

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen

Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Thomas Kunzelmann

aus Ludwigshafen am Rhein

Tag der mündlichen Prüfung: 14.06.2002

Charakterisierung von Sprayflammen mittels abbildender Laserspektroskopie

Gutachter: Prof. Dr. J. Wolfrum
Prof. Dr. G. Wolf

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Flammen-Modellierung	3
2.1	Beschreibung der Gasphase	3
2.1.1	Die Erhaltungsgleichungen	3
2.1.2	Die Bewegungsgleichung	4
2.1.3	Die Reynoldszahl	4
2.1.4	Laminare Diffusion	5
2.1.5	Turbulenter Transport	5
2.2	Beschreibung der flüssigen Phase	7
2.2.1	Tropfenstabilität	7
2.2.2	Modelle	8
2.2.3	Mittlere und repräsentative Durchmesser	10
2.2.4	Tropfenverdampfung	10
2.3	Reaktionsmodell	14
2.3.1	Unendlich schnelle Chemie	14
2.3.2	Endlich schnelle Chemie	15
3	Spektroskopische Grundlagen	17
3.1	Zweiatomige Moleküle	17
3.1.1	Schwingung	17
3.1.2	Rotation	18
3.1.3	Rotations-Schwingungs-Spektren	18
3.1.4	Kombination von elektronischem, Vibrations- und Rotationsübergang	19
3.2	Mehratomige Moleküle	19
3.2.1	Das Übergangsmatrixelement	19
3.2.2	Jablonski-Diagramm	20

3.2.3	Stoßlöschung (Quenchen)	22
3.2.4	Fluoreszenz-Quantenausbeute	22
3.3	Boltzmann-Verteilung	23
3.4	Zwei-Niveau-System	23
3.5	Einflüsse auf die Fluoreszenz-Intensität	27
3.5.1	Temperaturabhängigkeit der Grundzustandsbesetzung	27
3.5.2	Überlappung von Absorptionslinie und spektralem Laserprofil	27
4	Erzeugung der vermessenen Sprays	29
4.1	Der Spraybrenner	29
4.2	Der Schwingblendengenerator	32
4.3	Der Medikamenten-Vernebler	34
5	Entwicklung und Anwendung der LIF/Mie-drop-sizing-Technik	35
5.1	Überblick über Techniken zur Tropfengrößen-Bestimmung	35
5.1.1	Sondentechniken	35
5.1.2	Berührungslose Techniken	35
5.2	Funktionsweise der LIF/Mie-Technik zur Bestimmung des Sauterdurchmessers	36
5.3	Voruntersuchungen	38
5.3.1	Absorptions- und Emissionsbereiche der Farbstoffe	38
5.3.2	Abhängigkeiten von Streulicht und Toluol-LIF-Intensität vom Tropfen- durchmesser	39
5.3.3	Abhängigkeit der LIF-Signale von der Farbstoff-Konzentration	43
5.3.4	Linearität der LIF-Signale der Farbstoffe bezüglich der Laserintensität . .	46
5.4	Besonderheiten bei verdampfenden Systemen	47
5.4.1	Verdampfung abhängig von der Tropfengröße	48
5.4.2	Verdampfung abhängig von der Temperatur	49
5.4.3	Siedepunkt-abhängige Effekte	50
5.4.4	Farbstoffsignal aus der Gasphase	52
5.4.5	Einfluß von Absorptionseffekten	52
5.4.6	Temperatureffekte	53
5.5	LIF/Mie-drop-sizing in der Sprayflamme	53

5.5.1	Experimente	53
5.5.2	Auswertung	54
5.5.3	Quantitative Sauterdurchmesser	57
5.5.4	An- und Abreicherungseffekte	58
5.5.5	Fehlerdiskussion	66
5.5.6	Ereignishäufigkeit des Auftretens flüssiger Phase	70
5.6	Ausblick	72
5.6.1	Ab- und Anreicherungseffekte	72
5.6.2	Effektivere Unterdrückung des Hintergrundsignals	73
5.6.3	Sonstige Optimierung	74
6	Ermittlung der Tropfengeschwindigkeiten	75
6.1	Grundlagen	75
6.1.1	Meßprinzip	75
6.1.2	Kreuzkorrelationsverfahren	76
6.1.3	Geltungsbereiche und Genauigkeit	76
6.1.4	Vergleich mit anderen Messtechniken	77
6.2	Experimenteller Aufbau	78
6.2.1	Laser und Strahloptik	78
6.2.2	Kamerasystem und Detektionsoptik	78
6.3	Auswertung	79
6.4	Ergebnisse	80
7	Hydroxyl(OH)-LIF-Verteilungen	83
7.1	Das OH-Radikal in der Verbrennung	83
7.2	Spektroskopie des OH-Radikals	84
7.2.1	Anregungs- und Detektionsschema	84
7.2.2	Zusammenhang zwischen OH-LIF-Verteilungen und OH-Teilchenzahl	85
7.3	Spektrale Identifikation von OH-LIF in der Sprayflamme	86
7.3.1	Experimenteller Aufbau	86
7.3.2	Ergebnisse	87
7.4	Zweidimensionale Detektion von OH-LIF und Hintergrundsignal	90

7.4.1	Experiment	90
7.4.2	Auswertung	90
7.4.3	Ergebnisse	92
8	Zusammenfassung	97
	Literaturverzeichnis	99
	Danksagung	103

1. Einleitung

Die Verbrennung flüssiger Brennstoffe gewährleistet die Energieversorgung in vielen stationären und mobilen Verbrennungssystemen, wie Heizungsbrennern, Kraftfahrzeugmotoren oder Flugzeugturbinen. Einerseits stellen jedoch die durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe auftretenden Schadstoffemissionen eine wachsende Bedrohung für Mensch und Umwelt dar. Andererseits sind die Vorräte an fossilen Energieträgern begrenzt.

Daher ist es von großer Bedeutung, bei der Nutzung von fossilen Energieträgern auf einen hohen Wirkungsgrad bei gleichzeitiger Senkung der Schadstoffemissionen zu achten. Die Optimierung von Verbrennungssystemen durch empirische Methoden stößt immer wieder an ihre Grenzen. Um weitere Fortschritte in der Entwicklung effizienter Verbrennungssysteme zu gewährleisten, ist das Verständnis der dem Verbrennungsprozeß zugrundeliegenden mikroskopischen Vorgänge unerlässlich. Deren berührungslose zeitlich und räumlich hochaufgelöste Beobachtung in situ gewährleistet die Laser-Lichtschnitt-Technik.

Der innerhalb einer Kooperation mit der Universität Berkeley entwickelte und in dieser Arbeit untersuchte Zerstäuberbrenner für flüssigen Kraftstoff, besteht aus einer kommerziell erhältlichen Kraftstoffdüse und einem mit Luft betriebenen Hüllstrom, welcher wohldefinierte Randbedingungen gewährleistet. Damit ist dieser Brenner ein interessantes Objekt zur Validierung mathematischer Sprayflammen-Modellierungen.

Eine der Eingangsgrößen, die diese benötigen, ist der sogenannte Sauterdurchmesser der Kraftstofftröpfchen. Er ist definiert als Quotient von mittlerem Tropfenvolumen und mittlerer Tropfenoberfläche. Seine experimentelle Bestimmung erfolgte durch eine zweidimensionale Meßtechnik, die auf der simultanen Detektion des Fluoreszenzsignals eines dem Kraftstoff zugesetzten Farbstoffes und dem Streulicht an der Tropfenoberfläche beruht. Der Quotient aus beiden Größen ist proportional zum Sauterdurchmesser des Sprays.

Durch Verwendung von Farbstoffen mit verschiedenen Siedepunkten wurden An- und Abreicherungsprozesse während der Verdampfung beobachtet. In verdampfenden Sprays können solche Effekte die gemessenen Werte des Sauterdurchmessers verfälschen, enthalten aber auch Informationen über den Verdampfungsprozeß und damit über die Gemischaufbereitung.

Weitere wichtige Eingangsparameter für mathematische Modellierungen dieser turbulenten Zweiphasenströmung sind die Tropfengeschwindigkeiten, die mittels Particle Imaging Velocimetry (PIV) in einem zweidimensionalen radialen Schnitt bestimmt wurden.

Eine wichtige intermediäre Spezies in Verbrennungsprozessen ist das Hydroxylradikal (OH), dessen laserinduziertes Fluoreszenzsignal (LIF-Signal) in dieser Arbeit detektiert wurde. Es kommt in der Reaktionszone und im heißen Abgas vor und kennzeichnet somit Regionen hoher Temperatur, in denen Verdampfungsprozesse verstärkt auftreten. Seine Konzentrationsverteilung wird zur Validierung mathematischer Modelle herangezogen.

2. Flammen-Modellierung

Gerade weil diese Arbeit experimenteller Natur ist, soll dieses Kapitel einen Überblick verschaffen, wofür die gemessenen Daten in der Modellierung benötigt werden. Zu Beginn werden mathematische Grundlagen für die Beschreibung der Gasphase einer Sprayflamme aufgeführt. Es folgt die Beschreibung der flüssigen Phase. Unerlässlich zum Verständnis einer Sprayflamme ist die Miteinbeziehung chemischer Reaktionen in die Modellbildung; sie wird deshalb im letzten Abschnitt behandelt.

2.1 Beschreibung der Gasphase

2.1.1 Die Erhaltungsgleichungen

Bei der mathematischen Modellierung von Verbrennungsprozessen spielt die Lösung von Erhaltungsgleichungen eine wichtige Rolle. Als Erhaltungsgrößen treten die Gesamtmasse, die Speziesmasse, der Impuls und die Energie auf. Wir betrachten nach [44] eine dieser extensiven Größen $F(t)$, und die dazugehörige Dichte $f(\vec{r}, t)$ in einem Volumenelement V , welches durch die Oberfläche A begrenzt ist (vgl. Abbildung 2.1). Der Wert von $F(t)$ ergibt

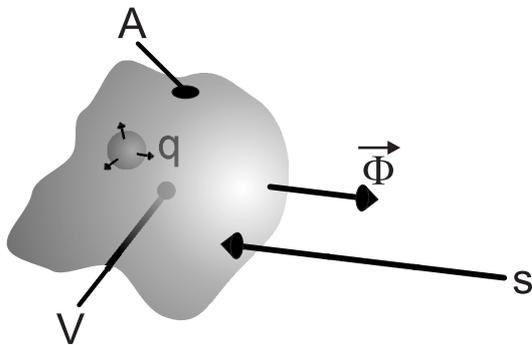


Abb. 2.1: Volumenelement V und seine Oberfläche A zur Veranschaulichung von Fluß $\vec{\Phi}$, Quellterm q und Fernwirkung s .

sich durch Integration über das Volumenelement V : $F(t) = \int_V f(\vec{r}, t) dV$. Eine Änderung von F kann durch folgende Prozesse stattfinden:

1. Fluß $\vec{\Phi}$ von F pro Zeiteinheit durch die Flächeneinheit des Volumenelementes V .
2. Erzeugung oder Vernichtung von F pro Zeiteinheit innerhalb von V durch einen Quellterm q (zum Beispiel durch chemische Reaktion).
3. Änderung von F durch eine Fernwirkung s (zum Beispiel durch Strahlung).

Hieraus läßt sich eine Bilanzgleichung für sämtliche Erhaltungsgrößen aufstellen [44]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \vec{\Phi} = q + s \quad (2.1)$$

Außer den Erhaltungsgleichungen für die einzelnen physikalischen Größen ist zur Beschreibung ihres Transportes noch die Bewegungsgleichung nötig, die im folgenden Abschnitt vorgestellt wird.

2.1.2 Die Bewegungsgleichung

Die Grundgleichung für die Strömung eines viskosen Mediums ist die Navier-Stokes-Gleichung. Sie gründet in der Impulserhaltung und entsteht aus der Euler'schen Bewegungsgleichung durch Vernachlässigung von Corioliskräften. Für Strömungsgeschwindigkeiten \vec{v} klein gegen die Schallgeschwindigkeit ist das Medium näherungsweise inkompressibel. In diesem Fall, der bei der Beschreibung von Sprayflammen Gültigkeit besitzt, lautet die Navier-Stokes-Gleichung:

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho(\vec{v}\nabla)\vec{v} = -\nabla p + \rho\vec{g} + \nu\rho\Delta\vec{v} \quad (2.2)$$

Hier kennzeichnet ρ die Massendichte, \vec{v} die Strömungsgeschwindigkeit und ν die kinematische Zähigkeit. Der erste Term bedeutet eine rein zeitliche Beschleunigung an festem Ort. Der zweite Term, die sogenannte Feldbeschleunigung, kommt dadurch zustande, daß das Medium bei seiner Bewegung in einem gegebenen Geschwindigkeitsfeld an einen Ort gelangt, an dem die Strömung eine andere Geschwindigkeit hat. Auf der rechten Seite stehen die Druckgradientenkraft, die Schwerkraft und die innere Reibung. Eine wichtige Eigenschaft der Navier-Stokes-Gleichungen ist ihre Nichtlinearität in der Geschwindigkeit, verursacht durch den Feldbeschleunigungsterm.

2.1.3 Die Reynoldszahl

Bei einer laminar-viskosen Strömung sind die Trägheitskräfte von gleicher Größenordnung wie die der Zähigkeit. Makroskopisch liegt die Strömung in parallelen Schichten vor. Mikroskopisch existiert ein Impulsaustausch zwischen den einzelnen Schichten als Ursache für die innere Reibung.

Turbulenz ist eine zeitlich und räumlich nichtstationäre Bewegungsform und tritt dann auf, wenn die Kräfte der Massenträgheit die Kräfte der Viskosität weit übersteigen. Zufällig verursachte Störungen des Strömungsfeldes werden dann nicht mehr durch die Viskosität des Mediums durch Dämpfung kompensiert.

Bildet man das Verhältnis aus Massenträgheits- und viskosen Kräften, so erhält man die Reynoldszahl Re als ein Kriterium für die Stärke der Turbulenz [38]:

$$Re = \frac{\rho \cdot v^2 / l}{\nu \cdot \rho \cdot v / l^2} = \frac{v \cdot l}{\nu} \quad (2.3)$$

Hierbei wurde die charakteristische Länge l eingeführt, welche ein Maß dafür ist, auf welcher Strecke die Strömungsgeschwindigkeit sich in charakteristischer Weise ändert. Weiterhin bedeuten v die Strömungsgeschwindigkeit, ν die kinematische Zähigkeit und ρ die Dichte des Mediums. Von der jeweiligen Problemstellung abhängig, liegt für Reynoldszahlen bis zu einigen Tausend eine laminare Strömung vor; für größere Reynoldszahlen besitzt die Strömung turbulenten Charakter.

2.1.4 Laminare Diffusion

Besteht in einem Medium für eine skalare oder vektorielle Größe c ein Gradient in z -Richtung, so findet bereits durch thermische Diffusion ein Ausgleich der unterschiedlichen Konzentrationen in Form eines Diffusionsstromes j_z entgegen dem Gradienten statt. Der Fick'sche Ansatz sieht eine umgekehrte Proportionalität zwischen dem Gradienten und dem Diffusionsstrom mit der Diffusionskonstanten D vor:

$$j_z = -D \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2.4)$$

Für die Beschreibung von Sprayflammen ist der Austausch von Impuls und Wärme sowie Materie von Bedeutung.

2.1.5 Turbulenter Transport

Die Ursache von turbulenten Strömungsformen liegt in Scherschichten, die entweder zwischen Fluiden unterschiedlicher Geschwindigkeiten (freie Turbulenz) oder aber zwischen Fluid und Wand entstehen (induzierte Turbulenz).

Energiekaskade

In den Scherschichten bilden sich zunächst Wirbel unterschiedlicher Größe, die durch die Strömung transportiert werden. Nach dem Prinzip der Energiekaskade [44] wechselwirken die Wirbel miteinander und zerfallen dabei zu immer kleineren Wirbeln höherer Frequenz, bis schließlich ihre kinetische Energie durch die molekulare Reibung dissipiert wird. Ein Maß für die Dimensionen der Wirbel, welche am Anfang der Kaskade stehen, ist das sogenannte integrale Längenmaß l_0 . Dieses wird durch die Systemabmessungen bestimmt. Die Wirbeldimensionen am Ende der Kaskade werden durch die sogenannte Kolmogorov-Länge l_k charakterisiert, welche hauptsächlich durch die Fluidviskosität gegeben ist.

Reynold'sche Zerlegung

Im Gegensatz zur Geschwindigkeit einer geordneten Strömung, die in Betrag und Richtung festgelegt ist, weist die Geschwindigkeit einer turbulenten Strömung statistische Schwankungen auf, sogenannte Fluktuationen. Diese Fluktuationen und deren zeitliches Verhalten werden zur Charakterisierung der turbulenten Strömung herangezogen. Der Momentanwert $\vec{v}(t)$ einer turbulenten Strömung läßt sich darstellen als Summe von zeitlichem Mittelwert $\bar{\vec{v}}$ und der Abweichung \vec{v}' :

$$\vec{v}(t) = \bar{\vec{v}} + \vec{v}'(t) = \frac{1}{T} \int_0^T \vec{v}(t) dt + \vec{v}'(t) \quad (2.5)$$

Hierbei bedeutet T die Mittelungszeit. Für hinreichend große Mittelungszeiten wird der Wert von $\bar{\vec{v}}$ unabhängig von T und das zeitliche Mittel über die Fluktuationen verschwindet.

Im folgenden wird aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Vektorschreibweise verzichtet.

Energiedichtespektren

Die turbulente Bewegung setzt sich aus Bewegungen verschiedener Frequenzen ν zusammen. Jede dieser Frequenzen leistet einen bestimmten Beitrag zur mittleren turbulenten Gesamtenergie $E_{kin,t}$. Energiedichtespektren geben über die spektrale Zusammensetzung der turbulenten Energie Auskunft. Ein Weg, diese spektrale Zusammensetzung zu erhalten, führt über eine Fouriertransformation der zeitabhängigen turbulenten Fluktuationen $v'(t)$. In einer Dimension ist die Gesamtenergie bis auf einen Faktor $\frac{1}{2}$ gegeben durch folgenden Ausdruck:

$$E_{kin,t} = \overline{(v'(t))^2} \quad (2.6)$$

Hierbei kennzeichnet $\overline{(v'(t))^2}$ eine Mittelung über eine endliche Zeit T :

$$\overline{v'^2} = \frac{1}{T} \int_0^T (v'(t))^2 dt$$

Man führt die spektrale Verteilungsfunktion $f(\nu)$ ein, die angibt, welcher Anteil dE an der Gesamtenergie auf das Frequenzband zwischen ν und $d\nu$ entfällt:

$$dE_{kin,t} = \overline{v'^2} f(\nu) d\nu \quad (2.7)$$

Diese spektrale Verteilungsfunktion läßt sich auf eine Fourier-Analyse der zeitabhängigen turbulenten Geschwindigkeitsfluktuationen zurückführen [38]:

$$f(\nu) = \frac{|F(\nu)|}{T \overline{v'^2}} \quad (2.8)$$

In diesem Ausdruck steht $|F(\nu)|$ für die Fourier-Transformierte von $v'(t)$:

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} v'(t) e^{-2\pi i \nu t} dt \quad (2.9)$$

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der spektralen Zusammensetzung der turbulenten Bewegung ist die Anwendung der Autokorrelationsfunktion, welche ein Maß dafür ist, wie stark die Geschwindigkeiten zu einem Zeitpunkt t mit jenen zu einem früheren Zeitpunkt $t - \tau$ oder zu einem späteren Zeitpunkt $t + \tau$ korreliert sind. Hierfür wählt man meist die Euler'sche Betrachtungsweise, da hier der Beobachter ortsfest ist, was dem Aufbau vieler Experimente entspricht. Es werden die zeitlichen Korrelationen der Geschwindigkeiten verschiedener Strömungspakete am selben Ort betrachtet. In der Definition der Euler'schen Autokorrelationsfunktion R_E wird dementsprechend über die Zeit gemittelt.

$$R_E(\tau) = \frac{\overline{v'(t) \cdot v'(t + \tau)}}{\overline{v'^2(t)}} \quad (2.10)$$

Durch Fouriertransformation läßt sich ein Zusammenhang zwischen der Euler'schen Autokorrelationsfunktion und der spektralen Verteilungsfunktion $f(\nu)$ des Energiedichtespektrums herstellen:

$$R_E(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\nu) \cdot e^{-2\pi i \nu \tau} d\nu \quad (2.11)$$

Beziehungsweise:

$$f(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} R_E(\tau) \cdot e^{2\pi i \nu \tau} d\tau \quad (2.12)$$

Nachdem bisher Transportphänomene der Gasphase behandelt wurden, soll nun die flüssige Phase in die Beschreibung miteinbezogen werden.

2.2 Beschreibung der flüssigen Phase

Um für die Verbrennung zur Verfügung zu stehen, muß der Brennstoff aus der flüssigen Phase in die Gasphase überführt werden, sich mit Oxidationsmittel (im hier betrachteten Fall: Luft) vermischen und schließlich verbrennen. Dieser Ablauf kann in folgende Einzelschritte untergliedert werden [20]:

1. Zerstäubung des flüssigen Treibstoffs
2. Verteilung der entstandenen Tropfen in der umgebenden Luft
3. Tropfenverdampfung und Wärmeaustausch mit der Umgebung
4. Vermischung des Kraftstoffdampfes mit der umgebenden Luft und Verbrennung in einer Vormischflamme bzw. in einer Diffusionsflamme

Zunächst wird anhand eines einzelnen Tropfens die Tropfenstabilität betrachtet, die bei der Zerstäubung überwunden werden muß. Es folgt ein Überblick über die mathematischen Verfahren, mit welchen man ein komplexes System wie ein reagierendes Spray beschreiben kann. Hierbei zeigt es sich, daß es sinnvoll sein kann, statt mit einem ganzen Spektrum an Tropfengrößen zu rechnen, einen einzigen Tropfen-Durchmesser zu wählen, der das Spray in geeigneter Weise repräsentiert. Abschließend wird auf die Tropfenverdampfung eingegangen, deren Ablauf einen entscheidenden Beitrag zur Sprayverbrennung liefert.

2.2.1 Tropfenstabilität

Ein Flüssigkeitstropfen wird durch die Oberflächenspannung zusammengehalten, wobei die Oberflächenenergie für einen sphärischen Tropfen minimal wird. Durch externe, wie zum Beispiel aerodynamische, Kräfte kann ein Tropfen verformt werden bis hin zum Tropfenaufbruch. Dieser Vorgang kann sich mehrmals wiederholen, bis ein stabiler Tropfen erreicht ist. Wir betrachten Tropfen mit dem Radius r und so geringer Viskosität, daß die Deformation des Tropfens nur durch Kräfte F_σ , welche durch Oberflächenspannung σ

entstehen, und durch die aerodynamischen Kräfte F_A bestimmt wird. Die Kräftebilanz lautet für einen stabilen Tropfen [15]:

$$F_\sigma = 2\pi r \sigma = C_W \frac{\rho_a v^2}{2} \pi r^2 = F_A \quad (2.13)$$

Hier kennzeichnen v die Relativgeschwindigkeit zwischen dem Tropfen und der ihn umgebenden Luft, C_W den Widerstandskoeffizienten und ρ_A die Dichte der Luft. Als Maß für die Stärke der aerodynamischen Kräfte relativ zu denen der Oberflächenspannung definiert man die Weber-Zahl We :

$$We = \frac{2r\rho_A v^2}{\sigma} \quad (2.14)$$

Damit erhält man als Kriterium für das Tropfen-Aufbrechen:

$$We = \frac{8}{C_W} \quad (2.15)$$

Nachdem bisher die Stabilität eines einzelnen Tropfens betrachtet wurde, werden nun mathematische Modelle vorgestellt, mit deren Hilfe man die Integration vieler Tropfen in die Beschreibung der Sprayflamme erreichen kann.

2.2.2 Modelle

Die Hauptansätze der Spraymodellierung lassen sich in zwei Kategorien einteilen, die hier erwähnt werden sollen: Einphasen- oder Locally Homogeneous-Flow (LHF)-Modelle und Zweiphasen- oder Separated Flow (SF)-Modelle.

Locally Homogeneous-Flow-Modelle: Den LHF-Modellen liegt zugrunde, daß sich flüssige Phase und Gasphase im thermodynamischen und dynamischen Gleichgewicht befinden, das heißt der Austausch von Masse, Impuls und Wärme zwischen den Phasen wird als schnell angesehen im Vergleich zu dem Transport durch die Strömung. An jeder Stelle in der Strömung besitzen beide Phasen gleiche Temperatur und Geschwindigkeit. Besonders beim Auftreten großer Tropfen, etwa in Düsennähe, oder bei reagierenden Sprays wird dies nicht der Fall sein.

Separated-Flow-Modelle: Die SF-Modelle hingegen berücksichtigen den Transport von Masse, Impuls und Wärme zwischen den Phasen und lassen sich in drei weitere Modelle einteilen:

Modelle der Kontinuumsformulierung (CFM): Hierbei stellt man sich die Tropfen und die Gasphase als Kontinua vor, die sich durchdringen. Nachteile dieses Ansatzes sind unter anderem Schwierigkeiten bei der Modellierung polydisperser Sprays.

Kontinuierliches Tröpfchenmodell (CDM): Die große Zahl von Einzeltropfen unterschiedlicher Größe und Geschwindigkeit legen eine statistische Behandlung nahe. Die Eigenschaften eines Tropfens zur Zeit t können charakterisiert werden durch seinen Radius r_p , seine Position \vec{x}_p und seine Geschwindigkeit \vec{v}_p . Die Wahrscheinlichkeit einen Tropfen der chemischen Zusammensetzung j zur Zeit t im Orts-Intervall $[\vec{x}_p, \vec{x}_p + d\vec{x}_p]$ und Geschwindigkeits-Intervall $[\vec{v}_p, \vec{v}_p + d\vec{v}_p]$ anzutreffen, ist gegeben durch:

$$f_{p,j}(r_p, \vec{x}_p, \vec{v}_p, t) dr_p d\vec{x}_p d\vec{v}_p \quad (2.16)$$

Hierin steht f für die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion. Bei dem CDM-Modell wird die Interaktion zwischen Tropfen und Gasphase berücksichtigt - nicht jedoch die Interaktion zwischen den einzelnen Tropfen.

Diskrete Tröpfchenmodelle (DDM): Die Verteilungsfunktion des CDM-Modells liefert zwar die genaue Sprayzusammensetzung, ist aber rechenintensiv und stellt hohe Anforderungen an den Speicherplatz. Um diesem Nachteil Rechnung zu tragen, geht man häufig von einer diskretisierten Verteilungsfunktion aus, indem man eine endliche Anzahl von Tropfen verschiedener Größe, Geschwindigkeit, Position und chemischer Zusammensetzung zu einer Tropfenklasse zusammenfasst. Eine solche Verteilung kann durch ein Histogramm dargestellt werden, wie zum Beispiel die Größenverteilung in Abbildung 2.2. Auf der Abszisse wird die Tropfengröße aufgetragen, wobei die Tropfen in Größenklassen $[D_i - \Delta D_i, D_i + \Delta D_i]$ zusammengefasst werden. (Für den Grenzfall $\Delta D \rightarrow 0$ erhält man eine kontinuierliche Verteilung.) Auf der Ordinate kann entweder die Zahl der je-

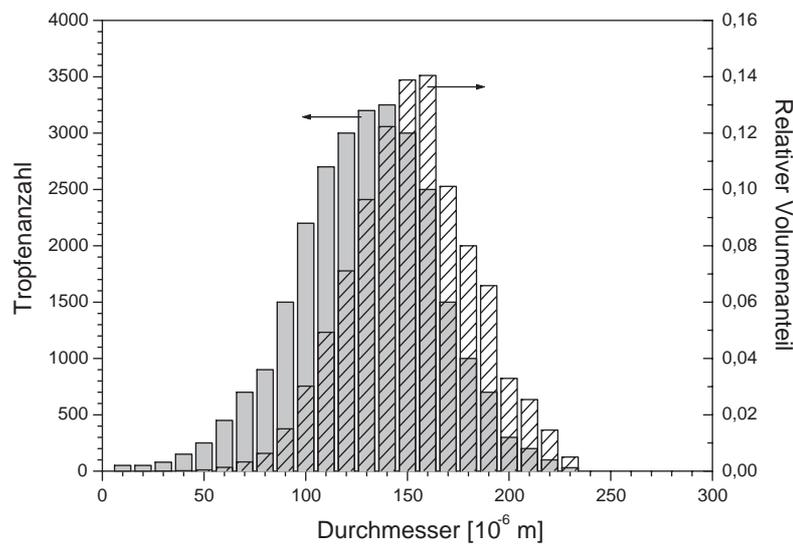


Abb. 2.2: Histogramm zur Darstellung einer Tropfen-Größenverteilung bezogen auf Gesamt-tropfenanzahl (links) beziehungsweise auf Gesamttropfenvolumen (rechts).

weiligen Tropfengröße aufgetragen werden, oder aber ihr Anteil am Gesamtvolumen. Bei der zweiten Möglichkeit verschiebt sich, im Vergleich zur ersten, aufgrund der kubischen

Abhängigkeit des Volumens vom Durchmesser das Maximum der Verteilung zu größeren Durchmessern (siehe 2.2). So hat zum Beispiel ein Tropfen mit dem Durchmesser $100 \mu\text{m}$ das Volumen von 1000 Tropfen mit Durchmesser $10 \mu\text{m}$.

2.2.3 Mittlere und repräsentative Durchmesser

Statt mittels einer ganzen Größenverteilung kann es von Interesse sein, das Spray mittels eines einzigen, mittleren Durchmessers zu beschreiben. Die allgemeine Definition eines mittleren Durchmessers D lautet [31]:

$$(D_{ab})^{a-b} = \frac{\int_{D_0}^{D_m} D^a \left(\frac{dN}{dD}\right) dD}{\int_{D_0}^{D_m} D^b \left(\frac{dN}{dD}\right) dD} \quad (2.17)$$

a und b sind ganze Zahlen größer Null. Die Summe aus a und b wird Ordnung des mittleren Durchmessers genannt. Ein häufig verwendeter mittlerer Durchmesser ist D_{32} , der sogenannte Sauterdurchmesser. Ein Tropfen mit diesem Durchmesser besitzt dasselbe Verhältnis von Volumen zu Oberfläche wie das ganze Spray. Der Sauterdurchmesser wird häufig verwendet, um ein polydisperses Spray durch ein äquivalentes monodisperses Spray zu beschreiben [20] und kann experimentell durch laserspektroskopische Meßverfahren ermittelt werden [22, 46]. Aus der Messung von an der Tropfenoberfläche gestreutem Laserlicht (Mie-Streuung) erhält man hierbei eine Information über die Oberfläche des Sprays. Die Bestimmung des Sprayvolumens erfolgt zum Beispiel durch laserinduzierte Fluoreszenz. In Kapitel 5 sind derartige Messungen und ihre Auswertung detailliert beschrieben. Weitere Beispiele für mittlere Durchmesser sind D_{10} , der für das arithmetische Mittel der Größenverteilung steht, und D_{30} , welcher das arithmetische Mittel der Volumenverteilung symbolisiert.

Von den mittleren Durchmessern grundsätzlich zu unterscheiden sind die charakteristischen Durchmesser, welche sich auf die Tropfenvolumen-Verteilungsfunktion beziehen und eine Information über den Anteil des Gesamtvolumens, der in Tropfen bis zum jeweiligen repräsentativen Durchmesser vorkommt, beinhalten. Ein Beispiel ist $D_{0,5}$, für den gilt, daß 50 % des Flüssigkeitsvolumens in Tropfen kleiner als $D_{0,5}$ enthalten ist.

Mittlere und repräsentative Durchmesser reichen zur Charakterisierung eines Sprays nicht aus. So können Sprays mit dem gleichen repräsentativen Durchmesser durchaus eine unterschiedliche Tropfengrößenverteilung aufweisen. Daher führt man weitere Parameter ein, welche die Streubreite der Verteilungsfunktion betreffen. Detailliertere Informationen finden sich bei [31].

2.2.4 Tropfenverdampfung

Bei der Verbrennung eines Sprays spielt dessen Verdampfung eine entscheidende Rolle, da nur bereits verdampfter Kraftstoff verbrennt. Die Tropfenverdampfung beinhaltet simultane Wärme- und Massentransferprozesse, wobei die zur Verdampfung notwendige Wärme

dem Tropfen über seine Oberfläche durch Wärmeleitung und Konvektion aus der ihn umgebenden heißen Gasphase zugeführt wird. Verdampfte Moleküle werden durch Diffusion und konvektiven Transport in die Gasphase eingebracht. Die Verdampfungsrate ist abhängig von Druck, Siedepunkt der Flüssigkeit, Tropfengrößen, Transporteigenschaften des Gases und Relativgeschwindigkeit zwischen Tropfen und Gas.

Grundsätzlich sind zwei Annahmen zur Modellierung der Sprayverbrennung denkbar: Einerseits betrachtet man einen verdampfenden Tropfen, dessen verdampfter Anteil in der oxidierenden Atmosphäre als Diffusionsflamme abbrennt (heterogene Verbrennung). Andererseits besteht die Annahme einer komplett verdampften Flüssigkeit, die sich vor der Verbrennung vollständig mit der Verbrennungsluft gemischt hat. Die Eigenschaften einer solchen Flamme sind denjenigen einer vorgemischten Gasflamme ähnlich.

Je nach Kraftstoff-Zusammensetzung existieren folgende Modellansätze zur Beschreibung der Tropfenverdampfung:

- **Einstoffmodelle:** Diese sind geeignet, Verdampfungsvorgänge von Reinstoffen wie Wasser oder Alkohole zu beschreiben.
- **Mehrstoffmodelle:** Sie verwenden eine Mischung aus zwei oder mehr Reinstoffen, um den Mehrkomponenten-Charakter der Flüssigkeit zu simulieren.
- **Realstoffmodelle:** Diese simulieren entweder die Verdunstung von Tropfen mit sehr vielen Komponenten (direkte Simulation), oder benutzen Korrelationsansätze, um die Stoffdaten der Tropfenflüssigkeit im Verlauf der Verdunstung entsprechend experimentell ermittelter Stoffdaten zu variieren. Die direkte Simulation eignet sich wegen ihres großen Rechenzeitbedarfs nicht zur Berechnung von Sprühstrahlen, sondern beschränkt sich auf die Beschreibung von Einzeltropfen.

Einstoffmodelle

D^2 -Modell: Dem einfachsten Verdunstungsmodell liegt das sogenannte D^2 -Gesetz zugrunde. Ihm zufolge werden die Tropfen vor dem Verdampfungsvorgang auf Siedetemperatur erhitzt. Anschließend erfolgt eine Verdampfung nach Formel 2.18. Hierbei kennzeichnen D_0 den anfänglichen Tropfendurchmesser, $D(t)$ den Tropfendurchmesser zur Zeit t und λ_{st} die Verdampfungskonstante.

$$D_0^2 - D^2(t) = \lambda_{st}t \quad (2.18)$$

Die Formel soll im folgenden abgeleitet werden: Wir betrachten einen Tropfen, der in eine gasförmige Umgebung, deren Temperatur wesentlich über der Siedetemperatur des Tropfens liegt, eingespritzt wird. Seine Aufheizung erfolgt durch Wärmeleitung dQ/dt durch die Oberfläche. Die Flüssigkeits-Temperatur an der Tropfenoberfläche ist in der Anfangsphase nur wenig höher als zum Einspritzbeginn, aufgrund der endlichen Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit jedoch etwas höher als im Tropfenzentrum (vgl. Abb. 2.3). In diesem Stadium findet nur ein geringer Stoffaustausch dm/dt vom Tropfen in die Gasphase statt, und die dem Tropfen zugeführte Energie wird hauptsächlich zur Erhöhung seiner Temperatur verwendet. Man bezeichnet diesen Teil der Tropfenverdampfung als Aufheizphase. Der

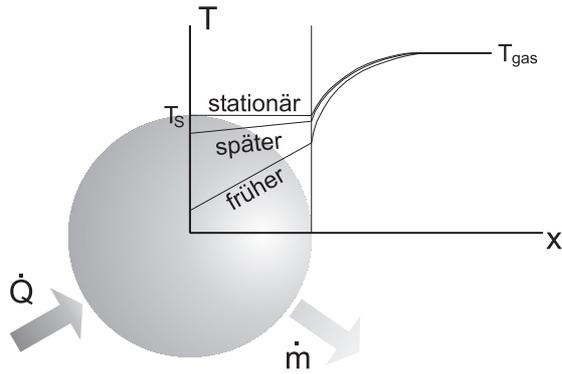


Abb. 2.3: Schematischer Verlauf der Temperatur für ein frühes und ein späteres Stadium der Aufheizphase und für die stationäre Phase, wo der komplette Tropfen seine Siedetemperatur erreicht hat (s. [13, 31]).

Anstieg der Tropfentemperatur bewirkt das Entstehen einer Dampfphase um den Tropfen herum. Dies hat zwei Konsequenzen: Zum einen verringert der einsetzende Verdampfungsprozess durch Verdunstungskühlung die Aufheizrate der Oberfläche; zum anderen wird der Wärmetransfer von der Gasphase zum Tropfen durch den ausströmenden Dampf erschwert. Damit sinkt die Aufheizungsrate und die Temperaturverteilung innerhalb des Tropfens wird einheitlicher (siehe Abb. 2.3). Unter der Annahme, daß der Stofftransport durch einen Konzentrationsgradienten angetrieben wird, sowie unter Vernachlässigung von thermischer Konvektion, läßt sich eine Stofftransportkennzahl definieren als Funktion des Massenanteils Y_{F_S} von Kraftstoffdampf an der Tropfenoberfläche [31]:

$$B_M = \frac{Y_{F_S}}{1 - Y_{F_S}} \quad (2.19)$$

Auch für den Wärmetransport läßt sich eine Kennzahl definieren, die aus dem Quotient der in der Gasphase verfügbaren Enthalpie und der zur Verdampfung nötigen latenten Verdampfungswärme L besteht:

$$B_T = \frac{c_{p_g}(T_\infty - T_S)}{L} \quad (2.20)$$

Die Indizes S beziehungsweise ∞ kennzeichnen die Tropfenoberfläche bzw. die Position weit weg vom Tropfen in der heißen Gasphase, c_{p_g} repräsentiert die mit den jeweiligen Massenbrüchen gewichtete Summe der spezifischen Wärmen des Kraftstoffdampfes und der Luft bei konstantem Druck. Die Phase der Tropfenverdampfung, bei welcher $B_T = B_M$ gilt, bezeichnet man als stationäre Phase [16, 31]. Die Oberflächentemperatur ist hierbei gleich der Siedetemperatur und weitere Wärmezufuhr wird in latente Verdampfungswärme umgesetzt. Während dieser Phase findet man folgende Beziehung zwischen dem ursprünglichen Tropfendurchmesser D_0 und dem Durchmesser $D(t)$ des verdampfenden Tropfens zur Zeit t :

$$D_0^2 - D^2(t) = \lambda_{st}t \quad (2.21)$$

Die Proportionalitätskonstante λ_{st} wird als stationäre Verdampfungskonstante bezeichnet und es gilt:

$$\lambda_{st} = -\frac{dD^2}{dt} \quad (2.22)$$

Der Tropfen ist komplett verdampft, wenn $D(t) = 0$ gilt. Hieraus ergibt sich für die Verdampfungszeit in der stationären Phase t_l :

$$t_l = -\frac{D_0^2}{\lambda_{st}} \quad (2.23)$$

Es verbleibt zu bemerken, daß die für das hier beschriebene Modell gemachten Annahmen nur gelten, wenn die Tropfenaufheizphase im Vergleich zur Tropfenlebensdauer klein ist (niedriger Siedepunkt, hohe Gastemperaturen).

Uniform-Temperature (UTM) und Thin-Skin-Modell (TSM): Weitere Einstoff-Modelle sind das UTM und das TSM. Beim UTM wird die gleichzeitige Tropfenaufheizung und -verdunstung berücksichtigt. Da die beiden Prozesse in Wechselwirkung stehen, wird die Tropfentemperatur iterativ bestimmt. Die Wärmeleitfähigkeit des Tropfens wird als unendlich angenommen. Im Gegensatz dazu nimmt das TSM an, daß die Wärme im Tropfen überhaupt nicht transportiert wird. Es wird also nur die äußerste Schicht aufgeheizt, während das restliche Tropfenvolumen auf der Anfangstemperatur verbleibt. Die Annahmen dieses Modells sind nur dann annähernd erfüllt, wenn der Tropfen bei Beginn der Verdunstung schon anfängt zu sieden. Daher wird das Modell für niedrigsiedende Flüssigkeiten bei moderaten Gastemperaturen eingesetzt.

Conduction-Limit-Modell: Dieses Modell löst mit Hilfe eines tropfeninternen Diskretisierungsschemas die eindimensionale Energiegleichung im Tropfen. Es können damit auch Verdunstungsvorgänge korrekt wiedergegeben werden, bei denen die Zeitdauer der Aufheizung im Bereich der Tropfenlebensdauer liegt.

Mehrkomponentenkraftstoffe

Die Modelle für Mehrkomponentenkraftstoffe lassen sich in das Rapid-Mixing-Modell (RMM) und das Diffusions-Limit-Modell (DLM) einteilen.

Rapid-Mixing-Modell: Beim RMM wird auf eine Diskretisierung im Tropfen verzichtet. Es nimmt eine unendlich schnelle Vermischung der Komponenten an. Daher existieren im Tropfen weder Temperatur- noch Konzentrationsgradienten. Die Konzentration der leichtest flüchtigen Komponente an der Oberfläche besitzt während der kompletten Verdampfung den gleichen Wert wie im Tropfeninneren. Nach der vollständigen Verdunstung dieser Komponente wird der Verdampfungsprozeß von der Komponente mit der nächsthöheren Flüchtigkeit bestimmt. Da die Transportprozesse innerhalb des Tropfens in der Realität keine unendliche Geschwindigkeit aufweisen, liefert das RRM-Modell eine obere Grenze für die tropfeninternen Transportgeschwindigkeiten.

Diffusions-Limit-Modell: Das DLM berücksichtigt die endliche Geschwindigkeit des tropfeninternen Wärme- und Stofftransport. Diese werden als rein diffusiv betrachtet, d.h. auf die Miteinbeziehung konvektiver Prozesse wird verzichtet. Da im allgemeinen noch ein

konvektiver Transportprozeß vorhanden ist, liefert das DLM-Modell eine untere Grenze für die Geschwindigkeit des Transportes innerhalb der Tropfen.

Realstoff-Tropfenmodelle:

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Kraftstoff bestand aus Ethanol mit einem Farbstoff, also aus zwei Komponenten. Daher wird auf die komplizierteren Modelle für Vielkomponentensysteme nicht näher eingegangen. Es wird verwiesen auf [31, 15] und [s.o.].

2.3 Reaktionsmodell

Häufig werden Sprayflammen derart behandelt, daß man ihre Tropfen als punktförmige Kraftstoff-Quellen ansieht. Der von ihnen ausgehende Strom gasförmigen Kraftstoffes verbrennt in einer meist turbulenten Diffusionsflamme.

