

# VERBRENNUNG EINES FLÜSSIGEN BRENNSTOFFTRÖPFCHENS\*

J. PAWLOWSKI

Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen

(Received 27 June 1960)

**Zusammenfassung**—Es werden kritische Zünd- und Löschvorgänge bei der Verbrennung eines in turbulenter Atmosphäre schwebenden flüssigen Tröpfchens mathematisch diskutiert. Die analytisch-numerische Untersuchung ist mit Hilfe der programmgesteuerten Rechenanlage IBM 650 durchgeführt worden.

Bei dem verwendeten Modell wird angenommen, dass die homogene Reaktion in einer dünnen, relativ zum Tröpfchen ruhenden Zone stattfindet und dass die Reaktanten stark mit Inertgas verdünnt sind, so dass der konvektive Austausch (Stefanstrom) zu vernachlässigen ist. Der Ablauf der Reaktion wird quasistationär behandelt. Bei den kritischen Zünd- und Löschvorgängen handelt es sich um ein Stabilitätsproblem. Der Einfluss der zehn Grundkonstanten auf den Reaktionsverlauf insbesondere während der Induktionsperiode, und auf den Zündvorgang, wird diskutiert. Zur Erfassung des konvektiven Austausches wird ein Iterationsverfahren kurz beschrieben.

**Аннотация**—Математически обсуждаются крайние процессы воспламенения и затухания при горении жидкотекущей капли, взвешенной в турбулентном потоке. Аналитическо-численные исследования выполнялись с помощью программного вычислительного устройства IBM 650.

В принятой модели предполагалось, что гомогенная реакция имеет место в тонкой зоне, покоющейся относительно капли, и что реагенты настолько сильно разбавлены инертным газом, что конвективным обменом (Степановским потоком) можно пренебречь. Ход реакции рассматривается как квазистационарный. В крайних процессах воспламенения и затухания речь идет о проблеме стабильности. Обсуждается влияние 10 основных констант на ход реакции, в особенности в течение индукционного периода, и на процесс воспламенения. Для учёта конвективного обмена кратко описывается итерационный метод.

**Abstract**—Critical ignition and extinction processes in the burning of a liquid droplet floating in a turbulent atmosphere are mathematically discussed. The analytical-numerical investigation was carried out with the aid of the program-controlled computer IBM 650.

In the case of the model employed it is assumed that the homogeneous reaction takes place in a narrow zone at rest in relation to the droplet and that the reactants are highly diluted with inert gas, so that the convective exchange (Stefan flow) can be neglected. The course of reaction is treated in a quasi stationary manner. The critical ignition and extinction processes are stability problems. The influence of the ten basic constants on the course of reaction, especially during the induction period, and on the ignition process, is discussed. For taking the convective exchange into account an iteration process is briefly described.

**Résumé**—Les processus d'inflammation et d'extinction critiques dans la combustion d'une gouttelette liquide en suspension dans une atmosphère turbulente sont étudiés mathématiquement. La recherche numérique-analytique a été faite à l'aide d'une machine IBM 650 à programme contrôlé.

Dans le cas du modèle utilisé, on suppose que la réaction homogène se fait dans une zone étroite au repos par rapport à la gouttelette et que les réactifs sont très dilués dans le gaz inert de sorte que l'échange par convection (Stefan flow) peut être négligé. Le cours de la réaction est traitée de façon quasi-stationnaire. Les processus d'inflammation et d'extinction critiques sont des problèmes de stabilité. L'influence des 10 constantes de base sur la réaction, particulièrement pendant la période d'induction et sur le processus d'inflammation, est discutée. Un procédé d'itération est décrit brièvement pour tenir compte de l'échange par convection.

\* Erweiterte Fassung eines Referates bei der internen Sitzung des Fachausschusses "Technische Reaktionsführung" der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im Ver. dtsch. Ing. am 8. 9. 1959 in Hannover.

**AUFSTELLUNG DER VERWENDETNEN ZEICHEN**

Physikalische und dimensionslose Größen

- $A$ , dimensionslose reaktionskinetische Konstante;  
 $B$ , dimensionslose Aktivierungsenergie;  
 $c$ , spezifische Wärme des flüssigen Brennstoffs;  
 $C$ , dimensionslose verdampfungskinetische Konstante;  
 $D_k$ , Diffusionskoeffizient der  $k$ -ten Gaskomponente;  
 $E$ , Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion;  
 $F$ , Oberfläche des flüssigen Tröpfchens;  
 $G$ , erste dimensionslose kalorische Konstante;  
 $h$ , molare Enthalpie des Gasgemischs;  
 $H$ , zweite dimensionslose kalorische Konstante;  
 $I$ , dimensionslose Wärmeleistung der chemischen Reaktion;  
 $k$ , Häufigkeitsfaktor der Reaktionsgeschwindigkeit;  
 $K$ , dimensionslose verdampfungskinetische Konstante;  
 $m$ , Molekulargewicht des Brennstoffdampfes;  
 $Nu_a$ , Nusselt-Zahl des Wärmeaustausches mit der Aussenatmosphäre;  
 $Nu'_a$ , Nusselt-Zahl 2. Art des Stoffaustausches mit der Aussenatmosphäre;  
 $Nu_i$ , Nusselt-Zahl der Verdampfung;  
 $Nu_v$ , Nusselt-Zahl 2. Art der Verdampfung;  
 $p$ , Totaldruck der Gasphase;  
 $p_k$ , Partialdruck der  $k$ -ten Gaskomponente;  
 $p_{1G}$ , Gleichgewichts-Partialdruck des Brennstoffdampfes bei der Temperatur des flüssigen Tröpfchens;  
 $p_{20}$ , Sauerstoff-Partialdruck in der Aussenatmosphäre;  
 $q$ , Iterationsparameter;  
 $q_{\max}$ , die obere Iterationsgrenze;  
 $q_k$ , molare Stromdichte der  $k$ -ten Gaskomponente;  
 $q_w$ , Energiestromdichte;  
 $Q$ , Wärmetönung der thermischen Reaktion (korrespondierend mit stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_k$ );  
 $Q_v$ , molare Verdampfungswärme des flüssigen Brennstoffs;

