32: 3-D Quenche, $p_{02} = 7.6\,bar$, Vorstoßmachzahl $M = 2.88$, $p_{exit} = 1.3\,bar$, einphasig, SST-Modell, CFX

Deshalb wurde im Rahmen des Projekts in Zusammenarbeit mit dem ITTK eine rotati-

onssymmetrische Quenche entwickelt, die für einen breiteren Betriebsbereich angepasst werden kann. Die rotationssymmetrische Quenche wurde mit einer krümmungsstetigen Kontur ausgeführt, dadurch werden Kompressionen und von der Wandkontur ausgehende Stöße vermieden. Die zentrale Quenchlanze wurde in die analytische Auslegung des Querschnittsverlaufs einbezogen [46]. Somit konnte eine Überschallströmung bis zur Position der Wassereinspritzung sichergestellt werden.

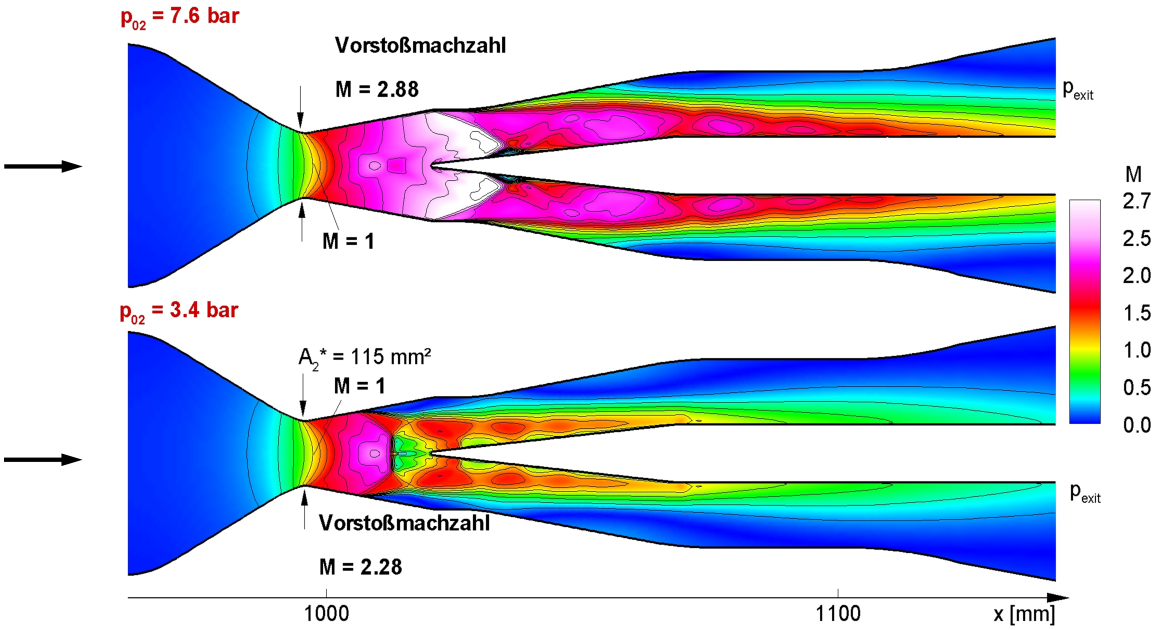


Abbildung 6.33: Beriebspunktvariation 3-D Quenche, $p_{02} = 7.6\,bar$, Vorstoßmachzahl $M = 2.88$ und $p_{02} = 3.4 bar$ Vorstoßmachzahl $M = 2.28$, $T_{02} = 1225\,K$, $p_{exit} = 1.3\,bar$, einphasig, SST-Modell, CFX

Alternativ wurde ein wasserfreies Quenchkonzept entwickelt (Abb. 6.34), das z.B. für Stoffsysteme eingesetzt werden kann, die nicht mit Wasser in Kontakt kommen dürfen. Bei dem wasserfreien Quenchkonzept wird dem die statische Temperatur gasdynamisch unter die für die Sinterung kritische Temperatur von ca. 750 K abgesenkt. In einem ersten Entwurf wird die Strömung über eine rotationssymmetrische Düse auf $M \approx 2$ beschleunigt. Im Ringspalt zwischen einem rotationssymmetrischen Zentralkörper und der Innenwand der Quenche wird die Ruhetemperatur T_0 im Überschall durch Wandkühlung bei nahezu konstanter Machzahl auf 750 K reduziert. Die Wandkühlung erfolgt dabei über Innenwand und Zentralkörper. Die Ausarbeitung des wasserfreien Quenchkonzepts erfolgte in der Arbeit von Giglmaier [46]. Numerische Untersuchungen zeigen, dass die Beschleunigung der Überschallströmung aufgrund der Wärmeabfuhr durch die Reibung im Ringspalt überkompensiert wird [46]. Im Carnot-Diffusor am Ende des Ringspalts bildet sich ein überexpandierter Überschallfreistrahl aus (Abb. 6.34). Durch die reduzierte Ruhetemperatur liegt die Nachstoßtemperatur der sich im Freistrahl ausbildenden Stöße unterhalb der für die Sinterung kritischen Grenze. Die weitere Abkühlung auf die für den Partikelfilter verträgliche statische Temperatur von 473 K erfolgt über eine kalte Gaseinblasung. Das wasserfreie Quenchkonzept bietet im Vergeblich zum Quenchen mit Wasser den Vorteil, dass die Abkühlung stetig erfolgt, d.h. keine Stöße auftreten und es auch zu keiner lokalen Überschreitung der durch die Sinterkinetik vorgegebenen Temperatur kommt. Bei der in dieser Arbeit vorgestell-

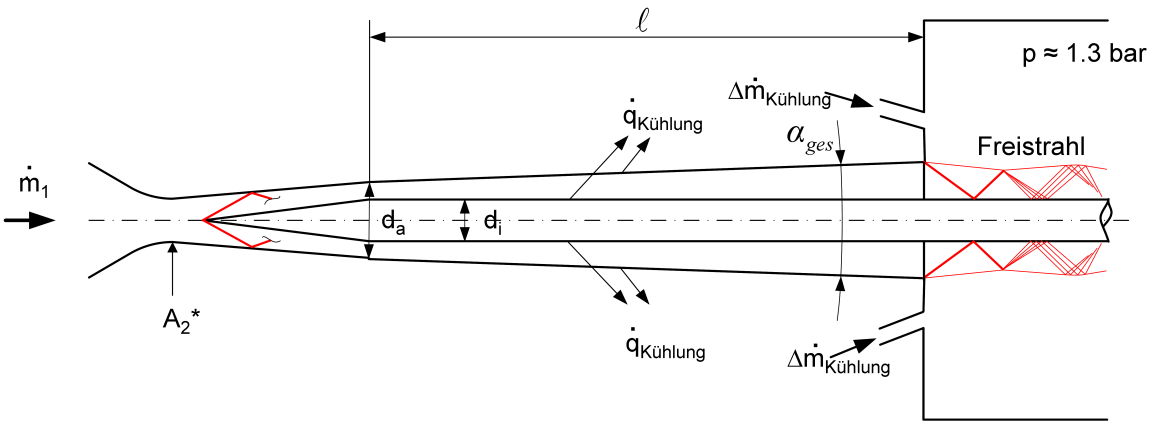


Abbildung 6.34: Skizze zum wasserfreien Quenchkonzept durch Wandkühlung und kalte Gaseinblasung

ten Anwendung mit dem Precursor TEOS und Siliziumdioxid-Partikeln ist die Anwesenheit von Wasser kritisch, da eine Veränderung der Partikelmorphologie auf einem Filter stromab der Wasser-Quenche festgestellt wurde. Die technische Umsetzung des wasserfreien Quenchkonzepts wird durch die mögliche Anlagerung der Partikel an den Wänden erschwert. Da bei dem wasserfreien Quenchkonzept ein Ringspalt durchströmt wird, ist die Gefahr eines Zusetzens groß. Zur Vermeidung der Anlagerung kann die Beschichtung der Oberflächen eine mögliche Lösung darstellen.

Kapitel 7

Simulation instationärer transsonischer Strömung mit Partikelbildung

Zur Untersuchung der Wechselwirkung der einzelnen Einflussfaktoren wurde zunächst die transsonische, nichtreaktive, adiabate Strömung instationär an einem 2-D Ersatzsystem (Kap. 4.2.2) untersucht und anschließend wurde die 3-D Pilotanlage reaktiv diabat mit Wandkühlung und Partikelbildung instationär untersucht.

7.1 Ersatzsystem instationäre, nichtreaktive adiabate Strömung

Neben dem Zeit-Temperaturverlauf und der Verteilung der Zustandsgrößen und Konzentrationen wirken sich instationäre Effekte, wie die Stoßoszillation, und eine asymmetrische Strömung auf die Zerfallsreaktion des Precursors und das Partikelwachstum aus. Aus der Wechselwirkung mit der Wärmefreisetzung ergibt sich ebenfalls eine Rückwirkung auf die Strömung (Kap. 4.2.1). Zur Untersuchung der instationären Strömung wurden im Rahmen dieser Arbeit adiabate, nichtreaktive, instationäre Simulationen durchgeführt. Die Auswirkungen auf die Partikelbildung und das Partikelwachstum wurden mittels diabater, reaktiver Simulationen des 3-D Gesamtsystems der Pilotanlage ermittelt. Zum Teil konnten die Simulationen mit den experimentellen Ergebnissen des DLR in Köln [40] und des Stoßwellenlabors [157] verglichen werden.

Im ersten Schritt wurde die adiabate instationäre Strömung anhand des 2-D Ersatzsystems der Primärdüse (Kap. 4.2.2) untersucht. Hierzu wurde der Strömungslöser CATUM [133, 125, 124, 127] verwendet.

Die dichtebasierte explizite Software CATUM beinhaltet Diskretisierungsverfahren höherer Ordnung in Ort (WENO-3, gewichtetes, essentiell nicht oszillierendes Verfahren dritter Ordnung) und Zeit (Runge-Kutta-Methoden bis fünfter Ordnung). Als Riemann-Löser wird das AUSM+ [84, 83] Verfahren eingesetzt. Diese Kombination ermöglicht es, Instationaritäten, wie z.B. oszillierende Stöße frei von numerischen Überschwingern (Gibbssches Phänomen) scharf zu erfassen. Um die Ausbildung von Asym-

metrien infolge von Instabilitäten nicht durch numerische Dissipation zu dämpfen oder zu unterdrücken, wird eine Kombination aus Orts- und Zeitdiskretisierung in höherer Ordnung verwendet. Die in der lehrstuhleigenen Software CATUM eingesetzten Diskretisierungstechniken stellen sicher, dass die numerische Dissipation signifikant geringer als bei kommerziellen Tools ist.

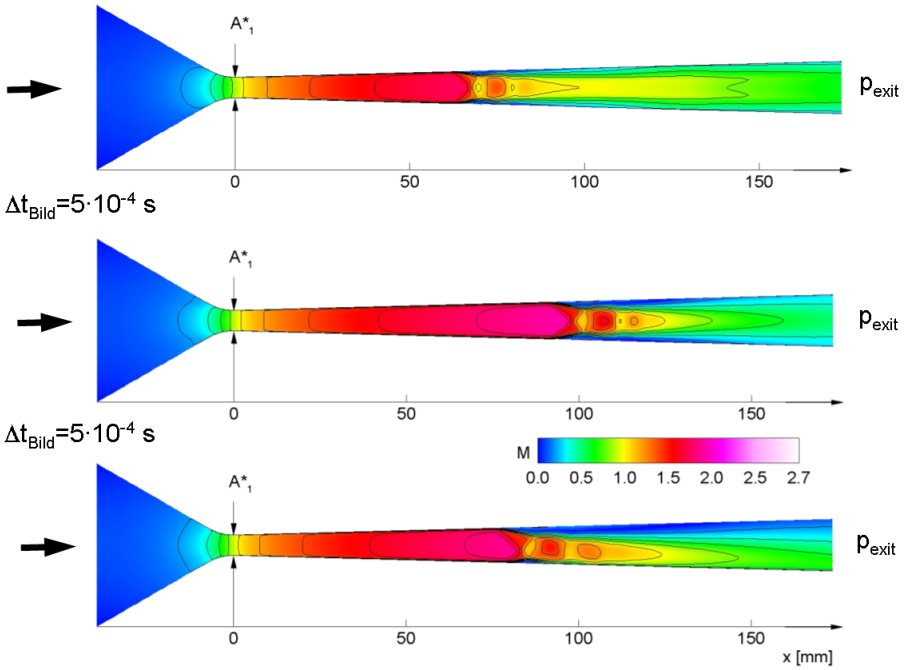


Abbildung 7.1: Ausbilden einer asymmetrischen Strömung in der Primärdüse, 2-D instationär adiabat CATUM $k-\omega$ Modell

Das Anlegen des Stoßsystems an die untere Wand wird in Bild 7.1 gezeigt. $5 \cdot 10^{-4}s$ nach Beginn der Simulation bildet sich ein symmetrisches Stoßsystem aus, das zunächst aufgrund der fest vorgegeben Druckrandbedingungen und der Initialisierung in axialer Richtung schwingt. Nach $1.5 \cdot 10^{-3}s$ hat sich das Stoßsystem an die untere Wand angelegt (Abb. 7.1).