2.3.1 Unendlich schnelle Chemie

Einen guten Einblick in den Charakter einer solchen Flamme erhält man bereits unter der Annahme, daß Brennstoff und Oxidationsmittel sofort nach erfolgter Mischung reagieren. Dies ist der Grenzfall der unendlich schnellen Chemie. Zur Beschreibung einer solchen Flamme muß lediglich bestimmt werden, wie schnell die Mischung stattfindet. Eine weitere Näherung besteht darin, daß man sämtlichen Komponenten die gleichen Diffusionskonstanten zuschreibt. Damit mischen sich alle Spezies gleich schnell, und man muß lediglich den Mischungsprozeß einer einzigen Variablen betrachten. Da chemische Spezies bei der chemischen Reaktion gebildet oder verbraucht werden, ist es einfacher, den Mischungsprozeß für die chemischen Elemente zu verfolgen, da diese bei chemischen Reaktionen nicht verändert werden.

Hierzu definiert man den Element-Massenbruch Z als Anteil m des jeweiligen Elements an der Gesamtmasse M :

$$Z = \frac{m}{M} \quad (2.24)$$

Als Funktion des Element-Massenbruchs ist der Element-Mischungsbruch ξ definiert, der bei gleichen Diffusionskonstanten der Elemente vom betrachteten Element unabhängig ist:

$$\xi = \frac{Z - Z_{min}}{Z_{max} - Z_{min}} \quad (2.25)$$

Er ist so normiert, daß er auf der Luftseite den Wert Null und auf der Brennstoffseite den Wert Eins hat. Für den Mischungsbruch läßt sich folgende Erhaltungsgleichung angeben:

$$\frac{\partial(\rho\xi)}{\partial t} + \text{div}(\rho\tilde{v}\xi) - \text{div}(\rho D \cdot \text{grad}\xi) = 0 \quad (2.26)$$

Unter folgenden Annahmen sind die Temperatur, die Massenbrüche der einzelnen Spezies und die Dichte eindeutige Funktionen des Mischungsbruches:

- Unendlich schnelle Chemie (Gleichgewicht)

- Gleiche Diffusionskoeffizienten für alle Spezies
- Diffusionskoeffizienten für Stofftransport gleich dem der Wärmeleitung
- Keine Wärmeverluste (wie zum Beispiel durch Strahlung)

Damit ist die Beschreibung turbulenter, nicht-vorgemischter Flammen reduziert auf die Beschreibung des Mischungsbruches ξ . Das Modell der unendlich schnellen Chemie ist jedoch nicht in der Lage, Flammenlöschung, Rußbildung oder Stickoxid-Entstehung zu beschreiben, da es alle chemischen Reaktionen als unendlich schnell annimmt.

2.3.2 Endlich schnelle Chemie

Ausgehend vom Fall der unendlich schnellen Chemie (chemisches Gleichgewicht) wird die Mischungsgeschwindigkeit erhöht. Kommt sie in die Größenordnung des langsamsten chemischen Prozesses, so wird dieser aus dem Gleichgewicht gebracht. Wird die Mischungsgeschwindigkeit weiter erhöht, gilt das gleiche für den nächst-schnelleren Prozeß. So werden bei fortwährender Erhöhung der Mischungsgeschwindigkeit immer mehr chemische Prozesse aus dem Gleichgewicht gebracht. Dies gilt dann auch für diejenigen Reaktionen, die den Hauptteil der Energiebilanz ausmachen. Weitere Erhöhung der Mischungsgeschwindigkeit bewirkt eine Reduzierung der Temperatur, da der konvektiv-diffusive Wärmetransport zunimmt, und gleichzeitig durch die verringerte Verweilzeit die Wärmeerzeugung durch die chemische Reaktion abnimmt. Bei genügend hoher Mischungsgeschwindigkeit verlöscht die Flamme. Eine detailliertere Beschreibung der Kopplung von chemischer Reaktion und turbulentem Mischungsprozeß findet sich bei [44, 45].

3. Spektroskopische Grundlagen

Grundsätzlich stehen einem Molekül folgende Arten der Energieaufnahme zur Verfügung: Die elektronische Anregung, die Schwingungsanregung und die Rotationsanregung. Diese Anregungsarten können in erster Näherung entkoppelt werden, so daß sich die Gesamtenergie des Moleküls additiv aus einem elektronischen Beitrag und einem Kernbeitrag zusammensetzt. Diese sogenannte Born-Oppenheimer-Näherung legt zugrunde, daß sich die Gesamtwellenfunktion des Moleküls als Produkt einer Kern- und einer elektronischen Wellenfunktion schreiben läßt. Anschaulich bedeutet dies die Separation der Bewegungen von Kernen und Elektronen, ermöglicht durch deren Massenunterschied [11]. Im Rahmen dieser Näherung läßt sich die Gesamtenergie E_{ges} eines Moleküls als die Summe aus der elektronischen Energie E_e , der Vibrationsenergie E_{vib} und der Rotationsenergie E_{rot} ausdrücken:

$$E_{\text{ges}} = E_e + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (3.1)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Fluoreszenzlicht von zweiatomigen Molekülen wie dem OH-Radikal und von wesentlich größeren Molekülen wie Toluol zur Charakterisierung von Sprayflammen verwendet. Die theoretische Beschreibung zweiatomiger Moleküle ist einfacher und wird zuerst vorgestellt. Danach folgt eine qualitative Beschreibung der komplizierten Moleküle.

3.1 Zweiatomige Moleküle

3.1.1 Schwingung

Die Schwingungszustände eines zweiatomigen Moleküls sind näherungsweise folgendermaßen durch die Kreisfrequenz ω , molekülspezifische Konstanten x_{eq} und y_{eq} und die Schwingungsquantenzahl ν charakterisiert [1]:

$$E_{\text{vib}} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 x_{\text{eq}}\hbar\omega + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 y_{\text{eq}}\hbar\omega. \quad (3.2)$$

Betrachtet man zwei Schwingungszustände in energetisch verschiedenen elektronischen Niveaus, so bezeichnet man den Schwingungszustand im energetisch niedrigeren elektronischen Niveau mit ν'' , denjenigen im energetisch höheren elektronischen Niveau mit ν' .

Die allgemeine Auswahlregel für reine Schwingungsübergänge verlangt, daß sich während des Übergangs das Dipolmoment des betreffenden Moleküls ändern muß. Die genaue Analyse [1] ergibt, daß die Schwingungsquantenzahl ν sich pro Übergang jeweils nur um den Betrag von plus oder minus eins ändern kann:

$$\Delta\nu = \pm 1. \quad (3.3)$$

Positives Vorzeichen entspricht der Absorption, negatives der Emission eines Photons.

3.1.2 Rotation

Zahlreiche Moleküle können näherungsweise als starre Kreisel beschrieben werden. Unter der Annahme, daß ihre Atome als Punktmassen vorliegen, kann die Rotation nur um eine senkrecht zur Verbindungslinie der Atome liegende Achse erfolgen, da nur bezüglich dieser das Trägheitsmoment von Null verschieden ist. Die Energieniveaus der Rotation solcher Moleküle werden durch folgende Gleichung beschrieben, wobei J die Drehimpuls-Quantenzahl und I das Trägheitsmoment des betrachteten Moleküls sind:

$$E_{\text{rot}}(J) = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad (3.4)$$

Dabei kann J nur positive ganzzahlige Werte einschließlich Null annehmen: $J = 0, 1, 2, \dots$. Unter Verwendung der Rotationskonstanten $B = \frac{\hbar}{4\pi cI}$ ergibt sich für die Energieniveaus:

$$E_{\text{rot}}(J) = hcBJ(J+1) \quad (3.5)$$

Der Drehimpuls eines Moleküls im Rotationszustand J besitzt $(2J+1)$ Orientierungen im Raum (entsprechend $(2J+1)$ Werten der Richtungsquantenzahl M_J) und ist ohne äußeres Magnetfeld $(2J+1)$ -fach entartet. Die Differenz zweier benachbarter Energieniveaus ist umso größer, je größer die Rotationsquantenzahl J ist:

$$E_{\text{rot}}(J) - E_{\text{rot}}(J-1) = \frac{\hbar^2}{I} J \quad (3.6)$$

Liegen zwei Rotationsniveaus in verschiedenen elektronischen Energieniveaus, so bezeichnet man das Rotationsniveau im energetisch niedrigeren elektronischen Zustand mit J'' , das andere mit J' .

3.1.3 Rotations-Schwingungs-Spektren

Zusätzlich zum vibronischem Übergang kann noch ein Rotationsübergang erfolgen. Die zusätzlich zum elektronischen Übergang auftretenden Rotations-Schwingungsübergänge werden durch folgende Gleichung beschrieben:

$$E_{\nu,J} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega + hcB \cdot J(J+1) \quad (3.7)$$

Die Rotationsquantenzahl J unterliegt hierbei folgender Auswahlregel: Sie muß sich um plus oder minus eins ändern; falls das Molekül einen Drehimpuls größer Null in der Molekülachse besitzt, ist auch $\Delta J = 0$ möglich. Je nach Wert von ΔJ während des Schwingungsüberganges von $(\nu+1 \leftarrow \nu)$ werden die Übergänge mit P-, Q- oder R-Zweig benannt:

$$\Delta J = -1 \rightarrow \text{P-Zweig}$$

$$\Delta J = 0 \rightarrow \text{Q-Zweig}$$

$$\Delta J = +1 \rightarrow \text{R-Zweig}$$

3.1.4 Kombination von elektronischem, Vibrations- und Rotationsübergang

Als Auswahlregel für reine Schwingungsübergänge wurde $\Delta\nu = \pm 1$ angegeben. Bei elektronisch-vibronischen Übergängen gibt es für die Änderung der Quantenzahl ν keine strengen Auswahlregeln. Die Wahrscheinlichkeit solcher Übergänge ($\nu'' \rightarrow \nu'$) wird bestimmt durch den elektronischen Anteil am Übergangs-Matrixelement, der von ν in erster Näherung unabhängig ist, und es gilt das Franck-Condon-Prinzip, welches besagt, daß der elektronische Übergang so schnell erfolgt, daß die Koordinaten der Kerne nicht darauf reagieren. Haben also die Kerne im elektronisch-vibronischen Grundzustand eine bestimmte Position, so findet der Übergang am wahrscheinlichsten in den Schwingungszustand des angeregten elektronischen Zustandes statt, für den die Kernkoordinaten der geringsten Veränderung unterliegen. Quantenmechanisch erhält man die sogenannten Franck-Condon-Faktoren, welche Aussagen über die Übergangswahrscheinlichkeiten gestatten.

Die Wahrscheinlichkeiten für die Rotationsübergänge werden analog zu denen der Schwingungsübergänge durch Übergangs-Matrixelemente beschrieben. Ihre Elemente sind durch die Hönl-London-Faktoren gegeben.

Nomenklatur: Der elektronische Grundzustand wird mit X und der erste angeregte elektronische Zustand mit A gekennzeichnet. Beide sind näher charakterisiert durch die Komponente Λ ihres Gesamt-Bahndrehimpulses $\vec{\Lambda}$ bezüglich der Molekülachse, wobei ein Zustand mit $\Lambda = 0$ mit Σ , ein Zustand mit $\Lambda = 1$ mit Π bezeichnet wird, und ihre Spinnultiplizität mit $S + 1$. Die sich daran anschließende Klammer enthält die Vibrationsquantenzahlen von Ziel- und Ausgangszustand gefolgt von der Charakterisierung des Rotationszustandes. In Kapitel 7 wird auf folgende Nomenklatur zurückgegriffen:

$$A^2\Sigma - X^2\Pi(3, 0)P_2(8) \quad (3.8)$$

Sie bedeutet einen Übergang vom elektronischen Grundzustand $X^2\Pi$ in den ersten angeregten Zustand $A^2\Sigma$. Die Vibrationsquantenzahl ν ändert sich dabei von Null auf 3 und die Rotationsquantenzahl vermindert sich um eins. Detailliertere Informationen über die Spektroskopie des OH-Radikals findet man unter anderem in [18, 11].

3.2 Mehratomige Moleküle

3.2.1 Das Übergangsmatrixelement

Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang vom Zustand m in einen Zustand n ist eine Funktion vom Wert des Betragsquadrates seines Übergangs-Matrixelementes M_{nm} [1]. Dieses besteht im Falle der Dipol-Wechselwirkung aus drei Faktoren:

Zum einen dem elektronischen Anteil, der von der räumlichen Überlappung der beteiligten elektronischen Wellenfunktionen und deren Symmetrien abhängt. Hieraus ergeben sich Auswahlregeln, die jedoch durch unvollständige Erfüllung der Born-Oppenheimer-Näherung ihre Gültigkeit verlieren können.

Ein weiterer Beitrag ist der sogenannte Franck-Condon-Faktor, der die Überlappung der Kern-Wellenfunktionen zum Ausdruck bringt. Die Absorption eines Photons verläuft auf einer Zeitskala von 10^{-15} s ab, wohingegen die der Kernbewegung circa 1000 mal größer ist. Damit können die Kerne während des Absorptionsvorganges als ortsfest angesehen werden. Es werden also solche Übergänge bevorzugt ablaufen, für welche die Kerne in Anfangs- und Endzustand sich annähernd am gleichen Ort befinden.

Der letzte Beitrag stammt von den elektronischen Spin-Wellenfunktionen und hat den Wert Null für Singulett-Triplett-Übergänge und den Wert eins für Übergänge innerhalb desselben Multipletts. Besteht eine Kopplung von elektronischem Spin und Bahndrehimpuls, so gilt diese Auswahlregel nicht mehr streng - ist einer dieser drei Faktoren null, so ist der Übergang verboten.

3.2.2 Jablonski-Diagramm

Die meisten Moleküle haben im Grundzustand abgeschlossene Schalen, in denen die Elektronen gepaart vorliegen, so daß sich deren Spins aufheben. Wird ein Elektron angeregt, so kann dessen Spin sich parallel oder antiparallel zu dem im ursprünglichen Orbital verbliebenen einstellen. Im Falle der parallelen Orientierung addieren sich die Spins zu eins. Dieser Gesamtspin hat drei Möglichkeiten zur Ausrichtung in einem äußeren Feld, ist also dreifach entartet und wird als Triplett-Zustand (T) bezeichnet. Bei antiparalleler Spineinstellung hat der Gesamtspin den Wert Null. Bezüglich eines äußeren Feldes existiert nur eine Einstellung, der Zustand ist also einfach entartet und wird Singulett-Zustand (S) genannt. Zusätzlich zum Multiplett-Symbol T oder S wird der Grad der Anregung angegeben, Null repräsentiert hier den elektronischen Grundzustand, Eins den ersten angeregten elektronischen Zustand. Zu bemerken ist, daß der Triplett-Zustand stets energetisch niedriger liegt als der entsprechende Singulett-Zustand. Der Grund dafür ist, daß die Gesamtwellenfunktion des Moleküls, die das Produkt aus Spin- und Ortswellenfunktion ist, nach dem Pauli-Prinzip antisymmetrisch sein muß. Bei maximalem Spin ist die Spin-Wellenfunktion symmetrisch, hieraus ergibt sich, daß die Orts-Wellenfunktion antisymmetrisch sein muß. Bei antisymmetrischer Ortswellenfunktion sind die Elektronen im Mittel weiter voneinander entfernt als bei symmetrischer, was aufgrund ihrer geringeren Coulomb-Abstoßung voneinander energetisch günstiger ist.

Wie Abbildung 3.1 schematisch zeigt, ist jeder der elektronischen Zustände in Vibrationsbanden und jeder Vibrationszustand in Rotationsbanden unterteilt. Auf die Darstellung der Rotationsbanden wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Nach Absorption eines Photons ($\tau_{ABS} \simeq 10^{-15}$ s) befindet sich das Molekül je nach Energie des absorbierten Photons in Rotations-Schwingungs-Niveaus des ersten oder höher liegender Singulett-Zustände S_n mit $n \geq 1$. Unter Abgabe von Energie an die Nachbarmoleküle folgt darauf sehr schnell die Vibrationsrelaxation (VR , $\tau_{VR} \simeq 10^{-13}$ s) und es stellt sich die Boltzmann-Verteilung der Schwingungs-Zustände des betreffenden Singulett-Zustands ein. In der Regel relaxieren diese höheren Singulett-Zustände in Lösung schnell ($\tau_{IC} \simeq 10^{-12}$ s) strahlungslos in den S_1 -Zustand. Diesen Prozeß bezeichnet man als Internal Conversion (IC). Befindet sich das Farbstoffmolekül danach in höheren Schwingungsniveaus von

S_1 , so relaxiert es sehr schnell und es stellt sich die Boltzmann-Verteilung der Schwingungszustände des S_1 -Zustandes ein. Unter Vernachlässigung chemischer Reaktionen und Stoßlöschung sind folgende Wege zur Depopulation des S_1 -Zustandes denkbar, die im nachstehend abgebildeten Jablonski-Diagramm dargestellt sind:

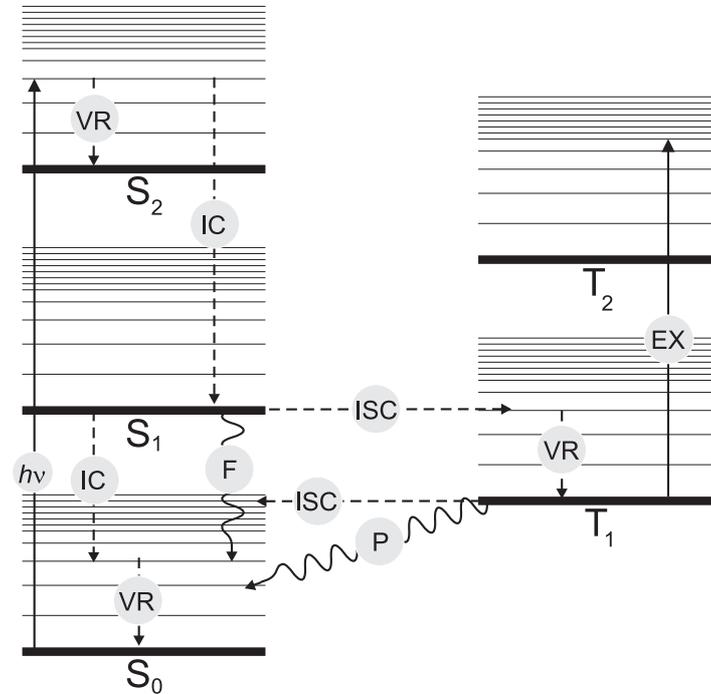


Abb. 3.1: Jablonski-Diagramm zur Darstellung der Energiezustände und der möglichen photo-physikalischen Reaktionen eines Chromophors nach Absorption eines Photons. Zu jedem elektronischen Zustand sind die Vibrationsbanden eingezeichnet; auf die Darstellung der Rotationsbanden wurde dagegen verzichtet. Schlangenlinien entsprechen emittierten Photonen, gestrichelte Linien strahlungslosen Prozessen und durchgezogene Linien Absorptionsprozessen.

- Fluoreszenz (F) d.h. Emission eines Photons. Damit bezeichnet man den Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ mit einer Zeitkonstanten $\tau_F \simeq 10^{-9} - 10^{-7}$ s. Die Rate für diesen Prozeß ist durch $k_F = \frac{1}{\tau_F}$ gegeben.
- Internal Conversion (IC) mit der Lebensdauer $\tau_{IC} = \frac{1}{k_{IC}}$ vom S_1 -Zustand in isoenergetische hochangeregte Rotations-Schwingungs-Niveaus des S_0 -Zustandes.
- Intersystem Crossing (ISC) mit der Lebensdauer $\tau_{ISC} = \frac{1}{k_{ISC}}$. Hierbei geht das Molekül in einen Zustand anderer Spinmultiplizität aber gleicher Energie über. Aufgrund des Pauli-Prinzips liegt der zu einer entsprechenden Elektronenkonfiguration gehörende Triplett-Zustand energetisch stets unter dem zugehörigen Singulett-Zustand S . Deshalb erfolgt der Übergang aus dem Singulett-Zustand in angeregte Schwingungsniveaus des Triplett-Zustands. Der Übergang $S_1 \rightarrow T_1$ ist zwar spinverboten, aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung ist diese Auswahlregel jedoch in ihrer Gültigkeit eingeschränkt und die Zeitkonstante für das Intersystem-Crossing erreicht

Werte von bis zu: $\tau_{ISC} \simeq 10^{-9}$ s und kommt damit in den Bereich der Zeitskala der Fluoreszenz. *ISC* kann sowohl vom Singulett- in den Triplett-Zustand als auch umgekehrt erfolgen.

- Phosphoreszenz (*P*): Dieser Prozeß verläuft unter Emission eines Photons vom Zustand T_1 nach S_1 und ist ebenfalls spinverboten. Seine Zeitkonstante ist wesentlich größer als die der Fluoreszenz und kann in dem Bereich von Sekunden liegen.
- Triplett-Triplett-Absorption (*EX*). Ausgehend vom T_1 -Zustand ist Absorption in höhere Zustände T_N mit der Zeitkonstanten $\tau_{EX} = \frac{1}{k_{EX}}$ möglich. Einerseits kann durch diesen Prozeß die Fluoreszenzintensität drastisch reduziert werden, andererseits nehmen viele Photozerstörungs-Reaktionen ihren Anfang in einem langlebigem T_1 -Zustand.

Die effektiv beobachtete Rate der Depopulation des angeregten Zustandes ist die Summe der einzelnen aufgeführten Raten:

$$k_{EFF} = k_F + k_{IC} + k_{ISC} + k_P + k_{EX} \quad (3.9)$$

3.2.3 Stoßlöschung (Quenchen)

Alle bisher betrachteten Prozesse der Depopulation des S_1 -Zustandes verliefen intramolekular, Wechselwirkungen mit anderen Molekülen wurden nicht betrachtet. Durch Energieübertrag auf einen Stoßpartner kann es zum strahlungslosen Übergang in den Grundzustand kommen, der Stoßlöschung mit der Rate k_Q . Die Wahrscheinlichkeit p_Q hierfür ist proportional zur Konzentration der Stoßpartner n_Q , zur Konzentration n der angeregten Moleküle selbst und zum Stoßlösch-Querschnitt σ_Q .

$$p_Q \propto n_Q \cdot k_Q \quad (3.10)$$

3.2.4 Fluoreszenz-Quantenausbeute

Um die mit der Emission eines Fluoreszenz-Photons konkurrierenden Prozesse quantitativ zu erfassen, wird der Begriff der Fluoreszenz-Quantenausbeute eingeführt. Anschaulich versteht man darunter den Quotienten Φ der Zahl der absorbierten Photonen n_{ABS} zur Zahl der Fluoreszenz-Photonen n_F pro Zeit und Volumeneinheit: $\Phi = \frac{n_F}{n_{ABS}}$. Sie kann maximal den Wert eins annehmen, nämlich dann, wenn alle absorbierten Photonen als Fluoreszenzlicht wieder emittiert werden. In der Realität kommen Quantenausbeuten von bis zu 90 % vor, wie zum Beispiel bei Laserfarbstoffen. Mittels der oben eingeführten Raten der einzelnen Prozesse läßt sich Φ durch nachstehende Gleichung beschreiben:

$$\Phi = \frac{k_F}{k_{EFF} + k_Q \cdot n_Q} \quad (3.11)$$

3.3 Boltzmann-Verteilung

Zum Verständnis spektroskopischer Prozesse muß über die Betrachtung der Energieniveaus hinaus die Verteilung der Moleküle über die Energieniveaus betrachtet werden. Im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T gilt für die Anzahl N_i von Molekülen im Energiezustand E_i , der g_i -fach entartet ist:

$$N_i = N \cdot \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{\sum_j g_j e^{-E_j/kT}} \quad (3.12)$$

Dabei bezeichnet N die Gesamtzahl der Moleküle und k die Boltzmannkonstante. Die Summe im Nenner erstreckt sich über alle Energieniveaus; sie wird als Zustandssumme Z bezeichnet:

$$Z = \sum_j g_j e^{-E_j/kT} \quad (3.13)$$

Der Bruchteil der Moleküle N_i/N , die sich in einem bestimmten Energiezustand E_i befinden, ist abhängig von der Temperatur und wird durch den Boltzmannfaktor f_B angegeben:

$$f_{B,i} = \frac{N_i}{N} = \frac{g_i}{Z(T)} \cdot e^{-E_i/kT} \quad (3.14)$$

3.4 Zwei-Niveau-System

In diesem Abschnitt wird ein stark vereinfachtes, nur aus zwei Energieniveaus bestehendes, System hinsichtlich seiner Wechselwirkung mit einem Laserstrahl diskutiert. Das Ziel ist es, einen Zusammenhang zwischen der emittierten Fluoreszenz-Intensität und der Zahl der Moleküle im Beobachtungsvolumen herzustellen. Es wird ein System aus identischen Teilchen mit zwei unterschiedlichen Energieniveaus angenommen. Das energetisch niedrigere mit der Energie E_1 wird als Grundzustand, das energetisch höhere mit der Energie E_2 als angeregter Zustand bezeichnet. Das System soll sich im thermischen Gleichgewicht befinden und die Moleküle sollen gemäß der Boltzmann-Statistik auf die Energieniveaus verteilt sein. Wird nun ein äußeres elektromagnetisches Feld passender Energie angelegt, so kann ein Molekül aus dem Grundzustand unter Absorption eines Laserphotons in den angeregten Zustand übergehen. Die Rate für diesen Prozeß wird mit b_{12} bezeichnet. Über eine Reihe von Zerfallskanälen kann das angeregte Molekül seine Energie wieder abgeben:

- Spontane Emission mit der Rate A_{21} : Hierbei geht das Molekül spontan, d.h. ohne Einwirkung von außen, unter Aussendung eines Photons in den Grundzustand zurück.
- Induzierte Emission mit der Rate b_{21} : Das angeregte Molekül wird durch ein Photon des äußeren elektromagnetischen Feldes veranlaßt, unter Emission eines Photons in den Grundzustand überzugehen.

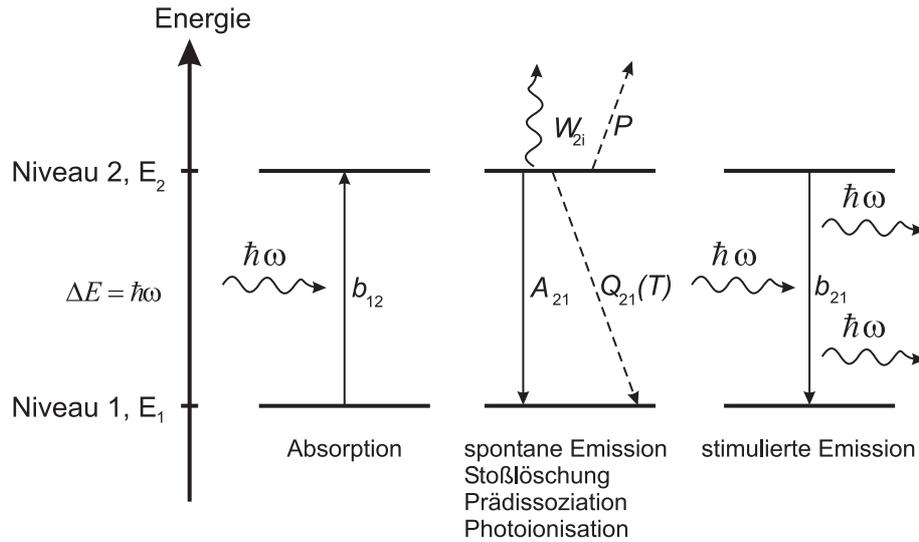


Abb. 3.2: Zwei-Niveau-System und mögliche Wechselwirkungen zwischen den Niveaus.

- Stoßlöschung (Quenchen): Damit bezeichnet man den Prozeß eines strahlungslosen Übergangs in den Grundzustand. Er wird durch Stöße des angeregten Moleküls mit anderen Molekülen hervorgerufen und seine Rate q ist stark abhängig von der Art der Stoßpartner und der Stoßfrequenz.
- Prädissoziation. Bei dieser Wechselwirkung führt die dem Molekül zugeführte Energie zur Spaltung des Moleküls. Sie ist dann möglich, wenn der angeregte Zustand durch eine repulsive Potentiallinie gekreuzt wird. Die Rate P für diesen Prozeß ist unabhängig von der Umgebung des Moleküls. Die Prädissoziation spielt im Rahmen dieser Arbeit bei der Anregung und Detektion von OH-LIF eine wichtige Rolle.
- Photoionisation mit der Rate W_{2i} . Hierbei wird das Molekül aus dem angeregten Energieniveau 2 heraus durch das absorbierte Photon ionisiert.

In Abbildung 3.2 sind beide Energieniveaus und ihre möglichen Wechselwirkungen dargestellt. Die Austauschraten für Photonen-Absorption bzw. stimulierte Emission b_{12} bzw. b_{21} lassen sich bei Kenntnis der Überlappung von Laserintensität pro Energieintervall $I_\nu(\nu)$ und Absorptionsprofil $g(\nu)$ aus den jeweiligen Einstein-Koeffizienten B_{12} bzw. B_{21} herleiten:

$$b_{ij} = \frac{B_{ij}}{c} \int_{\nu} I_\nu(\nu) \cdot g(\nu) d\nu \quad \text{mit } i, j = 1, 2 \quad (3.15)$$

Für $I_\nu(\nu)$ macht man folgenden Ansatz:

$$I_\nu(\nu) = I_\nu^0 \cdot L(\nu) \quad (3.16)$$

wobei $L(\nu)$ folgendermaßen auf die Halbwertsbreite $\Delta\nu_L$ des spektralen Laserprofils normiert ist:

$$\int_{\nu} L(\nu) d\nu = \Delta\nu_L \quad (3.17)$$

Gleichung 3.16 in Gleichung 3.15 eingesetzt liefert:

$$b_{ij} = \frac{B_{ij}}{c} \cdot I_\nu^0 \int_\nu L_\nu(\nu) \cdot g(\nu) d\nu \quad (3.18)$$

Das Integral in diesem Ausdruck bezeichnet man als Überlappungsintegral G .

Ist die Linienbreite des Lasers deutlich größer als die Breite der Absorptionslinie und liegt diese spektral inmitten des Laserprofils, so kann dieser Ausdruck vereinfacht werden:

$$b_{ij} = \frac{B_{ij} I_\nu}{c} \quad (3.19)$$

c kennzeichnet hierbei die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit und I_ν die Laserintensität an der Stelle der Absorptionslinie $I_\nu = I_\nu(\nu_0)$. Die Ratenkonstante der spontanen Emission wird mit A_{21} , die der Prädissoziation mit P , die der Photoionisation mit W_{2i} und die der Stoßlöschung mit Q_{21} bezeichnet. Die zeitliche Besetzungsänderung des Grundzustandes und des angeregten Zustandes wird durch nachstehende Gleichungen 3.20 und 3.21 beschrieben:

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 b_{12} + N_2 (b_{12} + A_{21} + Q_{21}) \quad (3.20)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 b_{12} - N_2 (b_{21} + A_{21} + Q_{21} + P + W_{2i}) \quad (3.21)$$

Häufig ist der angeregte Zustand nicht prädissoziativ, und Photoionisation kann oft vernachlässigt werden [11]. Damit ist die Summe der Moleküle, die sich in Niveau 1 und Niveau 2 befinden konstant:

$$\frac{dN_1}{dt} + \frac{dN_2}{dt} = \frac{d}{dt} (N_1 + N_2) = 0 \quad (3.22)$$

Damit ergibt sich:

$$N_1 + N_2 = \text{const.} =: N_1^0 \quad (3.23)$$

Setzt man voraus, daß vor Einstrahlung des Laserlichtes die Besetzung des angeregten Niveaus zu vernachlässigen ist, so kann N_1^0 mit der Besetzung des Grundzustandes (und damit auch mit der Zahl der Moleküle im Beobachtungsvolumen) gleichgesetzt werden.

Die Fluoreszenzintensität F ist proportional zu $A_{21} N_2$. Um von einer gemessenen Fluoreszenzintensität F auf die Besetzung im Grundzustand N_1^0 einer Spezies schließen zu können, benötigt man also einen Zusammenhang zwischen N_1^0 und N_2 . Unter Zuhilfenahme von Gleichung 3.22 kann eine Lösung für Gleichung 3.21 gefunden werden, welche den gesuchten Zusammenhang liefert:

$$N_2(t) = \frac{b_{12} N_1^0}{r} (1 - e^{-rt}) \quad (3.24)$$

wobei als Abkürzung eingeführt wurde: $r = b_{12} + b_{21} + A_{21} + Q_{21}$, die Anfangsbedingung $N_2(0) = 0$ lautet und der Laserpuls zur Zeit $t = 0$ einsetzt. Für den Fall $rt \ll 1$ gilt folgende Näherung für Ausdruck 3.24:

$$N_2(t) = b_{12} N_1^0 t \quad (3.25)$$

Man erhält eine zeitlich linear anwachsende Besetzung im angeregten Zustand. Für $rt \gg 1$ hingegen findet man eine zeitlich konstante Besetzung:

$$N_2(t) = \frac{b_{12}N_1^0}{r} \quad (3.26)$$

Unter Beachtung von Gleichung 3.19 kann Ausdruck 3.26 umgeformt werden:

$$N_2 = N_1^0 \cdot \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{I_{sat}^\nu}{I_\nu}} \quad (3.27)$$

Hierbei wurde die spektrale Sättigungsintensität I_{sat}^ν eingeführt:

$$I_{sat}^\nu = \frac{A_{21} + Q_{21}}{B_{12} + B_{21}} \cdot c \quad (3.28)$$

Die Fluoreszenzintensität F ergibt sich als Produkt von Photonenenergie $h\nu$, dem Detektions-Raumwinkel Ω , dem Nachweisvolumen V , der Detektionseffizienz ϵ , der Zahl N_2 der Moleküle im angeregten Zustand und dem Einstein'schen Koeffizienten der spontanen Emission A_{21} .

Unter Verwendung des Ausdrucks 3.27 ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzintensität F und der ursprünglichen Besetzung im Grundzustand N_1^0 :

$$F = h\nu \cdot \frac{\Omega}{4\pi} V \epsilon \cdot A_{21} \cdot N_2 = h\nu \cdot \frac{\Omega}{4\pi} V \epsilon \cdot B_{12} \cdot N_1^0 \cdot \frac{A_{21}}{B_{12} + B_{21}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{I_{sat}^\nu}{I_\nu}} \quad (3.29)$$

Für geringe Laserintensitäten $I_\nu \ll I_{sat}^\nu$ gilt für die Fluoreszenzintensität abhängig von der Bestrahlungsstärke unter Verwendung von 3.28 folgende Näherung:

$$F = \frac{h\nu}{c} \cdot \frac{\Omega}{4\pi} V \epsilon \cdot B_{12} \cdot N_1^0 \cdot I_\nu \cdot \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \quad (3.30)$$

Die Fluoreszenzintensität ist also linear von der Laserintensität abhängig, weshalb letztere separat bestimmt werden muß. Da meist $A_{21} \ll Q_{21}$ gilt, hat in diesem Falle die Stoßlöschung erheblichen Einfluß auf die Fluoreszenzintensität und muß zusätzlich ermittelt werden. Den Term $\frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} =: \Phi$ bezeichnet man auch als Stern-Vollmer-Faktor.

$$\frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} =: \Phi \quad (3.31)$$

Für den Fall, daß Verluste durch Prädissoziation P die Entvölkerung des angeregten Zustandes dominieren (es wird angenommen: $P \gg Q > A_{21}$), kann Φ folgendermaßen genähert werden:

$$\Phi = \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \simeq \frac{A_{21}}{P} \quad (3.32)$$

Von großer Bedeutung ist hierbei, daß das Fluoreszenzsignal nach dieser Gleichung keine Abhängigkeit vom Quenching aufweist. Dies wurde für die Messungen von OH-LIF in der

Sprayflamme ausgenutzt: Wie in Kapitel 7 beschrieben ist, erfolgte die Anregung des OH-Radikals für diese Messungen in einen solchen prädissoziativen Zustand und das OH-LIF-Signal wurde selektiv aus diesem Zustand detektiert. Damit konnte die Unabhängigkeit des OH-LIF-Signals vom Quenching erreicht werden.

3.5 Einflüsse auf die Fluoreszenz-Intensität

3.5.1 Temperaturabhängigkeit der Grundzustandsbesetzung

In Gleichung 3.30 ist gezeigt, daß die Fluoreszenzintensität F proportional zur Besetzung des Grundzustandes N_1^0 ist. Diese ist abhängig von der Temperatur und nach Gleichung 3.14 proportional zum Boltzmannfaktor f :

$$N_1^0(T) = N \cdot \frac{g}{Z(T)} \cdot e^{-E/kT} = N \cdot f_B \quad (3.33)$$

Z kennzeichnet die Zustandssumme und g die Entartung des Zustandes (s. Gleichung 3.13). Damit ist auch die Fluoreszenzintensität F proportional zum Boltzmannfaktor:

$$F(T) \propto f_B(T) \quad (3.34)$$

3.5.2 Überlappung von Absorptionslinie und spektralem Laserprofil

Die Übergangswahrscheinlichkeit in den angeregten Zustand ist proportional zum Überlappungsintegral von Laser-Linienform und spektralem Absorptionsprofil. Da letzteres in Form und spektraler Position von der Temperatur abhängen kann, ist im allgemeinen auch das Überlappungsintegral abhängig von der Temperatur. Das Überlappungsintegral $G(T)$ ist folgendermaßen definiert (s. Gleichung 3.18):

$$G(T) = \int_{\nu} L_{\nu}(\nu) \cdot g(\nu, T) d\nu \quad (3.35)$$

Nach Gleichungen 3.31, 3.35, 3.30 und 3.33 läßt sich die Fluoreszenzintensität damit folgendermaßen darstellen:

$$F = \frac{h\nu}{c} \cdot B_{12} \cdot \frac{\Omega}{4\pi} V \epsilon \cdot G(T) \cdot N \cdot I_{\nu} \cdot \Phi \cdot f_B(T) \quad (3.36)$$

4. Erzeugung der vermessenen Sprays

Die einfachste Zerstäuberart ist der Druckzerstäuber. Er setzt den an ihm anliegenden Druck in kinetische Energie des Flüssigkeitsstrahls um, welcher aufgrund seiner Geschwindigkeit hohen aerodynamische und turbulenten Kräften ausgesetzt ist und damit zerstäubt wird. Man unterscheidet sogenannte „plain orifice-“ und „simplex-“ Druckzerstäuber. Bei ersteren kommen die aerodynamischen Kräfte dadurch zustande, daß man Flüssigkeit unter Druck durch eine kleine kreisförmige Öffnung presst. Dieser Zerstäubertyp findet zum Beispiel in Dieselmotoren eine breite Anwendung und produziert ein Spray mit relativ schmalen Austrittskegel. Häufig ist man jedoch an Sprays mit breiteren Austrittskegeln interessiert. Dies kann man durch den zweiten genannten Typ realisieren. Auch hier strömt die Flüssigkeit unter Druck aus, jedoch passiert sie vorher eine Verwirbelungskammer und erhält einen Drall. Die resultierenden Zentrifugalkräfte verbreitern den Austrittskegel. Bei den Simplex-Zerstäubern unterscheidet man zwischen Vollkegel und Hohlkegeldüsen. Bei ersteren ist der komplette Kegel mit Tropfen ausgefüllt. Die Tropfengrößen im Zentrum des Sprays sind größer als jene in der Randzone. Bei der Hohlkegeldüse befinden sich die Tropfen auf einem schmalen Kegelmantel. Gerade für Verbrennungsvorgänge besitzt diese Düsenart entscheidende Vorteile, da sie die Flüssigkeit feiner und gleichmäßiger zerstäubt als eine Vollkegeldüse [31]. Deshalb kam in dem im Rahmen dieser Dissertation aufgebauten Zerstäuberbrenner eine Hohlkegeldüse zum Einsatz.

4.1 Der Spraybrenner

Der Spraybrenner wurde in Zusammenarbeit mit der Universität Berkeley entwickelt. Er besteht im wesentlichen aus Brennertopf, Brennerplatte und Spraydüse (Delavan 67700-5) und ist schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Düse ist 80 mm über der Brennerplatte in deren Zentrum angeordnet. Der Kraftstoff-Massenfluß \dot{m} durch die Düse ist abhängig von der Wurzel des Einspritzdruckes p :

$$\dot{m} \propto \sqrt{p} \quad (4.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor ist die sogenannte Durchfluß-Kennzahl FN , die in $\frac{g}{\sqrt{\text{bar}} s}$ angegeben wird und den Wert 0,33 besitzt.

$$0,33 = FN = \frac{\dot{m}}{\sqrt{p}} \frac{g}{\sqrt{\text{bar}} s} \quad (4.2)$$

Bevor der Kraftstoff in den Brennertopf eintritt durchläuft er eine Heizschleife, die sich in einem Wasserbad mit der Temperatur 55 °C befindet. Durch den Brennertopf wird ein Teil der Wärme wieder abgeführt, so daß an der Düse Temperaturen von ca. 40 °C gemessen wurden. Als Kraftstoff wurde Ethanol verwendet. Dies ist vorteilhaft, da Ethanol als Reinstoff definierte chemische und physikalische Eigenschaften besitzt (zum Beispiel einen

definierten Siedepunkt, was bei einem Stoffgemisch nur in Ausnahmefällen gegeben ist). Dies vereinfacht im Vergleich zu Mehrkomponentenkraftstoffen die mathematische Modellierung erheblich (s. Kapitel 2). Andererseits sind Daten über die Ethanolverbrennung von Interesse, da diese in vielen technischen Anwendungen vorkommt.