- $r$ , Abstand vom Mittelpunkt des Tröpfchens;  
 $R$ , universelle Gaskonstante;  
 $R_a$ , Aussenradius der Reaktionszone;  
 $R_{Tr}$ , Radius des Tröpfchens;  
 $R_{Tr0}$ , Anfangsradius des Tröpfchens;  
 $t$ , Zeit;  
 $T$ , absolute Temperatur in der Reaktionszone;  
 $T_0$ , absolute Temperatur der Aussenatmosphäre;  
 $T_{Tr}$ , absolute Temperatur des Tröpfchens;  
 $T_{Tr0}$ , absolute Temperatur des Tröpfchens zu Beginn der Reaktion;  
 $T_s$ , absolute Siedetemperatur des flüssigen Brennstoffs;  
 $v$ , Reaktionsgeschwindigkeit;  
 $V$ , Volumen des Tröpfchens;  
 $w$ , molare Stromdichte des Gasgemisches;  
 $x$ , dimensionsloser Abstand vom Mittelpunkt des Tröpfchens (Ortsargument);  
 $X$ , dimensionsloser Tröpfchenradius;  
 $X_0$ , Anfangswert des dimensionslosen Tröpfchenradius;  
 $y$ , dimensionslose Temperatur in der Reaktionszone;  
 $Y$ , dimensionslose Tröpfchentemperatur;  
 $Y_0$ , Anfangswert der dimensionslosen Tröpfchentemperatur;  
 $Y_s$ , dimensionslose Siedetemperatur des flüssigen Brennstoffs;  
 $z_k$ , dimensionsloser Partialdruck der  $k$ -ten Gaskomponente;  
 $Z_1$ , dimensionsloser Gleichgewichts-Partialdruck des Brennstoffdampfes bei der Temperatur des flüssigen Brennstoffs;  
 $Z_{1s}$ , dimensionsloser Totaldruck;  
 $Z_2$ , dimensionsloser Sauerstoff-Partialdruck in der Aussenatmosphäre;  
 $a$ , Wärmeübergangskoeffizienten;  
 $\gamma_v$ , druckbezogener Stoffübergangskoeffizient der Verdampfung;  
 $\gamma_k$ , druckbezogener Stoffübergangskoeffizient der  $k$ -ten Gaskomponente an der Aussengrenze der Reaktionszone;  
 $\nu_k$ , stöchiometrischer Koeffizient der  $k$ -ten Gaskomponente (für Ausgangsstoffe—negativ);  
 $\nu = \sum \nu_k$ , algebraische Summe der stöchiometrischen Koeffizienten;

- $\rho$ , Dichte des flüssigen Brennstoffs;  
 $\tau$ , dimensionslose Zeitvariable;  
 $\phi$ , dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit.

## Indizes

- $k$ , Stoffindex: 1—Brennstoffdampf, 2—Sauerstoff, 3—Verbrennungsprodukt;  
 $a$ , Aussengrenze der Reaktionszone;  
 $i$ , Innengrenze der Reaktionszone.

## Differentialoperationen

- $d(\ )/dx = (\ )'$ , Ableitung nach dem dimensionslosen Ortsargument;  
 $d(\ )/d\tau = (\ )\cdot$ , Ableitung nach dem dimensionslosen Zeitargument;
- $$\Delta_r = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \quad \left. \begin{array}{l} \text{Laplace-Operator} \\ (\text{Kugelsymmetrie}) \end{array} \right\}$$
- $$\Delta_x = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{\partial}{\partial x}$$

## 1. PHYSIKALISCHE VORAUSSETZUNGEN

DAS Wesen der kritischen Zünd- und Löscherscheinungen bei heterogenen exothermen Reaktionen ist in mehreren theoretischen Arbeiten mathematisch behandelt worden [1]. Es zeigte sich, dass diese Erscheinungen mit den ähnlichen Phänomenen der Explosion und der Auslöschung einer chemischen Reaktion in einem homogenen Reaktionsgemisch eng verwandt sind. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen beiden Erscheinungsgruppen besteht darin, dass die kritischen Vorgänge bei heterogenen Reaktionen in weit stärkerem Masse durch die Stoff- und Wärmeübertragung geprägt werden, als es bei homogenen Umsetzungen der Fall ist.

Der Verbrennungsvorgang an einem einzelnen schwebenden Brennstofftröpfchen vereinigt in sich Merkmale beider Reaktionstypen, da es sich zwar um eine homogene Gasreaktion handelt, deren Ablauf jedoch durch den Stoff- und Wärmetransport entscheidend beeinflusst wird. Es ist daher verständlich, dass auch die kritischen Zünd- und Löscherscheinungen an einem Brennstofftröpfchen eine Zwischenstellung einnehmen, und dass der Zündvorgang im Grunde genommen eine lokal begrenzte Explosion darstellt.

Die vorliegende mathematische Untersuchung, die teils analytisch und teils unter Einsatz der

programmgesteuerten Rechenanlage IBM 650 numerisch durchgeführt worden ist, befasst sich im wesentlichen mit dem Studium der kritischen Vorgänge. Zugleich wurde eine Reihe von subtleren Fragen wie etwa der Reaktionsverlauf während der Induktionsperiode und Herannahen des Zündvorgangs, zeitliche Änderung des Durchmessers und der Temperatur des Tröpfchens sowie der Einfluss von mehreren Parametern auf den Reaktionsverlauf untersucht.

Der eigentliche Zweck der vorliegenden Untersuchung ist nicht die bestmögliche Approximation des reellen Verbrennungsvorgangs und Beschaffung von praktischen Berechnungsunterlagen, sondern eine konsequente Diskussion eines in sich geschlossenen Modell-Vorgangs. (Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf die Übersicht über Verbrennung der flüssigen Tröpfchen von Wise und Agoston [2].) Wenngleich im weiteren gewöhnlich die Rede von Brennstoff und Verbrennung ist, kommt dieser Diskussion doch eine allgemeinere Bedeutung zu, nämlich als einer Untersuchung autotherm verlaufender exothermer homogener Umsetzungen, bei denen eine Komponente erst durch Verdampfen aus der angrenzenden Phase der Reaktion zugeführt wird.

Der Untersuchung liegt die Vorstellung zugrunde, dass ein isoliertes Tröpfchen in turbulent bewegter Atmosphäre schwebt und von einer relativ zum Tröpfchen ruhenden Grenzschicht umgeben ist, in der die chemische Reaktion stattfindet. Es wird ferner angenommen, dass ausserhalb dieser Grenzschicht, die im weiteren als *Reaktionszone* bezeichnet wird, konstante Temperatur und Gaszusammensetzung herrschen. Die Konzentration des Brennstoffdampfes und des Reaktionsproduktes soll ausserhalb der Reaktionszone infolge der intensiven turbulenten Vermischung gleich null sein.

Die Vorstellung einer nach aussen hin abgegrenzten Reaktionszone gibt nicht nur den wirklichen Sachverhalt besser wieder, sondern ist im Vergleich zu der Alternativ-Vorstellung des unbegrenzten Reaktionsraumes auch rein methodisch wesentlich anpassungsfähiger und vorteilhafter, da der Einfluss der äusseren Bedingungen durch eine entsprechende Verfügung über die Übergangskoeffizienten an der

Aussengrenze der Reaktionszone erfasst werden kann.