In den Abbildungen 7.2 bis 7.4 ist die Entwicklung der Machzahlverteilung im simulierten 2-D Teilsystem, d.h. der Primärdüse über fünfzehn Zeitpunkte, die einen Abstand von $2.2 \cdot 10^{-4}s$ haben, dargestellt. Der numerische Zeitschritt dieser Simulation ist $4.5 \cdot 10^{-10}s$. Aufgrund der Initialisierung mit $T_{ini} = 1300\,K$, $p_{ini} = 10\,bar$ und den Randbedingungen $T_{01} = 1300\,K$, $p_{01} = 10\,bar$, $p_{exit} = 5\,bar$ läuft mit Beginn der Simulation eine Expansionswelle von stromab in die Primärdüse. Diese Expansionswelle breitet sich mit Schallgeschwindigkeit aus und initiiert eine Strömung. An der linken Randbedingung wird die Expansion als Kompression reflektiert, die die Strömung weiter beschleunigt. In Bild 7.2 2 erkennt man, dass sich ein Stoß bildet, und anschließend stellt sich die durch die Randbedingungen und die Stoß- und Reibungsverluste bestimmte Vorstoßmachzahl ein (Kap.4.2.2). Wie bei den bisher gezeigten Simulationen stellt sich zunächst ein symmetrisches Stoßsystem ein. Da bei dieser Rechnung keine Symmetrie erzwungen wurde, kann sich eine asymmetrische Strömung ausbilden. Da es keinen stabilisierenden Mechanismus bzw. keine Vorzugsrichtung für das Stoßsystem gibt, können kleinste Störungen zu einer Auslenkung des Stoßsystems führen. Die Ursachen dieser Störungen werden hier nicht betrachtet, da sie z.B. aus kleinen numerischen Fehlern entstehen können. Das Rezirkulationsgebiet an der oberen Wand

vergrößert sich in Bild 6 leicht, wodurch das Stoßsystem nach unten abgelenkt wird. An der oberen Wand in dem Rezirkulationsgebiet ist der statische Druck höher als in der Strömung innerhalb des Stoßsystems. Bei dieser 2-D Simulation stellt sich so ein quasistationärer Zustand ein. Dieses Phänomen stellt sich auch bei Simulationen anderer Geometrien, Vorstoßmachzahlen und bei anderen Turbulenzmodellen ein und wird auch in der Literatur bestätigt [166, 104, 106, 105, 17, 18]. Im Experiment allerdings tritt dieser stabil asymmetrische Zustand nur selten auf, bei der hier betrachteten Geometrie ist im Experiment ein stochastisch auftretender Wechsel zu beobachten [69, 40]. Eine mögliche Ursache für das Ausbleiben des Wechsels der Lage des Stoßsystems von der unteren zur oberen Wand bei 2-D Simulationen ist, dass der untere Teil der Strömung durch das Überschallgebiet von dem oberen getrennt ist, es kann sich keine Information stromauf oder senkrecht zur Düsenachse durch das Überschallgebiet ausbreiten. Erst in 3-D Simulationen konnte ein Wechsel von der unteren zur oberen Wand beobachtet werden Abb. 7.6. Hier können sich Störungen durch die Seitenwandgrenzschichten ausbreiten, d.h. es kann einen Druckausgleich zwischen der oberen und der unteren Wand geben.

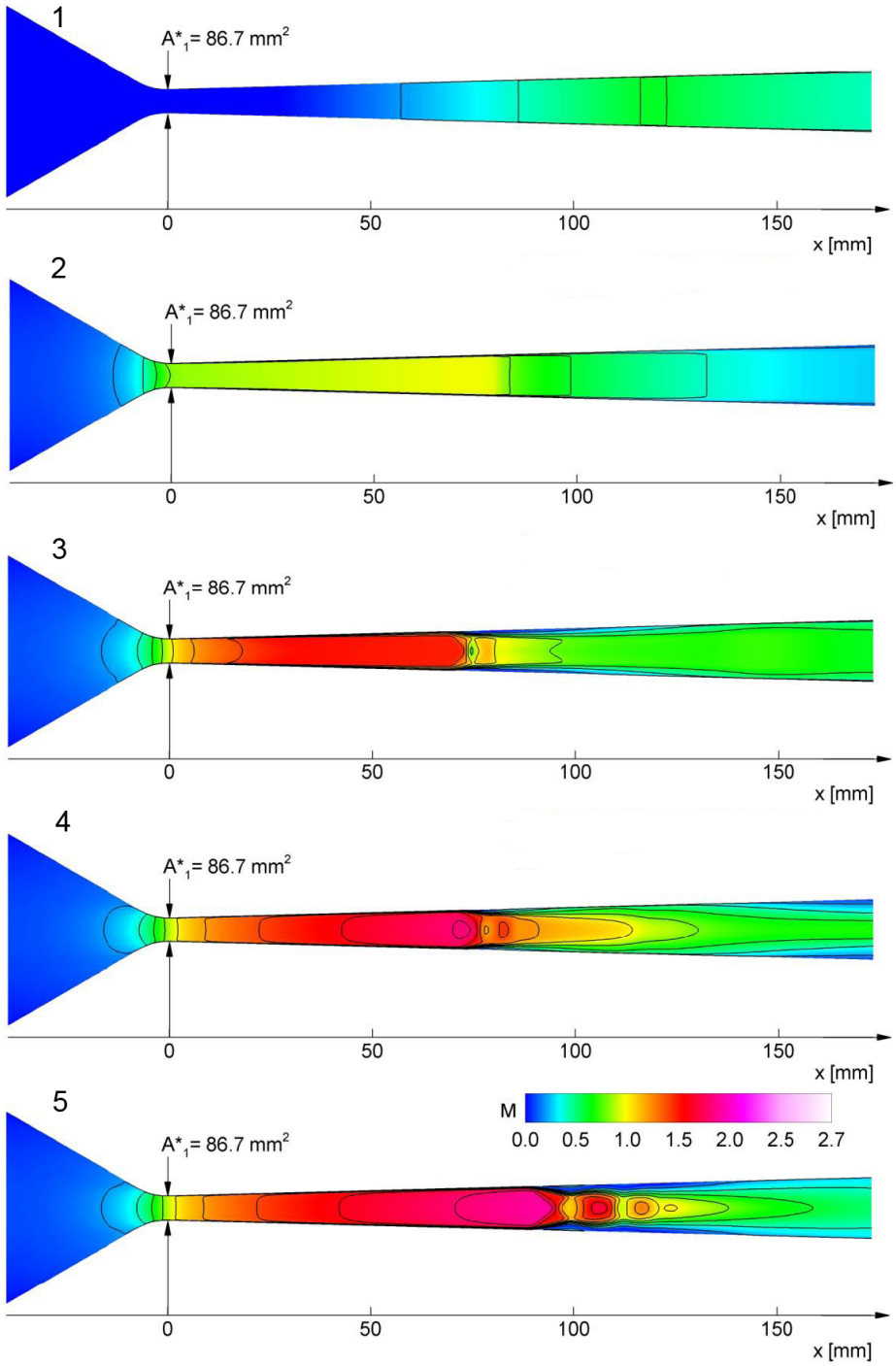


Abbildung 7.2: Anlaufen der Strömung in der Primärdüse, Machzahlverteilung, reibungsbehaftet, 2-D Teilsystem, zeitgenau, numerischer Zeitschritt $\Delta t = 4.5 \cdot 10^{-10} s$, zeitlicher Abstand zwischen den Bildern $2.2 \cdot 10^{-4} s$, CATUM, $k-\omega$ Turbulenzmodell, $T_{01} = 1300 K$, $p_{01} = 10 bar$, $p_{exit} = 5\ bar$

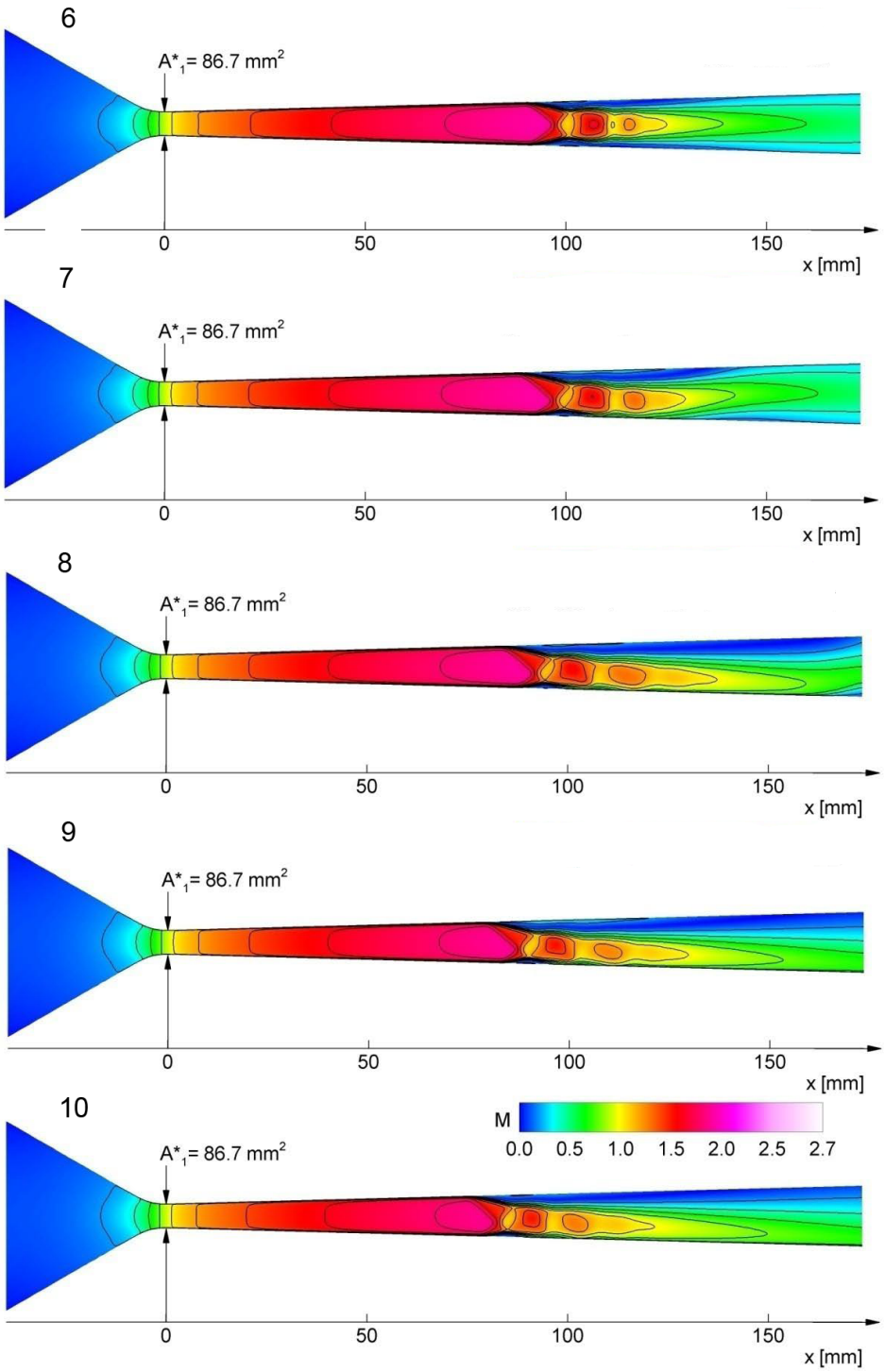


Abbildung 7.3: Anlaufen der Strömung in der Primärdüse, Machzahlverteilung, reibungsbehaftet, 2-D Teilsystem, zeitgenau, numerischer Zeitschritt $\Delta t = 4.5{\cdot}10^{-10} s$, zeitlicher Abstand zwischen den Bildern $2.2{\cdot}10^{-4} s$, CATUM, $k-\omega$ Turbulenzmodell, $T_{01} = 1300\,K$, $p_{01} = 10\,bar$, $p_{exit} = 5\,bar$