Um für die Sprayflamme definierte Randbedingungen zu erzeugen, besitzt die Brennerplatte ca. 2200 Bohrungen zu je 1 mm, durch die ein Luft-Hüllstrom definierter Geschwindigkeit austritt. Der Brennertopf ist 200 mm hoch und hat einen Durchmesser von 220 mm. Zur Homogenisierung des Hüllstromes wurde die untere Hälfte des Brennertopfes mit Labor-Glasperlen mit einem Durchmesser von ca. 9 mm aufgefüllt. Darüber liegt ein etwa 25 mm dickes Wabengitter mit einem Waben-Durchmesser von 5 mm, womit der Hüllstrom axial ausgerichtet wird. Den oberen Abschluß der Kammer bildet eine 12,7 mm dicke Messingplatte mit Durchmesser 220 mm und ca. 2200 Bohrungen zu je 1 mm Durchmesser. Es konnten zwei grundsätzlich unterschiedliche Flammenformen stabilisiert

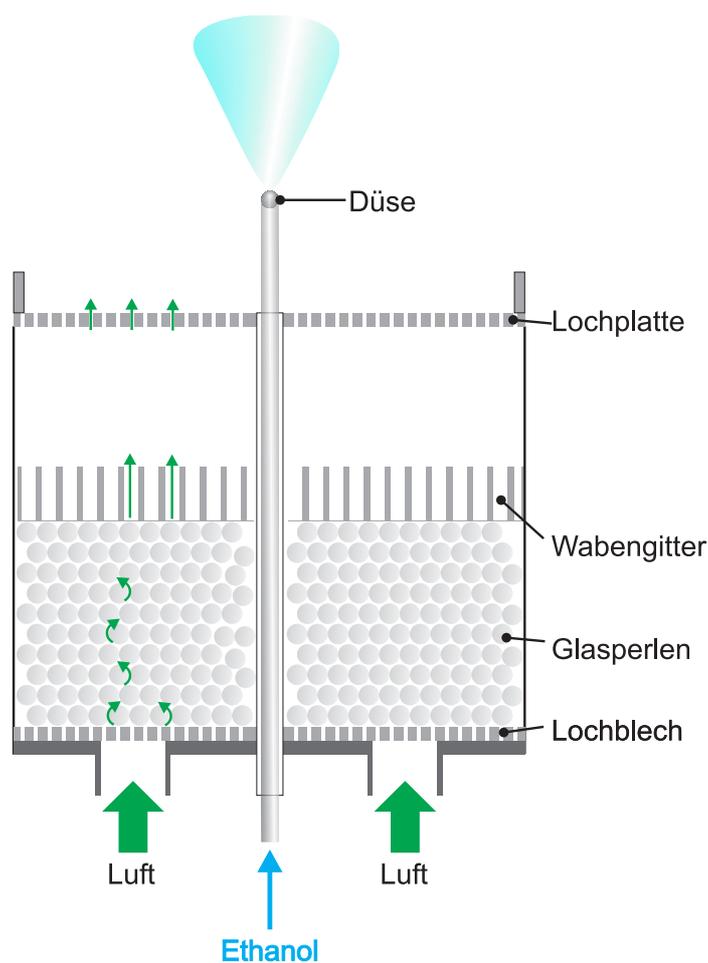


Abb. 4.1: Schematischer Aufbau des Spraybrenners.

werden, die in Abbildung 4.2 gezeigt sind: Eine um ca. 10 mm von der Düse abgehobene Flamme und eine Flamme, die auf der Düse aufsitzt. Ausschließlich letztere war in einem äußeren Hüllstrom aus Luft stabil. Beim Zünden der Flamme stellte sich zunächst die ab-

p [bar]	Δp [bar]	\dot{m} [g/s]	$\Delta \dot{m}$ [g/s]	P [kW]	ΔP [kW]
1,4	0,1	0,39	0,01	11,7	0,4
2,0	0,1	0,47	0,01	14,0	0,4
2,6	0,1	0,54	0,01	15,9	0,4

Tab. 4.1: Einspritzdrücke, Massenflüsse und thermische Leistungen der Sprayflamme.

gehobene Flamme ein. Durch die oben beschriebene Vorheizung des Kraftstoffs konnte ein Übergang in die stabilere, auf der Düse befindliche Flamme erreicht werden. Die verwendeten Einspritzdrücke und die sich daraus ergebenden Kraftstoff-Flüsse sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

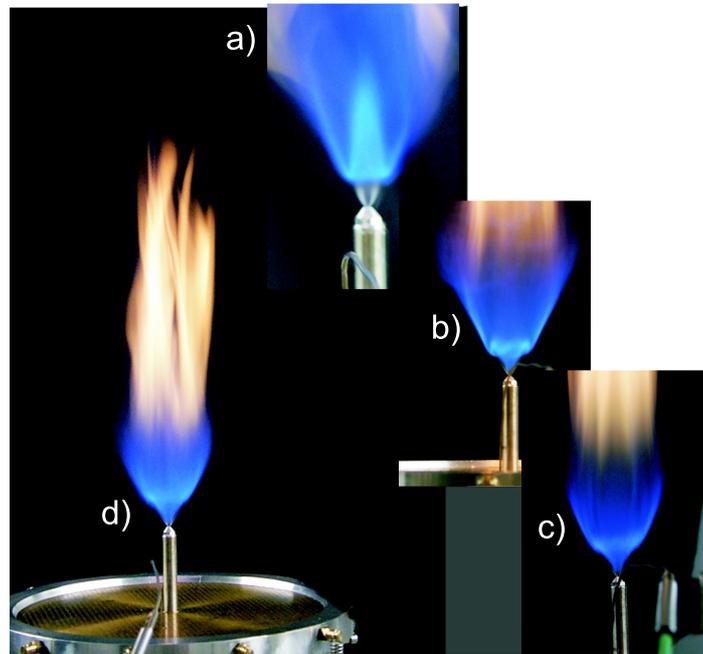


Abb. 4.2: Verschiedene Flammenformen bei einem Einspritzdruck von 1,4 bar: abgehobene Flamme (a), nicht-abgehobene Flamme ohne Hüllstrom (b), nicht abgehobene Flamme mit einer Hüllstromgeschwindigkeit von 0,32 m/s (c und d).

Bei jedem Einspritzdruck wurden die drei Hüllstromflüsse Φ_H vermessen, denen bei der gegebenen Fläche des Hüllstromes von $0,034 \text{ m}^2$ die in Tabelle 4.2 aufgeführten Hüllstromgeschwindigkeiten v_H entsprechen:

Durch die Kapitel 6 diskutierte Messung der Tropfengeschwindigkeiten lässt sich die Reynoldszahl des Spraybrenners bestimmen. Die hierfür verwendeten Größen sind die dynamische Viskosität von Luft $\eta = 1,84 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m s}$ [25] und die Dichte $\rho = 1,2 \text{ kg/m}^3$ von Luft bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [43], die charakteristische Länge des Systems l , die durch den Flammendurchmesser von ca. 0,1 m gegeben ist, und die Tropfengeschwindigkeiten, deren Größen-

Φ_H [m ³ /h]	v_H [m/s]
0	0
40	0,32
80	0,64

Tab. 4.2: Hüllstromgeschwindigkeiten der Sprayflamme.

ordnung bei 3 m/s liegt. Damit ergibt sich für die geometrische Reynoldszahl Re :

$$Re = \frac{v \cdot l \cdot \rho}{\eta} = 19\,565. \quad (4.3)$$

4.2 Der Schwingblendengenerator

Für einen Teil der in Kapitel 5 diskutierten Messungen wurde eine von einem Schwingblendengenerator erzeugte monodisperse Tropfenkette verwendet. Der Aufbau des Schwingblendengenerators (SBG 2000, Firma Pallas) ist links in Abbildung 4.3 dargestellt.

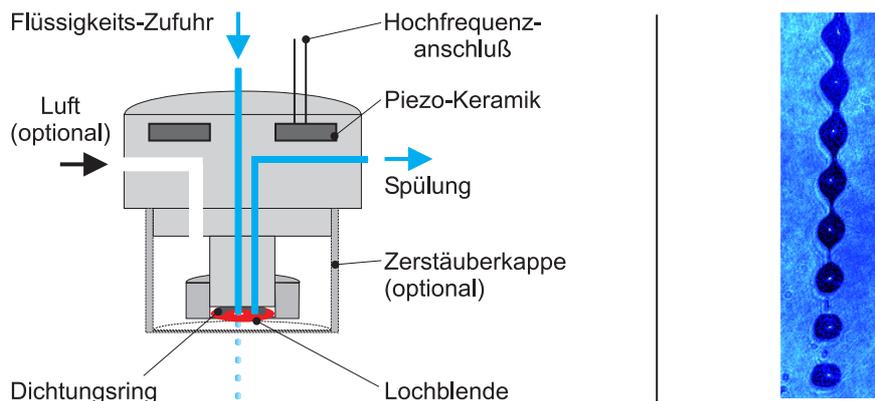


Abb. 4.3: Links: Schwingblendengenerator zur Erzeugung einer monodispersen Tropfenkette: Die Tropfengröße wird durch die Kombination aus Betriebsdruck, Lochblenden-Durchmesser und Anregungsfrequenz bestimmt. Rechts: Durchlichtaufnahme, die das Aufbrechen der Kette in Einzeltropfen zeigt. Der Tropfendurchmesser beträgt ca. 85 μm , der Bildausschnitt 340 x 1255 μm , die Ortsauflösung liegt bei 1 μm pro Bildpunkt. Die Oberkante des Bildes ist etwa 1,5 cm von der Unterkante des Schwingblendengenerators entfernt.

Die Funktionsweise des Schwingblendengenerators beruht darauf, daß eine Flüssigkeitssäule durch Anlegen eines Druckes gegen eine Lochblende gepresst wird, die eine kreisförmige Öffnung besitzt. Dadurch entsteht ein feiner Flüssigkeitsstrahl, der in Tropfen zerfällt. Versetzt man die Lochblende mit Hilfe eines Piezokristalls in Schwingungen bestimmter Frequenzen [12], so bewirkt dies ein räumlich periodisches Einschnüren und Ausbauchen der Flüssigkeitssäule. Dadurch verläuft der Zerfall in Tropfen kontrolliert, und man erhält für eine Blendendurchmesser D_B eine Kette aus monodispersen Tropfen mit Durchmesser D und konstantem Abstand. Der Tropfendurchmesser ist gegeben durch den

Volumenstrom Φ und die Frequenz f ([36]), wobei der Volumenstrom durch Wägung der durchgeflossenen Masse pro Zeiteinheit bestimmt wird:

$$D = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot \Phi}{\pi \cdot f}} \quad (4.4)$$

Durch Variation der Anregungsfrequenz läßt sich der Tropfendurchmesser für eine bestimmte Blende und einen bestimmten Druck innerhalb eines Intervalls variieren:

$$1,68 \cdot D_B < D < 2,19 \cdot D_B \quad (4.5)$$

Bei bestimmten Frequenzen bricht die Kette in Tropfen zwei verschiedener Größen auf, wobei die der einen Art wesentlich größer sind als die der anderen. Man spricht daher von Satellitentropfen. Mittels hochaufgelöster Aufnahmen der Tropfenkette wie in Abbildung 4.3 gezeigt konnten solche unerwünschten Betriebsbedingungen ermittelt und bei den Experimenten durch Wahl anderer Frequenzen verhindert werden.

Auch bei richtig eingestellten Betriebsbedingungen ist die Monodispersität nicht in allen Abständen von der Schwingblende gegeben: Zum einen findet man direkt unter der Blende noch keine vollständig aufgebrochene Kette, wie man in der hochaufgelösten Durchlichtaufnahme der Kette links in Abbildung 4.3 erkennt. Zum anderen koagulieren die Tropfen in zu großer Entfernung von der Blende. Entscheidend ist es also, die Monodispersität der Tropfenkette im interessierenden Bereich zu überprüfen. Dies wurde mit Hilfe des elastisch gestreuten Lichts eines He-Ne-Lasers durchgeführt. Liegen am Kreuzungspunkt von Laserlicht und Kette monodisperse Tropfen vor, so ist auf einem Schirm, welcher die Vorwärtsstreuung an der Kette auffängt, ein ringförmiges Interferenzmuster zu erkennen (s. Abbildung 4.4), welches durch Mie-Streuung an den Tropfen verursacht wird. Sind außerdem die Tropfen äquidistant verteilt, so ist zusätzlich ein Streifenmuster erkennbar, da die Tropfen in regelmäßigen Abständen ein Strichgitter bilden [36, 12]. Diese Überprüfung



Abb. 4.4: Interferenzmuster, des an der monodispersen Tropfenkette gestreuten Lichts eines Helium-Neon-Lasers. Die Ringe werden durch sphärische Tropfen erzeugt, die Streifen durch deren einheitlichen Abstand.

der Monodispersität und der Äquidistanz der Tropfen wurde vor jedem Experiment an

Blende [μm]	p [bar]	Δp [bar]	f [kHz]	Δf [kHz]	D [μm]	ΔD [μm]
15	3,5	0,1	153	1	35,6	0,2
			342	1	27,1	0,3
30	3,5	0,1	111	1	69,7	0,1
			126	1	66,8	0,20
			154	1	62,3	0,3
			166	1	61,2	0,3

Tab. 4.3: Betriebsbedingungen des Tropfengenerators.

der Tropfenkette durchgeführt. Die Geschwindigkeit der Tropfen läßt sich aus Kenntnis des Volumenflusses Φ und des Blendendurchmessers D_B bestimmen:

$$v = \frac{4 \cdot \Phi}{\pi \cdot D_B^2} \quad (4.6)$$

Damit ergibt sich für die Anzahl der bei der LIF/Mie-Technik detektierten Tropfen pro Länge n der Kette:

$$n = f/v \quad (4.7)$$

Tabelle 4.3 gibt einen Überblick über die am Schwingblendengenerator eingestellten Parameter für die in Kapitel 5 beschriebenen Messungen. Die Tropfendurchmesser wurden durch Wägung der durchgeflossene Massen und durch Kenntnis der Frequenz f nach Gleichung 4.4 ermittelt. Die Meßfehler stammen aus der Ungenauigkeit der Waage, der zeitlichen Ableseungenauigkeit für die Wägung und der Reproduzierbarkeit der Druckeinstellung.

Bei einigen der in Kapitel 5 beschriebenen Experimente, bei denen es lediglich auf ein reproduzierbares, nicht aber auf ein monodisperses Spray ankam, wurde die Tropfenkette verwirbelt. Als Verwirbelungsdruck wurde ein Druck von einem bar eingestellt. Es zeigte sich, daß die Tropfenkette dabei nicht nur verwirbelt sondern auch nachzerstäubt wurde. Zwar war die Monodispersität dabei also nicht mehr gegeben, jedoch erleichtert die großflächige Verwirbelung im Vergleich zur Tropfenkette die Justage in das Laserlichtblatt erheblich.

4.3 Der Medikamenten-Vernebler

Medikamenten-Vernebler sind kommerziell erhältliche Zerstäuber. Ihre Funktionsweise ist folgende: Die Zerstäuberdüse ragt in eine Luftstrom hinein, dessen statischer Druck kleiner ist, als der Druck, unter dem die Flüssigkeit steht. Daher wird Flüssigkeit in den Luftstrom hineingesaugt und dabei zerstäubt. Die in den meisten Medikamentenverneblern erzeugten Tropfendurchmesser sind kleiner als $10 \mu\text{m}$. Der für einige der in Kapitel 5 beschriebenen Experimente benutzte Vernebler wurde mit Druckluft betrieben. Mittels eines Regelventils und eines Absperrventils konnte der Druck zwar nicht quantitativ erfasst, aber reproduzierbar eingestellt werden, so daß im Spray reproduzierbare LIF bzw. Streulicht-Intensitäten vorgefunden wurden.

5. Entwicklung und Anwendung der LIF/Mie-drop-sizing-Technik

Zu Beginn dieses Kapitels wird ein Überblick über Techniken zur Tropfengrößen-Bestimmung gegeben. Es folgt die Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit angewandten LIF/Mie-Methode zur Bestimmung des Sauterdurchmessers. Danach werden Vorexperimente, deren Auswertung und Ergebnisse beschrieben. Darauf wird die Anwendung dieser Technik im Spraybrenner dargestellt. Das Kapitel endet mit einem Ausblick über Optimierungsmöglichkeiten dieser Meßtechnik.

5.1 Überblick über Techniken zur Tropfengrößen-Bestimmung

5.1.1 Sondentechniken

Probenentnahme: Die Bestimmung von Tropfengrößen in einem Spray kann durch Probenentnahme realisiert werden. Eine Möglichkeit ist das Sammeln und mikroskopische Beobachten von Tropfen auf einer speziell beschichteten Oberfläche.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Tropfen in eine Umgebung einzuspritzen, welche unterhalb der Schmelztemperatur der Tropfen liegt. Die Tropfen gefrieren, werden aufgefangen und können zum Beispiel durch Sieben in Größenfraktionen aufgeteilt und mikroskopisch vermessen werden. Diese Methode macht die Tropfengrößen zwar direkt der Beobachtung zugänglich, verändert jedoch die Sprayeigenschaften, da sie eine ausreichend kalte Umgebung braucht um die Tropfen gefrieren zu lassen. Ungeeignet ist der Einsatz dieser Technik zur Bestimmung der Tropfengrößen in einem reagierenden Spray.

Hitzedraht-Methode: Ein weiterer Ansatz zur Tropfengrößenbestimmung ist die Hitzedraht-Methode, die darauf beruht, daß ein Tropfen einem heißen Metalldraht Wärme entzieht. Dadurch ändert sich der elektrische Widerstand des Metalldrahtes, was als Meßgröße dient.

Den bisher genannten Methoden ist gemeinsam, daß sie die Strömung des Sprays verändern. Elegante Methoden, welche dies vermeiden, beruhen auf dem Einsatz von Licht.

5.1.2 Berührungslose Techniken

Die berührungslosen Techniken lassen sich einteilen in abbildende und nicht-abbildende Techniken.

Abbildende Techniken: Eine häufig angewandte Methode ist die Messung der Tropfengrößen durch Hochgeschwindigkeits-Fotografie. Die optische Abbildung ist so hoch aufgelöst, daß die Bilder der Einzeltropfen vermessen werden können. Die Tropfengröße ergibt sich aus Kenntnis des Abbildungsmaßstabes und den Abmessungen des Bildes der Tropfen.

Im allgemeinen sind durch diese Methode aufgrund der notwendigen hohen Ortsauflösung nur sehr kleine Raumbereiche der Messung zugänglich. Die für diese Methode benötigten kurzen Belichtungszeiten bei hoher Intensität werden durch starke Blitzlampen oder auch durch Laser realisiert. Das Verfahren ist beschränkt auf dünne Sprays, bei denen keine Mehrfachstreuung auftritt. Eine genauere Beschreibung findet sich bei [23].

Die kombinierte LIF/Mie-Methode zur Bestimmung des Sauterdurchmessers, die später detailliert beschrieben wird, ist an dieser Stelle einzuordnen, da auch sie eine abbildende Technik darstellt. Ihr Nachteil im Vergleich zur direkten Vermessung der Einzeltropfen besteht darin, daß keine Tropfengrößen-Verteilung bestimmt wird, sondern der Sauterdurchmesser (s. Gleichung 5.1) des betrachteten Sprays. Ihr Vorteil ist jedoch, daß ein wesentlich größerer Raumbereich der Messung zugänglich ist.

Nicht-abbildende Techniken: Eine weitverbreitete interferometrische Methode ist zum Beispiel die Phasen-Doppler-Anemometrie, durch welche nicht nur Tropfengeschwindigkeiten sondern auch Tropfengrößen der Messung zugänglich sind. Die grundsätzliche Funktionsweise dieser Technik basiert auf der Erstellung eines Interferenzmusters mittels zweier Laserstrahlen. Treten sphärische transparente Tropfen durch dieses Interferenzmuster hindurch, streuen sie das Laserlicht. Das gestreute Licht wird mittels zweier Detektoren unter verschiedenen Streuwinkeln detektiert. Aus der Phasendifferenz zwischen den gestreuten Lichtstrahlen läßt sich die Tropfengröße bestimmen; aus deren Frequenz die Geschwindigkeit der Tropfen. Eine eingehendere Betrachtung findet sich bei [31, 22, 14].

Eine weitere interferometrische Methode, die in den Malvern-Dropsizing-Systemen verwendet wird [33], beruht auf der Detektion eines an Tropfen gestreuten Laserstrahles nahe der Vorwärtsrichtung. Der Detektor besteht aus einem Ringsystem. Das Streumuster auf dem Detektor hängt von den betrachteten Tropfengrößen ab. Der Hauptnachteil dieses Systems ist, daß eine über die Wegstrecke des Laserstrahles gemittelte Tropfengröße bestimmt wird.

5.2 Funktionsweise der LIF/Mie-Technik zur Bestimmung des Sauterdurchmessers

Der Sauterdurchmesser D_{32} dient einerseits als Eingangswert, andererseits zur Validierung von mathematischen Modellen einer Sprayflamme (s. Kapitel 2). Er ist gegeben als das Verhältnis von Mittelwert des Sprayvolumens und Mittelwert der Sprayoberfläche:

$$D_{32} = \frac{\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N D_i^3}{\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N D_i^2} \quad (5.1)$$

D kennzeichnet den Tropfendurchmesser und es wird über alle Tropfen N im Meßvolumen summiert. Die experimentelle Bestimmung des Sauterdurchmessers mittels der kombinier-

ten LIF/Mie-Technik beruht auf den unterschiedlichen Abhängigkeiten dieser Signale vom Tropfendurchmesser D .

Als Signal, welches proportional zur Sprayoberfläche ist, findet das Streulicht an der Tropfenoberfläche, die sogenannte Mie-Streuung, Verwendung. Für sphärische Tropfen mit einem Durchmesser größer als $1 \mu\text{m}$ ist die an der Tropfenoberfläche gestreute Intensität S_{Mie} in hinreichender Näherung proportional zum Quadrat des Tropfendurchmessers D [32]:

$$S_{Mie} = C_{Mie} \cdot D^2 \quad (5.2)$$

Zur Bestimmung des gemittelten Sprayvolumens findet in dieser Arbeit das laserinduzierte Fluoreszenzsignal (LIF-Signal) eines dem nicht-fluoreszierenden Kraftstoff zugesetzten Farbstoffs Verwendung. Hierbei ist zu beachten, daß die Farbstoff-Konzentration so gering ist, daß sowohl die Absorption des Lasers im Tropfen zu vernachlässigen ist, als auch Selbstabsorptionseffekte des Farbstoffs. In diesem Falle ist die LIF-Intensität des Farbstoffs proportional zur dritten Potenz des Tropfendurchmessers D und es gilt [32]:

$$S_{LIF} = C_{LIF} \cdot D^3 \quad (5.3)$$

Sind die Gleichungen 5.3 und 5.2 erfüllt, so erhält man als Quotienten von LIF- und Mie-Signal im Meßvolumen eine Größe, die proportional zum Sauterdurchmesser ist:

$$\frac{S_{LIF}}{S_{Mie}} = \frac{C_{LIF}}{C_{Mie}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^N D_i^3}{\sum_{i=1}^N D_i^2} \propto D_{32} \quad (5.4)$$

Falls bereits in der Momentanaufnahme mehrere Tropfen im Meßvolumen zum Signal beitragen (d.h. bei geringer optischer Auflösung bzw. dichtem Spray), eignet sich das Verfahren zur Detektion momentaner Sauterdurchmesser. Andernfalls wird durch zeitliche Mittelung über viele instantane Einzelbilder erreicht, daß im Meßvolumen die Signale mehrerer Tropfen beitragen. Entscheidend ist in beiden Fällen, daß die Tropfenanzahl von Zähler und Nenner in Gleichung 5.4 übereinstimmt, was durch die simultane Detektion der LIF- und Mie-Signale gewährleistet wird.

Nach Gleichung 5.4 ist das Verhältnis von LIF und Mie-Signal proportional zum Sauterdurchmesser D . Dies ist quantifizierbar, indem man in den unveränderten optischen Aufbau ein Spray mit bekanntem Sauterdurchmesser einjustiert. Im Falle dieser Arbeit wurde eine monodisperse Tropfenkette hierfür verwendet. Der Sauterdurchmesser ist in diesem Fall nach Ausdruck 5.4 gleich dem Durchmesser der Einzeltropfen D .

Findet die Anregung mittels eines flächigen Laserstrahls statt und wird für die Detektion des Mie- und LIF-Signals eine ICCD-Kamera verwendet, so eignet sich das Verfahren zur flächigen Detektion der Sauterdurchmesser.

5.3 Voruntersuchungen

Dieser Abschnitt hat sowohl grundlegende Untersuchungen der Fluoreszenz-Eigenschaften der verwendeten Farbstoffe zum Inhalt als auch eine Überprüfung der Meßtechnik an einer monodispersen Tropfenkette und gliedert sich in folgende Teile:

- Ermittlung der Absorptions- und Emissionsspektren der Farbstoffe: Anhand dieser Spektren können geeignete spektrale Filter ermittelt werden, welche die LIF-Signale der Farbstoffe vom anregenden Laserlicht abtrennen.
- Vermessung der Abhängigkeiten vom Tropfendurchmesser für LIF-Signal von Toluol und Streulicht: Dies diente dazu, das zur Bestimmung des Sauterdurchmessers vorausgesetzte kubische bzw. quadratische Verhalten des Fluoreszenzsignals bzw. des Streulichtes abhängig vom Tropfendurchmesser zu überprüfen.
- Untersuchungen der Linearität der Farbstoff-Fluoreszenz abhängig von der Farbstoff-Konzentration: Das Ziel soll sein, für jeden der Farbstoffe einen Konzentrationsbereich zu finden, in welchem das LIF-Signal linear von der Farbstoff-Konzentration abhängt. Nur so ist gewährleistet, daß bei einer Änderung der Konzentration des Farbstoffs, wie sie aus einem Verdampfungsprozeß resultieren kann, das Fluoreszenzsignal proportional zu der im Tropfen vorhandenen Farbstoffmenge bleibt.
- Ein weiterer Punkt dieses Kapitels ist die Vermessung der Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals von der Laserintensität bei fester Farbstoffkonzentration. Das Ziel hierbei ist es, einen Bereich für die Laserintensität zu finden, in welchem das LIF-Signal linear von der Laserintensität abhängt.

5.3.1 Absorptions- und Emissionsbereiche der Farbstoffe

Für die Anwendung als Fluoreszenzfarbstoff zur Bestimmung des Sauterdurchmessers in der Sprayflamme sind Toluol mit einem Siedepunkt etwas über dem von Ethanol, Aceton mit einem Siedepunkt etwas unter dem von Ethanol und Coumarin als Feststoff von Interesse. Die Gründe hierfür werden in Abschnitt 5.4 diskutiert.

Bei den Messungen des Sauterdurchmessers in der Sprayflamme wurde für die Anregung der Farbstoffe ein KrF-Excimerlaser verwendet, da dieser eine hohe Lichtstärke (Größenordnung MW/cm^2) bei einer Pulsdauer im Bereich von 18 ns gewährleistet. Die dadurch erreichte zeitliche Auflösung ist ausreichend, um Momentanaufnahmen in der Sprayflamme zu ermöglichen, da die Zeitskala der dort vorherrschenden turbulenten Bewegung im Mikrosekundenbereich liegt. Die Emission des KrF-Excimerlasers liegt im ultravioletten Spektralbereich bei 248 nm. Absorptionsspektren für Aceton, Toluol und Coumarin 47 finden sich bei [26, 27, 5]. Die entsprechenden Absorptionsquerschnitte für eine Wellenlänge von 248 nm und weitere physikalische Eigenschaften der Farbstoffe sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Zu Beginn dieses Kapitels werden die Emissionsspektren von Toluol und Coumarin 47 vorgestellt, welche bei einer Anregung bei 248 nm zu beobachten sind. Aceton emittiert

nach Anregung mit 248 nm breitbandig und hat sein Maximum etwa bei 400 nm. Das entsprechende Spektrum findet sich bei [27].

Die Vermessung der Emissionsspektren wurde mit Hilfe eines Fluoreszenzspektrometers (PTI LS-100) durchgeführt. Die Toluol-Probe hatte die Konzentration 0,04 mol/l; die Coumarin 47-Probe die Konzentration $1,7 \cdot 10^{-4}$ mol/l. In Abbildung 5.1 sind die Emissionsspektren von Toluol und Coumarin bei der Anregung mit 248 nm dargestellt. Deutlich er-

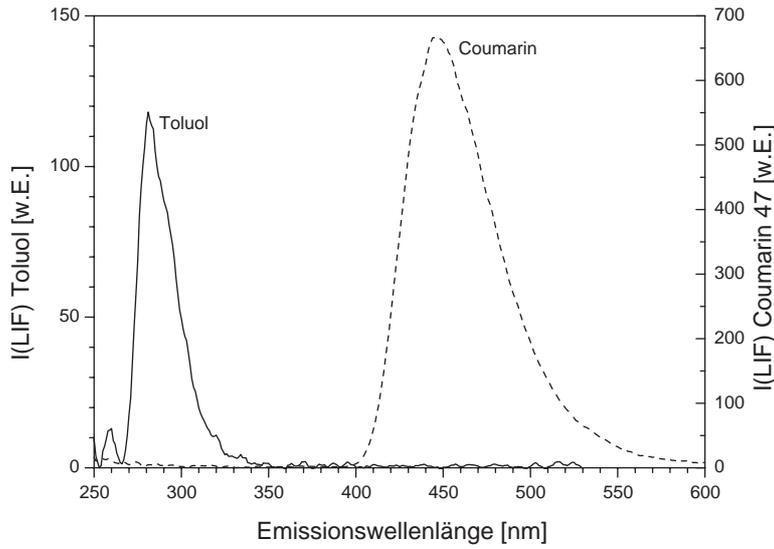


Abb. 5.1: Emissionsspektren von Toluol und Coumarin 47 nach Anregung mit 248 nm.

kennt man die bezüglich der Anregungswellenlänge rotverschobenen Fluoreszenz-Emissionen der beiden Farbstoffe. Die Abtrennung ihrer Fluoreszenzsignale vom anregenden Laserlicht bei 248 nm ist durch Langpassfilter leicht möglich. Da die Emissionsspektren der beiden Farbstoffe nicht überlappen, wäre bei einem simultanen Einsatz der beiden Farbstoff ihre spektrale Trennung unproblematisch.

5.3.2 Abhängigkeiten von Streulicht und Toluol-LIF-Intensität vom Tropfendurchmesser

Um eine Proportionalität des LIF-Signals zum Tropfenvolumens ($\propto D^3$) zu erhalten, muß einerseits die Absorption des Laserstrahls im Tropfen und andererseits die Absorption des LIF-Signals im Tropfen vernachlässigbar sein.

Um zu überprüfen, ob das LIF-Signal proportional zum Tropfenvolumen (also zur dritten Potenz des Durchmessers), und das Streulicht proportional zur zweiten Potenz des Durchmessers ist, wurde eine monodisperser Tropfenkette untersucht, die von einem Tropfengenerator produziert wurde. Dessen Funktionsweise ist in Kapitel 4 erläutert.

Experiment: Der experimentelle Aufbau zur Bestimmung der Abhängigkeit der LIF-Signale und des Streulichtes vom Tropfendurchmesser ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Er besteht aus einem KrF-Excimerlaser (Lambda Physik EMG 150 TMS, ca. 200 mJ/Puls,

Tracer	Aceton	Toluol	Coumarin 47
Summenformel	CH_3COCH_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$
Siedepunkt [°C]	56,2	110	–
Schmelzpunkt [°C]	–95	–95	73
Quanteneffizienz bei Anregung mit 248 nm	$\approx 0,001$ [26]	0,17 [34]	$> 0,9$ [30]
Absorptionsquerschnitt [L/mol cm] bei 248 nm	12	120	$2,1 \cdot 10^4$
Molekulargewicht [u]	58,08	92,14	231,29

Tab. 5.1: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Farbstoffe bei Zimmertemperatur. Für Aceton und Toluol gelten die spektroskopischen Werte für eine Stickstoff-Atmosphäre bei einem Druck von 1 bar; die spektroskopischen Daten von Coumarin gelten für eine Lösung in Ethanol.

Pulsdauer 18 ns), einem Tropfengenerator und einer bildverstärkenden CCD-Kamera (La-Vision: Streak Star, Belichtungszeit 100 ns). Als Objektiv wurde ein UV-Objektiv von Nikon mit der Brennweite 105 mm eingesetzt. Die räumliche Auflösung lag bei $250 \mu\text{m}$ pro Bildpunkt. Mittels eines variablen Abschwächers (darunter versteht man einen dielektrischen Spiegel, der je nach Einstellwinkel zum Strahl einen gewissen Teil des Strahles ausblendet) wurde die Laserintensität auf ca. $0,07 \text{ MW}/\text{cm}^2$ reduziert. Zusätzlich wurde der Laserstrahl mit Hilfe einer Zylinderlinse ($f+100 \text{ mm}$) vertikal fokussiert. Da der Brennpunkt der Linse jedoch vor dem Meßgebiet lag, bewirkte die Sammellinse eine vertikale Aufweitung des Strahls auf etwa 70 mm. Die Dicke des Laserstrahles wurde durch eine Blende reduziert und betrug im Meßgebiet $3 \pm 0,5 \text{ mm}$. Die Tropfenkette wurde sorgfältig in den Laserstrahl einjustiert. Besonders wurde auf die parallele Ausrichtung der Kette zur Laserstrahl-Ebene geachtet. Durch Variation der Kette senkrecht zum Lichtblatt wurde eine Position innerhalb des Lichtblattes angefahren, innerhalb derer sich die Intensität aufgrund von Inhomogenitäten im Laserstrahl möglichst wenig änderte. Die Tropfengrößen lagen zwischen 25 und $75 \mu\text{m}$; die Abstände der Tropfen zwischen 75 und $155 \mu\text{m}$.

Für die Detektion des Toluol-LIF-Signals wurde ein Langpassfilter von Schott Typ WG 280 verwendet, um das Streulicht zu unterdrücken. Zusätzlich wurde ein UG 5 Filter zur Unterdrückung von Raumlicht verwendet. Bei der Detektion des Streulichtes kam lediglich ein Grauglasfilter zum Einsatz. Dieser bewirkte zwar keine selektive Unterdrückung von Raman- und LIF-Signalbeiträgen, aber dennoch betrug der Signalanteil zwischen 248 nm und 275 nm über 99 %. In diesem Spektralbereich liegen nur das Mie-Streulicht und Ramanstreuung an Ethanol, wobei letztere jedoch um Größenordnungen schwächer ist [11]. Gemäß [28] wurde durch Mittelung über 64 Momentanaufnahmen die Detektion

der LIF-Signale mehrerer Tropfen pro Bildpunkt erreicht.

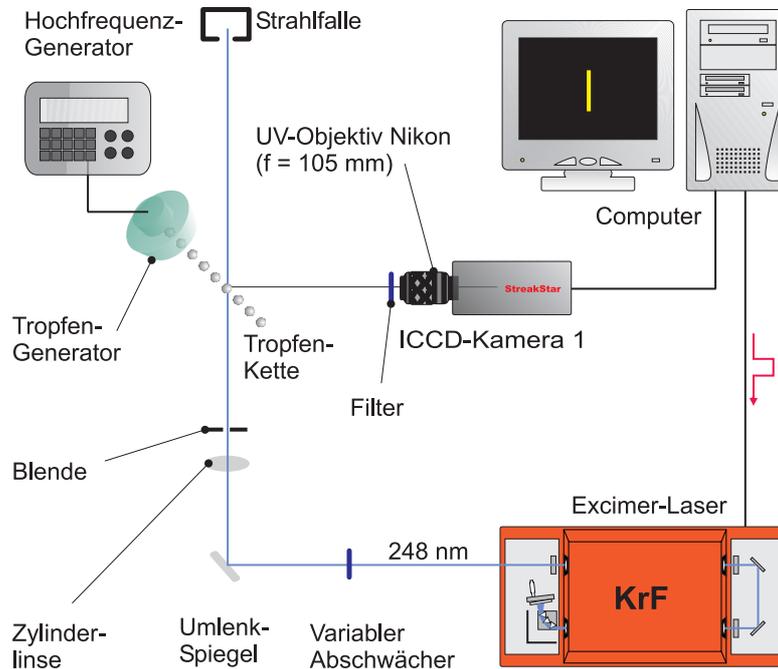


Abb. 5.2: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Abhängigkeiten von LIF-Intensität und Streulicht vom Tropfendurchmesser für Toluol als Farbstoff. Auch die Abhängigkeit der Toluol-LIF-Intensität von der Toluol-Konzentration wurde mit diesem Meßobjekt erfasst.

Auswertung: Die aus dem Tropfengenerator ausgetretene Masse an Ethanol pro Zeiteinheit wurde durch Wägung und Messung der Zeit für alle Betriebsbedingungen des Tropfengenerators (charakterisiert durch Frequenz f , den eingestellten Vordruck $p=3,5$ bar und den Blendendurchmesser) ermittelt. Aus dem Massenfluß wurde bei Kenntnis der Dichte der Volumenfluß Φ berechnet. Daraus wurde nach Gleichung 4.7 die Zahl der Tropfen n pro Ketten-Längeneinheit berechnet.

Das Dunkelbild der Bilder wurde subtrahiert. Dann wurde das komplette Signal über die ganze Kettenbreite aufsummiert. Durch Dividieren dieses Signals durch die Anzahl der beitragenden Tropfen wurde das Streulicht- und LIF-Signal pro Tropfen errechnet.

Ergebnisse: In Abbildung 5.3 ist links das Toluol-Fluoreszenzsignal (schwarze Quadrate) und das Mie-Signal (weiße Kreise) pro Tropfen abhängig vom Tropfendurchmesser dargestellt. Die Meßpunkte für das LIF-Signal lassen sich durch die eingezeichnete Regression $I_{LIF} = c_{LIF} \cdot D_{LIF}^n$ hinreichend gut beschreiben. Bei den Regressions-Parametern wurde die Potenz variabel gehalten. Es ergab sich ein Wert von $n_{LIF} = 3,0 \pm 0,2$.

Bei den Meßpunkten des Streulichtes abhängig vom Tropfendurchmesser D ist eine Regression eingezeichnet nach folgender Gleichung: $I_{Mie} = c_{Mie} \cdot D_{Mie}^n$. Als Potenz ergab sich ein Wert von $n_{Mie} = 2,0 \pm 0,28$. Die Werte streuen etwas stärker um die Regression als bei

den Fluoreszenzmessungen. Mögliche Ursachen sind Mie-Oszillationen oder Formschwingungen der Tropfen, die im Fluoreszenzbild nicht sichtbar sind, wohl aber im Streulicht. [28, 9].

Die Fehlerbalken resultieren aus den durch Rayleigh-Streulicht ermittelten Abweichungen der Laserenergie von ihrem Mittelwert am Ort der Tropfenkette. Die Fehler des Tropfendurchmessers sind kleiner als ein Prozent und in der Abbildung nicht dargestellt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit wurde somit die kubische Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität und die quadratische Abhängigkeit des Streulichtes vom Tropfendurchmesser D bestätigt.

Rechts in Abbildung 5.3 ist der Quotient LIF / Mie in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser d eingezeichnet. Er läßt sich gut durch eine lineare Regression beschreiben. Die eingezeichneten Fehlerbalken stammen von den Fehlern der LIF und Mie-Signale. Eine

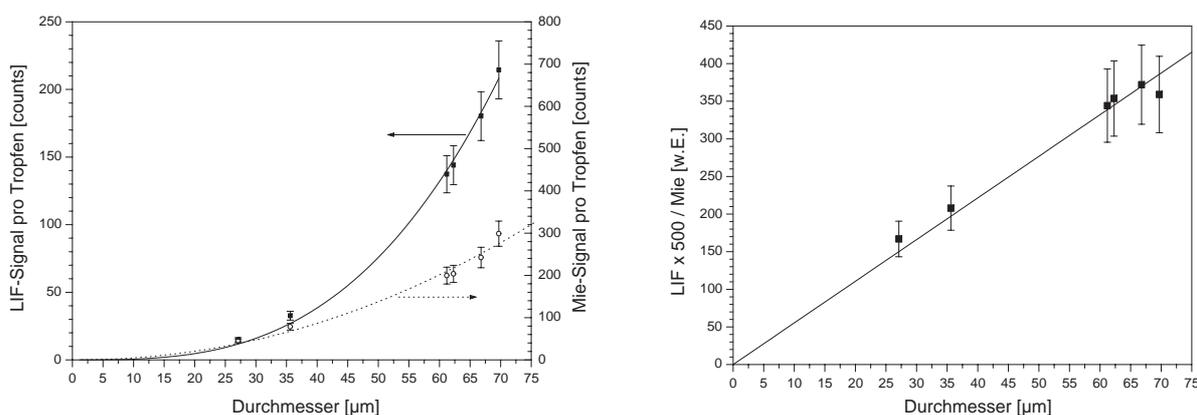


Abb. 5.3: Links: Abhängigkeit des Toluol-Fluoreszenzsignals und Mie-Streulicht vom Tropfendurchmesser. Rechts: Mit Faktor 500 (willkürlich) skaliertes Quotient LIF / Mie. Die Toluol-Konzentration beträgt 0,0188 mol/l, die Laserintensität 0,07 MW/cm². Die Messungen wurden an einer monodispersen Tropfenkette durchgeführt.

grobe Abschätzung, wie groß ein einzelner Tropfen sein muß, damit sein Streulicht über der Rausch-Schwelle liegt, gestattet die folgende Überlegung: Die pro Tropfen ermittelte Streulichtintensität liegt bei 200 ± 20 counts für einen Tropfen von 60 µm Durchmesser: $200 \pm 20 \text{ counts} \simeq 60 \text{ µm}$. Unter der Annahme, daß sich das Streulicht auf mindestens 4 Bildpunkte verteilt und mit der Rausch-Schwelle von 5 counts ergibt sich ein Mindestsignal pro Tropfen von 20 counts. Der Anpassung in Abbildung 5.3 entnimmt man für ein Signal von 20 counts einen Durchmesser von $20 \pm 2 \text{ µm}$. Diese Abschätzung gilt lediglich für die Detektion des Signallichtes von einem einzelnen Tropfen. Detektiert man pro Bildpunkt das Signallicht von mehreren Tropfen auf einmal, so ist durchaus vorstellbar, daß auch kleinere Tropfen über der Rausch-Schwelle liegen.

5.3.3 Abhängigkeit der LIF-Signale von der Farbstoff-Konzentration

Beim Einsatz eines Fluoreszenz-Farbstoffes in einem verdampfenden System wird sich die Konzentration des Farbstoffs im Laufe des Verdampfungsprozesses verändern, es sei denn, der Farbstoff siedet bei derselben Temperatur wie das entsprechende Medium, das Mischungsverhältnis der Komponenten entspricht einem Azeotrop oder die Verdampfung findet so schnell statt, daß der tropfeninterne Stofftransport zu langsam ist, um eine Konzentrationsänderung zu ermöglichen.

Eine Erhöhung der Konzentration kann bewirken, daß Selbstlöschungsprozesse verstärkt auftreten. Diesen Effekt kann man durch eine genügende Anfangsverdünnung des Farbstoffes möglichst lange hinauszögern. Allerdings wird man nie vermeiden können, daß er bei Farbstoffanreicherung im Laufe der Tropfenverdampfung auftritt. Um Kenntnisse über den Einfluß der Sättigungseffekte auf das LIF-Signal zu erhalten, wurde dieses abhängig von der Konzentration der Farbstoffe für Aceton, Toluol und Coumarin 47 vermessen.

Experiment: Der experimentelle Aufbau zur Bestimmung der Abhängigkeit der LIF-Signale der Farbstoffe von deren Konzentration ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Er besteht im wesentlichen aus den gleichen Komponenten wie der im letzten Abschnitt beschriebene Aufbau (siehe Abbildung 5.2), nur dient als Meßobjekt ein Spray, welches von einem Medikamentenvernebler produziert wurde. Dieser wurde in Kapitel 4 beschrieben. Er wurde mit Druckluft betrieben, deren Fluß zwar nicht quantitativ erfaßbar war, jedoch innerhalb einer Serie für jeden Farbstoff nicht verändert wurde. Damit konnte ein Spray erzeugt werden, welches reproduzierbare LIF-Intensitäten gewährleistete (s. Kapitel 4). Die Tropfengrößen, die ein Medikamentenvernebler produziert, liegen im allgemeinen unter $10\ \mu\text{m}$.