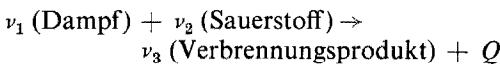
Über die Tröpfchentemperatur  $T_{Tr}$  werden keine weiteren Annahmen gemacht, außer dass das Tröpfchen stets in seinem ganzen Volumen gleichmäßig temperiert ist. Der zeitliche Verlauf der Tröpfchentemperatur ist durch ihren Anfangswert und die Wärmebilanz, einschliesslich der stets aufzubringenden Verdampfungswärme, bedingt und steht daher mit dem zeitlichen Verlauf der chemischen Reaktion in wechselseitiger Beziehung. Es wird also keineswegs *a priori* angenommen, wie es öfters der Fall ist [2], dass das Tröpfchen siedet.

Die Verdampfungsintensität hängt unter anderem von der Flüchtigkeit des Brennstoffes ab. Es wird vorausgesetzt, dass zwischen der Tröpfchentemperatur  $T_{Tr}$  und dem Gleichgewichts-Partialdruck  $p_{1G}$  des Dampfes die Beziehung

$$p_{1G} = \frac{p \exp(-Q_v/RT_{Tr})}{\exp(-Q_b/RT_s)} \quad (1)$$

besteht, die aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung hervorgeht. Es bedeuten darin:  $Q_v$  = die molare Verdampfungswärme,  $T_s$  = die Siedetemperatur des Brennstoffes und  $p$  = den konstanten Totaldruck in der Gasphase.

Die chemische Umsetzung soll nach dem stöchiometrischen Schema



verlaufen. Mit  $Q$  ist darin die Wärmetönung der Reaktion bezeichnet. Die stöchiometrischen Koeffizienten der Ausgangsstoffe werden negativ und der des Reaktionsproduktes—positiv gezählt. Für die Reaktionsgeschwindigkeit wird die Gültigkeit der Beziehung

$$v = k p_1 p_2 \exp(-E/RT) \quad (2)$$

vorausgesetzt, wobei mit  $p_1$  und  $p_2$  Partialdrücke vom Brennstoffdampf und von Sauerstoff bezeichnet sind.

## 2. QUASISTATIONARITÄT

Das umrissene Problem führt bekanntlich auf ein simultanes System von partiellen Differential-

gleichungen für örtlich-zeitliche Abhängigkeit der Temperatur  $T$  und der Partialdrücke  $p_k$  der Reaktionsteilnehmer in der Reaktionszone, dessen numerische Diskussion, auch beim Einsatz von programmgesteuerten Rechenanlagen, erhebliche Schwierigkeiten bereitet, zumal auch die noch zu erläuternden Randbedingungen recht kompliziert sind.

Das mathematische Problem lässt sich jedoch wesentlich vereinfachen, wenn der Reaktionsablauf als ein quasistationärer Vorgang behandelt wird. Bekanntlich erfolgt die molekular-kinetische Anpassung in Gassystemen an die jeweils vorliegenden Bedingungen so schnell, dass selbst in den Stosswellen annähernd ein thermodynamisches Gleichgewicht herrscht [3]. Auch bei dem vorliegenden physikalischen Problem kann angenommen werden, dass die Anpassung der Feldgrössen  $T$  und  $p_k$  an die Randbedingungen im allgemeinen wesentlich schneller erfolgt, als die zeitliche Änderung dieser Randbedingungen vor sich geht.

Eine Ausnahme stellen in dieser Hinsicht nur Phänomene des Zündens und des Löschens dar: hier handelt es sich um Vorgänge, die infolge der Überschreitung von gewissen Stabilitätsbedingungen plötzlich ausgelöst werden und bei praktisch unverändert gebliebenen Randbedingungen stattfinden. Die Dauer dieser Übergänge ist von derselben Grössenordnung wie die Abklingzeit von Feldstörungen. Im Rahmen der quasistationären Behandlung des Gesamtproblems lassen sich diese Vorgänge nicht mehr zeitlich auflösen und werden konsequenterweise als zeitlose Momentereignisse interpretiert. Hier besteht volle Analogie zu ähnlichen Untersuchungen von Zünd- und Löschvorgängen beim stationären Verlauf von heterogenen Reaktionen.

Durch die quasistationäre Behandlung zerfällt das Gesamtproblem in zwei Teile: in ein simultanes System von gewöhnlichen Differentialgleichungen zweiter Ordnung mit zugehörigen Randbedingungen, welches die örtliche Verteilung der Feldgrössen  $T$  und  $p_k$  für die momentan wirksamen Randbedingungen liefert und ein simultanes System von Differentialgleichungen erster Ordnung, welches die Veränderung einiger Randgrössen bestimmt und somit den zeitlichen Trend des Reaktionsablaufs bedingt.

### 3. RANDBEDINGUNGEN

Die Formulierung der Randbedingungen erstreckt sich auf Festlegung des Integrationsintervalls, d.h. der Grenzen der Reaktionszone, Definition der Aussenwerte und Kopplung dieser Aussenwerte mit den Feldgrössen.

Die innere Grenze des Integrationsintervalls ist durch den jeweiligen Tröpfchenradius  $R_{\text{Tr}}$  gegeben und daher einer zeitlichen Veränderung unterworfen, die mit allmählichem Schwund der flüssigen Substanz zusammenhängt und von der Verdampfungsintensität, mithin auch von dem Reaktionsverlauf abhängt. Diese Zeitabhängigkeit wird durch die Diff. Gleichung (13) zum Ausdruck gebracht. Die äussere Grenze des Integrationsintervalls  $R_a$  ist durch die Dicke der Grenzschicht gegeben und hängt im wesentlichen von der Grösse des schwebenden Tröpfchens und von den Eigenschaften der turbulenten Strömung in der Aussenatmosphäre ab. Diese Abhängigkeit stellt ein rein aerodynamisches Problem dar und liegt ausserhalb unserer Fragestellung. Um das ohnehin recht komplizierte Problem nicht mit zusätzlichen Schwierigkeiten zu belasten, wird  $R_a = \text{const}$  vorausgesetzt. Es versteht sich, dass diese Annahme nicht bis zum vollständigen Verbrauch des Tröpfchens gelten kann und nur für eine angemessene Dauer als eine Näherung sinnvoll ist.