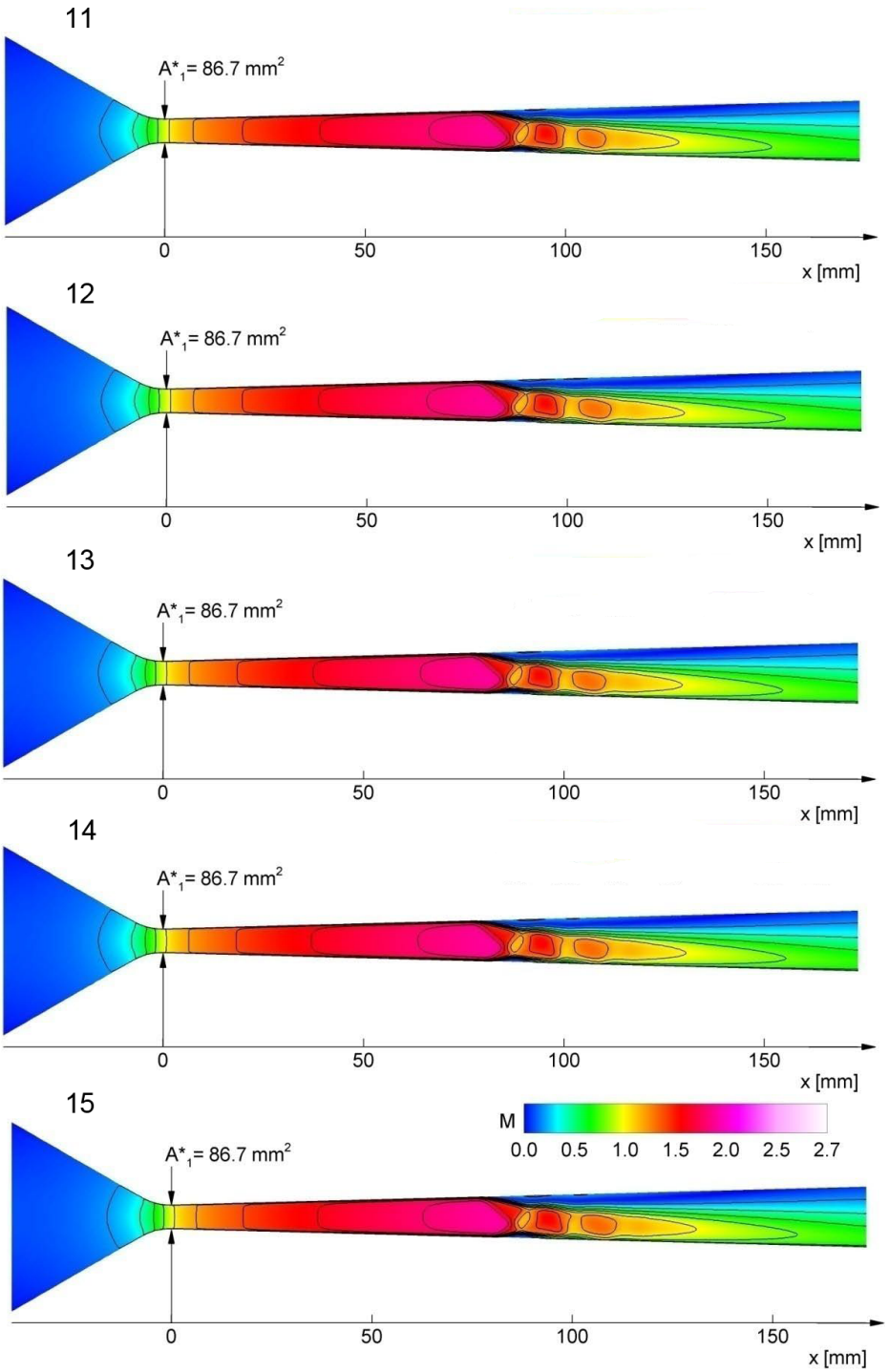


Abbildung 7.4: Anlaufen der Strömung in der Primärdüse, Machzahlverteilung, reibungsbehaftet, 2-D Teilsystem, zeitgenau, numerischer Zeitschritt $\Delta t = 4.5 \cdot 10^{-10} s$, zeitlicher Abstand zwischen den Bildern $2.2 \cdot 10^{-4} s$, CATUM, $k-\omega$ Turbulenzmodell, $T_{01} = 1300 K$, $p_{01} = 10 bar$, $p_{exit} = 5\ bar$

7.2 3-D Pilotanlage instationäre, reaktive, diabate Strömung

Die in diesem Abschnitt vorgestellte transsonische, instationäre, reaktive 3-D Simulation des Gesamtsystems der Pilotanlage zeigt die Einflüsse der instationären Strömung auf die Partikelbildung und das Partikelwachstum. Dies ist aufgrund der hohen Rechenzeit von $3 \cdot 10^4$ CPU-Stunden eine erste Referenzsimulation. Zur Reduktion der Rechenzeit, wurde eine Symmetrie in z-Richtung angenommen, und zur Vorgabe des Austrittsdrucks wurde auf die Sekundärdüse verzichtet, da sich im Experiment durch die Ablagerungen ein undefinierter zweiter engster Querschnitt einstellt. Initialisiert wurde die Simulation mit einem Ergebnis einer stationären Simulation, um den relativ zum numerischen Zeitschritt $O(10^{-7}s)$ sehr langen Aufbau der Überschallströmung nicht mit abbilden zu müssen. Da im Experiment das in Betrieb nehmen der Anlage vor der Zugabe des Precursors erfolgt, war dieses Vorgehen gerechtfertigt. Abbildung 7.5 zeigt das Ergebnis dieser Simulation. Im oberen Teil der Abbildung ist die Verteilung des Partikeldurchmessers und im unteren Teil die Machzahlverteilung auf der Symmetrieebene dargestellt.

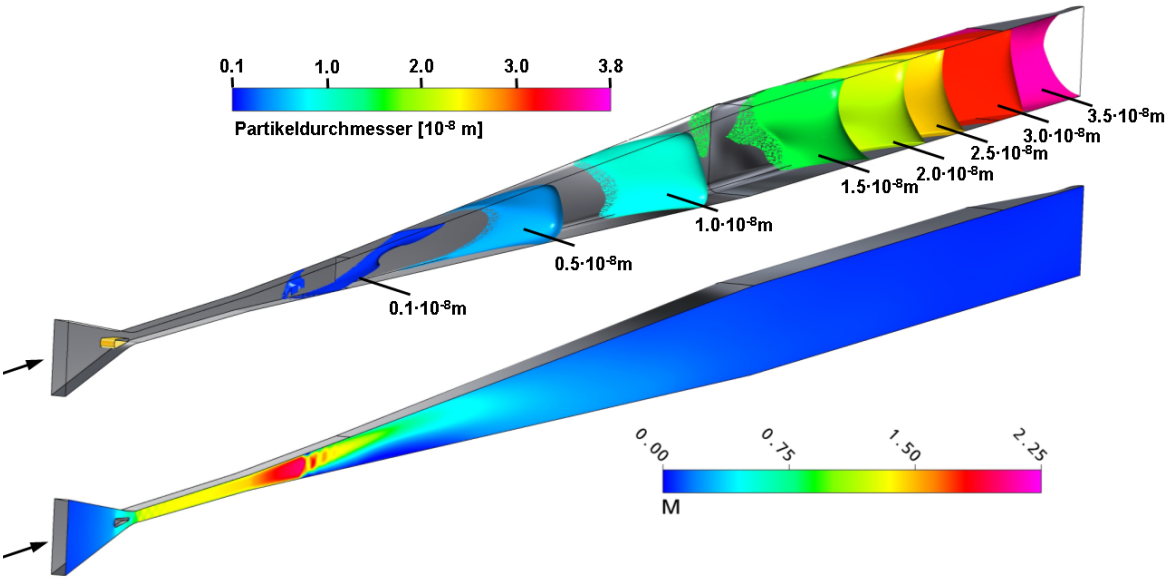


Abbildung 7.5: Instationäre reaktive 3-D Navier-Stokes Simulation der Pilotanlage, Isoflächen des Partikeldurchmessers - oben, Machzahlverteilung - unten, $\Delta t_{CFD} = 1 \cdot 10^{-7}s$, $3 \cdot 10^4$ CPU-Stunden $T_{01} = 1452\,K$ $p_{01} = 11.08\,bar$, Vorstoßmachzahl $M = 1.75$, TEOS Anteil $0.28\%\, m_{ges}$, Wandtemperatur $T_W = 1053\,K$, EARSM

Diese Simulation zeigt erstmals den von experimentellen Untersuchungen bekannten Wechsel des asymmetrisch anliegenden Stoßsystems von der unteren zur oberen Wand (Abb. 7.6). Die Oszillation des Stoßsystems in axialer Richtung wurde ebenfalls wiedergegeben, die Amplitude und Frequenz konnten nicht direkt mit dem Experiment verglichen werden, da in der heißen Pilotanlage keine optische Messtechnik möglich war. Somit konnte nur ein qualitativer Vergleich mit dem kalten Experiment des DLR und des SWL [157] erfolgen. Die im Vergleich zum Experiment größere Amplitude der Oszillation in axialer Richtung kann eine Folge der Wärmefreisetzung in der reaktiven Simulation sein (Abb. 7.6, 7.7). Die horizontale Instabilität wird dadurch allerdings nicht beeinflußt, da die Reaktion erst außerhalb des Stoßsystems einsetzt.

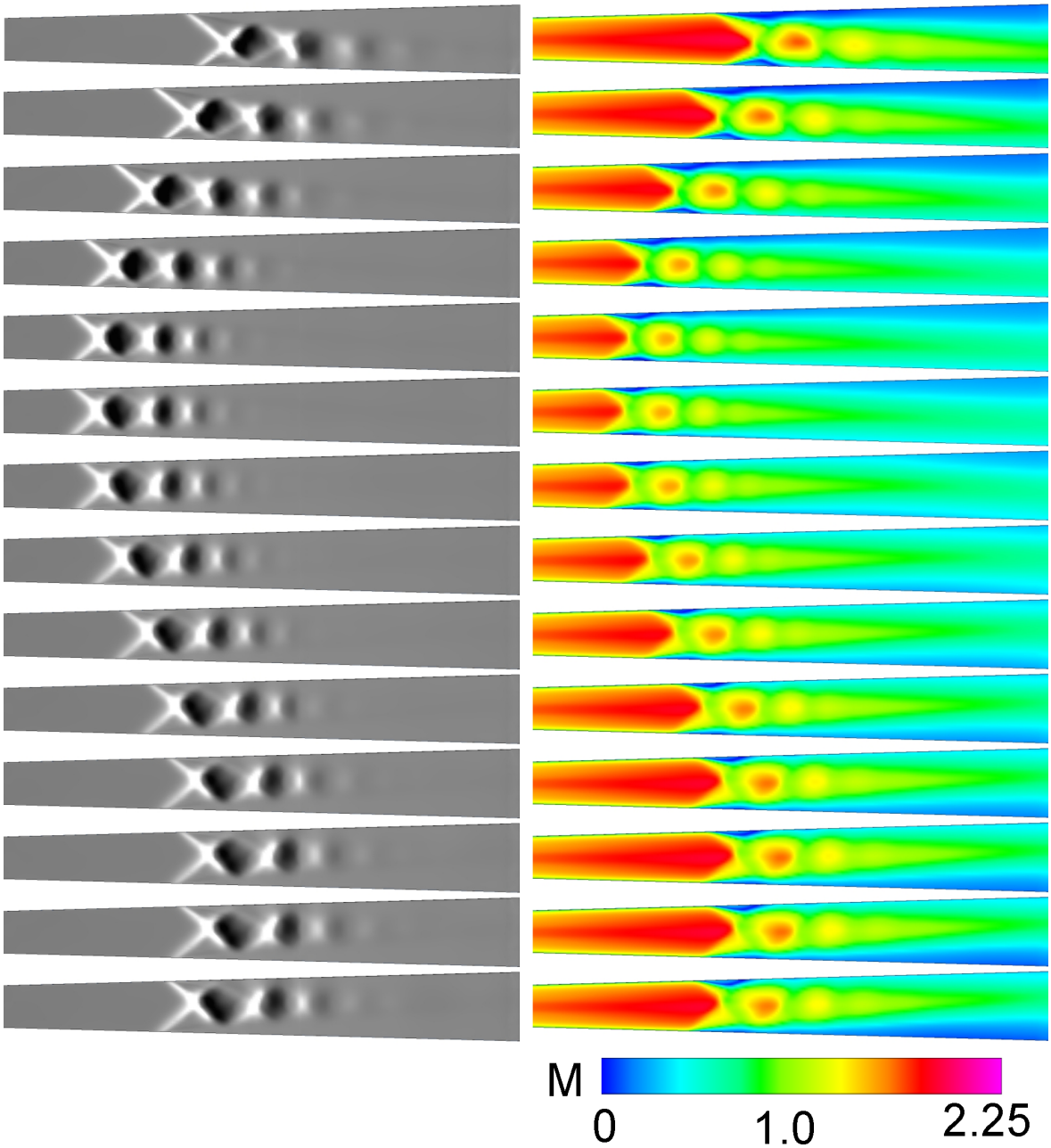


Abbildung 7.6: Wechsel der Lage des Stoßsystems, Schlierenbilder -links, Machzahlverteilung - rechts, zeitlicher Abstand zwischen den Bildern $\Delta t = 1 \cdot 10^{-4} s$