Für die Detektion des Toluol-LIF-Signals wurde ein Langpassfilter von Schott Typ WG 280 verwendet, für die Detektion der LIF-Emission von Coumarin 47 kam ein GG 375-Filter ebenfalls von Schott zum Einsatz. Bei beiden Farbstoffen wurde zusätzlich ein UG 5 Filter zur Unterdrückung von Raumlicht verwendet. Zur Detektion der Aceton-Fluoreszenz diente ein WG 280 Langpassfilter in Kombination mit einem BG1 zur Unterdrückung von Raumlicht. Es wurden für jede Farbstoffkonzentration 64 Messungen der momentanen LIF-Verteilung durchgeführt.

Auswertung: Über die 64 momentanen LIF-Verteilungen wurde gemittelt. Die weitere Auswertung beschränkte sich auf die Subtraktion des Dunkelbildes und ein Glätten der Bilder mit einer linearen 5×5 Filtermaske. Auf eine Lichtschnittkorrektur wurde verzichtet, da innerhalb der beleuchteten Ebene zur Bestimmung der LIF-Signale Zonen extrahiert wurden, innerhalb derer sich die Laserintensität nur um wenige Prozent änderte. Innerhalb solcher Gebiete wurde für jede Farbstoffkonzentration der Mittelwert und die Standardabweichung davon bestimmt.

Ergebnisse: Für Toluol ergibt sich für die LIF-Signalintensität als Funktion von der Toluol-Konzentration der in Abbildung 5.5 dargestellte Verlauf. Von der Konzentration

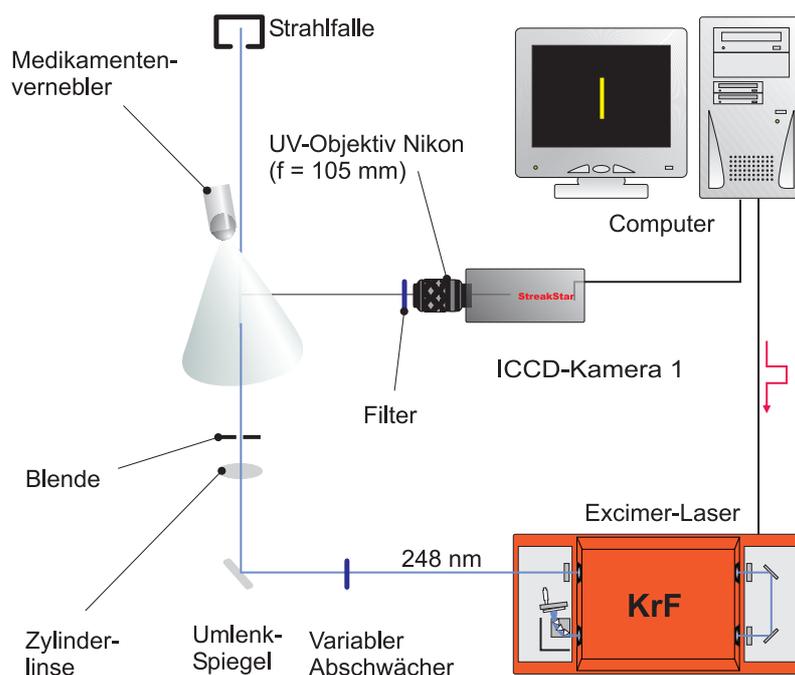


Abb. 5.4: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der LIF-Intensität von Toluol, Coumarin 47 und Aceton in Abhängigkeit von deren Konzentrationen.

Null mol/l ausgehend, steigt das LIF-Signal zunächst linear bis zu einer Konzentration von 0,04 mol/l an. Die bei 0,005 und 0,01 mol/l eingetragenen Konzentrationen wurden aufgrund von Dosierungenauigkeiten wahrscheinlich um etwa 0,002 mol/l unterschätzt, daher scheint die Kurve bereits bei geringen Konzentrationen eine Abweichung vom linearen Verlauf zu zeigen, der jedoch Artefakt ist. Selbstquenchingeffekte treten erst bei Konzentrationen über 0,04 mol/l auf, darunter nimmt die LIF-Intensität linear mit der Farbstoff-Konzentration zu. Die Fehler resultieren aus der Dosiergenauigkeit bzw. aus der Abweichung des LIF-Signals vom Mittelwert im Meßgebiet. Eingezeichnet ist eine lineare Regression für die niedrigsten fünf Konzentrationen.

Für die Messungen am Brenner, bei denen eine Konzentrationserhöhung durch Farbstoffanreicherung nicht ausgeschlossen ist, wurde ein Wert von 0,018 mol/l gewählt. Damit kann ein Tropfen in der Sprayflamme selbst bei vollständiger Farbstoff-Anreicherung bis zur Hälfte seiner Masse durch Verdampfung verlieren, ohne daß die LIF-Intensität von Toluol ihre Proportionalität zur Toluolmenge einbüßt. (Dies bedeutet eine Abnahme des Durchmessers von ca. 20 %.) Wünschenswert wäre demnach eine weitere Verdünnung, was jedoch für das Signal-zu-Hintergrund-Verhältnis von Nachteil gewesen wäre. Die Abhängigkeit des Fluoreszenz-Signals von Coumarin 47 von der Konzentration ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Die vermessenen Konzentrationen sind um 4 Größenordnungen geringer als bei Toluol, da Coumarin deutlich stärker absorbiert und effizienter fluoresziert als Toluol (siehe Tabelle 5.1). Folglich kann die Coumarin-Konzentration deutlich geringer gewählt werden als die Toluol-Konzentration ohne das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis zu verschlechtern. Im kompletten vermessenen Konzentrationsbereich läßt sich das LIF-Signal von Coumarin

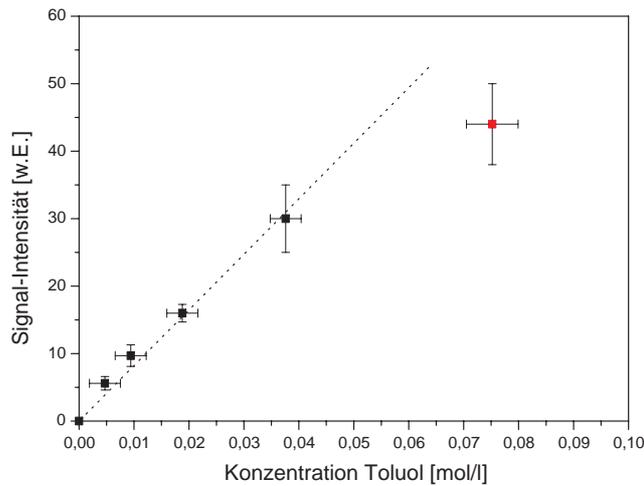


Abb. 5.5: Abhängigkeit des Toluol-LIF-Intensität von der Toluol-Konzentration. Laserintensität: $0,075 \text{ MW/cm}^2$. Das vermessene Spray bestand aus Tropfen mit Durchmessern kleiner als $10 \mu\text{m}$ und wurde von einem Medikamentenvernebler produziert.[7].

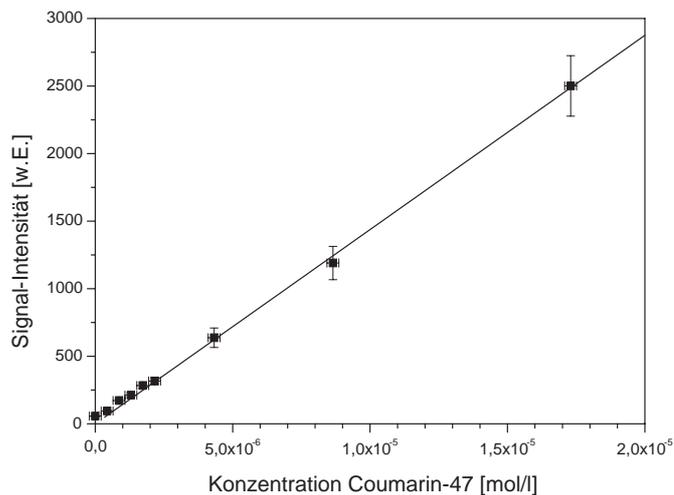


Abb. 5.6: Abhängigkeit der Coumarin-LIF-Intensität von der Coumarin-Konzentration. Die Laserintensität betrug $0,075 \text{ MW/cm}^2$. Das vermessene Spray bestand aus Tropfen mit Durchmessern kleiner als $10 \mu\text{m}$ und wurde von einem Medikamentenvernebler produziert.

gut durch die eingezeichnete lineare Näherung beschreiben. Als Konzentration für die Messungen des Sauterdurchmessers am Spraybrenner wurde $1,73 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ verwendet. Damit kann ein Tropfen bei vollständiger Anreicherung 90 % seiner Masse durch Verdampfung verlieren, ohne daß das LIF-Signal von Coumarin die Proportionalität zur Konzentration verliert.

In Abbildung 5.7 ist die Abhängigkeit des Aceton-Fluoreszenz-Signals von der Konzentration dargestellt. Bis in einen relativ hohen Konzentrationsbereich von $0,8 \text{ mol/l}$ können die Daten gut durch eine lineare Regression beschrieben werden. Um ausreichend Signalintensität zu erhalten mußten die Messungen des Sauterdurchmessers am Spraybrenner mit einer relativ hohen Konzentration von $0,68 \text{ mol/l}$ durchgeführt werden, da Aceton zum einen wesentlich schwächer absorbiert als Toluol und zum anderen eine wesentlich geringere Quantenausbeute aufweist. Während der Verdampfung ist bei Aceton eher eine Konzentrations-Abnahme als eine Zunahme zu erwarten. Daher ist nach Abbildung 5.7 die

Proportionalität von Farbstoffmenge im Tropfen und LIF-Signal während der Verdampfung gewährleistet.

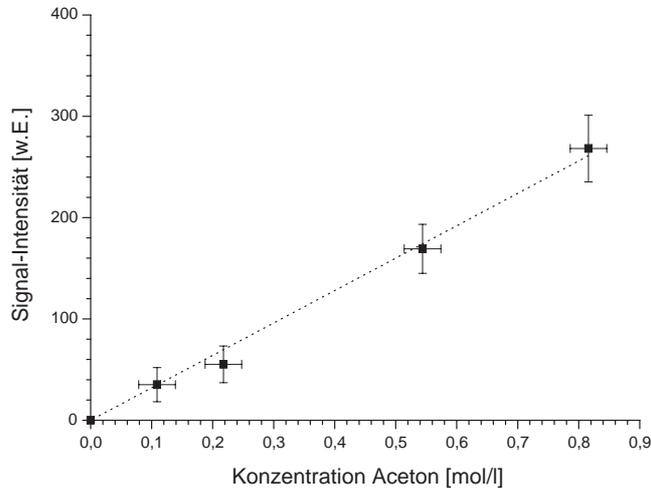


Abb. 5.7: Abhängigkeit des Aceton-Fluoreszenzsignals von der Aceton-Konzentration. Die Laserintensität betrug $0,072 \text{ MW/cm}^2$. Das vermessene Spray bestand aus Tropfen mit Durchmessern kleiner als $10 \mu\text{m}$ und wurde von einem Medikamentenvernebler produziert.

5.3.4 Linearität der LIF-Signale der Farbstoffe bezüglich der Laserintensität

Der verwendete Laserstrahl weist innerhalb der Betrachtungsebene erhebliche Intensitätsschwankungen auf, welche sich auf das Signallicht übertragen. Das hier verwendete Meßprinzip beruht auf der simultanen Detektion von Streulicht und Fluoreszenzlicht, und nur das Verhältnis dieser Größen ist relevant. Das Streulicht ist proportional zur Laserintensität [32]. Falls dies auch für das Fluoreszenzlicht gilt, ist der Quotient unabhängig von der Laserintensität und jede diesbezügliche Korrektur entfällt. Daher wurde für die drei Farbstoffe die Abhängigkeit seiner Fluoreszenzintensität abhängig von der Laserintensität vermessen.

Experiment: Im Experiment wurde die Farbstoffkonzentration von Toluol, Coumarin 47 und Aceton jeweils konstant gehalten, während die Laserenergie mit Hilfe eines variablen Abschwächers variiert wurde. Bei den Messungen an Coumarin 47 und Aceton kam die nahezu unveränderte experimentelle Anordnung von Abbildung 5.4 zum Einsatz. Für Toluol wurde als einziger Unterschied für Laserintensitäten bis zu etwa $0,1 \text{ MW/cm}^2$ eine monodisperse Tropfenkette mit einem Tropfendurchmesser von $27 \mu\text{m}$ als Meßobjekt verwendet; für höhere Intensitäten lag eine zerstäubte Tropfenkette zugrunde. Der experimentelle Aufbau für diese Messungen an der Tropfenkette ist in Abbildung 5.2 gezeigt.

Auswertung: Die Auswertung dieser Daten verlief analog zu den Daten der Konzentrationsabhängigkeiten der LIF-Signale (s. Abschnitt 5.3.3).

Ergebnisse: Für Toluol wurde die Grenze des linearen Bereiches ermittelt, für Coumarin und Aceton erfolgte lediglich eine Überprüfung der Linearität in dem bei Toluol als linear erkannten Bereich. Bei der Messung im Brenner wurde die Laserintensität auf einen Wert im linearen Bereich reduziert.

Im linken Teil von Abbildung 5.8 ist das Toluol-Fluoreszenzsignal abhängig von der Laserintensität bis zu Intensitäten dargestellt, wie man sie ohne Abschwächer bzw. mit zusätzlicher Fokussierung des Laserstrahles erhält. Deutlich erkennbar ist ein Sättigungseffekt ab etwa $0,5 \text{ MW/cm}^2$. Bis zu Werten von $0,1 \text{ MW/cm}^2$ läßt sich der Verlauf gut durch eine lineare Näherung durch Null beschreiben. Die hierbei verwendete Toluol-Konzentration beträgt $0,0188 \text{ mol/l}$. Für die Messungen des Sauterdurchmessers in der Sprayflamme wurde die Energie auf einen Wert zwischen $0,05$ und $0,1 \text{ MW/cm}^2$ eingestellt. Die Abhängigkeit des Coumarin 47-Fluoreszenzsignal von der Laserintensität ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Der Signalverlauf ist bis zu $0,13 \text{ MW/cm}^2$ gut durch einen linearen Regression durch Null zu beschreiben. Der bei den Messungen am Spraybrenner verwendete Intensitätsbereich entspricht daher dem bei den Messungen mit Toluol verwendeten. In Abbildung 5.10 ist die Abhängigkeit des Aceton-Fluoreszenzsignals von der Laserintensität dargestellt. Die Daten lassen sich bis ca. $0,06 \text{ MW/cm}^2$ befriedigend durch eine lineare Regression beschreiben. Für die eigentlichen Messungen wurde dieser Laser-Intensitätsbereich verwendet.

5.4 Besonderheiten bei verdampfenden Systemen

Im folgenden wird die Tropfenverdampfung anhand eines Tropfens mit dem Durchmesser D betrachtet. Die Ergebnisse werden später mit dem Verdampfungsverhalten des Sauterdurchmessers D_{32} (Sauter-Mean-Diameter; SMD) verglichen. Der SMD repräsentiert dabei

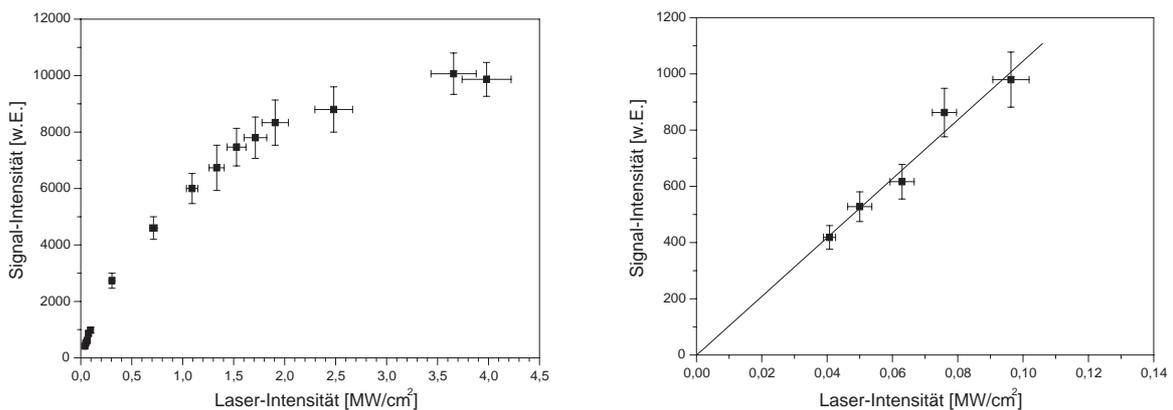


Abb. 5.8: Abhängigkeit des Toluol-Fluoreszenzsignals von der Laserintensität. Die Toluol-Konzentration beträgt $0,0188 \text{ mol/l}$. Links: Kompletter vermessener Intensitätsbereich. Die Messung wurde an einer monodispersen Tropfenkette mit einem Tropfendurchmesser von $27 \mu\text{m}$ bis zu ca. $0,1 \text{ MW/cm}^2$ und bei höheren Laserintensitäten an einer zerstäubten Tropfenkette durchgeführt. Rechts: Zur Verdeutlichung sind lediglich die Intensitäten bis $0,1 \text{ MW/cm}^2$ aufgetragen.

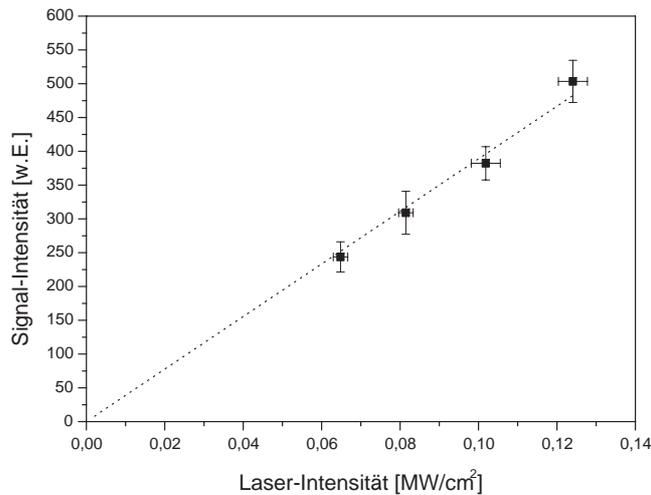


Abb. 5.9: Abhängigkeit des Coumarin 47-Fluoreszenzsignals von der Laserintensität. Die Coumarin-Konzentration beträgt $1,73 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Die Messung wurde an einem Medikamentenvernebler durchgeführt, der Tropfendurchmesser von unter $10 \mu\text{m}$ erzeugt.

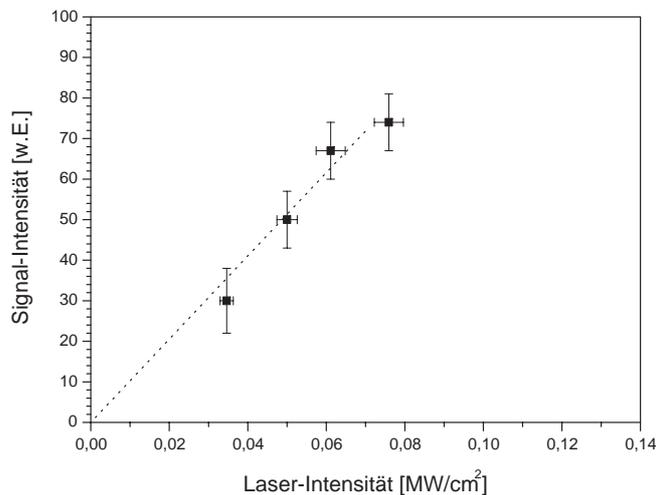


Abb. 5.10: Abhängigkeit des Aceton-Fluoreszenzsignals von der Laserintensität. Die Aceton-Konzentration beträgt $0,34$ mol/l. Die Messung wurde an einem Medikamentenvernebler durchgeführt. Die von ihm erzeugten Tropfengrößen liegen unter $10 \mu\text{m}$.

die komplette Tropfengrößenverteilung und wird wie ein Einzeltropfen der Größe $D = D_{32}$ behandelt.

5.4.1 Verdampfung abhängig von der Tropfengröße

Wir betrachten zunächst bei fester Temperatur die Tropfenverdampfung im Rahmen des D^2 -Gesetzes (s. Gleichung 2.18). Für den Durchmesser $D(t)$ eines während der Zeit t verdampfenden Tropfens gilt demnach:

$$D(t) = \sqrt{D_0^2 - \lambda t} \quad (5.5)$$

D_0 ist hierbei der Anfangsdurchmesser und λ die Verdampfungskonstante.

Eine typische Tropfengeschwindigkeit in der Sprayflamme liegt bei $v = 5$ m/s (s. Kapitel 6). Die Wegstrecke s , welche die Tropfen auf ihrer diagonalen Bahn zwischen $27,5$ mm und

67,5 mm über der Düse zurücklegen, beträgt ca. $s = 44$ mm. Für diese Strecke benötigen sie ca. $t = 9$ ms.

Näherungsweise wird angenommen, daß auf die Tropfen ein homogenes Temperaturfeld mit der Temperatur $T=950$ K einwirkt. Für diese Temperatur ergibt sich eine Verdampfungskonstante von $\lambda = -0,19$ mm²/s [17]. Die Tropfen-Aufheizzeit wird vernachlässigt, da die Beobachtung erst ca 27 mm über der Düse beginnt. Links in Abbildung 5.11 sind die aus dem D^2 -Gesetz resultierenden Werte des Sauterdurchmessers nach Gleichung 5.5 abhängig von der Zeit dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Änderungen großer Durchmesser während der Beobachtungszeit minimal sind. Je kleiner die Tropfen werden, desto deutlicher machen sich Verdampfungseffekte bemerkbar. Das im Tropfen verbliebene Volumen bezogen auf das Anfangsvolumen ergibt sich zu

$$\frac{V(t)}{V(t=0)} = \frac{(D_0^2 - \lambda t)^{3/2}}{D_0^3}, \quad (5.6)$$

und ist rechts in Abbildung 5.11 dargestellt. Für große Tropfen ändert es sich wesentlich langsamer als für kleine Tropfen. Daher sind die deutlichsten Unterschiede zwischen den Farbstoffen mit unterschiedlichen Siedetemperaturen im Zentrum der Flamme zu erwarten, wo von vornherein kleine Tropfen das Sprühbild bestimmen.

5.4.2 Verdampfung abhängig von der Temperatur

Bisher wurde die Temperatur als konstant angenommen. Die Verdampfungscharakteristik ist jedoch stark von der Temperaturverteilung geprägt. Da für die Flamme noch keine Temperaturen gemessen wurden, wird als Abschätzung für die Lokalisierung der Gebiete hoher Temperaturen die in Kapitel 7 diskutierte OH-LIF-Verteilung herangezogen. Dies liegt nahe, weil das OH-Radikal sowohl nahe der Hauptreaktionszone als auch im heißen

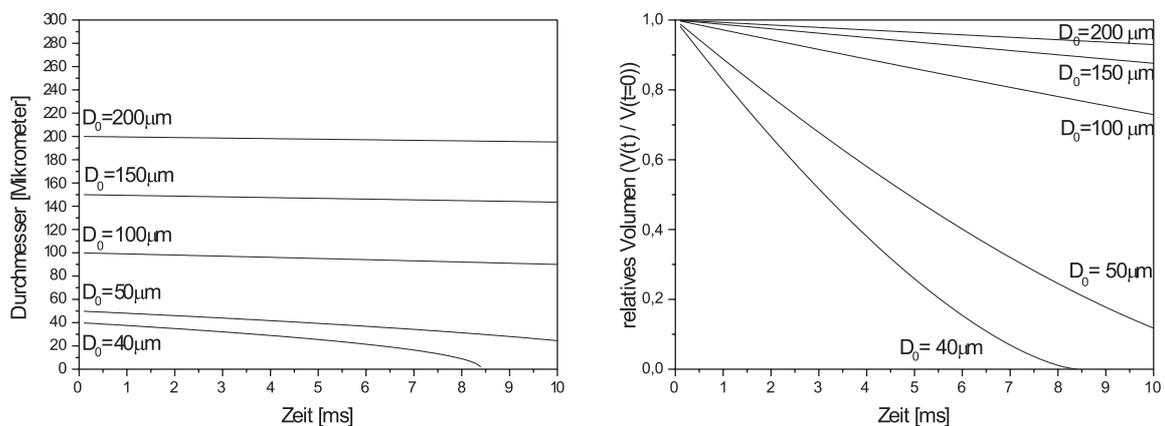


Abb. 5.11: Verdampfung nach dem D^2 -Gesetz: Links: Tropfendurchmesser $D(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene Anfangsdurchmesser D_0 bei einer Temperatur von 950 K. Rechts: Daraus resultierender Anteil des momentanen Tropfenvolumens während der Verdampfung bezogen auf das Anfangsvolumen.

Abgas zu finden ist.

Exemplarisch ist rechts in Abbildung 5.12 die gemittelte OH-LIF-Verteilung für einen Einspritzdruck von 2,0 bar und eine Hüllstromgeschwindigkeit von 0,64 m/s der entsprechenden Verteilung der Sauterdurchmesser gegenübergestellt. Eine sehr dünne Zone, die

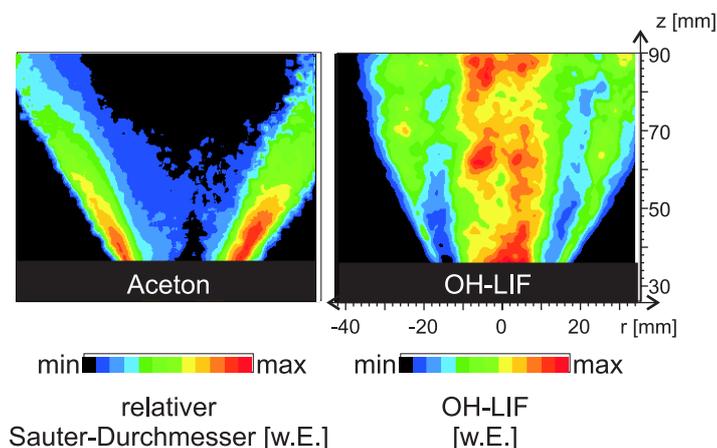


Abb. 5.12: Zweidimensionale Verteilungen des mit Aceton ermittelten Sauterdurchmessers (links) und die gemittelte OH-LIF-Verteilung (rechts) für einen Einspritzdruck von 2,0 bar und eine Hüllstromgeschwindigkeit von 0,64 m/s.

OH-LIF-Signal enthält, befindet sich auf der Außenseite des Kegelmantels. Bis zu einer Höhe von ca. 55 mm über der Düse ist diese Zone sehr schmal und wird nach oben durch die turbulente Strömung verbreitert. Gerade dort, wo die Verwirbelung durch die turbulente Strömung das OH-Radikal noch nicht weit aus der Reaktionszone entfernt hat, sollten die höchsten Temperaturen am Ort der höchsten OH-LIF-Intensität gefunden werden. Die zweite Zone, die OH-LIF-Signal enthält, befindet sich im Zentrum der Flamme nahe der Brennerachse und ist wesentlich ausgedehnter als die äußere. Auch wenn das OH-Radikal durch die turbulente Strömung gerade in höheren Meßpositionen teilweise aus der Hauptreaktionszone heraustransportiert wird, sollte dennoch in der Nähe der Zonen hoher OH-LIF-Intensität mit hohen Temperaturen zu rechnen sein.

5.4.3 Siedepunkt-abhängige Effekte

Langsame Verdampfung

Bei der Untersuchung von verdampfenden Systemen mittels der kombinierten LIF/Mie-Technik kann es bei einem Verdampfungsprozeß, der hinreichend langsam verläuft, zu An- oder Abreicherungseffekten kommen, welche die gemessenen Sauterdurchmesser beeinflussen.

Siedetemperatur des Farbstoffs niedriger als die des Brennstoffs: Für das System Ethanol / leichter flüchtiger Farbstoff (zum Beispiel Aceton) reichert sich der Farbstoff während der Verdampfung ab, und seine Menge im Tropfen nimmt schneller ab als das

Tropfenvolumen und damit als D^3 . Ein LIF-Signal, welches proportional zur Farbstoffkonzentration ist, nimmt damit schneller als D^3 ab. Dagegen sollte das Streulicht an der Oberfläche (bei Vernachlässigung von Brechungsindex-Änderungen) nach wie vor quadratisch vom Tropfendurchmesser abhängen ($\propto D^2$). Für einen solchen Tropfen unterschätzt man mit der kombinierten LIF/Mie-Technik den Sauterdurchmesser D_{32} :

$$\frac{I_{LIF}}{I_{Mie}} < D_{32} \quad (5.7)$$

Siedetemperatur des Farbstoffs gleich der des Brennstoffs: Für ein System Ethanol / Farbstoff mit gleichem Siedepunkt wie Ethanol, oder wenn man die Konzentrationen von Farbstoff und Ethanol im azeotropen Verhältnis wählt, würden beide Stoffe gleich schnell verdampfen. Die Konzentration des Farbstoffes bleibt während der Verdampfung konstant und damit proportional zum Tropfenvolumen. Im Falle der Proportionalität von Farbstoffkonzentration und LIF-Intensität (und der oben gemachten Annahme für das Mie-Streulicht) ist das Verhältnis von LIF- und Mie-Signal proportional zum Sauterdurchmesser:

$$\frac{I_{LIF}}{I_{Mie}} \propto D_{32} \quad (5.8)$$

Siedetemperatur des Farbstoffs höher als die des Brennstoffs: Im Falle einer vollständigen Anreicherung bleibt die Farbstoffmenge im Tropfen konstant. Unter Vernachlässigung von Absorptions- und Energietransferprozessen wird stets ein zum Anfangsvolumen proportionales LIF-Signal detektiert. Das Mie-Signal nimmt dagegen im Laufe der Verdampfung ab, da es proportional zur momentanen Oberfläche ist. Der durch die LIF/Mie-Methode gemessene Durchmesser D_A (Index A : Anreicherung) ist proportional zum Quotienten aus beiden, wird also bei der Verdampfung größer und ist gegeben durch folgenden Ausdruck:

$$D_A(t) = \frac{D_0^3}{D^2(t)} = \frac{D_0^3}{(D_0^2 - \lambda t)} \quad (5.9)$$

Abhängig von der Verdampfungszeit t ist D_A für verschiedene Anfangsgrößen D_0 in Abbildung 5.13 dargestellt. Es ist leicht zu erkennen, daß das Verhältnis von anfänglichem Volumen und momentaner Oberfläche während der Verdampfung monoton zunimmt. Für große Tropfen ist der Effekt schwach, für kleine Tropfen dagegen sehr deutlich ausgeprägt. Wichtig ist, festzuhalten, daß, falls die lokale Spraygrößenverteilung ausschließlich durch einen Verdampfungsprozeß bestimmt wäre, der eine vollständige Anreicherung von Coumarin gestatten würde, (abgesehen von Absorptions- und Energietransferprozessen des Farbstoffs) über den kompletten Verdampfungsbereich eine Zunahme des durch die LIF/Mie-Technik ermittelten Sauterdurchmessers zu erwarten wäre. Durch die LIF/Mie-Technik wird in diesem Fall der tatsächliche Sauterdurchmesser überschätzt:

$$\frac{I_{LIF}}{I_{Mie}} > D_{32} \quad (5.10)$$

Schnelle Verdampfung

Im Falle einer Verdampfung, die schnell verläuft im Vergleich zum Stofftransport innerhalb der Tropfens, ist es denkbar, daß die Bestandteile der flüssigen Phase unabhängig von ihrem Siedepunkt in die Gasphase transportiert werden. In diesem Fall ist der Quotient von LIF-Signal und Streulicht proportional zum tatsächlich vorhandenen Sauterdurchmesser, unabhängig vom Siedepunkt des Farbstoffs.

$$\frac{I_{LIF}}{I_{Mie}} \propto D_{32} \quad (5.11)$$

5.4.4 Farbstoffsignal aus der Gasphase

Unabhängig von der Art der Verdampfung geht ein Farbstoff mit dem gleichen (oder einem geringeren) Siedepunkt wie der des Brennstoffs in die Gasphase über. Dies kann einen zusätzlichen LIF-Signalbeitrag bedeuten, den es zu korrigieren gilt. Um den dadurch entstehenden systematischen Fehler zu minimieren, wurde mittels simultaner Messungen von LIF und Mie-Streulicht in der LIF-Verteilung die Zonen reiner Gasphase verworfen. Bei Toluol als Farbstoff ist zudem zu erwarten, daß das Farbstoffsignal aus der Gasphase von Luftsauerstoff gequenchet wird [26]. Bei Aceton ist dieser Beitrag jedoch möglicherweise zu berücksichtigen. Falls er eine Rolle spielt, müßte er im Vergleich zu Toluol eine Vergrößerung der beobachteten Sauterdurchmesser bewirken.

5.4.5 Einfluß von Absorptionseffekten

Im Falle einer Farbstoff-Anreicherung bis hin zu einer Konzentration, die so hoch ist, daß durch Absorption des Laserlichtes nicht mehr der komplette Tropfen ausgeleuchtet wird, ist die Proportionalität zwischen Tropfenvolumen und LIF-Signal aus dem Tropfen nicht mehr gegeben. Das gleiche gilt für Selbstabsorptionseffekte des Farbstoffs. In einem solchen Fall würde das LIF-Signal ein zu kleines Tropfenvolumen repräsentieren. Das Mie-Signal wird davon nicht beeinflusst, und der Sauterdurchmesser wird unterschätzt. Für

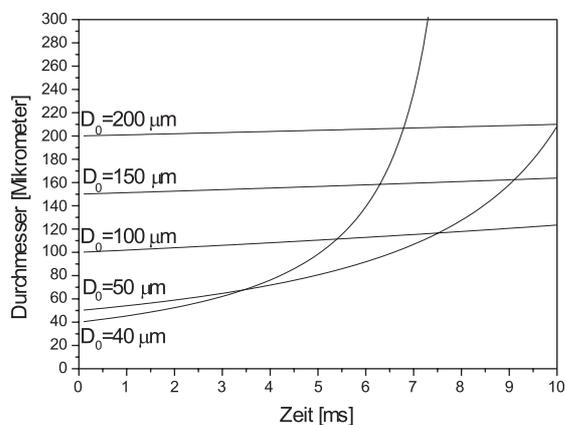


Abb. 5.13: Durch die LIF/Mie-Methode gemessener Durchmesser (unter Vernachlässigung von Absorption und Energie-transferprozessen) im Falle vollständiger Anreicherung des Farbstoffs für eine Temperatur von 950 K.

Toluol wurde die Proportionalität des LIF-Signals zum Tropfenvolumen überprüft (s. Abb. 5.3). Das Produkt von Absorptionsquerschnitt und Konzentration lag für die anderen Farbstoffe in der gleichen Größenordnung wie bei Toluol, daher dürften Absorptionseffekte zunächst keine Rolle spielen. Bei vollständiger Anreicherung, können sie hingegen nicht ausgeschlossen werden.

Das Streulicht setzt sich aus direkter Reflexion und Brechung zusammen. Der Beitrag, den die Brechung liefert, kann bei zu hoher Farbstoffkonzentration (wie sie durch eine Farbstoff-Anreicherung zustande kommen könnte) Absorptionseffekten unterliegen. Nach [9] ist jedoch bei einer Streulichtdetektion unter 90° bezüglich des einfallenden Laserstrahles der Beitrag der direkten Reflexion wesentlich größer als der der Brechung, so daß der Absorptionseffekt für die Streulichtintensität nicht von Bedeutung sein sollte.

5.4.6 Temperatureffekte

Die Abhängigkeiten der LIF-Signale der Farbstoffe von der Temperatur werden vernachlässigt. Die zu erwartenden Temperaturvariationen innerhalb der flüssigen Phase sind gering, da der Kraftstoff mit ca. 40°C aus der Düse austritt und bereits bei 78°C seinen Siedepunkt erreicht.

5.5 LIF/Mie-drop-sizing in der Sprayflamme

In diesem Abschnitt wird die Anwendung der unter Kapitel 5.3 beschriebenen Meßtechnik in der Sprayflamme diskutiert. Mit Toluol als Farbstoff wurden die Sauterdurchmesser unter Verwendung einer monodispersen Tropfenkette kalibriert. Mit drei verschiedenen Farbstoffen wurde die Abhängigkeit der Sauterdurchmesser vom Siedepunkt des Farbstoffes untersucht. Das Kapitel besteht aus dem experimentellen Teil, der Beschreibung der Daten-Auswertung und der Diskussion der Ergebnisse. Hierbei wird zunächst das Verhalten der einzelnen Brenner-Betriebszustände mit Toluol als Farbstoff untersucht, daraufhin wird der Einfluß von Farbstoffen mit unterschiedlichem Verdampfungsverhalten auf die gemessenen Sauterdurchmesser besprochen.

5.5.1 Experimente

Als Brennstoff wurde im Rahmen dieser Arbeit Ethanol verwendet und es kamen drei Farbstoffe zum Einsatz, deren Eigenschaften in Tabelle 5.1 angegeben sind: Zum einen Aceton mit einem etwas niedrigeren Siedepunkt als Ethanol, Toluol, das einen etwas höheren Siedepunkt als Ethanol besitzt und Coumarin 47, welches als gelöster Feststoff vorliegt. Mit Toluol wurden sämtliche Betriebsbedingungen vermessen, da einerseits sein Siedepunkt relativ nah an dem von Ethanol liegt und andererseits der Farbstoffbeitrag aus der Gasphase effektiv mit Sauerstoff gelöscht wird. Ausgewählte Betriebsbedingungen wurden mit allen drei Farbstoffen vermessen, um qualitative Aussagen über den Verdampfungsprozeß zu erhalten.

Die experimentelle Anordnung für die Anwendung der LIF/Mie-Technik im Spraybrenner ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Sie besteht aus denselben Komponenten wie der experimentelle Aufbau in Abbildung 5.4; hinzu kommt noch eine weitere Kamera. Mit den beiden Kameras werden Streulicht und LIF-Signal der Farbstoffe simultan detektiert, wobei die drei unterschiedlichen Farbstoffe separat voneinander vermessen werden. Mit der simultanen Detektion ist gewährleistet, daß für jeden Bildpunkt die Anzahl der detektierten Tropfen gleich ist, wie es nach Gleichung 5.4 erforderlich ist. Die Belichtungszeiten beider Kameras betragen 100 ns. Die spektralen Filter für die LIF-Detektion sind je nach Farbstoff verschieden und entsprechen den in Kapitel 5.3 vorgestellten. Vor der Kamera zur Detektion des elastisch gestreuten Lichtes befindet sich ein Reflexions-Bandpassfilter der einen Transmissionsbereich für 248 ± 10 nm besitzt. Das ca. 3 mm breite Lichtband beleuchtet eine vertikale Fläche im Zentrum der Sprayflamme. Die Bilddimensionen betragen 69 x 61 mm. Die Bildunterkante liegt ca. 30 mm über der Düse. Die untersten 30 mm werden bei Messungen nicht berücksichtigt, einerseits um Streulicht an der Düse selbst zu vermeiden, andererseits, da in dieser Zone das Vorkommen teilweise noch zusammenhängender Flüssigkeitsligamente anzeigt, daß die Tropfen-Zerstäubung noch nicht abgeschlossen ist. Pro Brennerbedingung (s. Kapitel 4) wurden 1024 simultane LIF- und Streulichtaufnahmen gemacht. Um die Bilder der beiden Kameras räumlich exakt zu überlagern, wurde ein Koordinatensystem mit beiden Kameras aufgenommen. Dieses besteht aus einer Metallplatte, in die kreuzförmige Aussparungen gefräst sind, die einen Abstand von 5 mm voneinander haben. Durch Kenntnis der Abstände zwischen den Kreuzen läßt sich sowohl die durch den Bildverstärker verursachte Bildverzerrung korrigieren, als auch die räumliche Überlagerung der Bilder mehrerer Kameras bewerkstelligen.

Es wurde überprüft, daß das an Luft und Oberflächen (wie zum Beispiel dem Brennergehäuse) sekundär gestreute Laserlicht ohne Flammenleuchten einen verschwindenden Signalbeitrag für beide Kameras lieferte. Dasselbe gilt für den Beitrag des Flammenleuchtens ohne Lasereinstrahlung, da die Öffnungszeiten der Kameras hinreichend kurz sind (100 ns). Anders jedoch verhält es sich mit dem Signal, das die LIF-Kamera unter Laserbeleuchtung detektiert, wenn die Flamme brennt, aber kein Farbstoff im System ist. Es zeigt sich ein deutlicher Signalbeitrag, der das LIF-Signal in bestimmten Bereichen verfälscht. Trotz Optimierung der Detektionsfilter für die LIF-Kamera konnte dieses Hintergrundsignal nicht vollständig unterdrückt werden. Zur Signalkorrektur wurden für alle Betriebsbedingungen bei unveränderten Einstellungen ohne Zugabe von Farbstoff 188 Bilder aufgenommen, die bei der Auswertung von der gemittelten LIF-Verteilung abgezogen wurden. Bei der Kamera, welche Streulicht detektiert, ist das Hintergrundsignal zu vernachlässigen, da der Filter schmalbandig genug ist (20 nm) und die Streulichtintensität an den Tropfen um Größenordnungen stärker ist.

5.5.2 Auswertung

Zunächst wurde das Dunkelbild abgezogen. Es folgte die Entzerrung des Bildes mittels im Bildverarbeitungsprogramm vorhandener Funktionen. Die Wirkung der Entzerrung ist in

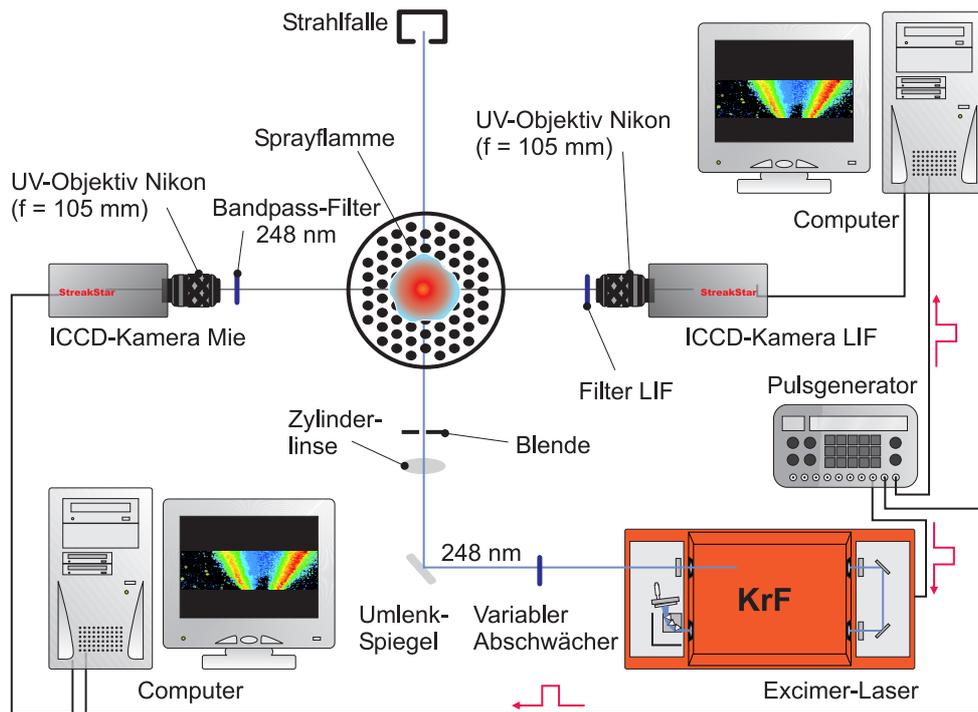


Abb. 5.14: Experiment zur simultanen Detektion von LIF-Signal und Streulicht an der Sprayflamme.