Unter *Aussenwerten* verstehen wir die zu den Feldgrössen korrespondierenden Werte ausserhalb des Integrationsintervalls. Es sind die im Aussenraum herrschenden Temperatur  $T_0$  und Sauerstoff-Partialdruck  $p_{20}$  sowie die Null-Partialdrücke des Brennstoff-Dampfes und des Verbrennungsprodukts. Auch die Tröpfchen-temperatur  $T_{\text{Tr}}$  sowie der dieser Temperatur zugeordnete Gleichgewichts-Partialdruck des Dampfes  $p_{1G}$  zählen, entsprechend der ihnen zufallenden Rolle, zu den Aussenwerten des Problems. Über die Tröpfchentemperatur wird, mit Ausnahme ihres Anfangswertes, in keiner Weise verfügt. Ihr zeitliches Verhalten ergibt sich vielmehr aus der Differentialgleichung (14), welche die Wärmebilanz des Tröpfchens einschliesslich der aufzubringenden Verdampfungswärme zum Ausdruck bringt und die wechselseitige Bedingtheit der Tröpfchentemperatur und des Reaktionsverlaufs erkennen lässt.

Zwischen den Randwerten der Feldgrössen

und den betreffenden Aussenwerten wird eine allgemeine lineare Kopplung vorausgesetzt, die zu den Randbedingungen dritter Art führt. Diese Randbedingungen implizieren die Möglichkeit, dass der Stoff- und Wärmetransport durch beide Grenzen der Reaktionszone mit einem Widerstand verbunden ist, der selbstverständlich gegebenenfalls auch gleich null sein kann. Die aufgestellten Randbedingungen (s. Beziehungen 8-12) entsprechen durchweg dem üblichen Modus; lediglich die Randbedingung für den Partialdruck des Brennstoffdampfes an der Innengrenze der Reaktionszone bedarf einer kurzen Erläuterung: Falls der in unmittelbarer Nähe der Tröpfchenoberfläche herrschende Partialdruck des Dampfes den Betrag  $p_{1G}$  haben würde, würde die *makroskopische* Verdampfungs geschwindigkeit gleich null sein, da sich die molekular-kinetische Verdampfung und die Rückkondensation aus der Dampfphase die Waage hielten. Da die Geschwindigkeit der molekularkinetischen Kondensation, bei sonst gleichbleibenden Bedingungen, dem Partialdruck des Dampfes proportional ist, besteht zwischen der effektiven Verdampfungsgeschwindigkeit\* und dem Betrag  $(p_{1G} - p_i)$  ebenfalls eine Proportionalität, die in (9a) zum Ausdruck kommt.

### 4. ALLGEMEINER MATHEMATISCHER SACHVERHALT

Nach den einleitenden Erläuterungen soll das mathematische Problem in seiner allgemeinen Form formuliert werden, die jedoch im nächsten Abschnitt eine weitere Einschränkung erfahren wird. Unter Vernachlässigung der Wärmestrahlung, der Thermo diffusion und der Diffusionswärmeleitung gelten für die Dichte des Wärme ströms  $q_w$  und die molaren Stromdichten einzelner Gaskomponenten  $q_k$  die Beziehungen

$$q_w = -\lambda \operatorname{grad} T + hw \quad (3)$$

$$q_k = -\frac{D_k}{RT} \operatorname{grad} p_k + \frac{p_k}{p} w \quad (k = 1, 2, 3) \quad (4)$$

\* Wir benutzen den Ausdruck "Verdampfung" unabhängig von der Temperatur, bei welcher der Übergang flüssig-gasförmig stattfindet, da das Wort "Verdunstung" zu dem recht intensiven Phasenübergang bei der Verbrennung nicht so richtig passt.

worin  $h$  = die molare Enthalpie und  $w$  = die molare Stromdichte des Gasgemisches bedeuten.

Die örtliche Verteilung der Feldgrößen  $T$ ,  $p_k$  und  $w$  bei momentan vorliegenden Randbedingungen ist durch das simultane System von fünf Differentialgleichungen

$$\operatorname{div} q_w = Q_v \quad (5)$$

$$\operatorname{div} q_k = \nu_k v \quad (k = 1, 2, 3) \quad (6)$$

$$\operatorname{div} w = \nu v \quad (\nu \equiv \sum \nu_k) \quad (7)$$

gegeben, wobei auf der rechten Seite der Gleichungen die betreffenden Quellendichten stehen. Als Randbedingungen gelten dabei die Gleichungen:

Innengrenze der Reaktionszone

$$\alpha_i (T_i - T_{\text{Tr}}) = -q_{wi}$$

$$\gamma_v (p_{1G} - p_{1i}) = q_{1i}$$

$$q_{2i} = 0$$

$$q_{3i} = 0$$

$$w_i = q_{1i}$$

Aussengrenze der Reaktionszone

$$\alpha_a (T_a - T_0) = q_{wa} \quad (8a, b)$$

$$\gamma_1 p_{1a} = q_{1a} \quad (9a, b)$$

$$\gamma_2 (p_{20} - p_{2a}) = -q_{2a} \quad (10a, b)$$

$$\gamma_3 p_{3a} = q_{3a} \quad (11a, b)$$

$$- \quad (12a)$$

worin  $\alpha$  und  $\gamma$  konstante Größen sind. Die Indizes  $i$  und  $a$  beziehen sich auf die innere und die äussere Grenze der Reaktionszone. Für  $w$  liegt nur eine Randbedingung vor, da die Differentialgleichung (7) erster Ordnung ist.

Die Differentialgleichung für das Reaktionsprodukt ( $k = 3$ ) kann von dem simultanen System separiert werden und hat auf die Lösung des übrigen Systems keinen Einfluss; sie bleibt daher im weiteren samt den dazugehörigen Randbedingungen (11a, b) unberücksichtigt.\*

Die zeitliche Änderung des Tröpfchenvolumens  $V$  und der Tröpfchentemperatur  $T_{\text{Tr}}$  werden durch zwei Differentialgleichungen erster Ordnung beschrieben

$$Fm q_{1i} = -\rho dV/dt \quad (13)$$

$$c\rho V dT_{\text{Tr}}/dt + FQ_v q_{1i} + Fq_{wi} = 0 \quad (14)$$

worin  $F$  = die Oberfläche des Tröpfchens,  $c$  und  $\rho$  = die spezifische Wärme und die Dichte des flüssigen Brennstoffs und  $m$  = das Molekulargewicht des Brennstoffdampfes bedeuten. Als Anfangsbedingungen für  $t = 0$  gelten  $V = V_0$  bzw.  $R_{\text{Tr}} = R_{\text{Tr}_0}$  und  $T_{\text{Tr}} = T_{\text{Tr}_0}$ .