Um die Ursache des Wechsels der Lage des Stoßsystems von der unteren zur oberen Wand zu untersuchen, wurden normal zur Achse Schnittebenen ausgewertet, auf denen farbig die Geschwindigkeit in z-Richtung und zusätzlich Stromlinien dargestellt wurden (Abb. 7.8). Die Schnittebenen beginnen kurz vor dem Stoßsystem bei $x = 150\,mm$, haben einen Abstand von $\Delta x = 20\,mm$ und enden nach dem Stoßsystem bei $x = 190\,mm$. Die Eckenwirbel stromauf des Stoßsystems (Abb. 7.9) weisen keine bzw. nur eine sehr leichte Asymmetrie auf, die Wirbel stromab des Stoßsystems sind wie das Stoßsystem selbst stark asymmetrisch. Stromab des Stoßes interagieren die Eckenwirbel mit den Rezirkulationsgebieten, der stoßinduzierten Grenzschichtablösung und werden aufgrund der großen Geschwindigkeitsunterschiede zwischen dem oberen und dem unteren Teil der Primärdüse beeinflusst (Abb. 7.8). Die Zeitserie in Bild 7.10 zeigt, dass im Stoßsys-

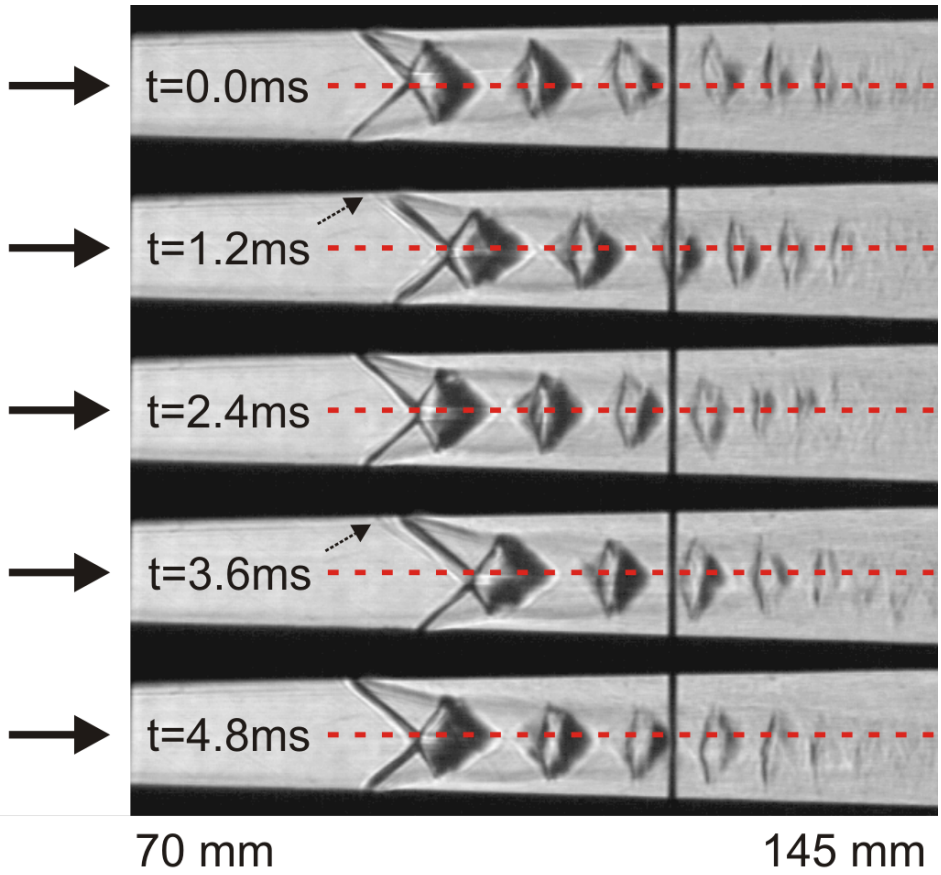


Abbildung 7.7: Zeitserie asymmetrisches Stoßsystem Experiment [40]

tem zunächst nur ein Wirbel entlang der unteren Wand erkennbar ist. Dieser Wirbel bewegt sich (Abb. 7.8 1-5) in Richtung der oberen Wand und es bildet sich ein zweiter Wirbel aus. Mit der Ausblidung des oberen Wirbels legt sich das Stoßsystem an die untere Wand an. Um diese instationäre Strömung im Detail zu untersuchen sind, weitere Simulationen notwendig. Statt einer 3-D URANS Simulation (Unsteady-Reynolds-Averaged-Navier-Stokes) sind Large-Eddy-Simulationen (LES) theoretisch besser geeignet, um diese Strömung zu untersuchen, da diese Strömungsinstabilitäten weniger dämpfen. Allerdings steigt der Rechenaufwand noch mal deutlich an.

Die Auswirkungen auf das Partikelwachstum wurden mit Isoflächen des Partikeldurchmessers visualisiert (Abb. 7.5). Damit wird über die x-Position der Isoflächen die Auswirkung der Stoßoszillation erkennbar und durch die 3-D Struktur der Isoflächen die Folge der asymmetrischen Strömung sichtbar. Der gesamte Prozess der gasdynamisch initiieren Partikelproduktion (GiP) und die Pilotanlage wurden so entworfen (Kap. 4.2.1), dass sphärische nicht aggregierte Partikel mit einer kleinen Standardabweichung im Durchmesser entstehen. Somit ist es eine Bestätigung des Konzepts und der Auslegung, dass die Verteilung des Partikeldurchmessers über den Querschnitt der Anlage homogen ist. Dies ist eine Folge des turbulenten Geschwindigkeitsprofils innerhalb des Reaktorteils (Abb. 5.51) mit einer nahezu konstanten Geschwindigkeit, d.h. Verweilzeit im Kern der Kanalströmung außerhalb der Grenzschicht. Die turbulente Durchmischung verhindert, dass Inhomogenitäten, die in der Primärdüse auftreten einen Einfluss auf auf die Partikel am Ende des Reaktors haben. In Abbildung 7.5 ist die Isofläche mit $d = 1 \cdot 10^{-9}\ m$ aufgrund des asymmetrischen Stoßsystems noch stark verzerrt, aber schon die nächste Isofläche mit $d = 5 \cdot 10^{-9}\ m$ weist diese Asymmetrie

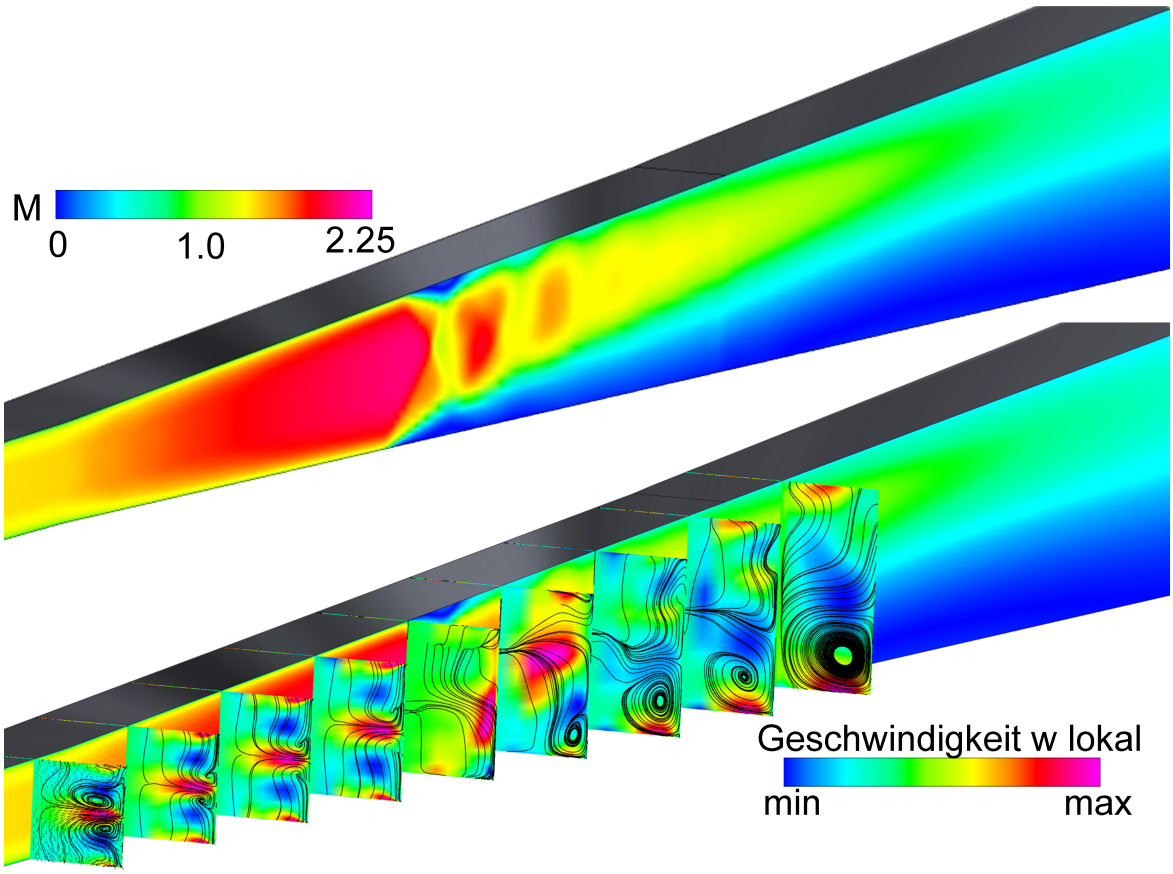


Abbildung 7.8: Asymmetrisches Stoßsystem - oben, Stromlinien der Eckenwirbel auf Schnittebenen - unten

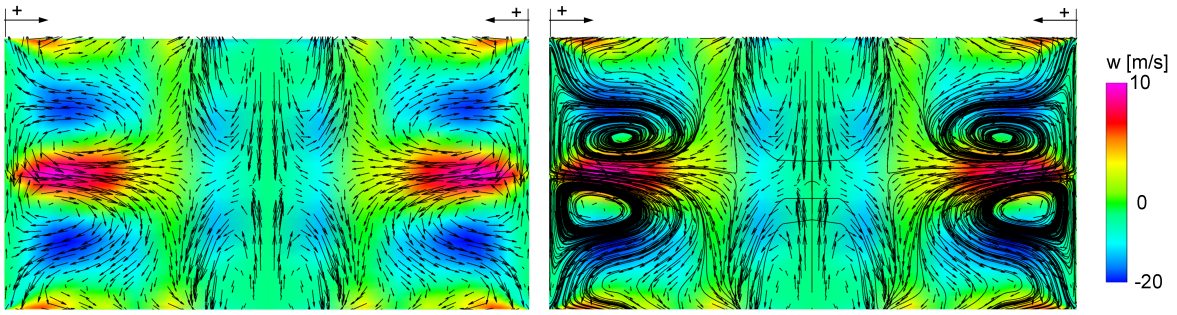


Abbildung 7.9: Struktur und Intensität der Eckenwirbel stromauf des Stoßsystems

nicht mehr auf. Innerhalb des Diffusors mit dem relativ kleinen Öffnungswinkel von 3° ist das Geschwindigkeitsprofil noch leicht verzerrt und damit sind auch die Isoflächen noch nicht so homogen wie im parallelwandigen Reaktorteil.