Abbildung 5.15 dargestellt. Das Bild des Koordinatensystems diente hierbei für beide Kameras als Referenz. Eine bis hierher bearbeitete Mie-Momentanaufnahme ist in Abbildung

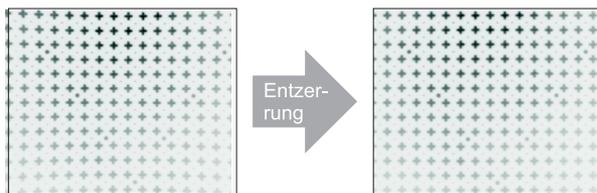


Abb. 5.15: Bild des Koordinatensystems vor und nach Korrektur des durch den Bildverstärker verursachten Kisseneffektes. Die Kreuze haben einen Abstand von 5 mm. Anhand der großen Punkte können die Bilder mehrerer Kameras aufeinander ausgerichtet werden.

5.16 gezeigt und mit Mie 1 bezeichnet. Sichtbar wird hier, daß Bereiche flüssiger Phase punktuell vorkommen und durch weite Gasphasen-Bereiche voneinander getrennt sind. Dieses Bild wird mit einer 3x3-Filtermaske geglättet. Durch einen einheitlichen Schwellwert wird das Rauschen vom Signal abgetrennt, indem die Werte unter dem jeweiligen Schwellwert auf Null gesetzt wurden (Bild Mie 2 in Abbildung 5.16). Die so vom Hintergrund befreiten Bilder wurden aufsummiert.

Die Werte über dem Rauschpegel von 5 counts, der wie in Abschnitt 5.3 gezeigt, für einen einzelnen Tropfen etwa einem Durchmesser von $20 \mu\text{m}$ entspricht, wurden in einem Binär-Masken-Bild auf eins gesetzt. In diesem Bild steht also eine Eins, für Positionen, in denen flüssige Phase detektiert wurde, eine Null hingegen für Zonen ohne flüssige Phase (Bild Maske in Abbildung 5.16). Diese Bilder wurden aufsummiert und geben einen ers-

ten Einblick, wie häufig man an einem bestimmten Bildpunkt flüssige Phase detektiert. Dies wird diskutiert in Abschnitt 5.5.6. Die zur Mie-Momentaufnahme simultane LIF-

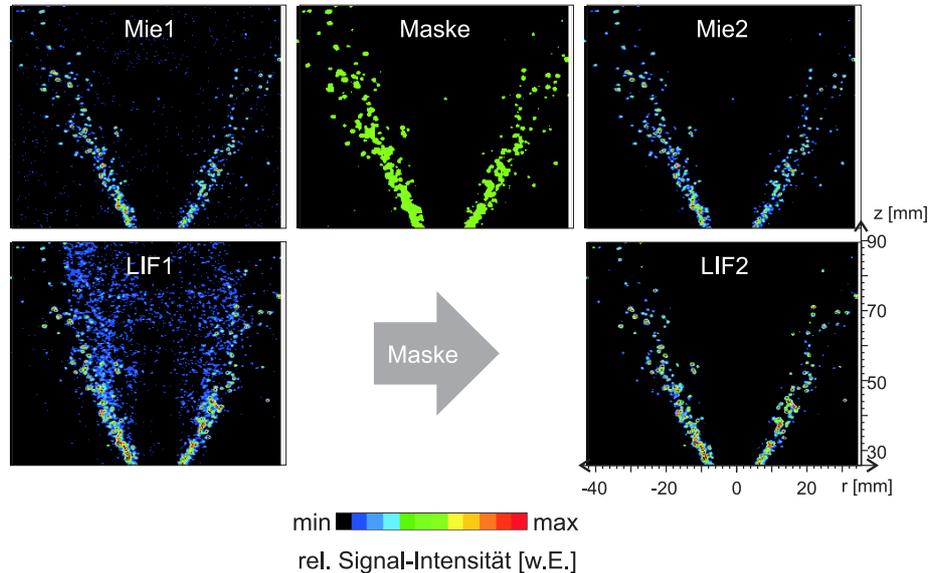


Abb. 5.16: Bereits aufeinander ausgerichtete LIF und Mie-Momentaufnahmen. Das Dunkelbild ist bereits subtrahiert. Beim LIF-Bild ist ein zusätzlicher Signalbeitrag in der Gasphase deutlich zu erkennen.

Momentaufnahme ist ebenfalls in Abbildung 5.16 dargestellt (LIF-1). Die LIF-Bilder zeigen zwei Arten von Signalen: Zum einen die bei den Mie-Bildern ebenfalls auftretenden kleinskaligen Strukturen aus der flüssigen Phase. Zum anderen großflächige Signalverteilungen in der Gasphase. Diese sind auch ohne Farbstoff im System in unverminderter Stärke erhalten. Als Ursache kommt Fluoreszenz polyzyklischer Aromaten in Betracht [4]. Dieser Signalbeitrag wird durch Extraktion der flüssigen Phase im LIF-Bild reduziert.

Über die so extrahierten Bilder wird summiert. Um den Mittelwert zu erhalten, wird nun aber nicht für jeden Bildpunkt durch die gleiche Anzahl der Bilder geteilt, sondern es wird berücksichtigt, wie oft ein Bildpunkt flüssige Phase detektiert hat. Diese Information ist in der oben beschriebenen Summe über die binären Maskenbilder enthalten.

Von der so gemittelten LIF-Verteilung wird die mittlere Verteilung des Hintergrundsignals abgezogen. Die Mie-Aufnahmen werden auf die gleiche Art wie die LIF-Aufnahmen gemittelt. Dann wird der Quotient von beiden gebildet. Dies ist in Abbildung 5.17 dargestellt, wo für einen Einspritzdruck von 2,6 bar und eine Hüllstromgeschwindigkeit von 0,64 m/s die mittlere LIF-Verteilung, die mittlere Mie-Verteilung und der Quotient aus beiden aufgetragen sind. Die Kalibration der so erhaltenen relativen Sauterdurchmesser wurde für Toluol als Farbstoff durchgeführt und verlief durch Einbringen der Tropfenkette in das Experiment bei unverändertem optischen Aufbau (s. Abschnitt 5.3.2).

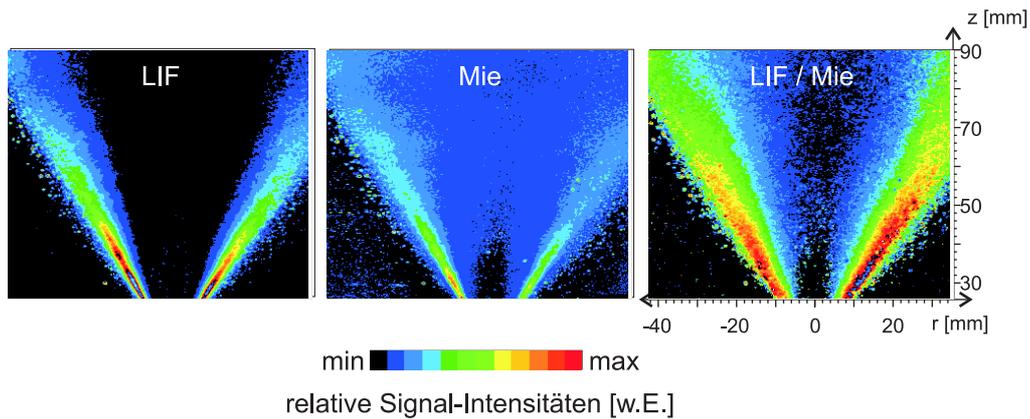


Abb. 5.17: Gemittelte, hintergrundkorrigierte Toluol-LIF-Verteilung (links), gemittelte Mie-Verteilung (Mitte) und Quotient aus beiden (rechts) für einen Einspritzdruck von 2,6 bar bei einer Hüllstromgeschwindigkeit von 0,64 m/s.

5.5.3 Quantitative Sauterdurchmesser

In Abbildung 5.18 sind für verschiedene Betriebsbedingungen des Spraybrenners die ermittelten Sauterdurchmesser für Toluol als Farbstoff dargestellt. Bildpunkte, welche in weniger als 6,4 % der Fälle flüssige Phase detektierten, wurden nicht berücksichtigt, um Regionen mit zu schlechter Statistik auszuschließen und für die Division des LIF-Bildes durch das Mie-Bild eine ausreichend glatte Verteilung zu erhalten. Innerhalb jeder Zeile ist der Einspritzdruck konstant gehalten, innerhalb jeder Spalte dagegen die Hüllstromgeschwindigkeit. Die Verteilungen der Sauterdurchmesser sind für alle Einspritzdrücke und Hüllstromgeschwindigkeiten ähnlich, jedoch lassen sich folgende Tendenzen erkennen: Mit steigendem Einspritzdruck werden die Sauterdurchmesser tendenziell kleiner, was vermutlich durch effektivere Zerstäubung und damit kleinere Tropfen verursacht ist. Die Sauterdurchmesser nehmen mit zunehmender Höhe über der Düse ab, was durch Tropfenverdampfung oder durch Tropfenaufbruch verursacht wird.

In Abbildung 5.19 sind für fünf Höhen z über der Düse und drei verschiedene Einspritzdrücke die radialen Verläufe des Sauterdurchmessers dargestellt. Es war kein Hüllstrom angelegt. Auf der Innenseite des Hohlkegels erscheinen die Tropfen zu groß, da hier das LIF-Signal durch ein Hintergrundsignal verfälscht wird. In der Fehlerdiskussion wird darauf näher eingegangen. Bemerkenswerterweise weisen die Verteilungen für die verschiedenen Drücke dort ab einer Höhe von etwa 50 mm über der Düse fast keine Unterschiede auf. In Abbildung 5.20 werden für eine Hüllstromgeschwindigkeit von 0,64 m/s die aus verschiedenen Einspritzdrücken resultierenden Verteilungen des Sauterdurchmessers miteinander verglichen. Auch hier sinkt mit steigendem Druck die Tropfengröße. Da die hohe Hüllstromgeschwindigkeit Tropfen in Richtung Brennerachse befördert, erstrecken sich die Zonen, in denen bei mehr als 6,4 % der Momentanaufnahmen Tropfen detektiert wurden, weiter in Richtung Brennerachse, als ohne Hüllstrom. Dieser Transport ist umso effizienter, je kleiner die Tropfen sind und tritt daher bei höchstem Einspritzdruck am deutlichsten zu Tage. Wie im Abschnitt 5.5.6 erwähnt wird, liegt dem Transport in Richtung Brennerach-

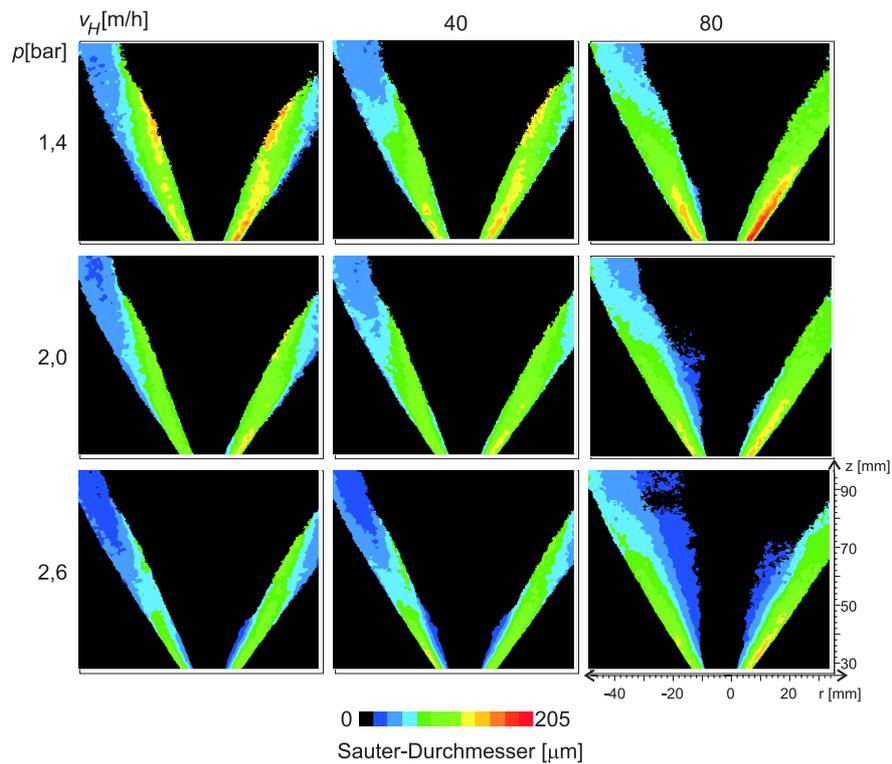


Abb. 5.18: Sauterdurchmesser im reagierenden Spray, in Abhängigkeit von radialer Koordinate r und Höhe z über der Düse für verschiedene Einspritzdrücke p und Hüllstromgeschwindigkeiten v_H . Die Brennerachse entspricht $r = 0$. Für die Spalten ist der Hüllstrom, für die Zeilen der Druck konstant gehalten. Die dargestellte Fläche beträgt ca. 65 x 75 mm und die untere Bildkante liegt 26 mm über der Düse.

se kein kontinuierlicher Prozeß zugrunde, vielmehr weist die Flamme Instabilitäten auf, so daß plötzlich ein ganzes Tropfenensemble in Richtung Brennerachse beschleunigt wird. Abbildung 5.21 zeigt für verschiedene Höhen die radialen Verläufe der Sauterdurchmesser für einen Einspritzdruck von 2,6 bar bei verschiedenen Hüllstromgeschwindigkeiten. In der untersten Meßposition unterscheiden sich die Durchmesser praktisch nicht. Mit zunehmender Hüllstromgeschwindigkeit ist auch hier der Transport vorwiegend kleiner Tropfen zur Brennerachse deutlich zu erkennen, und die Tropfendurchmesser nehmen nach oben hin ab. Beim Vergleich der Durchmesser am Außenrand des Kegels für verschiedene Hüllstromgeschwindigkeiten in einer Höhe von 52,5 mm über der Düse fällt auf, daß sie mit zunehmendem Hüllstrom zunehmen. Dies scheint plausibel, da der Hüllstrom die kleinen Tropfen nach innen transportiert und daher die am äußeren Rand des Kegels verbliebenen einen größeren Sauterdurchmesser erhalten.

5.5.4 An- und Abreicherungs effekte

Aus zwei Gründen ist die Vermessung der Sprayflamme mittels der kombinierten LIF/Mie-Technik mit Farbstoffen unterschiedlicher Siedepunkte von Interesse: Zum einen um die Frage zu klären, ob ein Anreicherungs-Prozeß visualisiert werden kann und damit Infor-

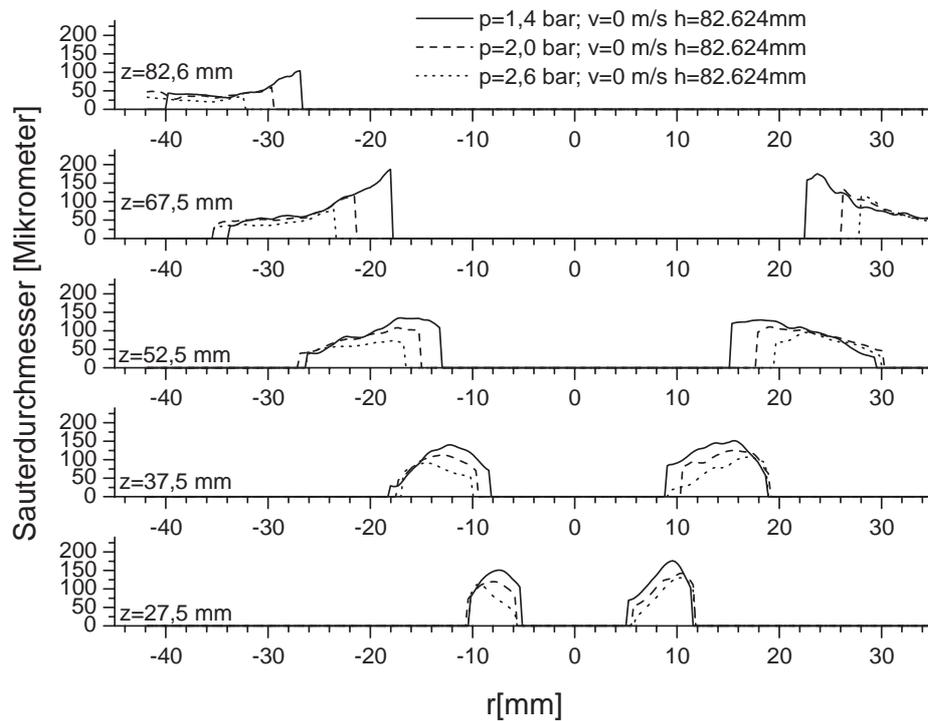


Abb. 5.19: Sauterdurchmesser in Abhängigkeit von der radialen Position für verschiedene Höhen z über der Düse und verschiedene Einspritzdrücke ohne Hüllstrom. Die steilen Kanten nach Null sind ein Artefakt, da der Wert Null nicht einem Durchmesser Null, sondern einem aufgrund zu seltener Tropfendetektion verworfenen Bild entspricht.

mationen über die Verdampfungsgeschichte durch die verwendete Technik zugänglich sind, zum anderen um eine Abschätzung für den systematischen Fehler zu erhalten, der bei der Verwendung eines Farbstoffes wie Toluol auftritt, dessen Siedepunkt leicht über dem des Brennstoffs liegt.

Sowohl bei der Verwendung von Toluol (mit einem Siedepunkt etwa 32 K über dem von Ethanol) als auch von Aceton (mit einem Siedepunkt von etwa 22 K darunter) als Fluoreszenzfarbstoff kann man bei der Beobachtung eines verdampfenden Sprays durch An- bzw. Abreicherungseffekte einen systematischen Fehler des Sauterdurchmessers erhalten. Der Siedepunkt von Ethanol liegt etwa in der Mitte zwischen den Siedepunkten der beiden Farbstoffe. Außerdem sind die Diffusionskoeffizienten von Toluol und Aceton in Ethanol von gleicher Größenordnung (Aceton: $K_1 = 3,54 \cdot 10^{-3} \text{ [cm/s]}^{0,5}$, Toluol: $K_1 = 3,04 \cdot 10^{-3} \text{ [cm/s]}^{0,5}$ nach [43]). Damit verläuft ihr diffusiver Transport im Tropfen etwa gleich schnell (der konvektive Transport wird vernachlässigt). Dies legt die Annahme nahe, daß durch Verwendung von Aceton als Farbstoff der Sauterdurchmesser etwa im gleichen Maße unterschätzt wird, wie er bei der Verwendung von Toluol überschätzt wird. Der systematische Fehler, der durch die vom Siedepunkt des Kraftstoffs abweichenden Siedepunkte zustandekommt, wird abgeschätzt durch die Differenz der mit Aceton und Toluol ermittelten Werte.

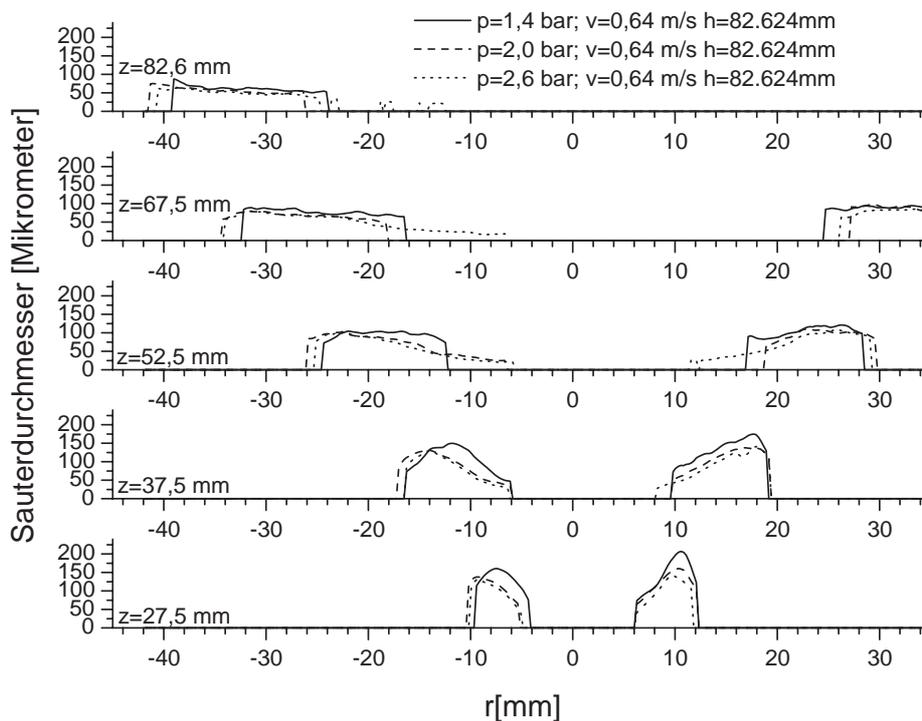


Abb. 5.20: Sauterdurchmesser in Abhängigkeit von der radialen Position für verschiedene Höhen z über der Düse und verschiedene Einspritzdrücke bei einer Hüllstromgeschwindigkeit von 0,64 m/s. Die steilen Kanten nach Null sind Artefakt; siehe Text von Abb. 5.19.

Diskussion der Ergebnisse: Die Hauptunterschiede im Vergleich der drei Farbstoffe sind dort zu vermuten, wo das Verhältnis von verdampftem Flüssigkeitsvolumen zu vorhandenem Flüssigkeitsvolumen groß ist. Nach den Überlegungen in Abschnitt 5.4 ist dies dort der Fall, wo die Tropfen von vornherein klein und wo die Temperaturen hoch sind, also in der Nähe der Brennerachse und auf der Außenseite des Kegelmantels.

In Abbildung 5.22 sind repräsentativ für einen Einspritzdruck von 2,0 bar und eine Hüllstromgeschwindigkeit von 0,64 m/s die zweidimensionalen Verteilungen der relativen Sauterdurchmesser für Aceton, Toluol und Coumarin dargestellt. In einer Höhe von 27 mm über der Düse sind die Verteilungen aufeinander normiert. Es sind, da relative Betrachtungen von Interesse sind, die Werte des Sauterdurchmessers nicht quantifiziert worden. Es sind sämtliche Bildpunkte dargestellt, unabhängig von der Zahl der detektierten Tropfen. Die Verteilungen sind einander auffallend ähnlich. Für alle drei Farbstoffe sind die Tropfendurchmesser auf dem Kegelmantel am größten und nehmen nach oben hin ab. Zur übersichtlicheren Darstellung sind in Abbildung 5.23 für fünf Höhen die radialen Verläufe der relativen Sauterdurchmesser abgebildet. In der untersten Meßposition sind die maximalen Intensitäten aufeinander normiert. Auf dem Kegelmantel haben die Sauterdurchmesser für alle drei Farbstoffe sehr ähnliche Verläufe. Mit zunehmender Höhe kristallisiert sich jedoch eine interessante Tendenz heraus: Auf dem Kegelmantel selbst, vor allem aber auf der Innenseite des Kegelmantels in Richtung Brennerachse, wo sich eine

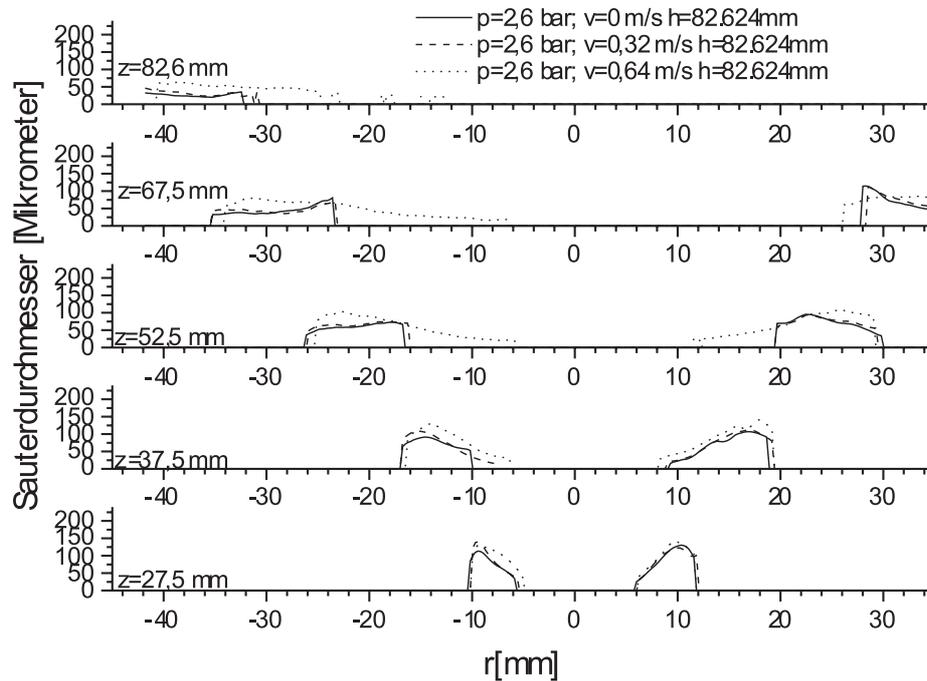


Abb. 5.21: Sauterdurchmesser in Abhängigkeit von der radialen Position für verschiedene Höhen z über der Düse und verschiedene Hüllstromgeschwindigkeiten bei einem Einspritzdruck von 2,6 bar. Die steilen Kanten nach Null sind Artefakt; siehe Text von Abb. 5.19.

ausgedehnte OH-LIF-Verteilung befindet, wo also hohe Temperaturen vorherrschen und kleine Tropfen das Sprühbild bestimmen, resultieren aus der Verwendung von Coumarin tendenziell die größten Tropfendurchmesser, aus der Verwendung von Aceton dagegen die kleinsten. Auffällig ist weiterhin, daß auf der Außenseite des Kegelmantels die mit Aceton ermittelten Werte des Sauterdurchmessers für alle Höhen deutlich kleiner als die mit Toluol und Coumarin ermittelten Werte sind. Auf der Außenseite des Kegelmantels befindet sich, wie in Kapitel 7 gezeigt wird, eine weitere OH-LIF-Verteilung. Dort ist ebenfalls mit hohen Temperaturen und Verdampfungsgeschwindigkeiten zu rechnen.

Nach den obigen Überlegungen liegt der tatsächlich vorhandene Sauterdurchmesser zwischen dem mit Toluol und dem mit Aceton ermittelten. Die Abweichungen von diesem Mittelwert sind ein Maß für die Fehler, die aus der Verwendung von Toluol bzw. Aceton aufgrund der Differenz ihrer Siedepunkte zu dem des Kraftstoffs resultieren. Je nach betrachteter Region sind die Abweichungen sehr unterschiedlich. Tabelle 5.2 zeigt exemplarisch aus Abbildung 5.23 entnommene Werte des relativen Sauterdurchmessers für Aceton und Toluol als Farbstoffe, deren Mittelwerte und die jeweilige Abweichung vom Mittelwert. Auf dem Kegelmantel, wo die Tropfen relativ groß und die Temperaturen niedrig sind, sind die Abweichungen relativ klein. Besonders ausgeprägt sind sie hingegen für die Gebiete auf der Brennerachse und auf der Außenseite des Kegelmantels.

Zwar deuten sich bei der Betrachtung der Sauterdurchmesser-Verteilungen in Abbildung 5.23 Unterschiede zwischen den einzelnen Farbstoffen an, jedoch sind die radialen

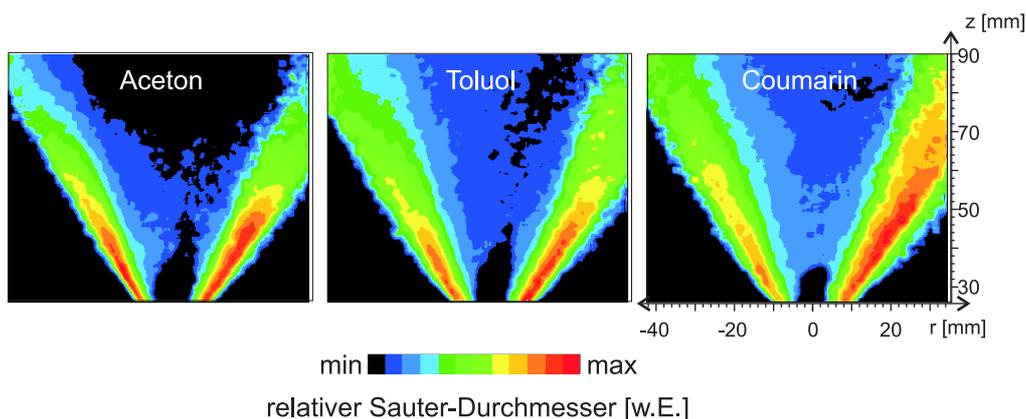


Abb. 5.22: Verteilungen des relativen Sauterdurchmessers für Aceton, Toluol und Coumarin als Farbstoff. Der Einspritzdruck lag bei 2,0 bar und die Hüllstromgeschwindigkeit betrug 0,64 m/s. Die Brennerachse entspricht $r = 0$. In einer Höhe von $z = 27,5$ mm sind die relativen Sauterdurchmesser aufeinander normiert

	r=-18mm, z=37,5 mm	r=-10mm, z= 37,5 mm	r=-5 mm, z=67,5 mm
Aceton	26	90	18
Toluol	83	92	44
Mittelwert	54,5	91	31
Abweichung [%]	52	1	41

Tab. 5.2: Exemplarische Werte des relativen Sauterdurchmessers [w.E.] aus Abbildung 5.23 für Aceton und Toluol als Farbstoff, die Mittelwerte daraus und die prozentuale Abweichung davon.

Verläufe der Sauterdurchmesser für die verschiedenen Farbstoffe sehr ähnlich. Der Grund hierfür ist, daß die Sauterdurchmesser für die verschiedenen Farbstoffe nicht ausschließlich vom Verdampfungsverhalten bestimmt sind. Beispielsweise können Nachzerstäubungs- bzw. Tropfenzerfallsprozesse stattfinden, welche den Sauterdurchmesser verkleinern, ohne daß Verdampfung auftreten muß. Der durch Verwendung des Farbstoffs F ermittelte Sauterdurchmesser ist proportional zum Verhältnis von LIF-Intensität $I_{LIF}^{(F)}$ des Farbstoffes (F) zur Streulichtintensität I_{Mie} . Letztere ist näherungsweise unabhängig vom Farbstoff. Es gilt: $D_{32}^{(F)} \propto I_{LIF}^{(F)} / I_{Mie}$. Das LIF-Signal wird durch Tropfenzerfallsprozesse nicht verändert, da die Anzahl der fluoreszierenden Moleküle im Meßvolumen dabei konstant bleibt. Die Streulichtintensität an der Oberfläche hingegen nimmt beim Tropfenzerfall zu, da dabei die Oberfläche vergrößert wird. Setzt man die Sauterdurchmesser D_{32} für verschiedene Farbstoffe F_1 und F_2 ins Verhältnis, so erhält man die vom Tropfenzerfall unabhängige Größe:

$$\frac{D_{32}^{(F_1)}}{D_{32}^{(F_2)}} \propto \frac{I_{LIF}^{(F_1)} / I_{Mie}}{I_{LIF}^{(F_2)} / I_{Mie}} \quad (5.12)$$

Sie entspricht dem Verhältnis der LIF-Intensitäten der einzelnen Farbstoffe. Näherungs-

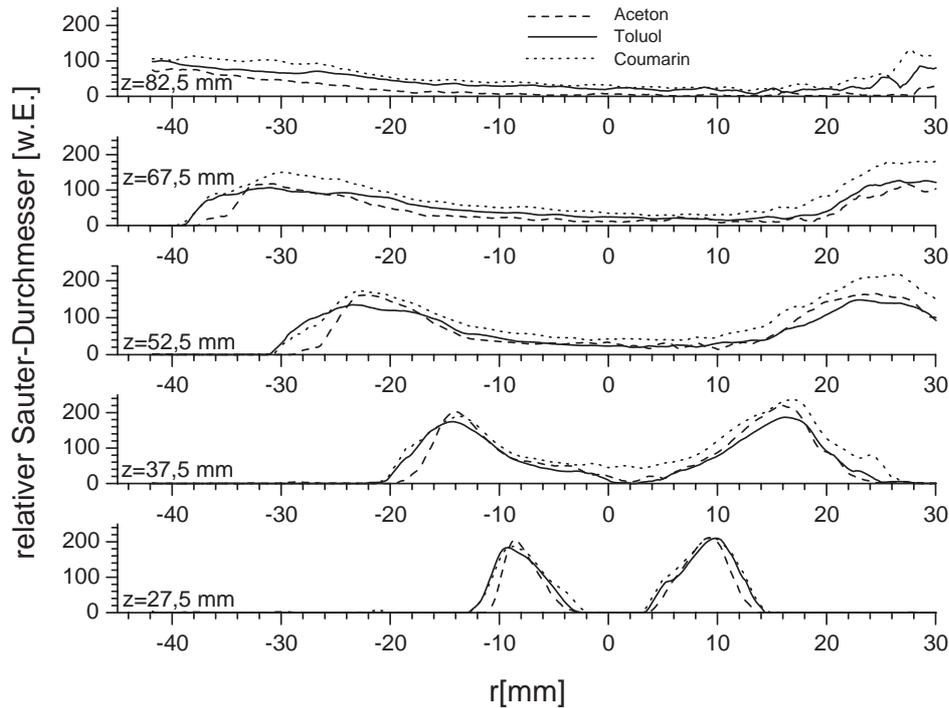


Abb. 5.23: Auf Maximum normiertes Verhältnis von Tracer-LIF- und Mie-Streusignal für drei verschiedene Farbstoffe abhängig von radialer Koordinate r für fünf Höhen z über der Düse. Der Einspritzdruck lag bei 2,0 bar und die Hüllstromgeschwindigkeit betrug 0,64 m/s. Die Brennerachse entspricht $r = 0$.

weise ist der Quotient auf der linken Seite von Ausdruck 5.12 nur noch von Effekten abhängig, die aus dem Verdampfungsverhalten der Farbstoffe herrühren.

Die Quotienten sind auf Prozent normiert und in Abbildung 5.24 dargestellt. Da die Effekte des Tropfenzerfalls durch die Division eliminiert wurden, sind wesentlich deutlichere Effekte zwischen den unterschiedlichen Farbstoffen als in Abbildung 5.22 zu erkennen. Am unteren Bildrand in Abbildung 5.22 sind die relativen D_{32} -Werte aufeinander normiert worden, daher liegen die prozentualen Anteile in Abbildung 5.24 an diesen Stellen bei ca. 100 %.

Auf dem Kegelmantel ändern sich abhängig von der Höhe über der Düse die Werte der gezeigten Quotienten nur wenig. Für $(D_{32}^{(Coumarin)})/D_{32}^{(Aceton)}$ werden die deutlichsten Änderungen erhalten. Dies ist plausibel, da Aceton sich während der Verdampfung anreichert, Coumarin sich näherungsweise vollständig anreichert und Toluol ebenfalls eine Anreicherungstendenz aufweist.

Eine aufgrund der geringen Anzahl detektierter Tropfen (siehe Abschnitt 5.5.6) zwar stark verrauschte, aber sehr deutliche Zunahme von $(D_{32}^{(Coumarin)})/D_{32}^{(Aceton)}$ findet man in Richtung der Brennerachse in höheren Positionen und auf der Außenseite des Hohlkegelmantels. Dies ist ebenfalls einleuchtend, da an beiden Stellen aufgrund der OH-Verteilung hohe Temperaturen zu erwarten sind. Für zwei Meßpositionen auf dem Kegelmantel (in

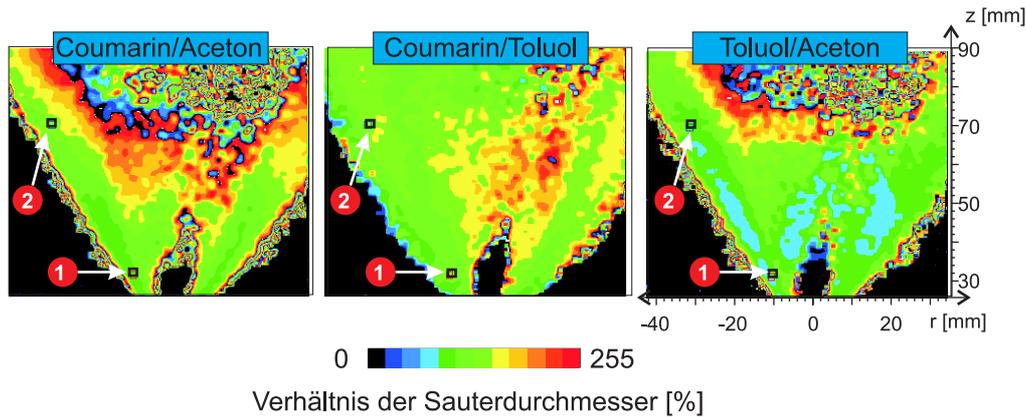


Abb. 5.24: Quotienten der mit verschiedenen Farbstoffen ermittelten Sauterdurchmesser.

	Coumarin / Aceton	Coumarin / Toluol	Toluol / Aceton
Rechteck 1 [%]	97 ± 4	117 ± 2	82 ± 4
Rechteck 2 [%]	138 ± 4	140 ± 4	98 ± 4
rel. Änderung (2/1) [%]	142 ± 6	120 ± 4	120 ± 7

Tab. 5.3: Verhältnis der D_{32} -Verteilungen für zwei Positionen in der Flamme (1 und 2).

Abbildung 5.24 mit 1 und 2 markiert) sind die prozentualen Verhältnisse der jeweiligen Sauterdurchmesser in Tabelle 5.3 aufgelistet. Darüber hinaus kann Tabelle 5.3 die relative Änderung der Quotienten der Sauterdurchmesser von Position 1 nach Position 2 entnommen werden. Für den Fall $(D_{32}^{(Coumarin)}/D_{32}^{(Aceton)})$ sind die Änderungen mit ca. 40 % am deutlichsten. Für den Fall $(D_{32}^{(Coumarin)}/D_{32}^{(Toluol)})$ und $(D_{32}^{(Toluol)}/D_{32}^{(Aceton)})$ betragen die Änderungen jeweils ca. 20 %. Dies wird verständlich, wenn man das erwartete Anreicherungsverhalten berücksichtigt: Aceton reichert sich ab, und Coumarin reichert sich von allen drei Farbstoffen als Feststoff am effektivsten an. Toluol dagegen hat eine Tendenz zur Anreicherung, aber offenbar bei weitem nicht so stark wie Coumarin. Daher ist der Anreicherungseffekt beim Vergleich dieser beiden Farbstoffe weniger deutlich zu erkennen. Ähnliches gilt für den Vergleich von Toluol mit Aceton, für ersteres findet man eine Anreicherungstendenz, letzteres neigt zur Abreicherung.

Insgesamt unterscheiden sich die Intensitäten in den beiden Meßhöhen auf dem Kegelmantel um bis zu 40 %, womit die Werte noch in der gleichen Größenordnung liegen. Verdampfung tritt zwar auf, ihr Einfluß auf das Verhältnis der Sauterdurchmesser ist jedoch bei den relativ niedrigen Temperaturen auf dem Hohlkegelmantel noch relativ moderat.

Völlig andere Verhältnisse findet man, wenn man die Quotienten der Sauterdurchmesser in Richtung Brennerachse, wo hohe Temperaturen vorherrschen, miteinander vergleicht. Die Werte fluktuieren zwar stark, da in einem Hohlkegelspray in Richtung Brennerachse relativ wenige Tropfen gefunden werden (s. Abschnitt 5.5.6), die Tendenz ist jedoch eindeutig. Der mit Coumarin ermittelte Sauterdurchmesser liefert um Größenordnungen höhere Werte als der mit Aceton ermittelte. Etwas abgeschwächt gilt das auch für den Vergleich der Sauterdurchmesser von Toluol und Aceton. Die Unterschiede zwischen den

Werten für Coumarin und Toluol sind wesentlich geringer.

Die Unterschiede zwischen den Sauterdurchmessern sind also umso deutlicher, je weiter die Siedepunkte der Farbstoffe auseinander liegen und je höher die Temperatur ist. Dies legt den Schluß nahe, daß es sich bei den beobachteten Effekten um An- bzw. Abreicherungseffekte handelt.

Die prozentualen Änderungen des Quotienten der Sauterdurchmesser für die Positionen 1 und 2 in der Sprayflamme können durch eine Abschätzung überprüft werden, indem ein Tropfen mit dem Durchmesser $D = D_{32}$ betrachtet wird: Aus den Verläufen der in Abbildung 5.13 und Abbildung 5.11 gezeigten detektierten Durchmesser bei vollständiger Anreicherung $D^{(A)}(t)$ und ohne Anreicherung $D(t)$ wurde der Quotient $\frac{D^{(A)}(t)}{D(t)}$ für verschiedenen Anfangsdurchmesser D_0 abhängig von der Zeit in einer 950 K heißen Umgebung errechnet (was natürlich eine relativ grobe Näherung darstellt). Er ergibt sich zu:

$$\frac{D_A(t)}{D(t)} = \frac{D_0^3}{(D_0^2 - \lambda t)^{3/2}} \quad (5.13)$$

und ist in Abbildung 5.25 dargestellt. Die Zeit von 9 ms entspricht etwa der Zeit, innerhalb derer die Tropfen auf dem Kegelmantel den abgebildeten Bereich (von Position 1 nach Position 2) in der Flamme in Abbildung 5.24 durchqueren. Das Durchmesser Verhältnis ist für alle Anfangsgrößen monoton steigend und hängt empfindlich vom Anfangsdurchmesser ab. Für einen Durchmesser von 200 μm ändert sich auf dieser Strecke der Quotient nur um wenige Prozent, für einen Anfangsdurchmesser von 40 μm jedoch um über eine Größenordnung. Aus Abbildung 5.18 ist ersichtlich, daß die Sauterdurchmesser auf dem

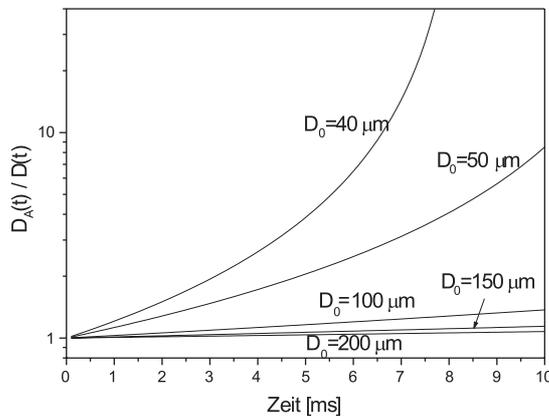


Abb. 5.25: Modellbetrachtung: Quotient aus scheinbarem Tropfendurchmesser $D^{(A)}(t)$ (bei vollständiger Farbstoff-Anreicherung) und tatsächlichem Tropfendurchmesser $D(t)$ (mitverdampfender Farbstoff) in Abhängigkeit von der Verdampfungszeit für verschiedene Anfangsdurchmesser D_0 .