Bevor wir in der Diskussion unseres Problems fortfahren, sei noch erwähnt, dass die molare Stromdichte  $w$  aus den Feldgleichungen eliminiert werden kann: Aus (5) und (7) geht nämlich hervor, dass die vektorielle Grösse  $\nu q_w - Q_v$  quellenfrei ist. Da diese Grösse in Anbetracht der Kugelsymmetrie nur eine Radialkomponente besitzt, muss ihre Abhängigkeit von der Ortskoordinate  $r$  der Form  $\text{const}/r^2$  entsprechen. Man

erhält daher in Verbindung mit (3) eine nützliche intermediäre Beziehung zwischen  $T$  und  $w$

$$\frac{\lambda\nu}{Q-h\nu} \operatorname{grad} T + w = \text{const}/r^2. \quad (15)$$

Die darin enthaltene Konstante wird aus der Randbedingung (12a) ermittelt. In ähnlicher Weise lässt sich die molare Strömungsdichte  $w$  auch in Verbindung mit den Partialdrücken  $p_k$  bringen. Wird mit Hilfe von (15) aus den Beziehungen (3) und (4) die Grösse  $w$  eliminiert, so reduziert sich das System der Feldgleichungen auf vier Differentialgleichungen zweiter Ordnung für  $T$  und  $p_k$  mit den dazugehörigen Randbedingungen.

## 5. VERNACHLÄSSIGUNG DES KONVEKTIVEN TRANSPORTES

Leider stösst die numerische Behandlung dieses Problems auf eine erhebliche methodisch-technische Schwierigkeit, die damit zusammen-

\* Über die Partialdruck-Verteilung des Verbrennungsproduktes gibt (48) Auskunft.

hängt, dass die Feldgrössen  $T$  und  $p_k$  zugleich an beiden Grenzen des Integrationsintervalls an entsprechende Randbedingungen gebunden sind. Dieser, für eine analytische Untersuchung völlig un wesentliche Umstand ist bei numerischem Verfahren insofern entscheidend, als die schrittweise Integration nur mit kompletten Bedingungen am Anfang des Integrationsintervalls eingeleitet werden kann. Man ist daher gezwungen, einen Teil dieser Bedingungen willkürlich festzulegen, um erst am Ende des Integrationsintervalls ihre Stichhaltigkeit anhand der dort geltenden Randbedingungen zu prüfen. Dieser Sachverhalt führt zu einem komplizierten vierdimensionalen Iterationsverfahren, dessen Durchführung, wie es noch eingehend erläutert wird, durch Zünd- und Löschkorgänge und die damit verbundene Mehrdeutigkeit des Iterationsziels ausserordentlich erschwert wird.

Es ist indes möglich, durch die zusätzliche Voraussetzung, dass die Reaktionsteilnehmer durch Inertgas stark verdünnt seien, das mathematische Problem entscheidend zu vereinfachen

Zündvorgänge praktisch belanglos ist. Die Annahme, dass das Reaktionsgemisch stark mit Inertgas verdünnt sei, ermöglicht die Vernachlässigung des konvektiv bedingten Stoff- und Wärmetransports gegenüber dem Molekulartransport, so dass in den Ausdrücken (3) und (4) die konvektiven Terme gestrichen werden können.

Schliesslich sei angenommen, dass nicht die Diffusionskoeffizienten  $D_k$ , sondern die Aggregate  $D_k/RT$  temperaturabhängig seien. Diese Festsetzung gibt den wahren Sachverhalt besser wieder, da die Diffusionskoeffizienten von Gasen proportional der 1,5. bis 2. Potenz der absoluten Temperatur sind. Man kann daher, gemäss der getroffenen Annahme, für  $D_k(T)/RT$  den Ausdruck  $D_k(T_0)/RT_0$  setzen, so dass von nun ab unter  $D_k$  die auf die Aussentemperatur  $T_0$  bezogenen Diffusionskoeffizienten gemeint sind.

Unter diesen zusätzlichen Voraussetzungen nimmt das simultane System der Feldgleichungen und die betreffenden Randbedingungen Folgende Gestalt an:

$$\frac{\lambda}{Q} \Delta_r T = \frac{D_k}{RT_0 \nu_k} \Delta_r p_k = -k p_1 p_2 \exp(-E/RT); \quad (16)$$

$$\alpha_i (T_i - T_{Tr}) = \lambda (dT/dr)_i; \quad \alpha_a (T_a - T_0) = -\lambda (dT/dr)_a; \quad (17a, b)$$

$$\gamma_v (p_{1G} - p_{1i}) = -\frac{D_1}{RT_0} (dp_1/dr)_1; \quad \gamma_1 p_{1a} = -\frac{D_1}{RT_0} (dp_1/dr)_a; \quad (18a, b)$$

$$(dp_2/dr)_i = 0; \quad \gamma_2 (p_{20} - p_{2a}) = \frac{D_2}{RT_0} (dp_2/dr)_a; \quad (19a, b)$$

und auf numerische Integration einer einzigen Differentialgleichung zweiter Ordnung zu reduzieren, die mit dem eindimensionalen Iterationsverfahren gekoppelt ist. Diese Voraussetzung ist nicht eigentlich verfälschender, sondern vielmehr einschränkender Natur, was im Abschnitt 10 noch ausführlich besprochen wird. Der einschränkende Charakter der Voraussetzung besteht darin, dass die Stoffdaten reeller Brennstoffe diesem Kriterium vielfach nicht entsprechen dürften. Im übrigen kann diese Einschränkung nur bei der Diskussion des oberen Reaktionszustandes ins Gewicht fallen, während sie für den unteren Reaktionszustand und, was besonders wichtig ist, auch für Diskussion der

Mit  $\Delta_r$  ist dabei der Differentialoperator

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}$$

bezeichnet. Die Gleichungen (13) und (14) für zeitlichen Trend von  $R_{Tr}$  und  $T_{Tr}$  gehen nach kurzer Umformung in die Beziehungen

$$-m (D_1/RT_0) (dp_1/dr)_i = -\rho d(R_{Tr})/dt \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \lambda (dT/dr)_i = -Q_v (D_1/RT_0) (dp_1/dr)_i + \\ + \frac{1}{3} c \rho R_a d(T_{Tr})/dt \quad (21) \end{aligned}$$

über.