Um den Einfluss der Durchmischung noch besser quantifizieren zu können, wurde im Anschluss an diese Arbeit ein sektionales Partikelmodell implementiert, da das polydisperse Modell (Kap. 2.1.5) keine weiteren Informationen über die Querschnittsverteilung des Partikeldurchmessers lieferte. Messtechnisch war es im Rahmen dieses Projekts nicht möglich, das Partikelwachstum entlang des Reaktors und die Querschnittsverteilung zu ermitteln, da aufgrund der Bedingungen innerhalb des Reaktors nur mit einem hohen Aufwand, mit einer gekühlten Partikelsonde [49], innerhalb des Reaktors am Ende des parallelwandigen Reaktorteils ca. 1750 mm stromab des ersten

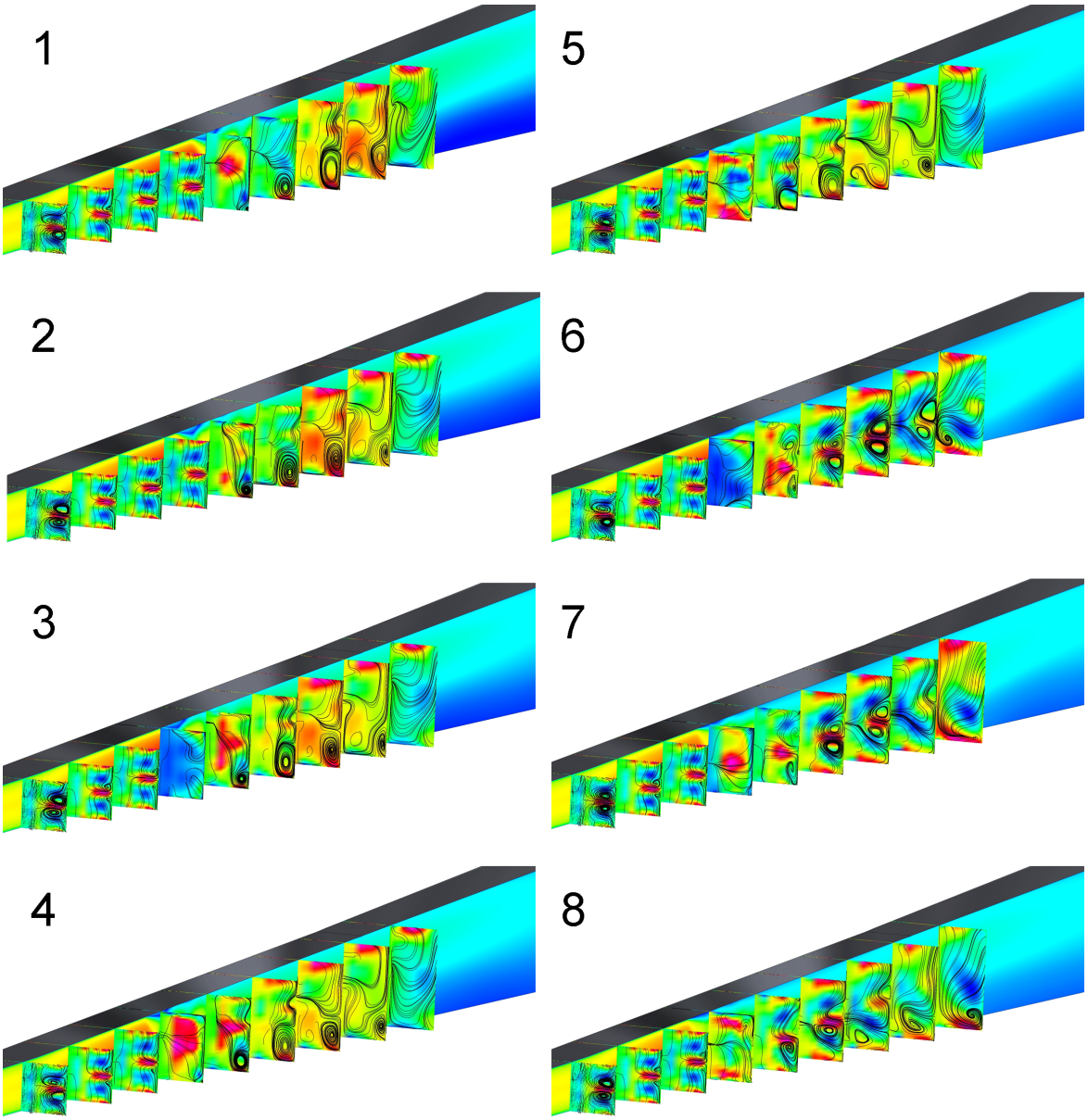


Abbildung 7.10: Zeitserie der Änderung der Wirbelstruktur während des Wechsels der Lage des Stoßsystems

engsten Querschnitts gemessen werden konnte.

Da die homogene Verteilung des Partikeldurchmessers über den Querschnitt numerisch bestätigt wurde, bleibt als weiterer Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung die axiale Schwankung des Partikeldurchmessers aufgrund der Stoßoszillation. An einer Position im Reaktor und damit auch am Eintritt in die Quenche ändert sich der Partikeldurchmesser um mehr als $5 \cdot 10^{-9} m$. Stoßstabilisierende Maßnahmen, wie die Wandkonturmodifikation (Kap. 6.5) oder eine Grenzschichtabsaugung (Kap.6.4) können die Oszillation dämpfen oder vollständig unterbinden und können damit zur Produktion von Partikeln mit einer noch geringeren Varianz des Durchmessers eingesetzt werden.

Eine vollständige Partikelgrößenverteilung aufgrund der instationären Strömung konnte durch die hohe Rechenzeit nicht ausgewertet werden, allerdings wird die Bedeutung der instationären Effekte bereits anhand der hier dargestellten Ergebnisse deutlich.

Die Koppelung der instationären transsonischen Strömung mit der Zerfallsreaktion mit Wärmefreisetzung und dem Partikelwachstum lässt sich somit mit dem hier vorgestellten Modell untersuchen. Eine weitere Verbesserung der Modellierung z.B. durch die Auflösung der turbulenten Strukturen mittels Large Eddy Simulation (LES), detaillierte Reaktionskinetik des Zerfallsprozesses oder die bereits angesprochene Verwendung eines sektionalen Modells können die Mechanismen der Wechselwirkung noch detaillierter beschreiben, aber diese komplexen Modelle lassen sich aufgrund des hohen Rechenaufwands nicht mehr auf das Gesamtsystem anwenden, d.h. die Untersuchungen werden an Teilsystemen durchgeführt. In aktuellen Veröffentlichungen wurde auf die kleinskalige Wechselwirkung von instationärer Strömung und Koagulation eingegangen [39, 170].

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt, die es ermöglicht, den neuen Prozess der "Gasdynamisch initiierten Partikelerzeugung" (GiP) zu simulieren. Das Ziel des DFG-Gemeinschaftsprojekts (PAK 75) "Gasdynamisch initiierte Partikelerzeugung" (GiP) war, Nanopartikel mit definierten Eigenschaften zu erzeugen. Im vorliegenden Fall sind dies sphärische nicht aggregierte Partikel mit geringer Standardabweichung im Durchmesser. Hierzu wurde ein neues Partikelbildungsmodell entwickelt, das den Zündverzug, den Zerfall und die Wärmefreisetzung des Precursors, die Koagulation von Monomeren und Partikeln und das Sintern der Partikel berücksichtigt. Entscheidend für die Simulation der Partikelbildung in einer komplexen transsonischen Strömung ist die Koppelung des Partikelmodells mit einer 3-D Strömungssimulation. Die Pilotanlage zur Umsetzung des neuen Prozesses wurde zunächst 1-D analytisch ausgelegt. Für die Entwicklung einer Pilotanlage war es notwendig, die gesamte 3-D Strömung mit Stoß-Grenzschicht-Wechselwirkung, Wandkühlung und Zerfallsreaktion des Ausgangsstoffs (Precursor) sowie mit dem Partikelwachstum zu simulieren. Es wurde eine detaillierte Validierung der Strömungssimulationen mit dem in dieser Arbeit verwendeten Strömungslöser und den verwendeten Turbulenzmodellen anhand von ausgewählten Testfällen, die eine ähnliche transsonische Strömung aufweisen wie die zu entwickelnde Pilotanlage, vorgenommen. Anhand von Plexiglassystemen, die der Pilotanlagengeometrie entsprechen, aber instationäre Schlierenaufnahmen und Druckmessungen ermöglichten, wurde eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung für die nichtreaktive Strömung nachgewiesen. Der GiP Prozess beruht neben der schnellen Aufheizung über einen Verdichtungsstoß auf dem gasdynamischen Quenchen. Das gasdynamische Quenchen unterbricht alle partikeldynamischen Prozesse instantan, durch die Absenkung der statischen Temperatur aufgrund der Beschleunigung der Strömung vom Unterschall in den Überschall. Da hierbei keine starken Verdichtungsstöße auftreten dürfen, wurde die erste Auslegung der Quenche durch einphasige 3-D CFD-Simulationen unterstützt. Zur Berechnung und Entwicklung der 3-D Pilotanlage wurde die 3-D Strömungssimulation mit dem in dieser Arbeit entwickelten Partikelbildungsmodell gekoppelt, bzw. das Partikelmodell wurde in den Strömungslöser über eine FORTRAN-Schnittstelle implementiert. So konnten die Zustandsgrößen- und die Anzahlkonzentrationsverteilungen innerhalb der Pilotanlage und deren Auswirkungen auf den Partikeldurchmesser untersucht werden. Um homogene Partikeleigenschaften zu erhalten, war ein Ziel der Auslegung und Weiterentwicklung der Pilotanlage die Bereitstellung homogener Zustandsgrößen- und Konzentrationsverteilungen. Hierzu

wurden instationäre Simulationen des Mischungsvorgangs im Nachlauf des Injektors innerhalb der 3-D Pilotanlage durchgeführt. Der dominierende Faktor der "Gasdynamisch initiierten Partikelerzeugung" ist die sprunghafte Erhöhung der statischen Temperatur über einen stationären Verdichtungsstoß. Die Wechselwirkung des Verdichtungsstoßes mit der turbulenten Grenzschicht in der Primärdüse der Pilotanlage führt zur Ausbildung eines Stoßsystems. Das Stoßsystem beeinflusst den Temperaturverlauf, den Ruhedruckverlust und die Geschwindigkeitsverteilung innerhalb der Pilotanlage. Deshalb wurden durch die Simulation von aktiver Absaugung im Stoßbereich und durch die Simulation von Wandkonturmodifikationen Methoden entwickelt, um das Stoßsystem zu verkürzen, damit sich eine größere Aufheizrate ergibt. Die Einflüsse der instationären Strömung auf die Partikelbildung und das Partikelwachstum wurden durch erste transsonische, instationäre, reaktive 3-D Simulationen des Gesamtsystems der Pilotanlage untersucht. Diese Simulationen zeigten erstmals den von experimentellen Untersuchungen bekannten Wechsel des asymmetrisch anliegenden Stoßsystems von der unteren zur oberen Wand. Die Oszillation des Stoßsystems in axialer Richtung wurde ebenfalls wiedergegeben. Die Amplitude und Frequenz konnten nicht direkt mit dem Experiment verglichen werden, da in der heißen Pilotanlage keine optische Messtechnik möglich war. Somit konnte nur ein qualitativer Vergleich mit den kalten Experimenten des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) und des Stoßwellenlabors (SWL) der RWTH Aachen erfolgen.

8.2 Ausblick

In den weitergehenden Untersuchungen im Anschluss an diese Arbeit werden die einzelnen Teilaspekte weiter untersucht. Als bestimmender Faktor für die Umsetzung der simulierten Ergebnisse in einer realen Anlage wurden die Spalte zwischen den Wänden der ersten Lavaldüse identifiziert. Die Strömung innerhalb dieser Spalte und deren Einfluss auf das Stoßsystem werden im Detail untersucht und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Weitere Untersuchungen des Stoßsystems werden im Bezug auf den Öffnungswinkel der Lavaldüse und auf eine rotationssymmetrische Lavaldüse durchgeführt. Die Methoden zur Beeinflussung des Stoßsystems wie Absaugung und Konturmodifikationen durch Kanten oder Längsriefen werden weiterentwickelt. Die Untersuchung des 3-D Stoßsystems mittels LES wurde im Anschluss an diese Arbeit am Lehrstuhl für Aerodynamik und Strömungsmechanik der TUM begonnen. Um die Partikelbildung im Detail abzubilden, werden die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Modelle weiterentwickelt und neue sektionale Partikelmodelle entwickelt. So können die Teilprozesse der Partikelbildung untersucht und die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Modelle bewertet werden. Die vollständige Berücksichtigung der Precursorreaktionskinetik würde die Genauigkeit der Simulation weiter steigern, da die Reaktionsprodukte nicht angenommen werden müssen, und die Abhängigkeit aller Teilreaktionen von den lokalen Zustandsgrößen in das Ergebnis eingeht. Auf dieser Basis lässt sich eine an die Reaktionsprodukte angepasste Sinterkinetik entwickeln. Hierzu ist eine experimentell ermittelte Datenbasis notwendig, um das Modell zu kalibrieren. Bei der Anwendung der Partikelmodelle auf Plasmareaktoren wird zusätzlich die Nukleation berücksichtigt, da bei den im Plasma auftretenden Temperaturen die Übersättigung deutlich niedriger ist als in der Pilotanlage.

Literatur

[1] Abdali, A., Moritz, B., Gupta, A., Wiggers, H., Schulz, C.: Synthesis of silica nanoparticles in a hybrid microwave-plasma hot-wall reactor under well-controlled conditions. Proc. 6.9-11.9.2009 EAC 2009 - European Aerosol Conference, Karlsruhe, Germany (ed. in chief Metzig, G.) (2009)

[2] Abdali, A., Fikri, M., Wiggers, H., Schulz, C.:Shock-tube study of the ignition of tetraethoxysilane (TEOS) and subsequent SiO_2 particle formation. International Symposium on Shock Waves, ISSW (Göttingen, Germany, 2007).