Kegelmantel an der Position 1 ca. $110 \pm 10 \mu\text{m}$ betragen. Nach den obigen Abschätzungen ändert sich der Quotient bei einem Anfangsdurchmesser von 100 μm nach einer Zeit von 9 ms um 32 % (s. Abb. 5.25). Wie aus Tabelle 5.3 entnommen werden kann, liegt die Änderung für den Quotienten von $D_{32}^{(\text{Coumarin})}$ und $D_{32}^{(\text{Aceton})}$ auf dem Kegelmantel in einer Größenordnung von 40 %, ist also etwas zu groß. Allerdings vergleicht das Modell einen vollständig angereicherten Farbstoff mit Farbstoff, der sich weder an- noch abreichert. Bei Aceton findet jedoch ein Abreicherungsprozeß statt, und der Effekt vergrößert sich. Somit liegt die Abschätzung in der richtigen Größenordnung.

Beim Vergleich von Coumarin und Toluol ergibt das Experiment eine zu geringe Änderung des Quotienten der Sauterdurchmesser von Position 1 nach Position 2. Dies ist verständlich da Toluol wie auch Coumarin eine Tendenz zur Anreicherung besitzen. Es ist damit nicht zu erwarten, daß der Unterschied ebenso deutlich ausfällt wie beim Vergleich eines vollständig angereicherten Farbstoffs mit einem Farbstoff, der sich nicht anreichert. Auch hier stimmen also Modell und Experiment in der Größenordnung überein.

Für Positionen in der Flamme, die weiter in Richtung Brennerachse liegen (wo also einerseits die Temperaturen höher und die Tropfen kleiner sind als auf dem Kegelmantel), sind die beobachteten Unterschiede zwischen den Farbstoffen wesentlich deutlicher. Dies ist nach dem Modell auch zu erwarten. Die Unterschiede können mehrere Größenordnungen betragen (s. Abbn. 5.25 und 5.24).

Der Vergleich von Modell und Experiment sollte aus folgenden Gründen als Abschätzung und nicht als exakte Rechnung verstanden werden:

- Die Temperatur im Modell wurde auf einen festen Wert von 950 K gesetzt. Es ist noch nicht sicher, ob diese Temperatur tatsächlich vorherrscht und mit welchen Temperaturvariationen auf der Flugbahn der Tropfen zu rechnen ist.
- Es wurde eine Geschwindigkeit von 5 m/s für die Tropfen angenommen. Zum einen ändert sich der Wert in Abhängigkeit von der Höhe über der Düse z , da Tropfen sowohl durch Reibung abgebremst werden, als auch gegen die Schwerkraft anlaufen, zum anderen ist die Tropfengeschwindigkeit von der Tropfengröße abhängig [28].
- Der Sauterdurchmesser D_{32} wurde verglichen mit einem Tropfen des Durchmessers $D = D_{32}$. Um das Verdampfungsverhalten exakt zu beschreiben, wäre es sicher vorteilhaft die verschiedenen Tropfengrößen einzeln zu berücksichtigen.

Dennoch zeigt der Vergleich von Experiment und Modell, daß die beschriebenen Unterschiede beim Vergleich der gemessenen Sauterdurchmesser für die drei Farbstoffe relativ zueinander durch Tropfenverdampfung beschrieben werden können. Betrachtet man die Sauterdurchmesser einzeln, so sind die Unterschiede zwischen den Farbstoffen weniger deutlich zu erkennen, da die Tropfengrößen im Spray nicht nur durch Verdampfung bestimmt sind, sondern auch durch Tropfenaufbruch.

Durch die Verwendung mehrerer Farbstoffe lassen sich Zonen, in denen Tropfenaufbruch die Tropfengrößenverteilung bestimmt von solchen unterscheiden, in denen Verdampfungseffekte dominieren.

Auch über den Verdampfungsverlauf läßt sich durch die hier besprochenen Messungen eine Aussage treffen. Die Verdampfung verläuft langsam genug, um den Farbstoffen zumindest eine teilweise Anreicherung bzw. Abreicherung zu ermöglichen.

5.5.5 Fehlerdiskussion

An- und Abreicherungseffekte: Wie im letzten Abschnitt diskutiert, machen sich solche Effekte, vor allem falls die lokale Tropfengrößenverteilung überwiegend von Verdampfungseffekten bestimmt ist, stark bemerkbar. Die Unterschiede zwischen den mit

den unterschiedlichen Farbstoffen gemessenen Sauterdurchmessern können dort mehrere Größenordnungen betragen.

Für die quantitativen Messungen mittels Toluol als Farbstoff wird angenommen, daß Toluol den tatsächlichen Sauterdurchmesser im gleichen Maße überschätzt wie ihn die Verwendung von Aceton unterschätzt. Durch den Vergleich der mit Toluol gemessenen D_{32} -Verteilungen relativ zu denen mit Aceton bestimmten, lassen sich Gebiete extrahieren, in denen eine Aussage über den systematischen Fehler durch die Anreicherung von Toluol möglich ist. In den in Abbildung 5.18 gezeigten Bereichen, in denen öfter als in 6,4 % der Fälle flüssige Phase detektiert wurde, beschränken sich die Unterschiede zwischen den mit Toluol und Aceton ermittelten D_{32} -Werte auf etwa 20 %. Diese Bereiche liegen auf dem Kegelmantel, wo die Temperaturen vermutlich niedriger sind.

Hintergrundsignal: Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, detektierte die LIF-Kamera ein zusätzliches (Hintergrund-) Signal aus der Flamme, welches auch ohne Farbstoff im System vorhanden war. In Abbildung 5.26 ist sein relativer Beitrag am gemitteltem LIF-Signal für verschiedene Brennerbedingungen dargestellt. (Es sind nur Bereiche berücksichtigt, für welche bei mehr als 6,4 % der Momentanaufnahmen ein Tropfen detektiert wurde; daher erscheinen die Verteilungen zur Brennerachse hin abgeschnitten.) Die Beiträge sind mit bis zu 25 % relativ hoch. Der Signalbeitrag des Hintergrundsignals wurde durch

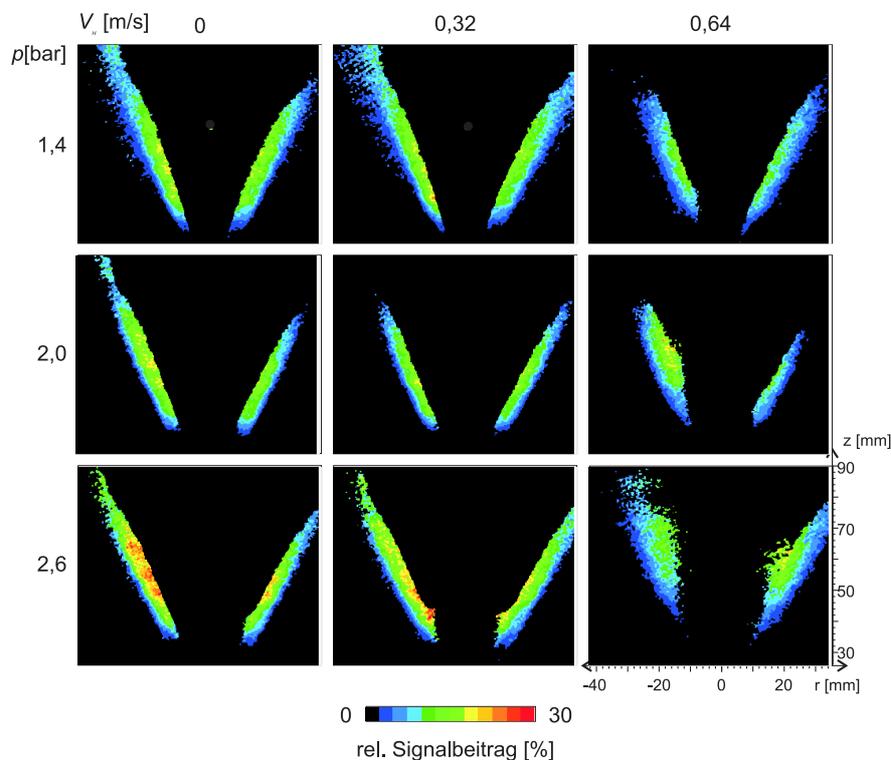


Abb. 5.26: Verteilungen des prozentualen Anteils des Hintergrundsignals am LIF-Signal für verschiedene Einspritzdrücke und Hüllstromgeschwindigkeiten.

separate Messungen ohne Farbstoff im System ermittelt und von den zeitlich gemittelten

LIF-Verteilungen abgezogen. Ob man dadurch allerdings exakt den Wert des Hintergrundsignals bei den LIF-Messungen ermittelt, hängt empfindlich von der Reproduzierbarkeit des Systems ab.

In Abbildung 5.27 sind links (durchgezogene Linie) für verschiedene Höhen über der Düse die ermittelten radialen Verläufe der Sauterdurchmesser eingetragen. Für deren Berechnung wurde vom LIF-Signal bereits das Hintergrundsignal subtrahiert. Im gleichen Diagramm ist der relative Anteil des Hintergrundsignals am detektierten LIF-Signal eingetragen, der in Abbildung 5.26 zweidimensional dargestellt ist. Der Sauterdurchmesser

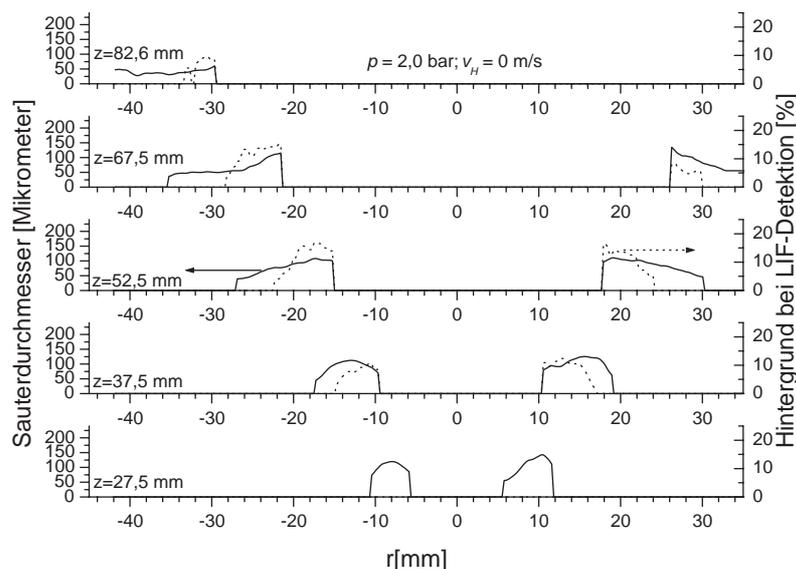


Abb. 5.27: Horizontale Verläufe von Sauterdurchmesser (links, durchgezogene Linie) und relativem Anteil des Hintergrundsignals am detektierten LIF-Signal (rechts, gestrichelte Linie) für verschiedene Höhen über der Düse bei einem Einspritzdruck von 2 bar ohne Hüllstrom. Es wurden nur Bereiche berücksichtigt, die bei mehr als 6,4 % der Momentanaufnahmen einen Tropfen detektierten, daher scheinen die Verteilungen steil nach Null abzufallen, was jedoch Artefakt ist.

steigt für die obersten drei Höhen zur Brennerachse hin stark an. In Richtung der Brennerachse sollte man aber tendenziell kleinere Tropfen finden als auf dem Kegelmantel [14]. Diese Zunahme des Sauterdurchmessers ist korreliert mit dem Vorhandensein des Hintergrundsignals. Dies legt die Vermutung nahe, daß es sich bei dem Anstieg des Sauterdurchmessers in Richtung Brennerachse um einen vom Hintergrundsignal stammenden Artefakt handelt. Trotz Subtraktion vom LIF-Signal ist es nicht komplett entfernt worden. Als grobe Obergrenze für den Fehler, der durch das Hintergrundsignal verursacht wird, wird die Hälfte des Signals selbst angenommen. Der Beitrag am LIF-Signal ist mit bis zu 25 % relativ groß, der damit erhaltene systematische Fehler am LIF-Signal liegt damit bei bis zu 12,5 %.

Die Farbstoffe fluoreszieren im Vergleich zum Hintergrundsignal unterschiedlich stark: Aceton am schwächsten, Coumarin am stärksten. Damit liefert das Hintergrundsignal bezogen auf das Aceton-LIF-Signal den stärksten Beitrag, sollte also die mit Aceton als Farb-

stoff bestimmten Tropfengrößen zu größeren Werten verfälschen. Man beobachtet aber bei Verwendung von Aceton systematisch geringere Tropfengrößen. Der Beitrag ist also gering genug, um das LIF-Signal von Aceton nicht stärker als das von Toluol oder Coumarin werden zu lassen.

Farbstoff-Signal aus der Gasphase: Durch einsetzende Verdampfung können die Farbstoffe je nach Siedepunkt schneller oder langsamer in die Gasphase transportiert werden. Coumarin als Feststoff liefert in der Gasphase vermutlich einen untergeordneten Beitrag. Toluol-Fluoreszenz wird in der Gasphase von Luftsauerstoff gequencht, daher wird dieser Beitrag ebenfalls vernachlässigt. Falls LIF-Signal von Aceton aus der Gasphase eine Rolle spielt, dann sollte es, analog zum Hintergrundsignal, tendenziell zu einer Überschätzung der Sauterdurchmesser führen. Man beobachtet verglichen mit Toluol und Coumarin jedoch ein systematisch kleineres Aceton-LIF-Signal. Der Beitrag von Aceton-LIF-Signal aus der Gasphase ist also nicht so groß, daß er die Intensität des Aceton-LIF-Signals vergleichbar mit der des Toluol-LIF-Signals werden läßt.

Kalibration: Um die Quotienten von LIF-Signal und Streulicht zu quantifizieren, wurde eine monodisperse Tropfenkette unter Beibehaltung sämtlicher Lichtwege in den optischen Aufbau einjustiert (s. Abschnitt 5.3.2). Aus der linearen Regression der Eichgeraden ergibt sich ein Fehler von 2 %.

Laserenergie: Die Schwankungen der Laserenergie betragen ca. 8 %.

Farbstoffdosierung: Die Genauigkeit der Farbstoffdosierung beträgt 5 %.

Temperatur-Abhängigkeit der LIF-Emission des Farbstoffs: Da der Kraftstoff auf ca. 40°C vorgeheizt wird und bereits mit 78°C seinen Siedepunkt erreicht, sind die Temperaturänderungen in der flüssigen Phase gering. Es wird angenommen, daß diese Temperaturänderungen keine nennenswerten Einfluß auf die Fluoreszenzintensität der Farbstoffe hat.

Der hauptsächliche Beitrag zum Meßfehler resultiert damit aus An- bzw. Abreicherungseffekten der verschiedenen Farbstoffe im Ethanoltröpfchen. In Zonen, in denen die Verdampfung die Tropfengrößenverteilung bestimmt, können die Sauterdurchmesser um Größenordnungen vom korrekten Wert abweichen. Auf dem Kegelmantel, wo die Verdampfung eine untergeordnete Rolle spielt, wurde der Fehler auf 20% abgeschätzt (s. Tab 5.3). Der Beitrag des von der LIF-Kamera zusätzlich detektierten Hintergrundsignals liegt bei 12,5 %. Der nächsthöhere Beitrag wird Schwankungen der Laserenergie mit 8% zugeschrieben, gefolgt von der Dosiergenauigkeit des Farbstoffs mit 5%. Der Fehler der linearen Regression der Eichkurve ist mit 2 % relativ gering.

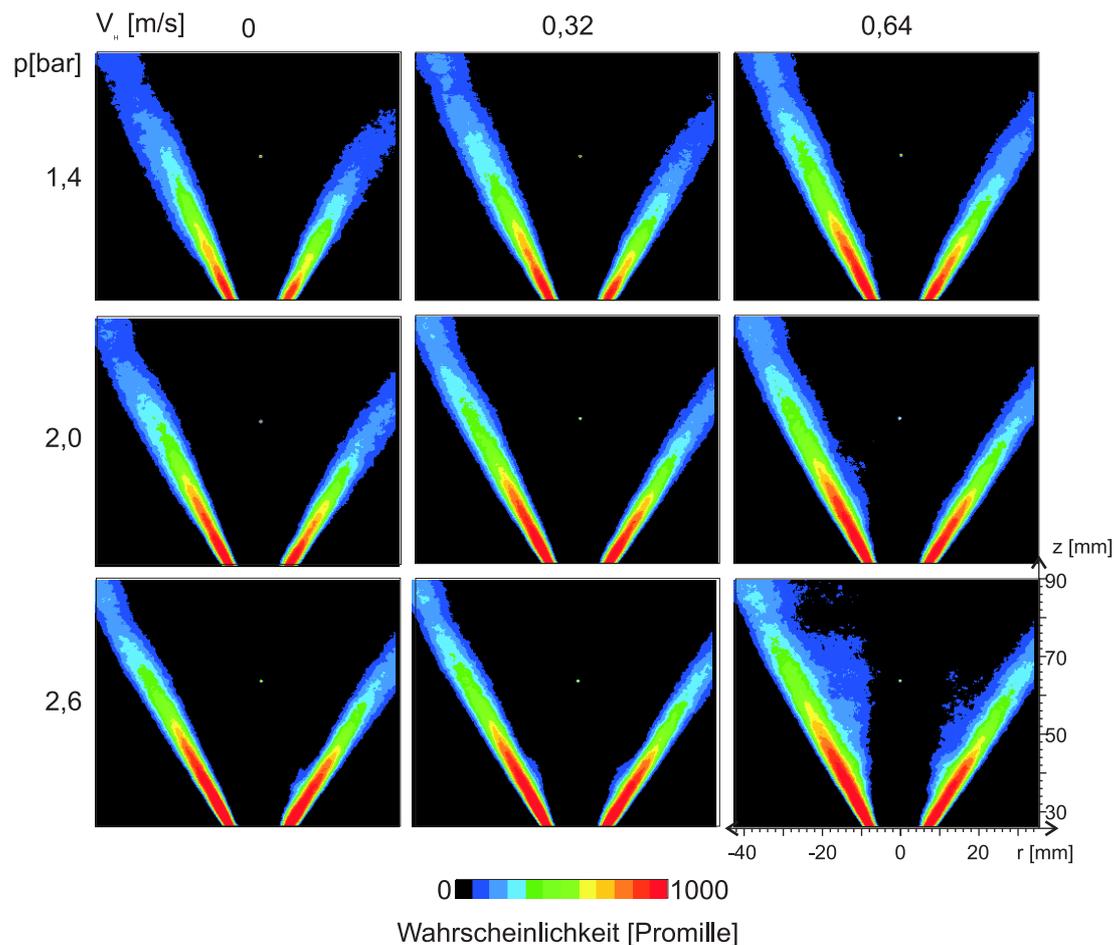


Abb. 5.28: Wahrscheinlichkeit in Promille für die Detektion flüssiger Phase in Abhängigkeit von radialer Koordinate r und Höhe z über der Düse für drei verschiedene Einspritzdrücke p und Hüllstromgeschwindigkeiten v_H . Der Brennerachse entspricht $r = 0$. Für die Spalten ist der Hüllstrom, für die Zeilen der Druck konstant gehalten. Die dargestellte Fläche beträgt ca. 65 x 75 mm und die untere Bildkante liegt 26 mm über der Düse.

5.5.6 Ereignishäufigkeit des Auftretens flüssiger Phase

Um einen Eindruck zu erhalten, wo sich die Tropfen in der Flamme hauptsächlich befinden, wurde aus den ca. 1000 Aufnahmen von Tropfen-Streulicht pro Brennereinstellung ermittelt, wie oft pro Bildpunkt flüssige Phase detektiert wurde, wobei die untere Detektionsschwelle bezüglich des Tropfendurchmessers für einen einzelnen Tropfen in Abschnitt 5.5.2 auf ca. $20 \mu\text{m}$ abgeschätzt wurde. In Abbildung 5.28 sind die Häufigkeitsverteilungen für die Detektion von flüssiger Phase für sämtliche vermessenen Betriebszustände in Promille dargestellt. Deutlich erkennt man eine räumliche Konzentration der Tropfen auf dem Mantel eines Kegels mit Ursprung am Düsenaustritt. Auf dem Kegelmantel am unteren Bildrand liegen die Tropfen so dicht, daß dort praktisch bei jeder Momentaufnahme ein Tropfen detektiert wurde. Die Entwicklung des Sprays ist dann für die einzelnen Betriebszustände unterschiedlich. Zur Verdeutlichung zeigt Abbildung 5.29 für drei ver-

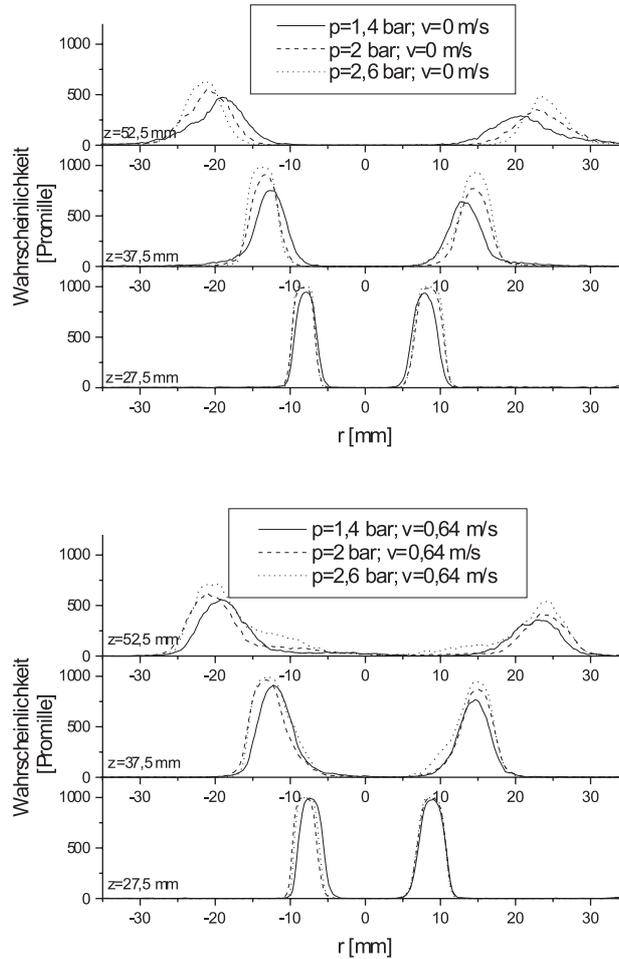


Abb. 5.29: Radialer Verlauf der Häufigkeit für die Detektion flüssiger Phase für drei Höhen z über der Düse und drei Einspritzdrücke p ohne Hüllstrom (oben) und für Hüllstromgeschwindigkeit $v_H = 0,64$ m/s (unten).

schiedene Höhen über der Düse und jeweils drei Einspritzdrücke die aus Abbildung 5.28 ermittelten radialen Häufigkeits-Verläufe. Im oberen Teil von Abbildung 5.29 ist die Hüllstromgeschwindigkeit Null. Für alle Höhen über der Düse ist die maximale Wahrscheinlichkeit einen Tropfen in einer bestimmten Höhe zu detektieren, umso größer, je höher der Einspritzdruck ist. Auf der Brennerachse dagegen ist die Wahrscheinlichkeit praktisch Null. Mit zunehmender Höhe laufen die Tropfen auf dem Kegelmantel etwas auseinander und die Verteilung wird breiter. Eine räumliche Asymmetrie zwischen rechter und linker Sprayhälfte ist festzustellen, welche zum Teil auf ein leicht divergentes Lichtblatt zurückzuführen sein könnte, zum Teil aber auch durch ein tatsächlich asymmetrisches Sprühbild. Vergleicht man die Häufigkeitsverläufe für verschiedene Einspritzdrücke, so stellt man folgendes fest: Eine Steigerung des Drucks von 1,4 bar auf 2,0 bar bewirkt eine Vergrößerung des Kegelmantels, während eine weitere Steigerung auf 2,6 bar den Winkel praktisch nicht mehr ändert. Für eine Hüllstromgeschwindigkeit von 0,64 m/s (unterer Teil von Abbildung 5.29) decken sich die Resultate im wesentlichen mit denen ohne Hüllstrom, abgesehen von

einem Unterschied: In einer Meßposition von $\simeq 50$ mm über der Düse transportiert der Hüllstrom die Tropfen in Richtung Brennerachse. Aus der Betrachtung von Momentanaufnahmen (siehe Abbildung 5.30) wird ersichtlich, daß dies kein kontinuierlicher Transport ist, sondern die Flamme durch die hohe Hüllstromgeschwindigkeit plötzlich instabil wird und ganze Tropfenensembles in Richtung Brennerachse beschleunigt werden. Der Ver-

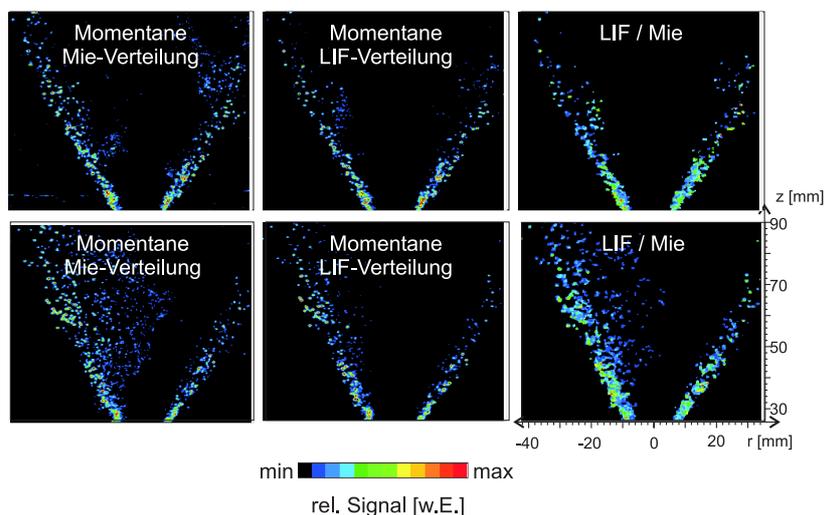


Abb. 5.30: Momentane Verteilungen von Streulicht und Fluoreszenz und deren Quotient. Die Einheiten sind willkürlich skaliert.

gleich eines solchen Einzelpulsbildes der Mie-Streuung mit dem simultan aufgenommenen LIF-Bild in Abbildung 5.30 zeigt, daß die LIF-Intensität zur Brennerachse hin wesentlich schneller, als die Mie-Intensität der Tropfen abnimmt. Dies läßt wegen der kubischen bzw. quadratische Abhängigkeit von LIF-Signal bzw. Streulicht darauf schließen, daß die Tropfen umso weiter in Richtung Achse transportiert werden, je kleiner sie sind. Dieser Effekt ist am deutlichsten für den Einspritzdruck von $p = 2,6$ bar in Abbildung 5.29 zu erkennen. Dies kann damit erklärt werden, daß mit steigendem Druck die Tropfen im Mittel kleiner werden und daher der Hüllstrombewegung leichter folgen.

Die Häufigkeits-Verläufe für verschiedene Hüllstromgeschwindigkeiten und festem Einspritzdruck sind in Abbildung 5.31 gezeigt. Das Vorhandensein eines Hüllstroms mittlerer Geschwindigkeit (0,32 m/s) wirkt sich kaum auf die Lokalisierung der flüssigen Phase aus. Lediglich bei der höchsten Hüllstrom-Geschwindigkeit (0,64 m/s) ist wieder der Transport von Tropfen in Richtung Brennerachse zu erkennen.

5.6 Ausblick

5.6.1 Ab- und Anreicherungseffekte

Eine wesentliche Verbesserungsmöglichkeit der Messung des Sauterdurchmessers mit Hilfe der LIF/Mie-Technik besteht in der Anpassung des Siedepunktes von Farbstoff und Kraftstoff:

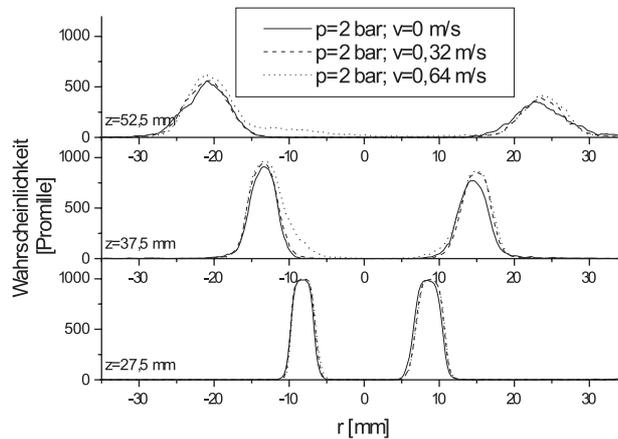


Abb. 5.31: Häufigkeit in Promille für die Detektion flüssiger Phase bei einem Einspritzdruck $p = 1$ bar als Funktion der radialen Koordinate r für drei Höhen z über der Düse und drei Hüllstromgeschwindigkeiten v .

- Bei den hier besprochenen Messungen des Sauterdurchmessers stimmten die Siedepunkte der Farbstoffe nicht mit dem des Kraftstoffs überein. Es wurde gezeigt, daß durch unterschiedliche Siedepunkte von Kraftstoff und Farbstoff die ermittelten Sauterdurchmesser gerade dort in erhöhtem Maße systematisch verfälscht werden, wo hauptsächlich Verdampfungsprozesse die lokale Tropfengrößenverteilung bestimmen. Um auch in solchen Gebieten den realen Sauterdurchmesser zu bestimmen, sind Farbstoffe geeignet, deren Siedepunkte näher an dem von Ethanol liegen. Eine Alternative wäre die Verwendung eines anderen Kraftstoffs. Eine weitere Möglichkeit ist die Mischung von Kraftstoff und Farbstoff im azeotropen Verhältnis.
- Eine grundsätzlich andere Vorgehensweise wäre es, einen fluoreszierenden Kraftstoff zu verwenden, oder bei einem nicht-fluoreszierenden Kraftstoff die Ramanstreuung an der flüssigen Phase als volumenproportionales Signal zu verwenden. Dieses würde während des Verdampfungsprozesses proportional zum Tropfenvolumen bleiben.

5.6.2 Effektivere Unterdrückung des Hintergrundsignals

Bei der Detektion des LIF-Signals trat ein breitbandiges Hintergrundsignal aus der Flamme auf, dessen Ursache vermutlich PAH- (Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe) Fluoreszenz ist. Obwohl ohne Farbstoff im System die Messungen wiederholt, die Hintergrundsignale auf diese Weise bestimmt und von den LIF-Aufnahmen abgezogen wurden, konnte sein Beitrag nicht vollständig unterdrückt werden. Folgende Maßnahmen könnten

bei zukünftigen Experimenten unternommen werden, um das Hintergrundsignal effektiver zu unterdrücken:

- Bei den hier diskutierten LIF-Messungen wurden zur Unterdrückung des elastisch gestreuten Laserlichtes Weißglasfilter (Schott) und zur Unterdrückung des Flammensignals ein UG5-Filter verwendet. Möglicherweise sind mit einem Reflexions-Bandpassfilter und entsprechenden Weißglasfiltern bessere Ergebnisse zu erzielen.
- Detektion des Hintergrundsignals für jede Einzelpulsmessung unter Verwendung einer dritten Kamera, die simultan zu LIF und Mie das Hintergrundsignal detektiert. Dies bedeutet zwar einen erheblichen Mehraufwand, man ist jedoch bei der Detektion des Hintergrundsignals nicht mehr auf die exakte Reproduzierbarkeit der Brenneinstellungen angewiesen.
- Verwendung eines anderen Kraftstoffs.
- Bei zunächst gleicher Anregungswellenlänge könnte die Verwendung von anderen Farbstoffen geprüft werden, die entweder deutlich stärker als das Hintergrundsignal oder in einem deutlich anderen Wellenlängen-Bereichen fluoreszieren.
- Anregung mit anderen Wellenlängen: Dies könnte von Vorteil sein, falls das Hintergrundsignal bei einer anderen Anregungswellenlänge schwächer fluoresziert.

5.6.3 Sonstige Optimierung

- Die Temperaturabhängigkeit des LIF-Signals aus der flüssigen Phase wurde bisher vernachlässigt. Es ist zu überprüfen, ob dies gerechtfertigt war.
- Anwendung der D_{32} -Technik im nicht-reagierenden Spray, um Verdampfungseffekte auszuschließen.
- Um quantitative Experimente zum Verdampfungsverlauf durchzuführen, sollten die Gas-, sowie die Tropfentemperaturen bekannt sein. Zur Messung letzterer schlägt Beushausen [3] den Einsatz der Raman-Spektroskopie vor. Für die Messung der Gastemperaturen könnte man der Flamme einen gasförmigen stabilen Marker zugeben (z.B. NO), und auf spektroskopischem Wege Temperaturen bestimmen.

6. Ermittlung der Tropfengeschwindigkeiten

Wie in Kapitel 2 beschrieben, sind die Tropfengeschwindigkeiten ein wichtiger Eingangsparameter für die mathematische Modellierung von Sprayflammen. Sie wurden mittels Particle Image Velocimetry (PIV) ermittelt.

Das Kapitel beginnt mit einer Beschreibung dieser Meßtechnik. Danach wird der experimentelle Aufbau für die Messungen am Spraybrenner beschrieben. Zum Schluß des Kapitels werden die daraus resultierenden Ergebnisse besprochen.

6.1 Grundlagen

6.1.1 Meßprinzip

Particle Image Velocimetry ist ein Verfahren zur Ermittlung von zweidimensionalen Geschwindigkeitsverteilungen in Strömungen. Die Geschwindigkeitsmessung geschieht durch zweimaliges Beleuchten bzw. Detektieren von Streulicht an Partikeln der Strömung in einem definierten zeitlichen Abstand. Durch die Kenntnis des zeitlichen Abstandes zwischen den Belichtungen und Verschiebungen im Streulichtmuster läßt sich die Geschwindigkeit des Mediums bestimmen. Häufig ist man an der Geschwindigkeitsverteilung in Gasströmungen interessiert. Da das an dem strömenden Medium selbst gestreute Licht meist nicht für die Detektion ausreicht, gibt man der Strömung in Größe und Gewicht definierte Partikel zu, und detektiert das an diesen gestreute Licht. Je größer diese Partikel sind, desto heller - und daher leichter nachzuweisen - ist das an ihnen gestreute Licht. Andererseits folgen die Partikel mit zunehmender Größe der Strömung immer weniger genau. Je nach der untersuchten Strömung muß also eine Größe der zu detektierenden Partikel gefunden werden, für welche die Partikel sowohl der Strömung hinreichend genau folgen, als auch bei der Detektion durch eine CCD-Kamera ein ausreichend intensives Signal liefern. Häufig werden hierfür Oxide, wie MgO und ZrO₂ mit Partikelgrößen von einigen μm verwendet [37].

In dieser Arbeit war allerdings das Geschwindigkeitsfeld der Tropfenverteilung selbst von Interesse, daher wurde das direkt an den Tropfen gestreute Licht detektiert. Das zu untersuchende Spray ist polydispers. Durch PIV erhält man zunächst eine Geschwindigkeitsverteilung, die nicht nach Tropfen-Größenklassen separiert ist. Die Ermittlung einer Tropfengrößen-abhängigen Geschwindigkeitsverteilung wurde jedoch bei Kristof [28] dadurch erreicht, daß bei bekanntem Abbildungsmaßstab mittels der hochaufgelösten Abbildung der Tropfen auf dem CCD-Chip vor der eigentlichen PIV-Datenauswertung (siehe Abschnitt 6.1.2) eine Größenseparierung durchgeführt wurde.

Die beiden Aufnahmen, welche in einem definierten zeitlichen Abstand voneinander gemacht werden, sind Momentaufnahmen. Die dafür nötige zeitliche Auflösung wird entweder durch einen gepulsten Laser, dessen Pulsdauer kurz gegen die Zeitskala der Strömungsbewegung ist, realisiert, oder durch Kameras mit entsprechend kurzen Belichtungszeiten.

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit beide Belichtungen in einem Bild zu speichern (Doppelbelichtung). Damit geht die Information über das Vorzeichen der Bewegung verloren. Die Extraktion der darin enthaltenen Geschwindigkeitsinformation geschieht mittels des Autokorrelationsverfahrens. Die Aufnahme zweier separater Bilder in definiertem zeitlichen Abstand erhält die Information über das Vorzeichen der Bewegung. Die Geschwindigkeitsinformation wird mit Hilfe des sogenannten Kreuzkorrelationsverfahren extrahiert, welches in dieser Arbeit Verwendung fand und daher im nächsten Abschnitt detaillierter beschrieben wird.

6.1.2 Kreuzkorrelationsverfahren

Allgemein ist die Kreuzkorrelationsfunktion R_{GH} zweier Bilder $G(\vec{x})$ und $H(\vec{x})$ definiert als folgendes Integral, (s. [37]):

$$R_{GH}(\vec{s}) = \langle G(\vec{x}), H(\vec{x} + \vec{s}) \rangle = \frac{1}{A_i} \int_{A_i} G(\vec{x}) \cdot H(\vec{x} + \vec{s}) d\vec{x} \quad (6.1)$$

A_i kennzeichnet die Fläche des betrachteten Bildausschnittes, \vec{x} steht für die Bildkoordinaten und \vec{s} für einen Verschiebungsvektor zwischen den Bildern.

Falls die beiden Bilder durch Verschiebung um einen konstanten Vektor entstanden sind, hat für diese Verschiebung zwischen den Bildern G und H die Korrelationsfunktion ein Maximum. Die kurz nacheinander aufgenommenen Bilder werden in quadratische Bereiche gleicher Größe - sogenannte Interrogationszellen - eingeteilt. Man geht davon aus, daß sich die Partikel innerhalb einer Zelle gleichförmig zwischen den beiden Belichtungen weiterbewegt haben. Die Information über die Verschiebung ergibt sich aus der Kreuzkorrelationsfunktion zwischen den Zellen der beiden Bilder. Der Verschiebevektor \vec{s} entspricht dem Maximum der Korrelationsfunktion. Die Zahl der Verschiebevektoren ist gegeben durch die Anzahl der Interrogationszellen. Die Korrelationsfunktion der beiden Bilder wurde mittels des im Bildverarbeitungsprogramm integrierten Algorithmus berechnet. Dieser bietet die Möglichkeit, die Korrelationsfunktion durch Fast-Fourier-Transformation, Produktbildung und Rücktransformation zu bestimmen, was die Rechenzeit im Vergleich zur direkten Berechnung der Korrelationsfunktion erheblich reduziert [37].

Durch Kenntnis der zeitlichen Abfolge der Bilder ist die Richtung des Vektors festgelegt. Der Geschwindigkeitsvektor, der einer bestimmten Interrogationszelle zugeordnet wird, ergibt sich aus dem entsprechenden Verschiebevektor geteilt durch die Zeitdifferenz zwischen den beiden Bildaufnahmen.

6.1.3 Geltungsbereiche und Genauigkeit

Die Belichtungszeit muß so kurz gewählt werden, daß die Strömung sich innerhalb dieser Zeit nicht merklich weiterbewegt, also die Bewegung einer Momentaufnahme entspricht. Die Beleuchtungsdauer lag im vorliegenden Experiment bei 18 ns, drei Größenordnungen unter der Skala für turbulenten Transport, die im Mikrosekundenbereich liegt [44].

Der Abstand zwischen den Belichtungen muß einerseits lange genug sein, um es den Partikeln zu gestatten eine detektierbare Distanz zurückzulegen. Er muß andererseits so kurz sein, daß sich die Teilchen sich weder durch eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur betrachteten Ebene aus dieser hinausbewegen, noch den Bildbereich innerhalb dieser verlassen haben. Nach einer Reihe von Vorversuchen, in welchen der zeitliche Abstand zwischen den Laserpulsen variiert wurde, hat sich $4 \mu\text{s}$ als eine sinnvolle Zeit herausgestellt, so daß die Messungen am Spraybrenner mit diesem Zeitabstand durchgeführt wurden.

Die Größe der Interrogationszellen muß so groß gewählt werden, daß Strukturen in beiden Aufnahmen erkennbar sind. Um Wirbel aufzulösen, müssen die Interrogationszellen klein gegen die Wirbel sein, da der Algorithmus nur Verschiebungen, nicht jedoch Rotationen berücksichtigt.

Das herkömmliche PIV-Verfahren liefert Geschwindigkeitsinformationen, die auf Geschwindigkeiten innerhalb der Beobachtungsebene beschränkt sind. Dazu senkrechte Geschwindigkeitskomponenten werden nicht erfasst. Es existieren mehrere Ansätze, das PIV-Verfahren auf die Erfassung aller drei Geschwindigkeitskomponenten auszudehnen. Ein Ansatz ist die Beobachtung der Bildebene mit zwei Kameras. Die Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur betrachteten Ebene werden am genauesten erfasst, wenn beide Kameras die Ebene unter einem Winkel von 45° beobachten [37]. Ein anderer Ansatz beruht darauf, bei gleicher Detektionsoptik verglichen mit der herkömmlichen PIV-Technik, das Lichtblatt zwischen den beiden Belichtungen definiert zu verschieben.

Es ist von großem Interesse, im Meßobjekt unter Ausnutzung vorhandener Symmetrien die zu vermessenen Ebenen so zu wählen, daß die dazu senkrechten Geschwindigkeitskomponenten möglichst klein sind. Im Falle des Spraybrenners wurde eine vertikale Ebene im Zentrum des Sprays in verschiedenen Höhen vermessen. Da die Tropfen nach dem Verlassen der Düse nicht zusätzlich verdrallt werden, ist zu erwarten, daß die senkrecht zu dieser Ebene stehenden Geschwindigkeiten wesentlich kleiner sind, als die Geschwindigkeiten innerhalb der Ebene. Außerdem wurde zur Beleuchtung ein relativ dickes Lichtblatt (1,5 mm) verwendet, um zu gewährleisten, daß Tropfen zwischen den beiden Laserpulsen innerhalb der Lichtblatt-Ebene bleiben, auch wenn sie eine von Null verschiedene Geschwindigkeitskomponente senkrecht dazu besitzen.