## 6. DIMENSIONSLOSE BEHANDLUNG DES PROBLEMS

Die Weiterbehandlung wird in dimensionsloser Darstellung durchgeführt, so dass die Mannigfaltigkeit der physikalischen Größen, die den Vorgang bestimmen, auf ein Minimum von dimensionslosen Konstanten reduziert wird. Es seien folgende dimensionslose Größen definiert, die wir einfacheheitshalber auch weiterhin Temperatur, Druck usw. nennen wollen:

$x = r/R_a$ ,	Ortskoordinate;
$\tau = \frac{\lambda t}{c \rho R_a^2}$ ,	Zeitvariable;
$y = \frac{T - T_0}{T_0}$ ,	Temperatur;
$z_k = \frac{Q D_k p_k}{ v_k  \lambda R T_0^2}$ ,	Partialdruck ( $k = 1, 2, 3$ );
$X = R_{\text{Tr}}/R_a$ ,	Tröpfchenradius;
$Y = \frac{T_{\text{Tr}} - T_0}{T_0}$ ,	Tröpfchentemperatur;
$Y_s = \frac{T_s - T_0}{T_0}$ ,	Siedetemperatur des flüssigen Brennstoffs;
$Z_{1s} = \frac{Q D_1 p}{ v_1  \lambda R T_0^2}$ ,	Totaldruck;
$Z_2 = \frac{Q D_2 p_{20}}{ v_2  \lambda R T_0^2}$ ,	Sauerstoff-Partialdruck ausserhalb der Reaktionszone;
$Nu_i = a_i R_a / \lambda$ ,	Nusselt-Zahl des Wärmeübergangs an der Innengrenze;
$Nu_a = a_a R_a / \lambda$ ,	Nusselt-Zahl des Wärmeübergangs an der Aussengrenze;
$Nu_v = \gamma_v R T_0 R_a / D_1$ ,	Nusselt-Zahl des Stoffübergangs an der Innengrenze;
$Nu'_a = \gamma_1 R T_0 R_a / D_1 = \gamma_2 R T_0 R_a / D_2$ ,	Nusselt-Zahl des Stoffübergangs an der Aussengrenze;

$A = \ln \left( \nu_1 \nu_2 \frac{R T_0}{Q} \frac{k \lambda R T_0^2 R_a^2}{D_1 D_2} \right)$ ,	Reaktionskinetische Konstante;
$B = E/RT_0$ ,	Aktivierungskonstante;
$C = Q_v/RT_s$ ,	Verdampfungskinetische Konstante;
$G = mcT_0/3Q$ ,	Erste kalorische Konstante;
$H =  \nu_1  Q_v/Q$ ,	Zweite kalorische Konstante;

Die Größen  $Z_{1s}$  und  $Y_s$  treten nur in der Kombination

$$K = \ln Z_{1s} + \frac{C}{1 + Y_s} \quad (22)$$

auf, die bei der numerischen Behandlung des Problems als eine neue Bestimmungskonstante neben den übrigen fungiert. Dank diesem Umstand stehen die Ergebnisse der numerischen Integration, wie es im Abschnitt 10 noch ausführlich erläutert wird, niemals im formalen Widerspruch zu der Voraussetzung, dass die Reaktionsteilnehmer mit inertem Gas stark verdünnt seien.

Da die Nusselt-Zahlen 1. und 2. Art bei Gasen bekanntlich nur wenig voneinander unterschiedlich sind, setzen wir, um die ohnehin beachtliche Anzahl von Bestimmungskonstanten zu reduzieren,  $Nu'_a = Nu_a$ . Eine entsprechende Gleichsetzung von  $Nu_v$  und  $Nu_i$  kann jedoch nicht *a priori* vorgenommen werden, da es sich um unterschiedliche Übertragungsmechanismen handelt. Nach entsprechender Umwandlung von Differentialgleichungen und Randbedingungen erhält man die nachstehende dimensionslose Darstellung des mathematischen Problems, wobei mit  $(')$  und  $(')$  die Ableitungen nach  $x$  und  $\tau$ , und mit  $\Delta_x$  der Differentialoperator

$$d^2/dx^2 + 2/x d/dx$$

bezeichnet sind:

$$\begin{aligned} \Delta_x y &= -\Delta_x z_k = \\ &\quad -z_1 z_2 \exp \left( A - \frac{B}{1 + y} \right) \quad (23a, b) \\ &\quad (k = 1, 2; \quad 0 < X \leq x \leq 1) \end{aligned}$$

mit den Randbedingungen

$$Nu_i (y_i - Y) - (y')_i = 0 \quad (24a)$$

$$Nu_a y_a + (y')_a = 0 \quad (24b)$$

$$Nu_v \left\{ \exp \left[ \left( \ln Z_{1s} + \frac{C}{1 + Y_s} \right) - \frac{C}{1 + Y} \right] - z_{1i} \right\} + (z'_1)_i = 0 \quad (25a)$$

$$Nu_a z_{1a} + (z'_1)_a = 0 \quad (25b)$$

$$(z'_2)_i = 0 \quad (26a)$$

$$Nu_a (Z_2 - z_{2a}) - (z'_2)_a = 0. \quad (26b)$$

Die Zeitgleichungen (20), (21) gehen dabei in

$$G (z'_1)_i - \dot{X}/3 = 0 \quad (27)$$

$$H (z'_1)_i + (y')_i - X \dot{Y}/3 = 0 \quad (28)$$

über. Da wir im weiteren den Reaktionsablauf nicht in Abhängigkeit von der dimensionslosen Zeit  $\tau$ , sondern in Abhängigkeit vom dimensionslosen Tröpfchenradius  $X$  diskutieren werden, wird aus den beiden letzten Gleichungen die Zeitvariable mit Hilfe der Identität  $\dot{Y}/\dot{X} = dY/dX$  eliminiert, und man erhält eine Differentialgleichung 1. Ordnung

$$G X dY/dX = H + (y'/z'_1)_i \quad (29)$$

die eine Bestimmungsgleichung für  $Y(X)$  darstellt. Das gesamte mathematische Problem ist durch 10 Bestimmungskonstanten,  $Nu_i$ ,  $Nu_v$ ,  $Nu_a$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $G$ ,  $H$ ,  $K$  und  $Z_2$  sowie durch die Anfangswerte von  $X$  und  $Y$  eindeutig festgelegt. Die Bestimmungskonstanten  $G$  und  $H$  treten bei dem Feldproblem nicht auf, wodurch die Separierung des Gesamtproblems in das Feld- und das Zeitproblem eine bemerkenswerte, in den Abschnitten 8 und 9 diskutierte Akzentuierung erfährt.

Aus der Beziehung (1) erhält man in Verbindung mit den eingeführten dimensionslosen Größen für den Gleichgewichtspartialdruck des Brennstoffdampfes den dimensionslosen Ausdruck

$$Z_1 = Z_{1s} \exp \left( \frac{C}{1 + Y_s} - \frac{C}{1 + Y} \right) = \exp \left( K - \frac{C}{1 + Y} \right), \quad (30)$$

der als eine Funktion von  $Y$  aufzufassen ist. Der in (23) auftretende dimensionslose Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit wird zur Abkürzung mit

$$\phi = z_1 z_2 \exp \left( A - \frac{B}{1 + y} \right) \quad (31)$$

bezeichnet.