[3] Abdali, A., Moritz, B., Gupta, A., Wiggers, H., Schulz C.: Hybrid microwave-plasma hot-wall reactor for synthesis of silica nanoparticles under well-controlled conditions. J. Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 12, pp. 440-444 (2010)

[4] Adams, N.A.: Direct numerical simulation of turbulent compression corner flow. Theor. Comp. Fluid Dyn., Vol. 12, pp. 109–129 (1998)

[5] Adams, N.A.: Direct simulation of the turbulent boundary layer along a compression ramp at $M = 3$ and $Re_\theta = 1685$. J. Fluid Mech. vol. 420, pp. 47–83 (2000)

[6] Adam, S., Schnerr, G.H.: Instabilities and bifurcation of non-equilibrium two-phase flows. J. Fluid Mech., Vol. 348, pp. 1-28 (1997)

[7] Al-Hasan, N.S., Schnerr, G.H., 3-D Numerical Analysis of Shock Initiated Particle Formation Including Coagulation, Sintering and Gasdynamic Quenching. In: Proc. ACHEMA 2009 - 29th International Exhibition-Congress on Chemical Engineering, Environmental Protection and Biology, Frankfurt am Main, Germany, 11.5.- 15.5.2009 (ed. Oberholz, a.) (2009)

[8] Al-Hasan, N.S., Giglmaier, M., Schnerr, G.H., Reactive 3-D Simulations of Continuous Shock Induced Particle Synthesis, In: Proc. 6.9-11.9.2009 EAC 2009 - European Aerosol Conference, Karlsruhe, Germany (ed. in chief Metzig, G.)

[9] Al-Hasan, N.S., Schnerr, G.H., Aerodynamic optimization of Laval nozzle flow with shocks: Numerical investigation of active/passive shock control via expansion fans, Proc. 6th ICIAM - GAMM 2007, Zürich, Switzerland, July 16-20, 2007 (ed. Jeltsch, R.). PAMM Proc. 7, pp. 4110003-4110004 (2007)

[10] Al-Hasan, N.S., Schnerr, G.H., 3-D Modelling of Shock-induced Precursor Decomposition and Nano-Particle Growth, In: Proc. 79th GAMM 2008 - International Congress on Industrial and Applied Mathematics, Bremen, Germany, 31.3.- 4.4.2008, 2008 (ed. Rath, H.J.). PAMM Proc. Appl. Math. Mech. 8, 10581 - 10582 (2008)

[11] Al-Hasan, N.S., Giglmaier, M., Schnerr, G.H., Numerical Investigation of the 3-D Unsteady Reactive Flow within a Gas Dynamic Particle Reactor, In: Proc. April 26-29, 2010 WCPT6 2010 - World Congress on Particle Technology, Nürnberg, Germany (ed. in chief Meesters, G.)

[12] Anderson, J.D., Jr.: Computational Fluid Dynamics The Basics with Applications, McGraw-Hill, Singapore (1995)

[13] Anderson, J.D., Jr.: Modern Compressible Flow with Historical Perspective, McGraw-Hill, New York (2003)

[14] Barna, E., Bommer, B., Kürsteiner, J., Vitala, A., Trzebiatowski, O. v., Koch, W., Schmid, B., Graul, T.: Innovative, scratch proof nanocomposites for clear coatings. Composites Part A - Applied Science and Manufacturing, Vol. 36, pp. 473-480 (2005)

[15] Ben-Dor, G., Igra, O., Elperin, T. (eds.): Shock wave interactionsand propagation handbook of shock waves. Vol. 2, Academic Press, London (2001)

[16] Bogar, T.J., Sajben, M., Kroutil, J.C.: Characteristic frequencies of transonic diffuser flow oscillations, AIAA Journal, Vol. 21(9), pp. 1232-1240 (1983)

[17] Bourgoing, A.: Instationnarité et dissymétrie d'un écoulement supersonique décollé dans une tuyère plane. Mécanique des Fluides, L'Université de Paris, Vol. 6 (2002)

[18] Bourgoing, A., Reijasse, P.: Experimental analysis of unsteady separated flows in a supersonic planar nozzle. Shock Waves, Vol. 14(4), pp. 251–258 (2005)

[19] Brand, A., Pfitzner, M., Mooney, J.D., Durst, B., Kern, W.: Comparison of Combustion Models and Assessment of Their Applicability to the Simulation of Premixed Turbulent Combustion in IC-Engines. Flow, Turbulence and Combustion Vol. 75, pp. 335–350 (2005)

[20] Briesen, H., Fuhrmann, A., and Pratsinis, S. E.: The effect of precursor in flame synthesis of SiO_2. Chem. Eng. Sci., Vol. 53, pp, 4105–4112 (1998)

[21] Buffat, P., Borel, J.P.: Size effect on the melting point of gold particles. Phys. Rev. A, Vol. 13, pp. 2287-2298 (1976)

[22] Calcote, H. F., Felder, W.: A New Gas-Phase Combustion Synthesis Process for Pure Metals, Alloys, and Ceramics. Proc. Combust.Inst., Vol. 24, p. 1869 (1992)

[23] Carroll, B.F., Dutton, J.C.: Characteristics of multiple shock wave/turbulent boundary-layer interactions in rectangular ducts. J. Propulsion Power Vol. 6(2), pp.186-93 (1990)

[24] ANSYS-CFX, *http://www.ansys.com*

[25] Jeong, J.I., Choi, M.: A simple bimodal model for the evolution of non-spherical particles undergoing nucleation, coagulation and coalescence. Journal Aerosol Science, Vol. 34, pp. 965–976 (2003)

[26] Chu, J.C.S.; Breslin, J.; Wang, N.S.; Lin, M.C.: Relative stabilities of tetramethyl orthosilicate and tetraethyl orthosilicate in the gas phase. Journal Mater. Lett. Vol. 12, pp.179-184 (1991)

[27] Crocco, L.: One-dimensional treatment of steady gas dynamics. Fundamentals of gas dynamics, Princeton University Press, Princeton (1958)

[28] M. Dannehl, A. Maisels, W. Leibold, H. Olivier, A. Grzona, A. Weiß, A. Gülhan, T.Gawehn, G. H. Schnerr, N. Al-Hasan, A. Abdali, M. Y. Luong, H. Wiggers, C. Schulz,B. Weigand, J. Chun, W. Schröder, M. Meinke, T. Winnemöller, H. Nirschl, V. Goertz, K. Schaber, and T. Rakel.: Nanoparticle Synthesis by Gasdynamically Induced Heating and Quenching. In: Proc. European Aerosol Conference, Salzburg, Austria, September 10-14, 2007 (eds. Hofmann, W., Horvarth, H.). CD-ROM publication (2007)

[29] M. Dannehl, A. Maisels, H. Olivier, A. Grzona, A. Weiß, A. Gülhan, T. Gawehn, G. H. Schnerr, N. Al-Hasan, H. Wiggers, A. Abdali, C. Schulz, M. Y. Luong, B. Weigand, J.Chun, W. Schröder, M. Meinke, T. Winnemöller, H. Nirschl, V. Goertz, K. Schaber, T.Rakel, and W. Leibold: Entwicklung und Betrieb eines neuen Reaktortyps mit schneller gas-dynamischer Aufheizung und Abkühlung zur Herstellung nicht aggregierter nanoskaliger Partikel. In: Proc. ProcessNet Jahrestagung 2007, Aachen, Germany, October 16-18, (2007)

[30] Délery, J.M.:em Shock wave/turbulent boundary layer interaction and its control. Prog. Aerosp. Sci., Vol. 22(4), pp. 209–280 (1985)

[31] Délery, J., Dussauge, J.-P.: Some physical aspects of shock wave/boundary layer interactions. Shock Waves, Vol. 19(6), pp. 453–468 (2009)

[32] Délery, J.M., Marvin, J.G.: Shock-wave boundary layer interactions. AGARDograph No. 280. Advisory Group for Aerospace Research and Development, Neuilly sur Seine, France (1986)

[33] Dillman, A., Meier, G.E.A.: A refined droplet approach to the problem of homogeneous nucleation from the vapor phase. Journal of Chemical Physics, Vol. 94, pp. 3872-3884 (1991)

[34] Doerffer P., Dallmann, U.: Reynolds Number Effect on Separation Structures at Normal Shock Wave/Turbulent Boundary-Layer Interaction. AIAA Journal, Vol. 27(9), pp. 1206-1212 (1989)

[35] Edney, B.: Anomalous heat transfer and pressure distributions on blunt bodies at hypersonic speeds in the presence of an impinging shock. Technical Report No. 115, FFA, Stockholm (1968)

[36] Ehrman, S.H., Friedlander, S.K., and Zachariah, M.R.: Characteristics of SiO2/TiO2 Nanocomposite Particles Formed in a Premixed Flat Flame. J. Aerosol Sci., Vol. 29, pp. 687-706 (1998)

[37] Frenkel, J.: Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. J. Phys. U.S.S.R., vol. 4(5), pp. 385-391 (1945)

[38] Friedlander, S. K.: Smoke, dust and haze : fundamentals of aerosol dynamics, Oxford University Press, New York (2000)

[39] Garrick, S.C., Lehtinen, K.E.J., Zachariah, M.R.: Nanoparticle coagulation via a Navier–Stokes/nodal methodology: Evolution of the particle field J. Aerosol Science, Vol. 37, pp. 555–576 (2006)

[40] Gawehn, T., Gülhan, A., Al-Hasan, N.S., Schnerr, G.H.: Experimental and numerical analysis of the structure of pseudo-shock systems in laval nozzles with parallel side walls. Shock Waves, Vol. 20(4), pp. 297-306 (2010)

[41] Gerlinger, P.: Numerische Verbrennungssimulation, Springer-Verlag, Berlin (2005)

[42] Gerlinger, P.: Investigation of an Assumed PDF Approach for Finite-Rate Chemistry. Combustion Sci. and Tech., Vol. 175, pp. 841-872 (2003)

[43] Ghosh, S.: Direct and large-eddy simulation of supersonic turbulent flow in pipes, nozzles and diffusers. Dissertation, Technische Universität München, Fakultät für Maschinenwesen (2008)

[44] Giesen, A., Kowalik, A., Roth, P.: Iron-Atom condensation interpreted by a kinetic model and a nucleation model approach. Phase Transitions, Vol. 77(1-2), pp. 115-129 (2004)

[45] Giesen, B.: Untersuchungen zur Wechselwirkung von Koagulation und Koaleszenz. Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau der Universität Duisburg-Essen (2005)

[46] Giglmaier, M.: Entwicklung eines wasserfreien Überschall-Quench-Konzepts zur Erzeugung nicht-agglomerierter Nanopartikel. Diplomarbeit, Technische Universität München, Lehrstuhl für Fluidmechanik Fachgebiet Gasdynamik (2008)

[47] Gläsel, H.J., Bauer, F., Ernst, H., Findeisen, M., Hartmann, E., Langguth, H., Mehnert, R., Schubert, R.: Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting onto nanoparticles. Characterization of radiation-cured polymeric nanocomposites, Macromolecular Chemistry and Physics Vol. 201, pp. 2765-2770 (2007)

[48] Goertz, V., Korp, D., Al-Hasan, N.S., Giglmaier, M., Nirschl, H.: Experimental study ofgasdynamically induced nanoparticle synthesis by use of adapted sampling probes. submitted to Chemical Engineering and Processing, (2010)

[49] Goertz, V., Al-Hasan, N.S., Dannehl, M., Roeck, M., Maisels, A., Nirschl, H., Schnerr, G.H.: Experimental and Numerical Study of Gasdynamically Induced Particle Synthesis. Proc. 6.9-11.9.2009 EAC 2009 - European Aerosol Conference, Karlsruhe, Germany (ed. in chief Metzig, G.), CD-ROM publication (2009)

[50] Goldstein, A.N., Echer, C.M., Alivisatos, A.P.: Melting in Semiconductor Nanocrystals. Science, Vol. 256, pp. 1425-1427 (1992)

[51] Granqvist, C., Kish, H., Marlow, W.: Gas phase nanoparticle synthesis. Springer (2004)

[52] Grass, R.N., Albrecht, T.F., Krumeich, F., Stark, W.J.: Large-scale preparation of ceria/bismuth metal-matrix nano-composites with a hardness comparable to steel. Journal of Materials Chemistry, Vol. 17, pp. 1485-1490 (2007)

[53] Gröhn, A.J., Jokiniemi, J.K., Pratsinis, S.E.: Modelling Nanoparticle Production in a Turbulent Diffusion Flame. Proc. 6.9-11.9.2009 EAC 2009 - European Aerosol Conference, Karlsruhe, Germany (ed. in chief Metzig, G.) (2009)

[54] Grzona, A., Weiß, A., Olivier, H., Gawehn, T., Gülhan, A., Al-Hasan, N.S., Schnerr, G.H., Abdali, A., Loung, M., Wiggers, H., Schulz, C., Chun, J., Weigand, B., Winnemöller, T., Schröder, W., Rakel, T., Schaber, K., Goertz, V., Nirschl, H., Maisels, A., Leipold, W., Dannehl, M.: Gas-Phase Synthesis of Non-Agglomerated Nanoparticles by Fast Gasdynamic Heating and Cooling. Proceedings ISSW26 2007 - 26th International Symposium on ShockWaves, Göttingen, Germany,(ed. in chief Hannemann, K.), Göttingen (2007)