6.1.4 Vergleich mit anderen Messtechniken

Laserbasierende Verfahren: Mit zunehmender Dichte der zugesetzten Partikel beziehungsweise mit abnehmender optischer Auflösung unterscheidet man zwischen PTV (Particle Tracking Velocimetry) und PIV [37]. Bei PTV sind die einzelnen Partikel zu erkennen, und es wird die Korrelation zwischen den Abbildungen des gleichen Partikels errechnet. Bei PIV hingegen bestimmt man, wie oben beschrieben, nicht die Korrelationen bezüglich einzelner Partikel, sondern bezüglich der Interrogationszellen, die im allgemeinen viele Partikel enthalten.

Ein grundsätzlich anderes weit verbreitetes Verfahren ist die Laser Doppler Anemometrie (LDA). Hierbei werden mehrere Laserstrahlen an einem bestimmten Punkt gekreuzt und dadurch ein Interferenzmuster erzeugt. Bewegen sich Teilchen durch diesen Punkt,

so werden die Interferenzmuster in zeitlich charakteristischer Weise verändert, was Rückschlüsse auf die Teilchengeschwindigkeit zuläßt. Bei LDA wird die Strömungsgeschwindigkeit also nur an einem bestimmten Punkt ermittelt.

Andere Verfahren Die Hitzedrahtanemometrie ist ebenfalls eine weit verbreitetet Technik, die das Geschwindigkeitsfeld lediglich an einem Punkt erfasst. Außerdem greift sie in die zu beobachtende Strömung ein.

6.2 Experimenteller Aufbau

Zur Bestimmung der Tropfengeschwindigkeiten mittels PIV wurde das in Abbildung 6.1 gezeigte Experiment aufgebaut. Es besteht im wesentlichen aus zwei XeF-Excimer-Lasern (Lambda Physik LPX 100 und EMG 150 TMSC), dem Spraybrenner (s. Kapitel 4) und einer doppelbelichtenden CCD-Kamera (FlowMaster, LaVision).

6.2.1 Laser und Strahloptik

Um die optische Abbildung nicht durch einen Bildverstärker zu verschlechtern, wurde als Anregungswellenlänge 351 nm (und damit als Laserfüllung XeF gewählt), da der Chip der CCD-Kamera bei dieser Wellenlänge bereits eine Effizienz von ca. 50 % besitzt und auch ohne Bildverstärker ausreichend viel Streulicht von den Tropfen detektiert. Weiter zu kürzeren Wellenlängen hin läßt die Effizienz des Chips stark nach. Die beiden Lasertypen wiesen unterschiedliche Lichtblattstrukturen auf, was jedoch bei der Auswertung keinerlei Probleme bereitete.

Beide Laserstrahlen wurden mit je einer langbrennweitigen konkaven Zylinderlinse ($f=1500$ mm) vertikal aufgeweitet und durch eine Teleskopoptik zu einem ca. 1,5 mm breiten Lichtblatt geformt. Die Laserstrahlen wurden unter Verwendung eines 50 % -Strahlteilers räumlich überlagert. Die Ansteuerung der Laser und der Kamera erfolgte durch den gleichen Rechner. Die Pulsdauer der beiden Laser betrug 18 ns, und ermöglichte somit eine für die turbulente Bewegung instantane Beleuchtungsdauer.

6.2.2 Kamerasystem und Detektionsoptik

Das an den Tropfen elastisch gestreute Licht wurde mit einem UV-durchlässigen Objektiv (Halle, $f = 100$ mm) auf den CCD-Chip der Kamera fokussiert. Die räumliche Auflösung lag bei ca. 20 μm pro Bildpunkt. Die Intensität des gestreuten Lichtes wurde mittels mehrerer Neutralsdichtefilter (ND 0,5-2,0) so eingestellt, daß sie die für den CCD-Chip maximal zugelassene Helligkeit nicht überstieg. Außerdem wurde vor die Kamera ein UG 5-Filter zur Unterdrückung des Eigenleuchtens der Flamme installiert.

Durch die Kamerasteuerung war vorgegeben, daß die Belichtungszeit der zweiten Aufnahme 33 ms betrug. Im Vergleich dazu lag die der ersten Aufnahme um eine Größenordnung darunter. Damit war das Flammen-Eigenleuchten bei der zweiten Aufnahme wesentlich stärker als bei der ersten. Deshalb wurde der stärkere Laserpuls (der des EMG)

zur Beleuchtung des zweiten Bildes verwendet. Obwohl sich das Flammen-Eigenleuchten nicht vollständig unterdrücken ließ, verursachte es als großflächiger, nahezu strukturloser Hintergrund bei der Berechnung der Korrelationen keine Probleme.

Der Brenner wurde so plaziert, daß das Lichtblatt eine mittig in der Flamme liegende vertikale Ebene ausleuchtete. Die Bildfläche wurde mit 23 mm x 19 mm festgelegt und der Bereich in der Flamme, in dem Tropfen gefunden wurden, wie in Abbildung 6.2 gezeigt, abgerastert. Für jede Betriebsbedingung wurden jeweils 64 Doppelpulsaufnahmen gemacht.

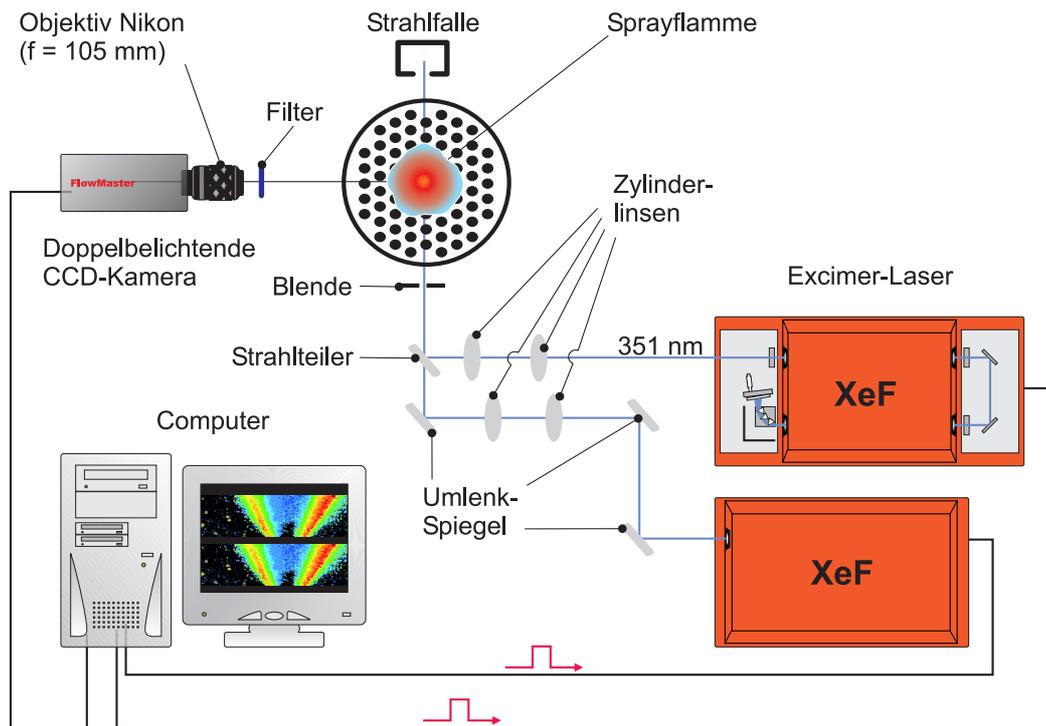


Abb. 6.1: Experiment zur Bestimmung der Tropfengeschwindigkeiten in der Sprayflamme mittels PIV.

6.3 Auswertung

Als einziger Bildverarbeitungsschritt vor der Berechnung der Korrelationen und damit der Verschiebungsvektoren durch den in der Bildverarbeitungs-Routine von Davis (LaVision) integrierten Algorithmus stand die Subtraktion des auf den Bildern vorhandenen Dunkelbildes. Für die Berechnung der Korrelationen wurde das Bild in Interrogationszellen (s. Abschnitt 6.1) der Größe 32 x 32 Bildpunkte eingeteilt.

Sowohl für die x - als auch für die y -Komponente wurde ein Histogramm aller in den 64 Aufnahmen ermittelten Verschiebevektoren erstellt und durch eine Gaußfunktion angenähert. Es wurden im folgenden diejenigen Vektoren verworfen, deren Komponenten weiter als die doppelte Breite der Gaußverteilung von deren Schwerpunkt entfernt waren [28]. Über die verbliebenen Vektoren wurde gemittelt.

Fehlerbetrachtung: Bei der untersten Messposition ($z=7,5$ mm über der Düse) kommt zu den in Abschnitt 6.1.3 diskutierten Fehlern ein weiterer hinzu: der Hohlkegel des Sprays hat in dieser Höhe noch einen sehr engen Querschnitt, was dazu führen kann, daß auch Tropfen, die nicht in der durch das Lichtblatt beleuchteten Ebene liegen, durch Sekundärstreuung sichtbar werden. Diese sind zwar unscharf, werden vom PIV-Algorithmus jedoch erkannt und verfälschen damit die Geschwindigkeitsverteilung.

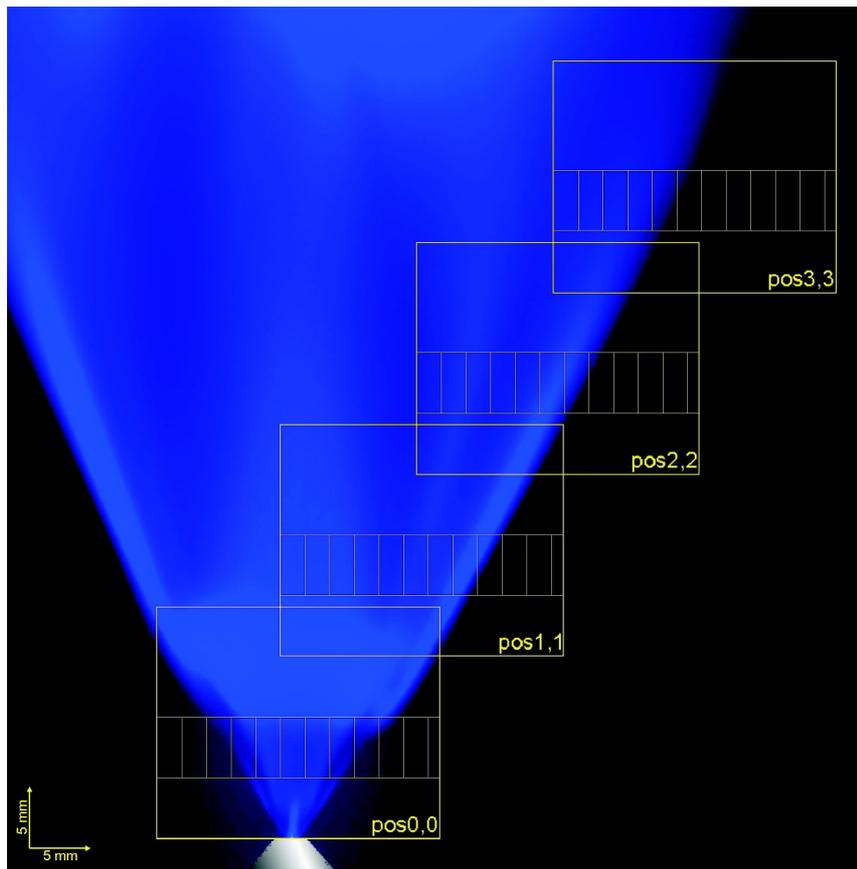


Abb. 6.2: Messpositionen für PIV in der Sprayflamme.

6.4 Ergebnisse

Aus den Verschiebungsvektoren wurden die Beträge berechnet und in jeder Meßposition über 5 mm hohe und 2 mm breite Rechtecke gemittelt, die in Abbildung 6.2 dargestellt sind. In Abbildung 6.3 sind die so gemittelten Geschwindigkeitsbeträge bei einem Einspritzdruck von 1,4 bar für verschiedene Hüllstromgeschwindigkeiten in vier Höhen aufgetragen. Die aus den Abweichungen vom Mittelwert innerhalb der in Abbildung 6.2 eingezeichneten Rechtecke resultierenden Schwankungen sind der Übersichtlichkeit wegen nur für die Hüllstromgeschwindigkeit 0,32 m/s eingetragen. Die der anderen Betriebszustände liegen in der gleichen Größenordnung. In der untersten Meßposition liefern die verschiedenen Hüllstromgeschwindigkeiten so gut wie identische Tropfengeschwindigkei-

ten. Dies ist plausibel, da die Tropfengeschwindigkeit direkt nach ihrem Austritt eher vom Einspritzdruck beeinflusst wird, als vom Hüllstrom. Doch auch für die anderen Höhen bleiben die radialen Verläufe der Tropfengeschwindigkeit sehr ähnlich, so daß innerhalb der Fehlergrenzen so gut wie keine Abhängigkeit von der Hüllstromgeschwindigkeit festgestellt werden kann.

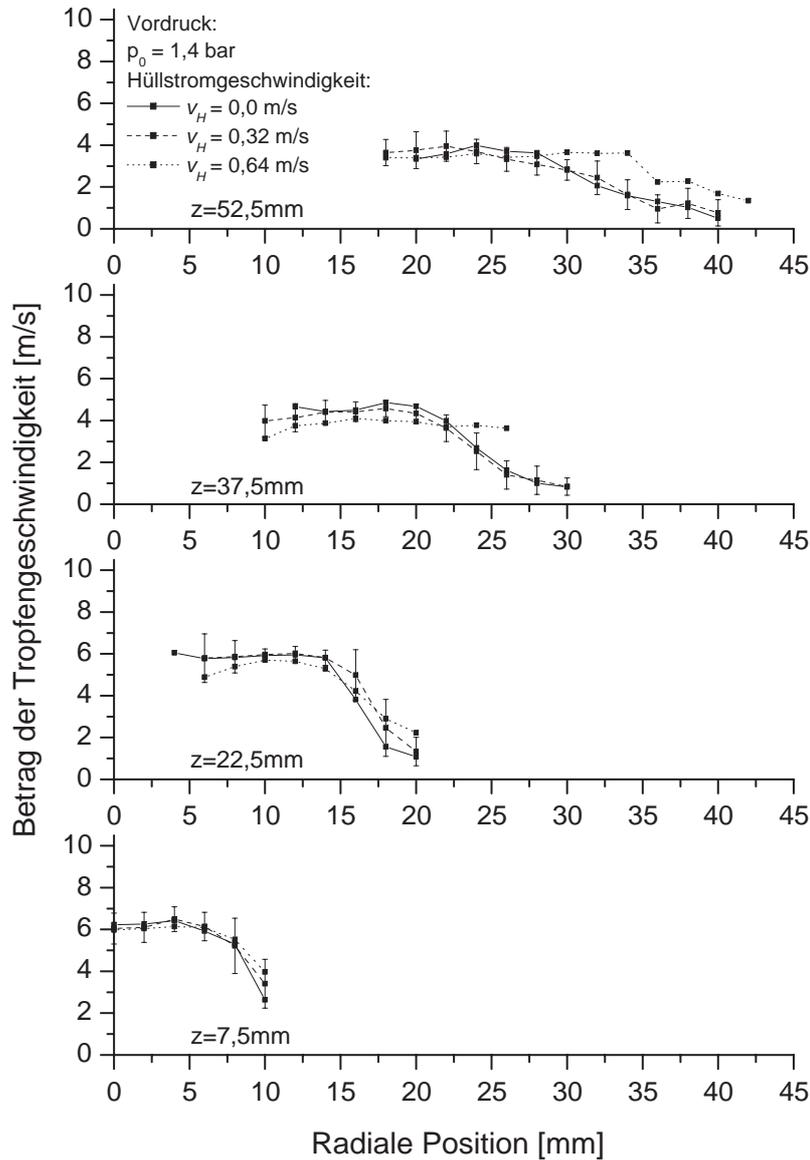


Abb. 6.3: Radiale Geschwindigkeitsverteilung im Spraybrenner für verschiedene Höhen über der Düse bei einem Einspritzdruck von 1,4 bar für verschiedene Hüllstromgeschwindigkeiten.

In Abbildung 6.4 sind die Tropfengeschwindigkeiten für eine Hüllstromgeschwindigkeit von 0,32 m/s für vier Höhen und drei Einspritzdrücke aufgetragen. Erkennbar ist für die untersten drei Höhen, daß die Tropfengeschwindigkeiten mit dem Einspritzdruck ansteigen: Für $p = 1,4 \text{ bar}$ wurden in den drei untersten Höhen für so gut wie alle radialen Koordinaten die geringsten Geschwindigkeiten ermittelt; für $p = 2,6 \text{ bar}$ die höchsten. In

einer Höhe von 52,2 mm haben sich die Maximalwerte der Geschwindigkeiten einander angeglichen. Hierfür ist vermutlich der Reibungswiderstand an der Luft verantwortlich.

Auffällig ist weiterhin, daß in einer Höhe von 22,5 mm und noch deutlicher in einer Höhe von 52,2 mm für kleine radiale Koordinaten die Geschwindigkeiten für $p = 1,4$ bar am größten werden. Dies könnte durch einen Rezirkulationsmechanismus verursacht sein, jedoch sind die lokalen Schwankungen zu groß, um eine endgültige Aussage darüber zu machen.

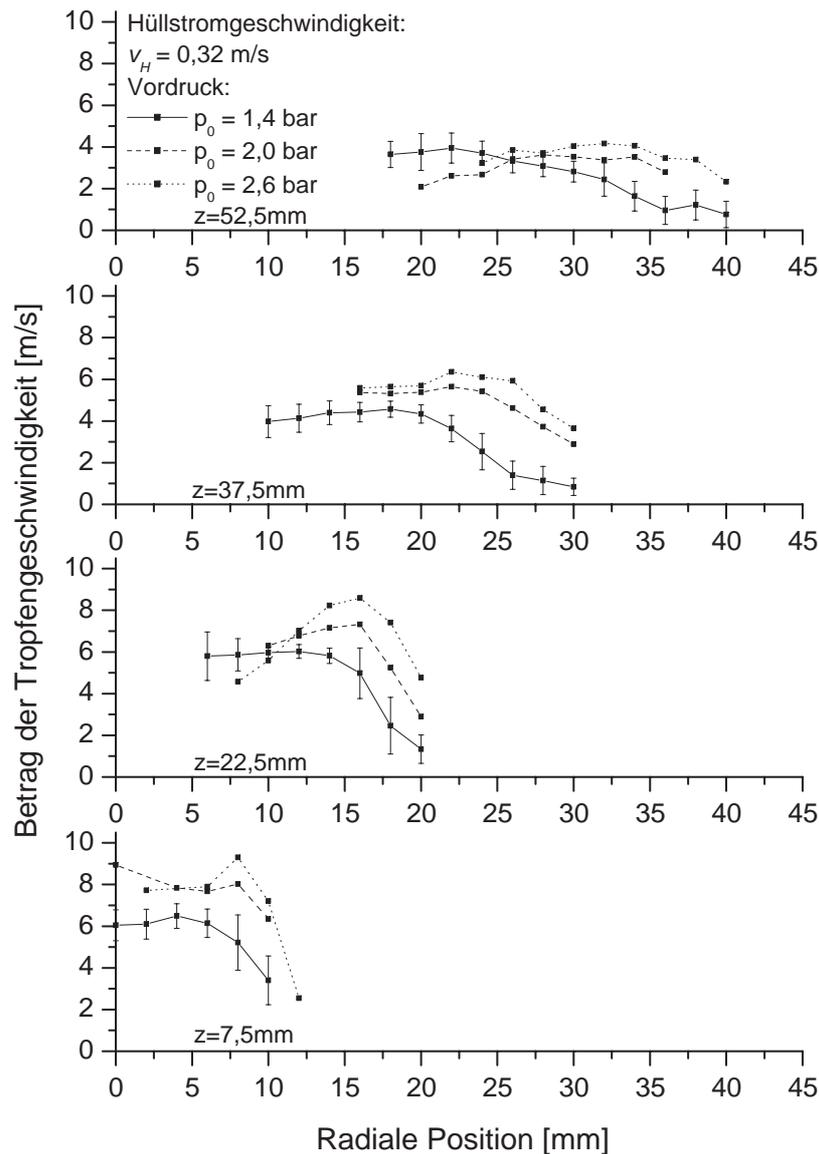


Abb. 6.4: Radiale Geschwindigkeitsverteilung im Spraybrenner für verschiedene Höhen über der Düse bei eine Hüllstromgeschwindigkeit von 0,32 m/s für verschiedene Einspritzdrücke.

7. Hydroxyl(OH)-LIF-Verteilungen

Das Hydroxyl-Radikal (OH) ist eines der wichtigsten in Wasserstoff- und Kohlenwasserstoff-Flammen vorkommenden Radikale. Es dient als Reaktionskettenträger, indem es Wasserstoff-Atome von den Kraftstoffmolekülen abspaltet [8]. OH ist spektroskopisch gut charakterisiert und mit lichtstarken abstimmbaren KrF-Excimerlasern im UV-Bereich leicht anzuregen. Daher wird es oft zur mehrdimensionalen Charakterisierung von Verbrennungsprozessen verwendet [35]. Nach der Diskussion der Bildung und Zersetzung des OH-Radikals werden seine spektroskopischen Eigenschaften besprochen, gefolgt von dem Experiment zum Nachweis des OH-LIF-Spektrums in der Sprayflamme. Zum Schluß werden das Experiment zur zweidimensionalen Erfassung der OH-LIF-Signale und die daraus resultierenden Ergebnisse beschrieben.

7.1 Das OH-Radikal in der Verbrennung

Das OH-Radikal wird kurz vor der Hauptreaktionszone bei einem Temperaturbereich von über 1500 K gebildet und zwar nach der ratenbestimmenden Reaktion



Es reagiert weiter in den langsamen Reaktionen wie



Die zuletzt genannte Reaktion ist der Hauptreaktionsmechanismus bei der Oxidation von CO zu CO₂. Mit Methanol ist folgende Reaktion möglich [42]:



In der Voroxidationszone bei Temperaturen unterhalb von 1500 K findet noch keine Bildung von OH-Radikalen statt [8]. Kurz vor der Hauptreaktionszone bei etwa 1500 K setzt die Bildung von OH-Radikalen ein. Nach der Reaktionszone folgt eine Nachoxidationszone, in der die Konzentration der OH-Radikale durch langsame Abbaureaktionen wie die Bildung von CO₂ aus CO wieder abnimmt. Insgesamt findet man also kurz vor der Reaktionszone einen steilen Anstieg der OH-Konzentration und nach der Reaktionszone einen langsamen Abfall. Daher eignet sich das OH-Radikal selbst nur eingeschränkt als Marker für die Reaktionszone. Grundsätzlich ist es aber ein Marker für heiße verbrennende oder verbrannte Bereiche in der Flamme, was für die Verdampfung von Kraftstofftröpfchen in der Sprayverbrennung von Bedeutung ist.

Schema	Anregung	Wellenlänge	Detektion	Wellenlänge	
1	A-X(0,0)	308 nm	A-X(0,0)	308 nm	Sättigung starkes Signal
2	A-X(0,0)	308 nm	A-X(0,1)	343 nm	Sättigung, keine Selbstabsorption
3	A-X(3,0)	248 nm	A-X(3,2)	295 nm	Prädissoziation, keine Selbstabsorption
4	A-X(1,0)	283 nm	A-X(1,1)	312 nm	starkes Signal

Tab. 7.1: Gebräuchliche Anregungsschemata für die Anregung des OH-Radikals.

7.2 Spektroskopie des OH-Radikals

7.2.1 Anregungs- und Detektionsschema

In diesem Teil werden die wichtigsten Anregungs- und Detektionsschemata für das OH-Radikal vorgestellt. Ein Auszug der gebräuchlichen Anregungs- und Detektionsmöglichkeiten gibt Tabelle 7.1. Bei allen Schemata erfolgt die Anregung vom elektronischen Grundzustand $X^2\Pi(\nu' = 0)$ in den ersten angeregten elektronischen Zustand $A^2\Sigma^+$. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde Schema 3 verwendet (s. Abb. 7.2): Mit Hilfe eines schmalbandigen abstimmbaren KrF-Excimerlasers ist es möglich, verschiedene Rotationslinien der A-X(3,0) Vibrationsbande des OH-Radikals anzuregen. Dies ist in Abbildung 7.1 zu erkennen, wo ein Anregungsspektrum von OH in einer Methan-Luft-Flamme dargestellt ist. Für die Anregung des OH-Radikals in der Sprayflamme wurde die A-X(3,0) $P_2(8)$ -Rotationslinie des OH-Radikals bei 248,450 nm (40250 cm^{-1}) verwendet, da sie das stärkste Fluoreszenzsignal bewirkt.

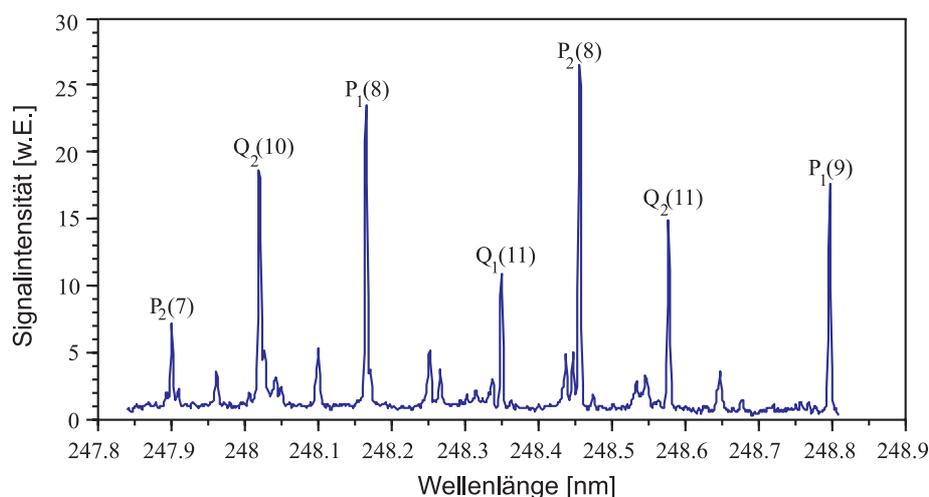


Abb. 7.1: Rotationslinien-aufgelöstes Anregungsspektrum des OH-Radikals bei 248 nm.

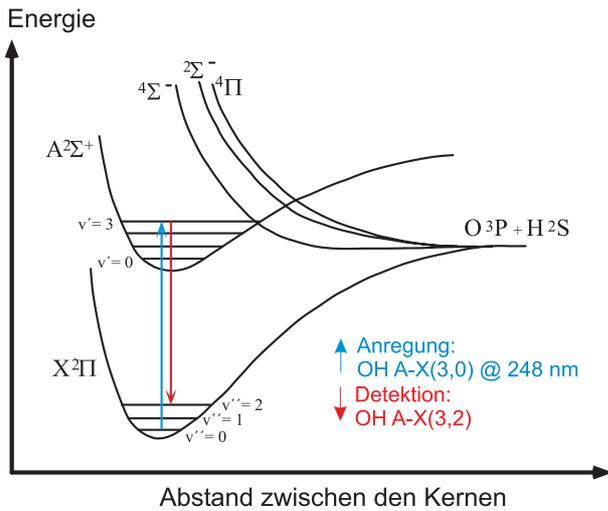


Abb. 7.2: Schwingungsübergänge des ausgewählten OH-Anregungs- und Detektionsschemas (Nr. 3 in Tabelle 7.1) im OH-Potentialdiagramm

7.2.2 Zusammenhang zwischen OH-LIF-Verteilungen und OH-Teilchenzahl

Auch wenn im Rahmen dieser Arbeit die Quantifikation des OH-LIF-Signals nicht möglich war, weil einerseits die Temperaturen in der Flamme noch nicht bekannt sind und andererseits keine Kalibrierflamme zur Verfügung stand, soll dennoch die Abhängigkeit des OH-LIF-Signals von der OH-Teilchenanzahl diskutiert werden, da nur letztere eine Größe ist, die mit mathematischen Modellierungen verglichen werden kann. Die Fluoreszenzlebensdauer des OH-Radikals wird unter Verwendung des im letzten Abschnitt angegebenen Anregungs- und Detektionsschema hauptsächlich durch die Prädissoziationsrate P bestimmt. Die Entvölkerung des angeregten Zustandes durch Quenchen Q oder spontane Emission A_{21} spielt dagegen eine untergeordnete Rolle. Daher läßt sich unter der Annahme $P \gg Q > A_{21}$ der Stern-Vollmer-Faktor $\Phi(T)$ aus Gleichung 3.31 im Kapitel 3 in guter Näherung folgendermaßen ausdrücken [11]:

$$\Phi = \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21} + P} \simeq \frac{A_{21}}{P} \quad (7.5)$$

Die Genauigkeit für diese Näherung beträgt für Werte von $A_{21} = 1,4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, $Q \simeq 10^9 \text{ s}^{-1}$ und $P \simeq 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ - wie sie nach [11] bei Atmosphärendruck gelten - circa 10 %.

Sowohl der Einsteinkoeffizient der spontanen Emission A_{21} als auch die Prädissoziationsrate P des OH-Radikals sind weder temperaturabhängig, noch hängen sie von der Stoffzusammensetzung der Molekül-Umgebung ab. Daher kann Φ als konstant betrachtet werden. Auch der in Gleichung 3.35 beschriebene Überlappungskoeffizient $G(T)$ kann als konstant betrachtet werden (zwar hängt der spektrale Überlapp von Laserlinie und Absorptionsprofil eines Übergangs von temperaturabhängigen Doppler- und Stoßverbreiterungseffekten ab, die für die dominante Stoßverbreiterung entscheidende Stoßfrequenz spielt aber in diesem Fall eine untergeordnete Rolle, da die schnelle Prädissoziation von 0,1 ns die Fluoreszenzlebensdauer dominiert [11]). Das LIF-Signal F aus Gleichung 3.36 läßt sich demnach wie folgt zusammenfassen:

$$F = \kappa \cdot N_{OH} \cdot I_{Laser} \cdot f_B(T) \quad (7.6)$$

Die Konstante κ enthält alle Größen aus Gleichung 3.36, die durch eine Kalibrierung eliminiert werden können. Diese sind:

- h/c : Naturkonstante
- ν : Anregungsfrequenz des Lasers
- $\Omega/4\pi$: Detektionswinkel
- V : Nachweisvolumen
- ϵ : Effizienz des Detektionssystems
- B_{12} : Einstein-Koeffizient der Absorption
- Φ : Stern-Vollmer-Faktor für die Quantenausbeute
- G : Überlappkoeffizient

Die einzige verbleibende temperaturabhängige Größe für die Quantifizierung des OH-LIF-Signals ist demnach der Boltzmann-Faktor f_B für die Besetzung des Ausgangsniveaus.

Für die Existenz des OH-Radikals ist lediglich ein eingeschränkter Temperaturbereich von Interesse; eine sinnvolle Größenordnung liegt zwischen 1500 K und 2000 K. In diesem Temperaturbereich ändert sich laut [19] die Besetzung des Grundzustandsniveaus $X^2\Pi(\nu'' = 0)$ um ca. 30 %. Unter Vernachlässigung des Transportes des OH-Radikals in kältere Regionen ist dies der systematische Fehler, der bei Verwendung der OH-LIF-Intensität statt der OH-Teilchendichte auftritt ohne auf Temperaturabhängigkeit des Grundzustandes zu korrigieren.

7.3 Spektrale Identifikation von OH-LIF in der Sprayflamme

7.3.1 Experimenteller Aufbau

Um sicherzustellen, daß bei der zweidimensionalen Messung tatsächlich Fluoreszenzlicht des OH-Radikals selektiv detektiert wurde, ist das LIF-Emissionsspektrum nach Anregung von OH mit eindimensionaler Ortsauflösung in der Sprayflamme aufgenommen und die darin enthaltenen Spektrallinien zugeordnet worden. In Abbildung 7.3 ist der dafür verwendete experimentelle Aufbau dargestellt. Mittels einer sphärischen Linse ($f=100$ mm) wurde ein im Laserlichtblatt liegender horizontaler Bereich der Sprayflamme (40 mm breit, 1 mm hoch und 36 mm über der Düse, s. Abb. 7.4 links) durch das Spektrometer (ARC) auf den Chip der ICCD-Kamera (Streak Star, LaVision) fokussiert. Die Laserenergie lag bei 25 ± 1 mJ. Vor dem Spektrometer war zur Unterdrückung von Streulicht ein Schott-WG 280 Langpassfilter eingesetzt.

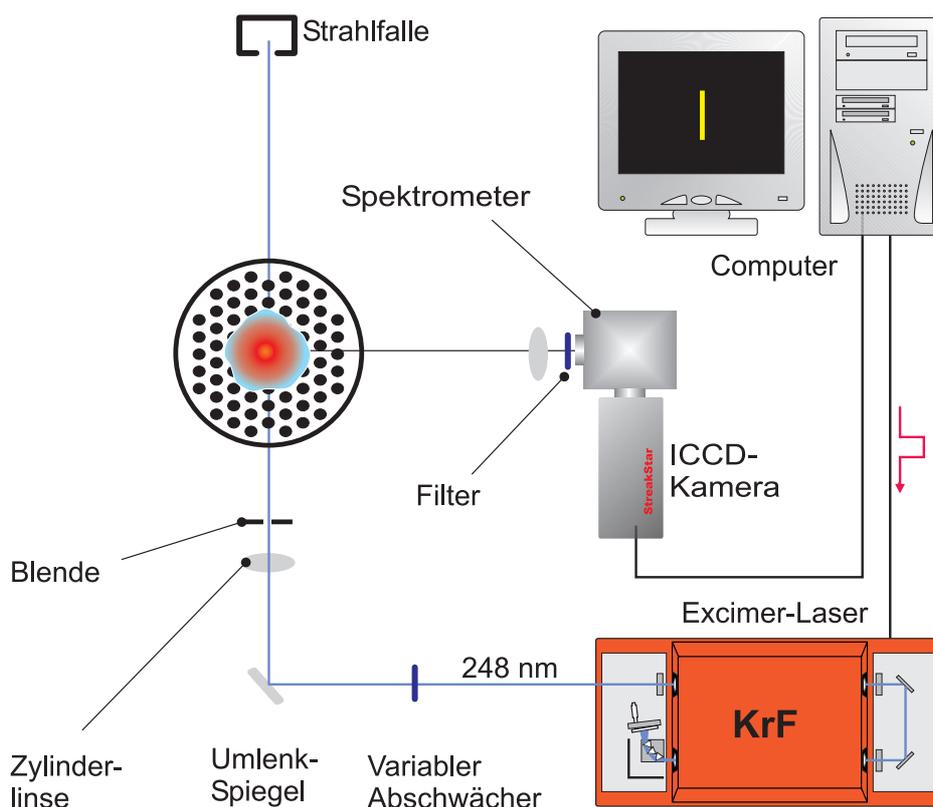


Abb. 7.3: Experimenteller Aufbau für den Nachweis des Fluoreszenz-Spektrums des OH-Radikals in der Sprayflamme.

7.3.2 Ergebnisse

Die über 512 momentane Messungen gemittelte OH-LIF-Verteilung besitzt eine Wellenlängen-Achse und eine räumliche Achse; sie ist in Abbildung 7.4 rechts gezeigt. Die Abszisse entspricht der spektralen Information; sie reicht bei dem gezeigten Ausschnitt von etwa 250 nm bis 350 nm. Die Ordinate repräsentiert eine räumliche Koordinate längs des Laserstrahls: Die Ortskoordinate 0 mm entspricht hierbei der Brennerachse und die Flamme reicht etwa von minus 20 mm bis plus 20 mm. Man erkennt für verschiedene räumliche Bereiche unterschiedliche Emissionen. Auf der Brennerachse bis hin zu einem radialen Wert von ± 10 mm hat die Emission eine charakteristische Struktur. Durch Mittelung über die radialen Werte (in Bild 7.4: in Pfeilrichtung über das mit OH bezeichnete Rechteck) erhält man ein Spektrum, welches, wie Abbildung 7.5 zeigt, der LIF-Emission des OH-Radikals zuzuordnen ist. Völlig strukturlos hingegen ist die Emission im radialen Bereich zwischen 10 mm und 18 mm. Dort herrscht die breitbandige Emission eines Hintergrundsignals vor. In Abbildung 7.5 wurde das Hintergrund-Spektrum ermittelt, indem über das mit Hintergrund bezeichnete Rechteck in Abb. 7.4 in Pfeilrichtung gemittelt wurde. Am äußersten Rand der Flamme, etwa zwischen 18 und 19 mm in Abbildung 7.4, erkennt man nochmals, wenn auch undeutlich, dieselbe spektrale Struktur wie im Zentrum der Flamme. Auch hierbei handelt es sich demnach um LIF-Emission des OH-Radikals.

Aus der bisherigen Diskussion ergeben sich wichtige Konsequenzen für die zweidimen-

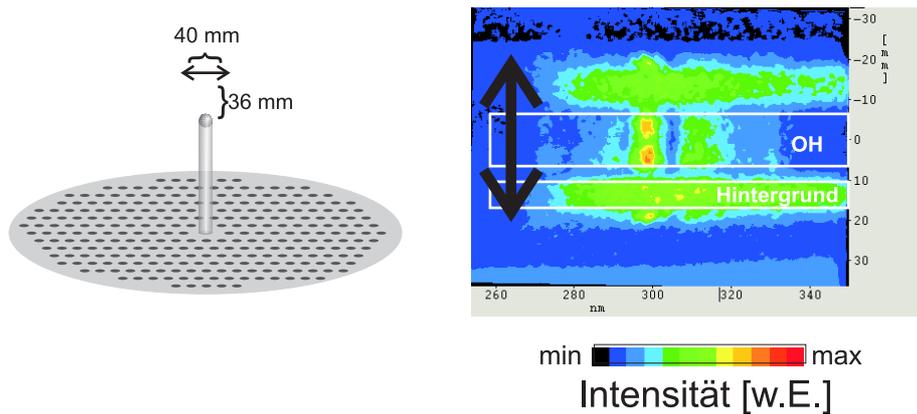


Abb. 7.4: Links: Meßposition für den Nachweis von OH-LIF im Spraybrenner. Rechts: Ausschnitt eines Spektrums von OH-LIF und Hintergrundsignal. Auf der Abszisse ist die Wellenlängen-Information enthalten. Die Ordinate entspricht einer Raumrichtung im Brenner.

sionale Detektion des OH-Fluoreszenz-Signals in der betrachteten Höhe von 36 mm:

- Im Zentrum der Flamme (für $0 < r < 10$ mm) und am äußersten Rand ($18 \text{ mm} < r$) ist die spektrale Struktur der OH-LIF-Emission zu erkennen (s. Abb. 7.4 und Abb. 7.5).
- Bei mittleren radialen Werten ($10 \text{ mm} < r < 18$ mm) ist keine OH-LIF-Emission nachzuweisen, statt dessen liegt ein breitbandiges strukturloses Hintergrundsignal vor (s. Abb. 7.4). Wären in diesem Raumbereich OH-Radikale vorhanden, so würde sich ihr LIF-Signal auf dem breitbandigen strukturlosen Hintergrund abzeichnen.
- Wie im Abschnitt 3 erläutert, wurde durch Anregung und Detektion von Fluoreszenzlicht aus einem prädissoziativen Zustand die Unabhängigkeit des LIF-Signals von der Stoßlöschung erreicht. Die selektive Detektion des LIF-Signals aus prädissoziativen Zuständen wird durch Verwendung eines schmalbandigen Reflexions-Bandpass-Filters realisiert. In Abbildung 7.5 grau hinterlegt ist der spektrale Bereich, in welchem dieser Filter keine Durchlässigkeit besitzt. Beim restlichen spektralen Bereich liegt die Transmission des Filters bei über 70 %. In Abbildung 7.5 ist sichtbar, daß selbst bei dieser schmalbandigen Detektion des OH-Signals das Hintergrundsignal in etwa so stark wie das OH-LIF-Signal ist. Damit ist eine spektrale Filterung allein nicht ausreichend, um das OH-Signal vom Hintergrundsignal zu trennen.
- Abbildung 7.4 zeigt einen interessanten Aspekt: Bei dem rechts dargestellten Spektrum wurde über 512 momentane Messungen gemittelt. Trotz dieser großen Mittelungszahl ist eine relativ scharfe Grenze zwischen den Bereichen mit OH-LIF-Emission im Zentrum der Flamme und Hintergrundsignal zu erkennen. Außerdem ist Abbildung 7.5 zu entnehmen, daß es spektrale Bereiche gibt, in denen ausschließlich Hintergrundsignal detektiert wird.

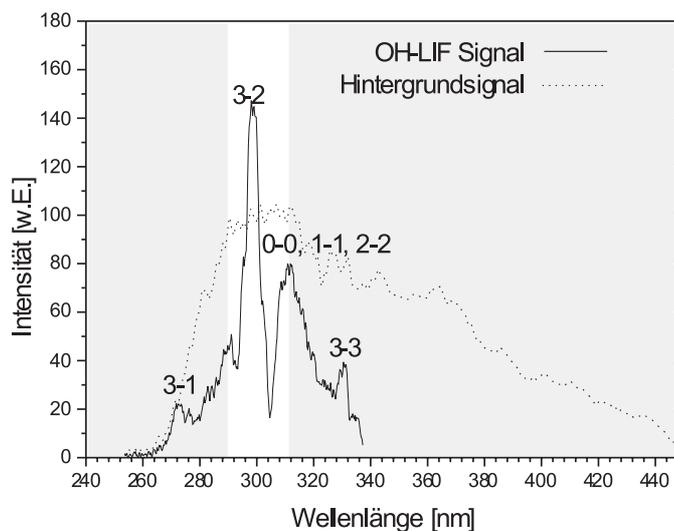


Abb. 7.5: OH-LIF-Spektrum (durchgezogene Linie) nach Anregung der A-X(3,0)-P₂(8)-Linie des OH-Radikals und Hintergrundsignal (gepunktet) im Spraybrenner. Es wurde über 512 momentane Messungen und in radialer Richtung (Pfeilrichtung) über die jeweiligen Rechtecke in Abb. 7.4 links gemittelt.