Da die Grösse  $(y')_i$  im Verlauf unserer Diskussion die zentrale Rolle eines Iterationsparameters spielen wird, soll sie durch ein besonderes Symbol ersetzt werden:

$$q \equiv (y')_i. \quad (32)$$

Das nunmehr formulierte mathematische Problem lässt eine bemerkenswerte und für praktische Diskussion ausschlaggebende Reduktion des Gleichungssystems (23) auf eine *einige* Differentialgleichung zweiter Ordnung zu, die—wie bereits erwähnt—es ermöglicht, das vierfache Iterationsproblem zu umgehen. Zu diesem Zweck führen wir zwei neue Feldgrössen  $u_k$  gemäss der Definitionsgleichung

$$u_k = y + z_k \quad (k = 1, 2) \quad (33)$$

ein, die nach (23) die Laplace-Differentialgleichung

$$\Delta u_k = 0$$

befriedigen und daher wegen der vorliegenden Kugelsymmetrie des gesamten Problems die Form

$$u_k = M_k + N_k/x \quad (34)$$

haben. Die Integrationskonstanten  $M_k$  und  $N_k$  lassen sich aus den Randbedingungen (24) bis (26) bestimmen, und man erhält nach einigen Umrechnungen für die neuen Feldgrössen die endgültigen Beziehungen

$$u_1(x, q) = \frac{f(Y) + (Nu_i^{-1} - Nu_v^{-1}) q}{Nu_v^{-1} + \psi(X)} \psi(x) \quad (35)$$

$$u_2(x, q) = Z_2 - q \psi(x), \quad (36)$$

wobei mit  $\psi$  und  $f$  die Funktionen

$$\psi(x) = X^2 (x^{-1} + Nu_a^{-1} - 1) \quad (37)$$

und

$$f(Y) = Y + \exp \left[ \left( \ln Z_{1s} + \frac{C}{1 + Y_s} \right) - \frac{C}{1 + Y} \right] = Y + Z_1(Y) \quad (38)$$

bezeichnet sind.

Es ist bemerkenswert, dass die Überlagerung der Temperaturverteilung mit der Verteilung der Partialdrücke bei starker Verdünnung mit Inertgas der einfachen Beziehung (34) entspricht.\* Eben der Umstand, dass der Zusammenhang zwischen  $z_k$  und  $y$  durch endliche Funktionen gegeben ist, die bis auf  $q$  bekannt sind, ermöglicht es, das Problem der Feldverteilung auf numerische Integration einer einzigen Differentialgleichung 2. Ordnung zu reduzieren.

Das reduzierte mathematische Problem folgt aus (23) und (29), indem die dort enthaltenen  $z_k$ -Variablen durch die Ausdrücke  $u_k(x, q) - y$  ersetzt werden. Man gelangt dadurch zu einer Differentialgleichung 2. Ordnung

$$A_{xy} + [u_1(x, q) - y] [u_2(x, q) - y].$$

$$\exp \left( A - \frac{B}{1 + y} \right) = 0, \quad (39)$$

deren schrittweise numerische Integration mit den Anfangsbedingungen

$$y_i = Y + q/Nu_i \quad (40)$$

$$(y')_i = q \quad (41)$$

einzuleiten ist. Der in diesen Gleichungen enthaltene Parameter  $q$  ist dabei so zu bestimmen, dass die Gleichung (24b), die nunmehr als eine *Nebenbedingung* fungiert, erfüllt wird. Aus (29) folgt nach Eliminieren von  $z_1$  eine Differentialgleichung erster Ordnung zur Bestimmung von  $Y(X)$ :

$$G X dY/dX = H + q/[(u')_i - q], \quad (42)$$

die mit der Anfangsbedingung  $X = X_0 < 1$  und  $Y = Y_0$  integriert werden soll.

Die Gleichung (24b) kann in Verbindung mit

(23a) in eine für weitere Diskussion zweckmässigere Beziehung übergeführt werden: Wird nämlich (23a) mit  $x^2$  multipliziert und zwischen  $X$  und 1 integriert

$$\int_X^1 A_x y x^2 dx = - \int_X^1 \phi x^2 dx$$

so kann das links stehende Integral durch partielle Integration in  $y_a - q X^2$  umgewandelt werden, und man gelangt mit der Abkürzung

$$I = \int_X^1 \phi x^2 dx \quad (43)$$

zu der Beziehung

$$(y')_a - q X^2 + I = 0,$$

die schliesslich mit (24b) zu der äquivalenten Bedingung

$$I - Nu_a y_a - q X^2 = 0 \quad (44)$$

führt. Diese Beziehung stellt, wie man sich leicht überzeugt, eine dimensionslose *Energiebilanz* für die ganze Reaktionszone dar, wobei  $I$  der gesamten Wärmeerzeugung und die beiden übrigen Terme—dem Energiefluss durch die Grenzen der Reaktionszone entsprechen.

Das Gesamtproblem, welches nunmehr in den Beziehungen (39) bis (42) und (44) zusammengefasst ist, hängt wie bereits erwähnt, von 10 Grundkonstanten  $Nu_i$ ,  $Nu_v$ ,  $Nu_a$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $K$ ,  $C$ ,  $Z_2$ , sowie  $G$  und  $H$  ab, wobei die beiden letzten Grundkonstanten nur in den zeitlichen Trend eingehen.

Die Differentialgleichung (39) ist durch die Randbedingungen (40) und (41) formal-mathematisch vollständig festgelegt und liefert, wenigstens für einen gewissen kontinuierlichen Wertebereich von  $q$ , eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit von formal-mathematischen Lösungen, die, sofern sie die Nebenbedingung (44) nicht erfüllen, keine physikalischen Lösungen des Problems darstellen. Diese Nebenbedingung wird nur bei gewissen diskreten  $q$ -Werten erfüllt, die zu physikalisch realisierbaren Lösungen  $y(x)$  führen, womit das gesamte Feldproblem für eine momentane Situationsmöglichkeit im wesentlichen gelöst ist. Der jeweilige Wert des  $q$ -Parameters stellt ein entscheidendes Mass für die Abschätzung der

\* Aus (23) erkennt man, dass auch die Differenz zweier beliebiger Partialdrücke, z.B.  $z_1 - z_2$ , ebenfalls die Laplace-Gleichung befriedigt.

Reaktionsintensität dar, da er die Energiestromdichte angibt, die in erster Linie für die Verdampfung des flüssigen Brennstoffs benötigt wird.