[55] Hadjadj, A., Dussauge, J.-P.: Shock wave boundary layer interaction. Shock Waves Vol. 19(6), pp. 449–452 (2009)

[56] Hadjadj, A., Onofri, M.: Nozzle flow separation. Shock Waves, Vol. 19(3), pp. 163–169 (2009)

[57] Handa, T., Masuda, M.: Three-dimensional normal shockwave/ boundary-layer interaction in a rectangular duct. AIAA J., Vol. 43(10), pp. 2182–2187 (2005)

[58] Hänel, D.: Molekulare Gasdynamik : Einführung in die kinetische Theorie der Gase und Lattice-Boltzmann-Methoden. Springer, Berlin ; Heidelberg ; New York ; Hongkong ; London ; Mailand ; Paris ; Tokio (2004)

[59] Heiler, M.: Instationäre Phänomene in homogen/heterogen kondensierenden Düsen- und Turbinenströmungen, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (1999)

[60] Helfgen, B.: Simulation der Strömung und der Partikelbildung bei der schnellen Expansion überkritischer Lösungen (RESS) zur Herstellung pharmazeutischer Nanopartikeln Dissertation Fakultät für Maschinenbau, Univ. (TH) Karlsruhe, Germany 2001

[61] Hellsten, A.: New Advanced $k^{\breve{}}\omega$ Turbulence Model for High-Lift Aerodynamics. AIAA Journal, Vol. 43(9), 1857-1868 (2005)

[62] Herzler, J., Manion, J. A., Tsang, W.: Single-Pulse Shock Tube Study of the Decomposition of Tetraethoxysilane and Related Compounds. J. Phys. Chem. A, Vol. 101, pp. 5500-5508 (1997)

[63] Hetherington, G., Jack, K.H., Kennedy, J.C.: The viscosity of vitreous silica. Thermal Synd. Ltd., Wallsend, Phys. and Chem. of Glasses, Vol. 5, pp. 130-136 (1964)

[64] Hickel, S., Adams, N.A., Domaradzki, J.A., 2006, An adaptive local deconvolution method for implicit LES J. Comput. Phys. 213:413-436

[65] Hinds, W.C.: Aerosol Technology Propertes, Behavior, and Measurement of Airbome Particles. Wiley InterScience, New York (1999)

[66] Horender, S., Sommerfeld, M., Schwerin, M., Badeke, K.U., Röper, J.: Experiments and simulation of SiO_2 nanoparticle production in an industrial flame reactor. Proceedings of PARTEC 2007, Nürnberg, Paper $S01_1$ (2007)

[67] Hounslow, M.J., Ryall, R.L., Marshall, V.R.: A discretized population balance for nucleation, growth, and aggregation. AICHE J., vol. 34(11), pp. 1821–1832 (1988)

[68] Ikui, T., Matsuo, K., Nagai, M.: Mechanism of pseudo-shock waves. Bull. JSME Jpn. Soc. Mech. Eng., Vol. 17(108), pp. 731–739 (1974)

[69] Gawehn, T., Giglmaier, M., Al-Hasan, N.S., Quaatz, J.F., Gülhan, A.: Analysis of Pseudo-Shock System Structure and Asymmetry in Laval Nozzles with Parallel Side Walls. Fortov, V., Golub, V. (ed.) Proceedings of the 19th International Shock Interaction Symposium (ISIS 19), Moscow, Russia, August 31, 2010 – September 3 (2010)

[70] Gawehn, T., Schodl, R.: Tracer based Shock Visualisation A new measurement technique. Proceedings of 13th Int. Symp. on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics, Lisbon, Portugal, Paper 1047 (2006)

[71] Jeong, J.I., Choi, M.: A bimodal moment model for the simulation of particle growth. Journal of Aerosol Science, Vol. 35, pp. 1071-1090 (2004)

[72] Jungbluth, H.: Experimentelle Untersuchungen der schallnahen, ebenen Umströmung einer welligen Wand im blockierten Kanal. Dissertation, Fakultät für Maschinenbau und Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe (1969)

[73] Keln, E.: Untersuchungen zum Wachstum nanoskaliger SiO_2 Partikeln Bei der gasdynamisch initiierten Partikelsynthese. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (2010)

[74] Koch, W., Friedlander, S. K.: The Effect of Particle Coalescence on the Surface Area of a Coagulating Aerosol. J. Colloid Interface Sci., Vol. 140, pp. 419-427 (1990)

[75] Kowalik, A.: Modellierung und Simulation der Synthese von Eisen-Nanopartikeln in Gasphasenreaktoren. Dissertation, Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau der Universität Duisburg-Essen (2007)

[76] Kruis, F.E., Kusters, K.A., Pratsinis, S.E., Scarlett, B.: A Simple Model for the Evolution of the Characteristics of Aggregate Particles Undergoing Coagulation and Sintering. Aerosol Science and Technology, Vol. 19(4), pp.514-526 (1993)

[77] Kusters, K.A., Pratsinis, S.E.: Strategies for control of ceramic powder synthesis by gas-to-particle conversion. Powder Technology, Vol. 82, pp. 79–91 (1995)

[78] Larisch, F.: Numerische Simulation transsonischer Diffusordurch- und Profilumströmungen - Einfluß von Turbulenzmodell und Diskretisierung. Semesterarbeit, Technische Universität München, Lehrstuhl für Fluidmechanik Fachgebiet Gasdynamik (2007)

[79] Lauer, E.: Implementierung Kompressibler Reynoldsspannungsansätze und Vergleich mit Wirbelviskositätsmodellen. Diplomarbeit, Technische Universität München (2007)

[80] Launder, B.E. and Spalding, D.B.: The numerical computation of turbulent flows. Comp. Meth. Appl. Mech. Eng., Vol.3, pp. 269-289 (1974)

[81] Lehtinen, K.E.J., Windeler, R.S., Friedlander, S.K.: Prediction of nanoparticle size and the onset of dendrite formation using the method of characteristic times. J. Aerosol Sci., Vol. 27, pp. 883-896 (1996)

[82] Lindackers, D., Strecker, M.G.D., Roth, P., Janzen, C., Pratsinis, S.E.: Formation and Growth of SiO_2 Particles in Low Pressure $H_2/O_2/Ar$ Flames Doped with SiH_4. Combust. Sci. Technol., Vol. 123, p. 287 (1997)

[83] Liou, M.-S.: A sequel to AUSM: AUSM$^+$. Journal of Computational Physics. Vol. 129, pp. 364-382 (1996)

[84] Liou, M.-S.: A sequel to AUSM, Part II: AUSM$^+$-up for all speeds. Journal of Computational Physics, Vol. 214, pp. 137-170 (2006)

[85] Livengood, J.C. and Wu, P.C.: Correlation of auto ignition phenomenon in internal combustion engine and rapid compression machines. Fifth symposium (International) on combustion, pp. 347-356 (1955)

[86] Loginov, M.S., Adams, N.A., Zheltovodov, A.A.: Large-eddy simulation of shock-wave/turbulent-boundary-layer interaction, J. Fluid Mech. Vol. 565, pp. 135-169. Cambridge University Press, doi:10.1017/S0022112006000930

[87] Magnussen, B.F., Hjertager, B.H.: On mathematical models of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion. 16th Symp. (Int'l.) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 719-729 (1976)

[88] Matsuo, K., Miyazato, Y., Kim, H.D.: Shock train and pseudo-shock phenomena in internal gas flows. Progress in Aerospace Sciences, Vol. 35, pp. 33-100 (1999)

[89] Mayer, M., Büttner, H., Ebert, F., Zimmermann, G., Gottfried, H., Michael, G.: Influence of a laval nozzle on particle formation in the flame process. Chemie Ingenieur Technik, Vol. 76, pp. 253-258 (2004)

[90] Meguid, S.A., Sun, Y.: On the tensile and shear strength of nano-reinforced composite interfaces. Materials and Design, Vol. 25, pp. 289-296 (2004)

[91] Menter, F.R.: Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications. AIAA-Journal, Vol. 32(8) (1994)

[92] Menter, F. R.: Zonal two equation $k - \omega$ turbulence models for aerodynamic flows. AIAA Paper, 93-2906 (1993)

[93] Merker, G.P., Schwarz, C., Stiesch, G., Otto, F.: Verbrennungsmotoren: Simulation der Verbrennung und Schadstoffbildung , Teubner Verlag, Stuttgart (1999)

[94] Möhring, W.: On flows with heat addition in Laval nozzles. Recent Developments in Theoretical and Experimental Fluid Mechanics, Springer-Verlag, Berlin, pp. 179–185 (1979)

[95] Mueller, R., Kammler, H.K., Pratsinis, S.E., Vitalb, A., Beaucagec, G., Burtscher, P. : Non-agglomerated dry silica nanoparticles. Powder Technology, Vol. 140 pp. 40–48 (2004)

[96] Mühlenweg, H., Gutsch, A., Schild, A., Pratsinis, S.E.: Process simulation of gas-to-particle-synthesis via population balances: Investigation of three models. Chemical Engineering Science, Vol. 57, pp. 2305–2322 (2002)

[97] Muriel, M., Dubault, A. , Halary, J.L.: Plastic and fracture behavior of nanosilica-filled poly(methyl methacrylate). Polymer International, Polymer International, Vol. 56, pp. 214-223 (2007)

[98] Nasuti, F., Onofri, M.: Shock structure in separated nozzle flows. Shock Waves, Vol. 19(3), pp. 229–237 (2009)

[99] NIST - National Institute of Standards and Technology www.nist.gov

[100] Oswatitsch, K.: Grundlagen der Gasdynamik, Springer-Verlag, Wien-New York (1976)

[101] Oswatitsch, K.: Die Nebelbildung in Windkanälen und ihr Einfluß auf Modellversuche. Jahrb. Dtsch. Luftfahrtforsch., Vol 1, pp. 692-703 (1941)

[102] Oswatitsch, K.: Kondensationserscheinungen in Überschalldüsen. Z. Angew. Math. Mech., Vol.22, pp. 1-14 (1942)

[103] Otto, E., Fissan, H., Park, S.H., Lee, K.W.: The log-normal size distribution theory of brownian aerosol coagulation for the entire particle size range: part II–analytical solution using Dahneke's coagulation kernel. Journal of Aerosol Science, Vol. 30, pp. 17-34 (1999)

[104] Papamoschou, D., Zill, A.: Fundamental investigation of supersonic nozzle flow separation. 42nd AIAA Aero-space Sciences Meeting, Reno, Nevada, USA, AIAA-2004-1111 (2004)

[105] Papamoschou, D., Johnson, A.: Unsteady phenomena in supersonic nozzle flow separation. 36th AIAA Fluid Dynamics Conference and Exhibit, San Francisco, California, AIAA-2006-3360 (2006)

[106] Papamoschou, D., Zill,A., Johnson, A.: Supersonic flowseparation in planar nozzles. Shock Waves; Vol. 19(3), pp. 171–183 (2009)

[107] Parikh, N. M.: Effect of atmosphere on surface tension of glass. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 41, pp. 18-228 (1958)

[108] Park, S.H., Lee, K.W., Otto, E., Fissan, H.: The log-normal size distribution theory of brownian aerosol coagulation for the entire particle size range: Part I-analytical solution using the harmonic mean coagulation kernel. Journal of Aerosol Science, Vol. 30, pp. 3-16 (1999)

[109] Peters, N.: Turbulent combustion, Cambridge University Press, Cambridge, England (2000)

[110] Pitkänen, A., Mäkelä, J.M., Nurminen, M., Oksanen, A., Janka, K., Keskinen, J., Keskinen, H., Liimatainen, J.K., Hellstén, S., Määttä, T.: Numerical Study of Silica Particle Formation in Turbulent H2/O2 Flame. IFRF Combustion Journal Article Number 200509, (2005)

[111] Pope, S. B.: Turbulent flows, Cambridge Univ. Press, Cambridge, England (2005)

[112] Prandtl, L.: Allgemeine überlegungen die strömung zusammendrückbarer flüssigkeiten. Atti del V Convegno Volta, 1st edition vol XIV. p. 167 Roma Reale Accademia D'Italia (1936)

[113] Pratsinis, S.E., Kodas, T.T., Dudukovic, M.P., Friedlander, S.K.: Aerosol Reactor Design - Effect of Reactor Type and Process Parameters on Product Aerosol Characteristics. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, Vol. 25, pp. 634-642 (1986)

[114] Quaatz, J.F.: Entwicklung und Implementierung eines bimodalen polydispersen Modells zur Simulation der Größenverteilung gasdynamisch erzeugter Nanopartikel. Semesterarbeit, Technische Universität München, Lehrstuhl für Fluidmechanik Fachgebiet Gasdynamik (2009)