Daher liegt der Versuch nahe, bei der zweidimensionalen Detektion das Hintergrundsignal simultan zum OH-LIF-Signal zu detektieren und daraus in der momentanen Aufnahme das OH-LIF-Signal geometrisch zu extrahieren. Die Detektion des OH-LIF-Signals erfolgt in diesem Falle mit dem oben beschriebenen Reflexions-Bandpassfilter für 295 nm. Der für die Detektion des Hintergrundsignals verwendete Filter muß das OH-LIF-Signal zuverlässig unterdrücken. Da, wie Abbildung 7.5 zeigt, das Hintergrundsignal nicht nur in dem gleichen Wellenlängenbereich emittiert wie das OH-LIF-Signal (also bis ca. 340 nm), sondern auch im Bereich größerer Wellenlängen (bis hin zu 450 nm), wurde für die Detektion des Hintergrundsignals eine Kombination zweier Langpassfilter (WG 375 + WG 395) eingesetzt, welche die OH-Fluoreszenz unterdrücken, die Anteile des Hintergrundsignals mit längeren Wellenlängen als 395 nm hingegen transmittieren. Man kann dadurch zwar nicht erwarten, mit dieser Kamera exakt dieselben Intensitäten des Hintergrundsignals zu detektieren wie die OH detektierende Kamera (dafür sind die Intensitäten des Hintergrundsignals zwischen 340 nm und 450 nm zu verschieden), jedoch sollte zumindest der Raumbereich sichtbar werden, in welchem das Hintergrundsignal auftritt. Da, wie oben diskutiert, sogar im Mittelwertbild über 512 momentane Messungen das Hintergrundsignal relativ deutlich vom OH-LIF-Signal getrennt ist, kann man davon ausgehen, in momentanen Aufnahmen, eine ausreichende räumliche Separation beider Signale vorzufinden. Es muß allerdings klar erwähnt werden, daß die hier vorgestellte Methode der Strukturanalyse und Extraktion der Gebiete mit OH-LIF-Signal versagt, falls räumlich überlappende Bereiche von OH und Hintergrund existieren.

Abschließend soll ein Vergleich mit Messungen von Friedman [14] angestellt werden. Dort wird die Charakterisierung eines aus einer ähnlichen Düse stammenden reagieren-

den Methanolsprays mittels zweidimensionaler Detektion von OH-LIF beschrieben. Auch hierbei wurde OH ausschließlich am äußersten Rand der Flamme und im Zentrum gefunden. Ein wichtiger Unterschied zu den hier diskutierten Messungen ist die Anregungswellenlänge. Bei Friedman [14] erfolgt die Anregung bei 283 nm, was zwar die Temperaturabhängigkeit des Ausgangszustandes minimiert, aber dafür einen relativ großen Fehler durch die unbekanntenen Quenchraten mit sich bringt. Friedman [14] gibt hierfür einen Fehler von fast 50 % an. Demgegenüber bietet die hier durchgeführte Methode der Anregung eines prädissoziativen Zustandes mit resultierender Eliminierung des Quench-Einflusses einen entscheidenden Vorteil. Im Unterschied zu den hier diskutierten Messungen verwendet [14] Methanol als Brennstoff; außerdem findet er in der Flamme kein Hintergrundsignal. Das Auftreten des starken Hintergrundsignals bei den hier durchgeführten Experimenten könnte also einerseits an der Verwendung von Ethanol statt Methanol oder aber an der anderen Anregungswellenlänge liegen.

7.4 Zweidimensionale Detektion von OH-LIF und Hintergrundsignal

7.4.1 Experiment

Wie im letzten Abschnitt beschrieben, wurde ein Experiment zur simultanen Erfassung des OH-LIF-Signals und des Hintergrundsignals aufgebaut. Das Experiment ist in Abbildung 7.6 dargestellt. Für die Anregung des OH-Radikals wurde der abstimmbare KrF-Excimerlaser auf die A-X(3,0) P₂(8)-Rotationslinie des OH-Radikals bei 248,450 nm (40250 cm⁻¹) abgestimmt. Die Energie lag bei 25 ± 1 mJ. Auf der Detektionsseite wurden zwei bildverstärkte CCD-Kameras (Streak Star, LaVision) verwendet. Für die selektive Detektion des OH-LIF-Signals aus dem A-X (3-2)-Band (s. Abb. 7.2) wurde ein Reflexionsbandpass-Filter eingesetzt, der bei 297 nm mit einer Bandbreite von etwa ± 10 nm transmittiert (s. Abb. 7.5). Zur zusätzlichen Unterdrückung von Streulicht wurde ein Schott WG-300-Langpaßfilter verwendet. Um simultan dazu das Hintergrundsignal zu detektieren, wurde mit Hilfe eines WG 375 und eines WG 395 Langpassfilters sichergestellt, daß weder OH-LIF Signal noch Streulicht detektiert wurde.

7.4.2 Auswertung

Abbildung 7.7 zeigt simultane Aufnahmen, bei denen bereits das Dunkelbild abgezogen ist und die aufeinander ausgerichtet sind. Die obere Zeile entspricht der Hintergrund-Kamera, die untere die der OH-Kamera. Für die rechte Spalte in Abbildung 7.7 wurde der Laser auf die P₂(8) A-X(3,0)-Linie des OH-Radikals abgestimmt und das OH-Radikal damit angeregt. Für die linke Spalte wurde der Laser gegen diese OH-Absorptionslinie verstimmt und damit das OH-Radikal nicht angeregt. Für beide Kameras ist bei der linken Spalte klar die geometrische Struktur des Hintergrundsignals zu erkennen. Da die Aufnahmen simultan gemacht wurden, sind die Strukturen nahezu identisch. Kleine Unterschiede resultieren von dem unterschiedlichen optischen Abbildungsverhalten und aus der Tatsache,

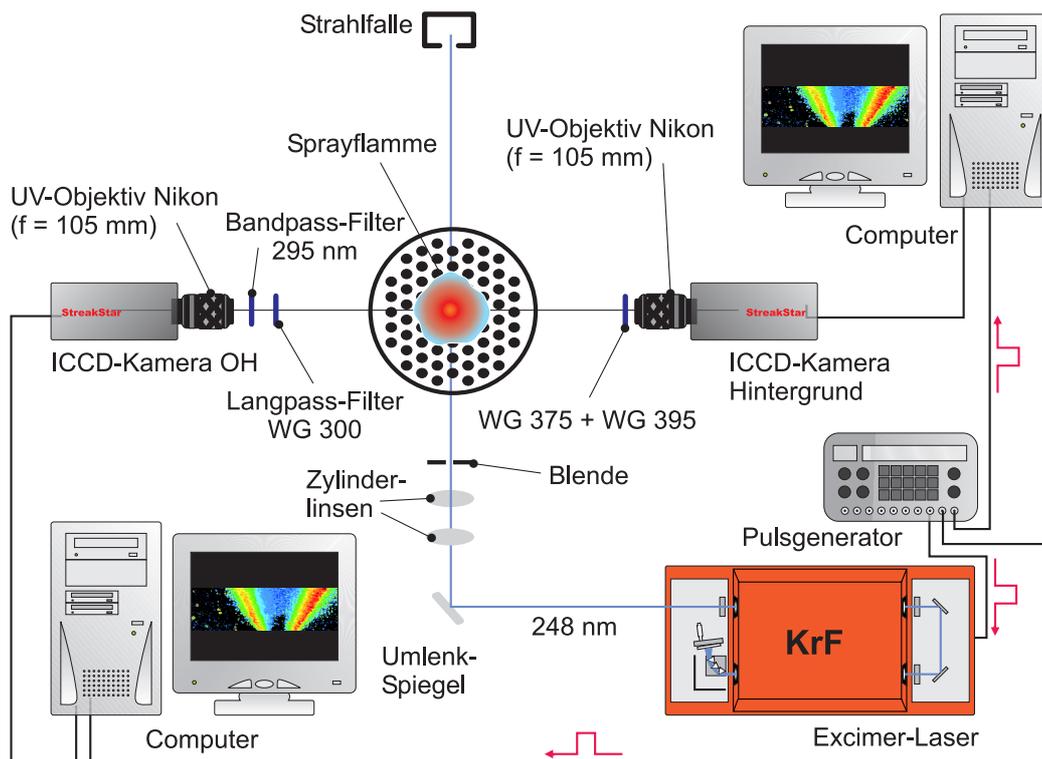


Abb. 7.6: Experimenteller Aufbau zur simultanen Detektion von OH-LIF und Hintergrundsignal in der Sprayflamme.

daß das Hintergrundsignal der Kamera, die nur das Hintergrundsignal detektiert, nicht aus exakt demselben Spektralbereich stammt, wie das zusätzliche Signal bei der Kamera, die OH detektiert. Im Falle der resonanten Anregung des OH-Radikals (rechte Spalte in Abb. 7.7) kommt bei der Kamera, welche nur das Hintergrundsignal detektiert, kein Signal hinzu. Bei der Kamera, die das Hintergrundsignal und zusätzlich das OH-LIF-Signal detektiert, ist zusätzlich zum Hintergrundsignal deutlich das OH-LIF-Signal zu erkennen. Wie es sich bereits bei den Messungen im Spektrometer andeutete, befindet es sich auf der Brennerachse und am äußersten Rand der Flamme und ist an fast allen Stellen deutlich vom Hintergrundsignal getrennt. Allenfalls der unterste Teil der äußeren Regionen mit OH-LIF-Intensität weist einen geringen Überlapp mit dem Hintergrundsignal auf. Die geometrische Extraktion der Gebiete mit OH-LIF-Emission aus den simultan aufgenommenen Verteilungen umfasst folgende Schritte:

- Subtraktion des Dunkelbildes.
- Ausrichten der Bilder aufeinander wie in Abschnitt 5 beschrieben.
- Korrektur auf die Intensitätsverteilung im Laserstrahl.
- Hintergrundbild:
 - Glätten durch anisotrope Diffusion [41], um bei Erhaltung der Kanten eine glatte Intensitätsverteilung zu erreichen. Die Erhaltung der Kanten ist entschei-

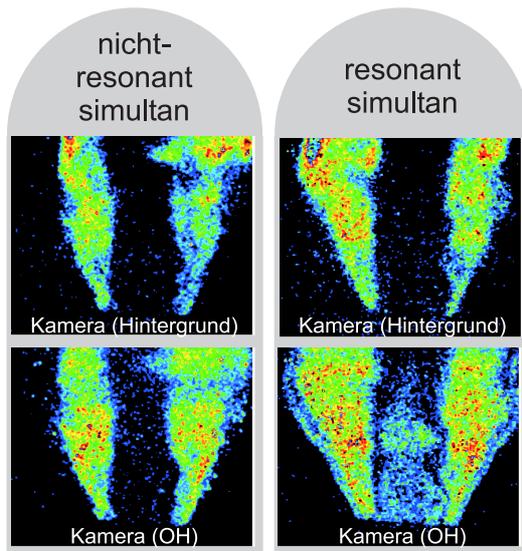


Abb. 7.7: Hintergrundsignal (oben) und simultan detektierte Summe aus OH-LIF-Verteilung und Hintergrundsignal (unten) für nicht-resonante Laseranregung (bezüglich OH, links) und resonante Laseranregung (rechts). Der Einspritzdruck lag bei 2,0 bar ohne Hüllstrom.

dend, da das Hintergrundsignal teilweise sehr dicht an der OH-LIF-Verteilung lokalisiert ist.

- Erzeugung einer binären Maske durch Festlegung eines Schwellwertes. Die Maske hat den Wert Null für Bildpunkte, die Hintergrundsignal aufweisen, und den Wert eins für sonstige Bildpunkte.
- Summe aus OH-LIF und Hintergrundbild:
 - Multiplizieren mit der wie oben beschrieben erzeugten binären Maske. Danach haben nur diejenigen Bildpunkte einen Wert ungleich Null, in denen kein Hintergrundsignal detektiert wurde.
 - Eliminierung weniger punktförmiger heller Signale (Rest-Streulicht an großen Tropfen, da die Transmission des Filters bei 248 nm nicht exakt den Wert Null aufweist) durch Schwellwertbildung. Die Intensitäten über der Schwelle wurden auf Null gesetzt. Da diese hellen punktförmigen Signale auch bei nichtresonanter Anregung vorliegen, kann ausgeschlossen werden, daß es sich dabei um OH-LIF handelt. Die Signalintensitäten von OH-LIF waren etwa einen Faktor zwei schwächer als die der Tropfensignale, daher konnte die Schwelle hoch genug gesetzt werden, um die Regionen mit OH-LIF-Signalen zu erhalten.
 - Glättung der so erhaltenen Gebiete mit OH-LIF-Intensität.

7.4.3 Ergebnisse

OH-LIF-Verteilungen

Abbildung 7.8 zeigt Momentane-Verteilungen von Hintergrundsignal und von der Summe aus OH-LIF und Hintergrundsignal und die daraus extrahierten OH-LIF-Verteilungen für drei Einspritzdrücke $p = 1,4; 2,0; 2,6$ bar und jeweils drei Hüllstromgeschwindigkeiten $v_H = 0; 0,32; 0,64$ m/s. Es ist zu erkennen, daß die Trennung von Hintergrundsignal und

Gebieten mit OH-LIF-Intensität für sämtliche Hüllstromgeschwindigkeiten und Einspritzdrücke für die Extraktion der OH-LIF-Verteilung ausreichend ist.

Anhand dieser Momentanen-Verteilungen lassen sich wichtige Eigenschaften der OH-LIF-Verteilungen in der Sprayflamme entnehmen: Für alle Betriebszustände des Brenners teilen sich die Gebiete mit OH-LIF-Emission in zwei verschiedene Zonen ein: Zum einen kommt OH-LIF auf der Brennerachse vor, zum anderen ganz außen in der Flamme. Eine Erhöhung des Einspritzdruckes beläßt das äußere OH-LIF-Gebiet nahezu unverändert; das innere wird jedoch deutlich vergrößert und reicht bis in höhere Positionen. Für den höchsten Einspritzdruck von 2,6 bar teilt sich die innere OH-LIF-Verteilung ansatzweise in zwei Zonen auf, wie von Friedman [14] in einer Methanol-Sprayflamme bei einem Einspritzdruck von 6 bar beobachtet. Für einen festen Einspritzdruck bewirkt eine steigende Hüllstromgeschwindigkeit eine stärkere Verwirbelung der Gebiete mit OH-LIF-Emission. Dies kann dazu führen, daß die Zonen mit Hintergrundemission in Fragmente zerrissen werden, um welche sich geschlossene ringförmige Gebiete aus OH-LIF bilden (vor allem bei einem Einspritzdruck von $p=2,6$ bar und einer Hüllstromgeschwindigkeit von $v_H=0,32$ m/s ist dieser Effekt gut zu erkennen). Wichtig ist, daß trotz erhöhter Verwirbelung die Gebiete mit OH-LIF-Emission und diejenigen mit Hintergrundsignal-Emission räumlich voneinander getrennt bleiben, so daß die Separierung von OH-LIF-Signal und Hintergrundsignal für alle beobachteten Betriebszustände möglich bleibt. In Abbildung 7.8 sind für drei Einspritzdrücke p und jeweils drei Hüllstromgeschwindigkeiten über je 128 momentane Aufnahmen gemittelte OH-LIF-Verteilungen dargestellt. Die bereits an den momentanen Aufnahmen in Abbildung 7.8 gemachten Beobachtungen bestätigen sich beim Betrachten der Mittelwertbilder. Ein steigender Einspritzdruck hat vor allem Einfluß auf die maximale Höhe, bis zu welcher die OH-LIF-Verteilung im Inneren der Flamme reicht: Je größer der Einspritzdruck, desto höher reicht die OH-LIF-Verteilung. Die Gebiete mit OH-LIF-Emission am Rand der Flamme werden dagegen kaum vom Einspritzdruck beeinflusst. Eine Erhöhung der Hüllstromgeschwindigkeit bewirkt eine stärkere Verwirbelung sowohl der inneren als auch der äußeren OH-LIF-Verteilungen. Vor allem bei einer Erhöhung von v_H von 0,32 m/s auf 0,64 m/s ist aber auch zu erkennen, daß die innere OH-LIF-Verteilung durch die vergrößerte Hüllstromgeschwindigkeit weiter nach oben transportiert wird.

Fehlerabschätzung

Man kann den detektierten OH-LIF-Verteilungen mehrere Aussagen entnehmen, und je nach Aussage ist der Fehler unterschiedlich groß.

Verwendet man das OH-LIF-Signal lediglich zur detaillierten geometrischen Strukturuntersuchung der Sprayflamme, um die Reaktionszonen und die Gebiete heißen Abgases zu visualisieren, so ist der Fehler hierbei durch folgende Größen bestimmt:

- Die Schwankungen der Laserintensität von Laserpuls zu Laserpuls: Sie betragen ca. 10 %.
- Die Extraktion des OH-LIF-Signals aus der Summe von Hintergrundsignal und OH-LIF-Signal. Die räumliche Trennung beider Signale für die Extraktion des OH-LIF-

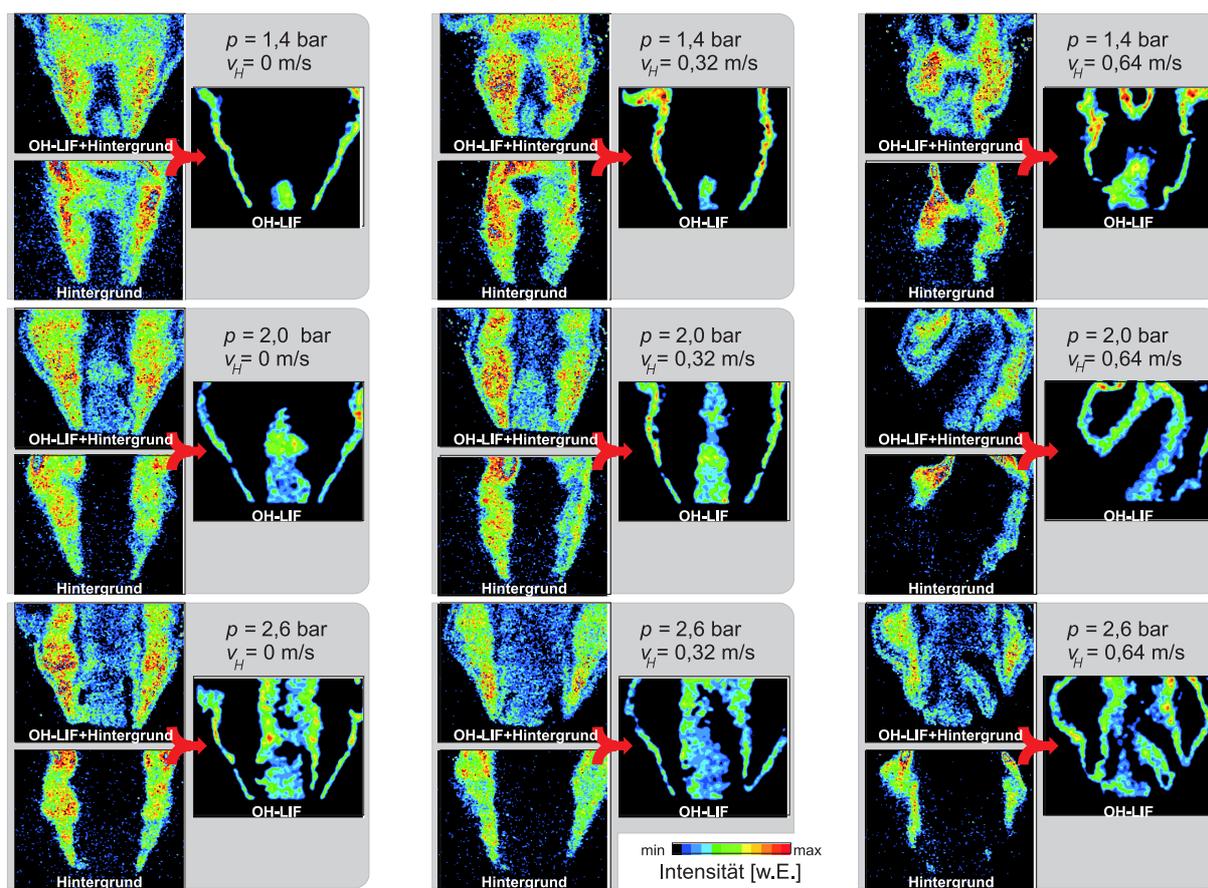


Abb. 7.8: Simultane Momentanaufnahmen von OH-LIF mit Hintergrundbeitrag und Hintergrundbeitrag allein und die daraus extrahierten Gebiete mit OH-LIF-Emission für drei Hüllstromgeschwindigkeiten v_H und jeweils drei Einspritzdrücke p .

Signals ist hinreichend ausgeprägt, abgesehen vom untersten äußersten Teil der Flamme. Nur an diesen Stellen liegen die beiden Signale so dicht nebeneinander, daß bei der Extraktion von OH-LIF diese vermutlich leicht unterschätzt wurde. Der hierdurch verursachte Fehler wird grob auf 5 % geschätzt, da lediglich die abfallenden Flanken der äußeren OH-LIF-Verteilung betroffen sind.

- Das Schrotrauschen auf dem Chip der ICCD-Kamera: Dieses ist durch die Poisson-Verteilung gegeben. Für $N = 100$ Photoelektronen pro Bildpunkt ergibt sich ein Fehler von $\sqrt{100} = 10$. Dies entspricht einem Fehler von 10 %.

Die mathematische Modellierung ist weniger an OH-LIF-Intensitäten als an OH-Teilchendichten interessiert. Da weder eine Kalibrierungsmöglichkeit gegeben war, noch die Temperaturen bekannt sind, um die temperaturabhängige Grundzustandsbesetzung korrigieren zu können, beschränken sich die hier angestellten Betrachtung auf OH-LIF-Intensitäten. Bei einer Kalibrierung muß der durch die Temperaturabhängigkeit der Grundzustandsbesetzung entstehende Fehler berücksichtigt werden. Dieser wird bei Hoffmann [19] mit 30 % angegeben.

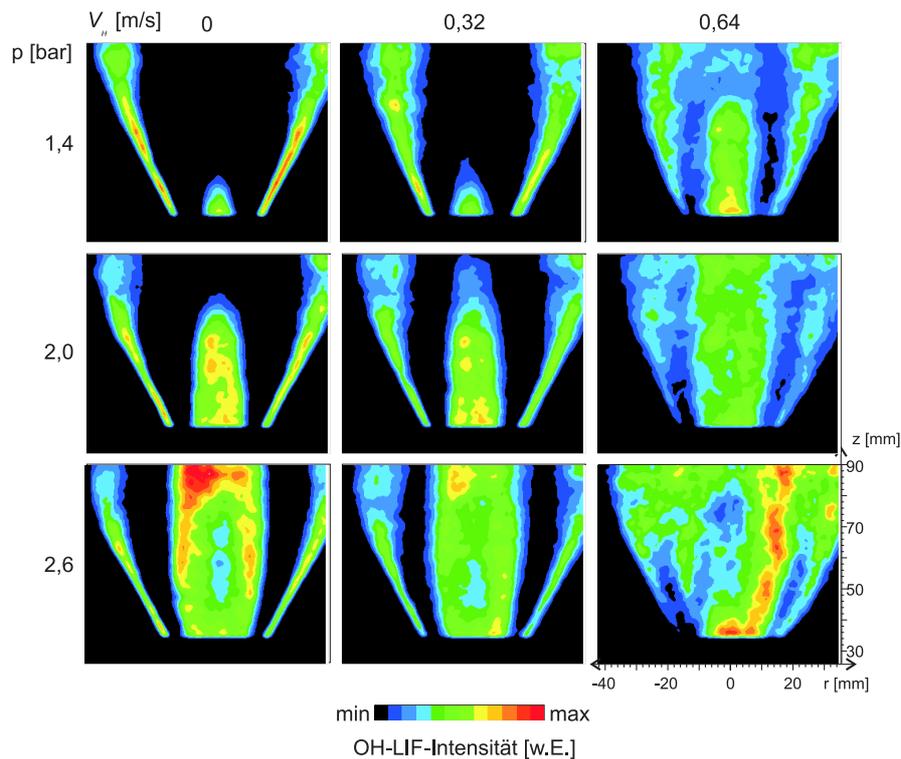


Abb. 7.9: Gemittelte OH-LIF-Verteilungen in der Sprayflamme für drei Einspritzdrücke p und jeweils drei Hüllstromgeschwindigkeiten v_H .

Durch den als konstant angenommenen Überlappkorrekturfaktor $g(T)$ entsteht ein weiterer systematischer Fehler, der jedoch unter 2 % liegt, und die Fehler, die durch die vernachlässigten Quench-, VET- und RET-Raten entstehen, beschränken sich wegen der dominierenden Prädissoziation auf unter 2 % [24].

Ein Effekt, der hier vernachlässigt wurde, resultiert aus der Anregung des OH-Radikals mit polarisiertem Licht aus einem Excimerlaser. Dadurch kann das OH-LIF-Signal, je nachdem welcher Zustand angeregt wurde, eine räumliche Anisotropie erhalten. Durch Stöße des OH-Moleküls mit seiner Umgebung kann die Anisotropie teilweise wieder abgebaut werden. Ein weiterer hier vernachlässigter Effekt sind variierende RET-Effekte im Grundzustand [39]. Beide Effekte können ermittelt werden, indem ein Zwei-Linien Verfahren zur Temperaturbestimmung an OH mit einem CARS (Coherent Antistokes Raman Scattering)-Verfahren verglichen wird [2].

Insgesamt ergibt sich also folgendes Bild: Verwendet man die diskutierten Daten lediglich zur Visualisierung der Gebiete hoher Temperaturen (d.h. Reaktionszone und heißes Abgas), so genügt die Betrachtung des OH-LIF-Signals ohne es in eine OH-Teilchendichte umzurechnen. Nimmt man an, daß die oben aufgeführten Fehler voneinander unabhängig sind, so sind die OH-LIF-Intensitäten insgesamt mit etwa 15 % fehlerbehaftet. Falls es das Ziel ist, die Daten mittels einer Kalibrationsmessung zu quantifizieren, das heißt in OH-Teilchendichten umzurechnen, so vergrößert sich der Fehler aufgrund der Vernachlässigung der temperaturabhängigen Grundzustandsbesetzung. In diesem Fall ist mit etwa 35 % zu

rechnen zuzüglich des Fehlers der Kalibrationsmessung. Damit ist der Fehler zwar groß, jedoch im Vergleich zu dem Fehler, den [14] für die OH-Konzentrationsmessungen an einer Methanol-Sprayflamme mit bis zu 50 % angibt, moderat.

8. Zusammenfassung

Zur Deckung des Energiebedarfs unserer Gesellschaft spielt die Verbrennung von flüssigen Kraftstoffen eine wichtige Rolle. Zu ihrer Optimierung ist das Verständnis ihrer detaillierten Abläufe von großer Bedeutung. Mit Hilfe der Laserdiagnostik lassen sich sowohl Informationen über Tropfengrößen und -geschwindigkeiten und damit über den Verdampfungsprozeß gewinnen als auch über die Verteilung reaktiver intermediärer Spezies.

Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden zur optischen Spraydiagnostik beruhen auf der Verwendung moderner leistungsfähiger Lasersysteme. Der Laserstrahl wird zu einem Lichtblatt geformt, wodurch sich das Spray zweidimensional beleuchten läßt. Mittels bildverstärkender CCD-Kameras läßt sich diese Ebene beobachten. Ein entscheidender Vorteil der optischen Verfahren ist, daß sie berührungsfrei arbeiten und das zu untersuchende System daher nicht beeinflussen.

Um dem Defizit an experimentellen Datensätzen für die Erprobung und Weiterentwicklung detaillierter mathematischer Modelle zur Beschreibung turbulenter Sprayflammen zu begegnen, wurde innerhalb einer Kooperation mit der Universität Berkeley ein Zerstäuberbrenner entwickelt, aufgebaut und mittels laserspektroskopischer Methoden untersucht. Er besteht aus einer kommerziell erhältlichen Kraftstoffdüse, die von einem Luft-Hüllstrom umgeben ist, was definierte Randbedingungen gewährleistet. Es wurden drei Einspritzdrücke und je drei Werte der Hüllstromgeschwindigkeit als Betriebsbedingungen definiert, die bei sämtlichen durchgeführten Messungen durchfahren wurden. Als Kraftstoff wurde in Abstimmung mit Interessen der Modellierung Ethanol gewählt.

Eine wichtige Eingangsgröße für die mathematische Modellierung von Sprayflammen ist der sogenannte Sauterdurchmesser der Tröpfchen. Er ist definiert als Quotient aus mittlerem Tropfenvolumen und mittlerer Tropfenoberfläche. Zur Bestimmung seiner großflächigen Verteilungen in der Sprayflamme wurde eine laserbasierende kombinierte Technik eingesetzt, die auf der simultanten Detektion von Streulicht an der Tropfenoberfläche und dem Fluoreszenzsignal eines dem Kraftstoff zugesetzten Farbstoffs basiert. Der Quotient dieser beiden Größen ist proportional zum Sauterdurchmesser. Mit Toluol als Fluoreszenzfarbstoff wurden die Sauterdurchmesser durch Einbringen einer monodispersen Tropfenkette in den unveränderten optischen Aufbau quantifiziert.

Bei Anwendung dieses Verfahrens an verdampfenden Systemen ist mit einer Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals vom Siedepunkt des Farbstoffs zu rechnen. Um ein Maß für die daraus resultierende Abweichung vom tatsächlichen Sauterdurchmesser zu erhalten, wurden drei Farbstoffe separat voneinander vermessen: Zum einen Coumarin 47, das bei Zimmertemperatur als Feststoff vorliegt; des weiteren Toluol und Aceton, die Siedetemperaturen besitzen, die etwa gleich weit über bzw. unter der von Ethanol liegen. Die mit diesen unterschiedlichen Farbstoffen ermittelten Sauterdurchmesser zeigten charakteristische Unterschiede; vor allem dort, wo aufgrund vorhandener OH-LIF-Intensitäten mit hohen Temperaturen und Verdampfungsgeschwindigkeiten zu rechnen ist. Diese Unter-

schiede wurden auf Anreicherungs Vorgänge für Toluol und Coumarin und Abreicherungs Vorgänge für Aceton zurückgeführt. Damit eröffnet sich die Möglichkeit den Verlauf der Verdampfung durch Einsatz von Fluoreszenzmarkern mit unterschiedlichem Siedepunkt zu charakterisieren.

Es zeigte sich bei der Detektion der Fluoreszenzsignale aller drei Farbstoffe, daß ein breitbandiges Hintergrundsignal aus der Flamme vorhanden war, welches nicht von verdampftem Farbstoff stammte, da es auch ohne Zusatz von Farbstoff im System detektiert wurde. Dieses Signal wurde von den LIF-Signalen subtrahiert; dennoch zeigte sich sein Einfluß in einer scheinbaren Überhöhung der Tropfendurchmesser auf der inneren Seite des Hohlkegelmantels des Sprays. Diese Bereiche werden daher zu einem Vergleich mit Simulationsrechnungen nicht herangezogen, wohl aber die Werte des Sauterdurchmessers auf dem Hohlkegel und auf dessen Außenseite.

Das Geschwindigkeitsfeld der Kraftstoff-Tropfen wurde mittels Particle Imaging Velocimetry in einem zweidimensionalen radialen Schnitt bestimmt. Diese sind notwendige Eingangsparameter für die Modellierung solcher turbulenten Zweiphasenströmungen.

Eine wichtige intermediäre Spezies bei allen Verbrennungsprozessen ist das OH-Radikal. Es tritt in der Reaktionszone und im heißen Abgas auf und kennzeichnet somit Gebiete hoher Temperaturen. In diesen Gebieten ist mit der höchsten Verdampfungsgeschwindigkeit zu rechnen. Bei der Anregung des OH-Radikals mittels eines KrF-Excimerlasers wurde ein starkes breitbandiges Signal aus der Flamme mitangeregt, dessen LIF-Signal mit dem des OH-Radikals spektral überlappte. Es trat allerdings in separaten räumlichen Regionen auf, so daß durch simultane Aufnahmen des Hintergrundsignals und des OH-LIF-Signals die OH-LIF-Verteilungen extrahiert werden konnten.

Das OH-Radikal findet sich zum einen am äußersten Rand in der Flamme, wo es in sehr dünnen, wenige Millimeter breiten Strukturen vorkommt. Zum andern ist es auch im Innern der Flamme präsent. Die Verteilungen dort sind wesentlich großflächiger als am Flammenrand und hängen empfindlich vom Einspritzdruck ab.

Es wurde ein anwendungsnahes Brennersystem mit definierten Randbedingungen entwickelt und untersucht, das in der Lage ist, entscheidend dazu beizutragen, den Bedarf an experimentellen Datensätzen seitens der Modellierung turbulenter Sprayflammen zu decken. Durch die Bestimmung mittlerer Tropfendurchmesser und Tropfengeschwindigkeiten sind im Rahmen dieser Arbeit bereits wichtige Daten hierfür bereitgestellt worden. Weiterer Bedarf besteht in der Ermittlung von Tropfen- und Gastemperaturen, sowie Gasgeschwindigkeiten und Flammenfronten. Auch hierfür bietet die Laserdiagnostik erfolgversprechende Lösungsansätze.

Literaturverzeichnis

- [1] Atkins, *Physikalische Chemie*, VGH-Verlag Weinheim, 1990.
- [2] Arnold, A., Lange, B., Bouche, T., Heitzmann, T., Schiff, G., Ketterle, W., Monkhous, P., und Wolfrum, J., *J., Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 96:1388-1393 (1992).
- [3] Beushausen, V., Mueller, T., Hentschel, W., *2D Characterization of Alcohol Sprays by means of 1 D Spontaneous Raman Scattering*, ILASS-Europe (2000).
- [4] Böckle, S., Kazenwadel, J., Kunzelmann, T., Shin, D-I., Schulz, C. und Wolfrum, J. Simultaneous Single-Shot Laser-Based Imaging of Formaldehyde, OH and Temperature in turbulent flames, *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 28, 2000/pp. 279-286.
- [5] Brackmann, U., *Lambdachrome Laser Dyes*, Lambda Physik (1997).
- [6] Buschmann, A., Dinkelacker, F., Schäfer, T., Schäfer, M. und Wolfrum, J., Measurement of the Instantaneous Detailed Flame Structure in Turbulent Premixed Combustion Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion / The combustion Institute, (1996) / pp. 437-445.
- [7] B+P Beatmungs-Produkte GmbH Produktinformation über Medikamenten-Vernebler, Beatmungs-Produkte GmbH Neuenkirchen.
- [8] Dinkelacker, F., *Entwicklung und Anwendung multidimensionaler Laserlichtschnitt-Techniken zur simultanen Geschwindigkeits-, Konzentrations- und Temperaturfeldmessung in hochturbulenten Vormischflammen*, Dissertation, Universität Heidelberg, (1993).
- [9] Domann, R., Hardalupas, Y., *A Study of Parameters that Influence the Accuracy of the Planar Droplet Sizing (PDS) Technique*, Part. Part. Syst. Charact. 18 (2001) 3-11.
- [10] Domann, R., Hardalupas, Y., *Spatial distribution of fluorescence intensity within large droplets and its dependence on dye concentration*, Applied Optics, Vol. 40, No. 21, 20. July (2001).
- [11] Eckbreth, A. C., *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*, Gordon and Breach Publishers, (1996).
- [12] Esen, C., *Herstellung fester sphärischer Mikropartikel durch Photopolymerisation und deren Charakterisierung*, Fortschrittsberichte VDI (516), VDI-Verlag (1997).

- [13] Feath, G.M., Current Status of Droplet and Liquid Combustion, *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 3, (1977), pp. 191-224.
- [14] Friedman, J. A. and Renksizbulut, M., *Investigating a Methanol Spray Flame Interacting With an Annular Air Jet Using Phase-Doppler Interferometry and Planar Laser-Induced Fluorescence* Combustion and Flame 117: 661-684 (1999).
- [15] Frohn, A., Roth, N., *Dynamic of Droplets*, Springer-Verlag Heidelberg, (2000).
- [16] Godsave, G. A. E., Studies of the Combustion of Drops in a Fuel Spray-the Burning of single Drops of Fuel, *Fourth Symposium (international) on Combustion*, Williams & Wilkins, Baltimore, (1953), pp. 818-830.
- [17] Gutheil, E., *Modellierungen von verdampfenden Einzeltropfen im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 359 der Universität Heidelberg*, Arbeits- und Ergebnisbericht des SFB 359, Universität Heidelberg, (2001).
- [18] Herzberg, G., *Molecular spectra and molecular structure, I. spectra of diatomic molecules*, Robert E. Krieger Publishing Comp., Malabar, Florida (1989).
- [19] Hoffmann, A., *Simultane Visualisierung von Temperatur-, H_2CO -LIF und OH-LIF-Verteilungen in turbulenten Flammen*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, (2000).
- [20] Hollmann, C., *Modellierung turbulenter Sprayflammen unter Verwendung detaillierter chemischer Reaktionsmechanismen*, Dissertation, Universität Heidelberg, (1997).
- [21] Jähne, B., *Digitale Bildverarbeitung* Springer (1989).
- [22] Jermy, M. C., Greenhalgh, D. A., *Planar dropsizing by elastic and fluorescence scattering in sprays too dense for phase Doppler measurement*, Applied Physics B, (2000) DOI 10.1007/s003400000404.
- [23] Johnes, A.R., *Prog. Energy Combust. Sci.* 3, 225-234 (1977).
- [24] Kazenwadel, J., *Anwendung laserdiagnostischer Meßverfahren zur Charakterisierung eingeschlossener, nicht-vorgemischter Drallflammen*, Dissertation, Universität Heidelberg, (2000).
- [25] Kneubühl F. K., *Repetitorium der Physik*, Teubner (1990).
- [26] Koban, W., *Entwicklung und Anwendung eines laserinduzierten Zwei-Tracer-Fluoreszenzverfahrens zur zweidimensionalen Abbildung lokaler Sauerstoffkonzentrationen*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, (2001).

-
- [27] Krämer, H., *Laserspektroskopische Charakterisierung der Gemischaufbereitung von Mehrkomponenten-Kraftstoff in der motorischen Verbrennung* Dissertation, Universität Heidelberg, (2001).
- [28] Kristof, J., *Untersuchung zweidimensionaler abbildender lasergestützter Verfahren zur Ermittlung von Tropfengrößen und -Geschwindigkeiten in Kraftstoffsprays*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, (2001).
- [29] Landenfeld, T., Kremer, A., Hassel, E. P., Janicka, J., Schäfer, T., Kazenwadel, J., Schulz, C. and Wolfrum, J., *Laser-Diagnostic and Numerical Study of Strongly Swirling Natural Gas Flames* Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, (1998) pp. 1023-1029.
- [30] Lambda-Physik, *Persönliche Mitteilung* 2002.
- [31] Lefebvre, A. H., *Atomization and Sprays*, Taylor & Francis Publishers, (1989).
- [32] Le Gal, P., Farrugia, N., and Greenhalgh, D. A.: *Development of Laser Sheet Dropsizing (LSD) for Spray Characterisation*. Proc. ILASS-Europe '98 pp.469-474 (1998).
- [33] Malvern Instruments Ltd., England und Framingham, Mass., USA.
- [34] Murov, S.L. *Handbook of photochemistry*, Dekker, New York, (1993).
- [35] Orth, A., Sick, V., Wolfrum, J., Maly, R. R., Zahn, M., Simultaneous 2D Single-Shot Imaging of OH concentrations and Temperature Fields in a SI Engine Simulator Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 25, pp. 143-150 (1994).
- [36] Firma Palas Bedienungsanleitung SBG 2000, Palas (2000).
- [37] Raffel, M., Willert, C. und Kompenhans, J., *Particle Image Velocimetry*, Springer (1998).
- [38] Roedel, W., *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, Springer-Verlag Heidelberg (1994).
- [39] Rothe, E. W., Gu, Y., Chryssostomou, A., Andresen, P., und Bormann, F., *Appl. Phys. B* 66:251-258 (1998).
- [40] Sauer, M., *Entwicklung effizienter Fluoreszenzfarbstoffe für den hochempfindlichen Nachweis von Biomolekülen unter Einsatz zeitaufgelöster LIF Spektroskopie*, Dissertation, Universität Heidelberg, (1995).
- [41] H. Scharr, B. Jähne, S. Böckle, J. Kazenwadel, T. Kunzelmann, and C. Schulz. Flame front analysis in turbulent combustion. DAGM 2000, Mustererkennung 2000, Informatik aktuell, 325-332. Springer, 2000.

- [42] Stapf, P., *Modellierung der Tröpfchenverbrennung unter Einschluß detaillierter chemischer Reaktion*, Dissertation, Universität Stuttgart, (1992).
- [43] Stöcker, H., *Taschenbuch der Physik* Verlag Harry Deutsch (1994).
- [44] Warnatz, J., Maas, U., Dibble, R.W., *Verbrennung*, Springer-Verlag Heidelberg (1996).
- [45] Williams, F. A., *Combustion Theory* Addison Wesley (1985).
- [46] Zimmer, L., Ikeda, Y., Domann, R. und Hardalupas, Y., *Simultaneous LIF und Mie scattering measurements for branch-like spray cluster in industrial oil burner* American Institute of Aeronautics and Astronautics Paper (2002).
- [47] Zimmermann, F., *Entwicklung einer Methode zur in-situ Messung dreidimensionaler Gradienten in turbulenten Flammen und Strömungen*, Diplomarbeit, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, (2001).

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Personen beigetragen, denen mein besonderer Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. J. Wolfrum für die Vergabe des spannenden Themas, die zahlreichen Ideen und Anregungen und seine Fähigkeit, für ein Thema zu begeistern.
- Herrn Prof. Dr. G. Wolf für seine Bereitschaft als Zweitgutachter tätig zu werden.
- Herrn Dr. C. Schulz, für seine tatkräftige Betreuung, seine stete Diskussionsbereitschaft und seine unermüdliche Geduld bei der Durchsicht dieser Arbeit.
- Herrn Dipl. Chem. Axel Hoffmann für seine kollegiale Unterstützung bei Experiment und Troubleshooting.
- Herrn Dipl. Phys. Jan Kristof für sein engagiertes Mitwirken beim Experiment und für die Auswertung der PIV-Daten.
- Der gesamten 2d-LIF-Gruppe, für die kameradschaftliche Atmosphäre und für die freundschaftliche Zusammenarbeit: Herrn Dipl. Chem. Wolfgang Bessler, Frau Dipl. Chem. Nicole Graf, Herrn Dipl. Phys. Jürgen Schorr, Herrn Dipl. Phys. Johann von Saldern, Herrn Dipl. Chem. Joachim Gronki, Frau Cand. Phys. Isabell Düwel, und Herrn Dipl. Phys. Wieland Koban.
- Den Herren Uwe Brancyk und Gerhard Schodt für Ihre tatkräftige Unterstützung beim Aufbau des Brenners und ihre unbürokratische Hilfe bei technischen Pannen jeglicher Art.
- Den Werkstätten des Physikalisch-Chemischen Institutes unter der Leitung von Herrn Weis für ihr allzeit offenes Ohr bei technischen Problemen.
- Der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung des Sprayflammen-Projektes im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 359.
- Allen an der Infrastruktur des Institutes beteiligten Personen für die reibungslose Abwicklung sämtlicher Formalitäten.
- Meiner Verlobten Yvonne für ihre Unterstützung und ihr Verständnis für meine unorthodoxen Arbeitszeiten.
- Nicht zuletzt meinen Eltern für die Ermöglichung meines Studiums und ihr stetes Interesse am Fortgang meiner wissenschaftlichen Arbeit.