[115] Rakel, T., Schaber, S.:Jahrestreffen der ProcessNet-Fachausschüsse Mehrphasenströmungen und Wärme- und Stoffübertragung, 3. - 5. März 2009, Bad Dürkheim

[116] Reisgen, U., Stein, L., Balashov, B., Geffers, C.: Nanophase hardfaced coatings, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. Vol. 40, pp. 618-622 (2009)

[117] Saffman, P.G., Turner, J.S.: On the Collision of Drops in Turbulent Clouds. Journal of Fluid Mechanics Vol. 1, pp. 16-30 (1956)

[118] Salmon, J.T., Bogar, T.J., Sajben, M.: Laser Doppler velocimeter measurements in unsteady, separated, transonic diffuser flows. AIAA Journal, Vol. 21(12), pp. 1690-1697 (1983)

[119] Samsonov, G.V.(ed.) (1973) The Oxide Handbook. IFI/Plenum, New York

[120] Schild, A., Gutsch, A., Mühlenweg, H., Pratsinis, S.E.: Simulation of nanoparticle production in premixed aerosol flow reactors by interfacing fluid mechanics and particle dynamics. Journal of Nanoparticle Research Vol. 1, pp. 305–315 (1999)

[121] Schild, A., Gutsch, A., Mühlenweg, H., Pratsinis, S.E.: Simulation of nanoparticle production in premixed aerosol flow reactors by interfacing fluid mechanics and particle dynamics. J. Nanoparticles, Res. 1, pp. 305-315 (1999)

[122] Schlichting, H., Gersten, K.: Grenzschicht-Theorie, Springer-Verlag, Berlin (1997)

[123] Schmid, H.J., Tejwani, S., Artelt, C., Peukert, W.: Monte Carlo simulation of aggregate morphology for simultaneous coagulation and sintering. Journal of Nanoparticle Research, Vol. 6, pp. 613-626 (2004)

[124] Schmidt, S.J., Sezal, I.H., Schnerr, G.H., Thalhamer, M.: Riemann techniques for the simulation of compressible liquid flows with phase-transition at all Mach numbers - shock and wave dynamics in cavitating 3-D micro and macro systems. In: 46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, Nevada, AIAA paper 2008-1238 (2008)

[125] Schmidt, S.J.: Modellbildung und Simulation der wellen- und hydrodynamischen Phänome in kompressiblen Flüssigkeiten mit Phasenübergang. Dissertation in Bearbeitung, Fakultät für Maschinenwesen, Technische Universität München, München (2011)

[126] Schnerr, G.H.: Homogene Kondensation in stationären transsonischen Strömungen durch Lavaldüsen und um Profile. Habilitation, Fakultät für Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH) (1985)

[127] Schnerr, G.H., Sezal, I.H., Schmidt, S.J.: Numerical investigation of 3-D cloud cavitation with special emphasis on collapse induced shock dynamics. Physics of Fluids, Vol. 20, 040703 (2008)

[128] Schwade, B., P. Roth: Simulation of nano-particle formation in a wall-heated aerosol reactor including coalescence. Journal of Aerosol Science, Vol. 34, pp. 339-357 (2003)

[129] Schweigert, I.V., Lehtinen, K.E.J., Carrier, M.J., Zachariah, M.: Structure and properties of silica nanoclusters at high temperatures. R. Phys. ReV. B, Vol. 65, 235410 (2002)

[130] Scilab, *http://www.scilab.org*

[131] Seinfeld, J. H.: Atmospheric chemistry and physics of air pollution. Wiley, New York u.a. (1986)

[132] Seto, T., Hirota, A., Fujimoto, T., Shimada, M., Okuyama, K.: Sintering of Polydisperse Nanometer-Sized Agglomerates. Aerosol Sci. Tech., Vol. 27(3), pp. 422–438, (1997)

[133] Sezal, I.H.: 3-D Compressible Dynamics of Cavitating Multi-Phase Flows. Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen, Technische Universität München, München (2009)

[134] Shekar, S., Sander, M., Shaw, R., Smith, A.J., Braumann, A., Kraft, M.: Flame synthesis of silica nanoparticles from tetraethoxysilane. Technical Report 86, c4e-Preprint Series, Cambridge (2010)

[135] Shekar, S., Smith, A.J., Menz, W., Sander, M., Kraft, M.: A multidimensional population balance model to describe the aerosol synthesis of silica nanoparticles. Technical Report 103, c4e-Preprint Series, Cambridge (2011)

[136] Shekar, S., Smith, A.J., Kraft, M., Wagner, W.: On a multivariate population balance model to describe the structure and composition of silica nanoparticles, Cambridge (2011)

[137] Skillas, G., Becker, C., Mühlenweg, H., Behnisch, J.: Simulation of Particulates in a Carbon Black Reactor. Journal of Nanoparticle Research. Vol. 7, pp. 15-27 (2005)

[138] Slater, J.W.: NPARC Alliance Verification and Validation Archive,

[139] Speziale, C.G., Sarkar, S. and Gatski, T.B.: Modelling the pressure-strain correlation of turbulence: an invariant dynamical systems approach. J. Fluid Mech. vol. 277, pp. 245-272 (1991)

[140] Stark, R.,Wagner, B.: Experimental study of boundary layer separation in truncated ideal contour nozzles. ShockWaves, Vol. 19(3), pp. 185–191 (2009)

[141] Summerfield, M., Foster, C.R., Swan, W.C.: Flow Separation in Over-Expanded Supersonic Exhaust Nozzles. Jet Propulsion, Vol. 24(5), pp. 319-321 (1954)

[142] Sun, L.Q., Sugiyama, H., Mizobata, K., Fukuda, K.: Numerical and Experimental Investigations on the Mach 2 Pseudo-ShockWave in a Square Duct. J. Vis., Vol. 6(4), pp. 363–370 (2003)

[143] Sun, L.Q., Sugiyama, H., Mizobata, K., Hiroshima, T., Tojo, A.: Numerical and experimental study of the Mach 2 pseudo-shock wave in a supersonic duct. Jiang, Z. (ed.) Proceedings of the 24th International Symposium on Shock Waves, Beijing, China, 11–16 July, pp. 487–492 Springer, Berlin (2004)

[144] Tsantilis, S., Briesen, H., Pratsinis, S. E.: Sintering Time for Silica Particle Growth. Aerosol Sci. Tech. Vol. 34, pp. 237-246 (2001)

[145] Tsantilis, S.: Primary AND Agglomerate Aerosol Dynamics, Dissertation No. 14695, ETH Zürich (2002)

[146] Ulrich, G.D.: Theory of Particle Formation and Growth in Oxide Synthesis Flames. Combust. Sci. Tech., Vol. 4, pp. 47-57 (1971)

[147] Ulrich, G.D., Milnes, B.A., Subramanian, N.S.: Particle Growth in Flames. II: Experimental Results for Silica Particles. Combust. Sci. Technol., Vol. 14, p. 243 (1976)

[148] Wallin, S., Johansson A.V.,: An explicit algebraic Reynolds stress model for incompressible and compressible turbulent flows. J. Fluid Mech., Vol. 403, pp. 89-132 (2000)

[149] Wallin, S. and Johansson A.V.: Modelling streamline curvature effects in explicit algebraic Reynolds stress turbulence models. International Journal of Heat and Fluid Flow Vol. 23, pp. 721–730 (2002)

[150] Waltrup, P.J., Billig, F.S.: Structure of shock-waves in cylindrical ducts. AIAA J., Vol. 11(10), pp. 1404–1408 (1973)

[151] Warnatz, J., Maas, U., Dibble, R.W.: Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung, Springer-Verlag, Berlin (2001)

[152] Wegener, P.P., Mack, L.M.: Condensation in supersonic and hypersonic wind tunnels. Adv. Appl. Mech., Vol. 5, pp. 307-447 (1958)

[153] Wegner, K., Stark, W.J., Pratsinis, S.E.: Flame-nozzle synthesis of nanoparticles with closely controlled size, morphology and crystallinity. Materials Letters, Vol. 55, pp. 318-321 (2002)

[154] Wegner, K., Pratsinis, S.E.: Nozzle-Quenching Process for Controlled Flame Synthesis of Titania Nanoparticles. AIChE Journal, Vol. 49, No. 7 pp. 1667-1675 (2003)

[155] Weise, A.: The separation of ßow due to compressibility shock. NACA TM No.1152 (1947)

[156] Weiß, A., Grzona, A., Olivier, H.: Behavior of shock trains in a diverging duct. Exp. Fluids., Vol. 49, pp. 355–365 (2010)

[157] Weiß, A., Grzona, A., Olivier, H., Gawehn, T., Gülhan, A.: Experiments concerning gasdynamically induced nanoparticle synthesis Proc. 6.9-11.9.2009 EAC 2009 - European Aerosol Conference, Karlsruhe, Germany (ed. in chief Metzig, G.) (2009)

[158] Wendenburg, M.: Entwicklung und Implementierung parallelisierter Routinen zur 3-D-Simulation turbulenter kompressibler Strömungen mit Phasenübergängen. Diplomarbeit, Technische Universität München (2009)

[159] Wilcox, D.C.: Turbulence Modeling for CFD. DCW Industries, Inc., La Canada, California (2002)

[160] Wilcox, D.C.: Formulation of the k-ω Turbulence Model Revisited. AIAA Journal, Vol. 46(11), pp. 2823-2838 (2008)

[161] Winkler, G.: Laufrad-Leitrad-Wechselwirkung in homogen-heterogen kondensierenden Turbinenströmungen. Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Univ. (TH) Karlsruhe, Germany 2000

[162] Winnacker Küchler Chemische Technik Dittmeyer, R. / Keim, W. / Kreysa, G. / Oberholz, A. (Hrsg.) Winnacker·Küchler: Chemische Technik Prozesse und Produkte, 5. erweiterte und aktualisierte Auflage 2003-2005

[163] Winnemöller, T., Meinke, M., Schröder, W.: Turbulent mixing in an accelerated nozzle flow. International Journal of Heat and Fluid Flow Vol. 31(3), pp. 342-350 (2010)

[164] Wu, M.K., Windeler, R.S., Steiner, C.K.R., Börs, T., Friedlander, S.K.: Controlled synthesis of nanosized particles by aerosol processes. Aerosol Sci. Tech., Vol. 19 pp. 527–548 (1993)

[165] Wu, M., Bookey, P.,Martin, M.P., Smits, A.J.: Analysis of shockwave/turbulent boundary layer interaction using DNS and experimental data. AIAA Paper 05-310, (2005)

[166] Xiao, Q., Tsai, H.M., Papamoschou, D.: Numerical investigation of supersonic nozzle flow separation. AIAA J., Vol. 45, pp. 532–541 (2007)

[167] Xiong, Y., Akhtar, M.K., Pratsinis, S.E.: Formation of agglomerate particles by coagulation and sintering-Part II.The evolution of the morphology of aerosol-made Titania, Silica and Silica-doped Titania powders. J. Aerosol Sci., Vol. 24, pp. 301–313 (1993)

[168] Xiong, Y., Pratsinis, S.E.: Formation of agglomerate particles by coagulation and sintering-Part I. A two-dimensional solution of the population balance equation, J. Aerosol Sci., Vol. 24, pp. 283–300 (1993)

[169] Yakhot, V., Orszag, S.A., Thangam, S., Gatski, T.B., Speziale, C.G.: Development of turbulence models for shear flows by a double expansion technique. Physics of Fluids A, Vol. 4, No. 7, pp. 1510-1520 (1992)

[170] Mingzhou Yu, Lihua Chen, Hanhui Jin, Jianren Fan: Large eddy simulation of coherent structure of impinging jet Journal of Thermal Science, Vol. 14(2), pp. 150-155

[171] Zachariah, M.R., Carrier, M.J.: Molecular dynamics computation of gas-phase nanoparticle sintering. J. Aerosol Sci., Vol. 30(9), pp. 1139-1151 (1999)

[172] Zachariah, M.R., Tsang, W.: Ab-Initio Computation of Thermochemistry and Kinetics in the Oxidation of Gas Phase Silicon Species. Chemical Prospectives of Microelectronics Materials III, Vol. 282, pp. 493-498 (1993)

[173] Zierep, J.: Theoretische Gasdynamik. G. Braunn, Karlsruhe, reprint of 3rd edition (1991)

[174] Zierep, J., Lin.S.: Bestimmung des Kondensationsbeginns bei der Entspannung feuchter Luft in Überschalldüsen. Forsch. Ingenieurwes., Vol. 33 pp. 169-172 (1967)

[175] Zierep, J.: Strömungen mit Energiezufuhr. G. Braun, Karlsruhe (1990)

[176] Zierep, J.: Similarity laws and modeling. Gas dynamics series of monographs (ed. Wegener, P.P.). New York: Marcel Dekker (1971)