Die physikalisch verifizierbaren  $q$ -Werte, die einem vorgegebenen  $(X, Y)$ -Paar zugeordnet sind, werden numerisch als Nullstellen der Iterationsfunktion

$$F(q, X, Y) = I - Nu_a y_a - q X^2 \quad (45)$$

bestimmt, die in Anlehnung an die Nebenbedingung (44) gebildet ist. Der Bereich des Arguments  $q$ , welcher physikalisch sinnvolle Nullstellen von  $F(q)$  enthält, ist nach oben hin durch einen charakteristischen Wert  $q_{\max}$  eingeschränkt. Beim Überschreiten von  $q_{\max}$  würde der Sauerstoff-Partialdruck  $z_2$  an der Innengrenze der Reaktionszone bereits einen negativen Wert annehmen. Man erhält den analytischen Ausdruck für  $q_{\max}$  aus (33) und (36) mit  $x = X$ , indem dort  $z_{2i}$  gleich null gesetzt und  $y_i$  mit Hilfe von (40) eliminiert wird:

$$q_{\max} = \frac{Z_2 - Y}{\psi(X) + Nu_i^{-1}}. \quad (46)$$

Als untere Grenze des zu untersuchenden  $q$ -Bereichs kann im allgemeinen  $q = 0$  angenommen werden.

Mit der Bestimmung von Nullstellen der Iterationsfunktion ist die örtlich bedingte Integration beendet. Mit Hilfe der gefundenen Funktion  $y(x)$  und dem nunmehr bekannten Wert von  $q$  werden aus (33), (35) und (36) die Partialdrücke  $z_1$  und  $z_2$  errechnet. Da die Randbedingungen (11a, b) für das Verbrennungsprodukt mit  $Z_3 = 0$  auf die den Gleichungen (26a, b) entsprechende Form gebracht werden können, erhält man für  $u_3$  den Ausdruck

$$u_3 = y - z_3 = -q \psi(x). \quad (47)$$

Daraus folgt in Verbindung mit (36) eine weitere bemerkenswerte Beziehung zwischen den Partialdrücken von Sauerstoff und von Verbrennungsprodukt

$$z_2 + z_3 = Z_2. \quad (48)$$

## 7. DER UNTERE UND DER OBERE REAKTIONSZUSTAND

Die numerische Bestimmung der Iterationsfunktion (45) zeigt, dass es sich im allgemeinen

um eine Kurve handelt, die mindestens eine, unter gewissen Bedingungen jedoch drei physikalisch sinnvolle Nullstellen besitzt. (Siehe Abb. 1). Somit hat die Differentialgleichung (39)

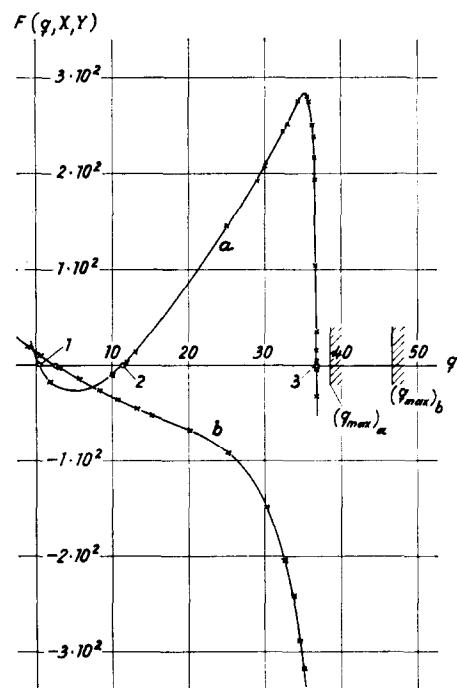


ABB. 1. Zwei typische Iterationskurven (Beziehung 42). Kurve  $a$  ergibt entsprechend ihren Nullstellen einen unteren (1), einen labilen mittleren (2) und einen oberen Reaktionszustand (3). Kurve  $b$  liefert nur einen Reaktionszustand. Grundkonstanten und Außenwerte für Kurve  $a$  (und  $b$ ):  $Nu_a = \infty (500)$ ;  $Nu_a = 5 (50)$ ;  $Nu_a = 10 (10)$ ;  $A = 12 (11,4)$ ;  $B = 25 (25)$ ;  $K = 10,5 (8,6)$ ;  $C = 6,29 (3,2)$ ;  $Z_2 = 10 (10)$ ;  $X = 0,43 (0,80)$ ;  $Y = -0,163 (-0,5)$ .

mindestens eine und unter gewissen, noch näher zu erörternden Umständen drei physikalisch mögliche Lösungen, die sämtlich denselben Randbedingungen entsprechen. Hier begegnen wir offensichtlich dem bekannten Sachverhalt, den man von der Theorie der stationären heterogenen exothermen Reaktion her kennt [1], und der einen Zugang zum Verständnis der eingangs erwähnten kritischen Zünd- und Löschphänomene bildet. Wir wollen in diesem Zusammenhang von dem unteren, mittleren und dem oberen *Reaktionszustand* in der Reihenfolge der zunehmenden  $q$ -Werte sprechen. Jedem

dieser Reaktionszustände ist ein charakteristisches Feld der Temperatur, der Gaszusammensetzung und der Reaktionsgeschwindigkeit in der Reaktionszone zugeordnet, wie dies in den Abb. 2 bis 4 an einem speziellen Beispiel dargestellt ist.

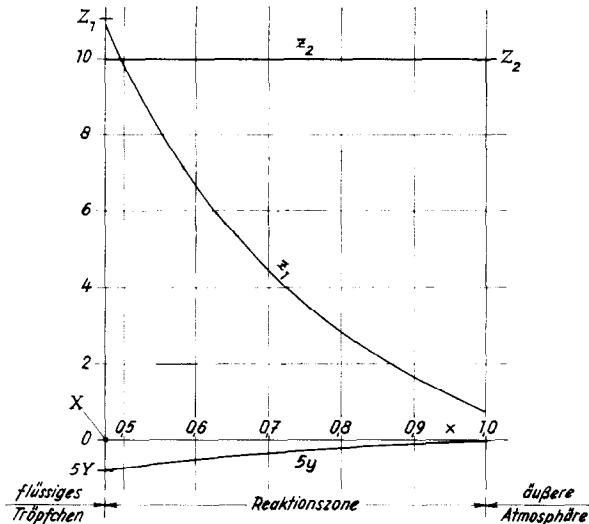


ABB. 2. Zustandsbild des unteren Reaktionszustandes. Feldgrößen:  $y$  = Temperatur,  $z_1$  und  $z_2$  = Dampf- und Sauerstoff-Partialdrucke,  $\phi$  = Reaktionsgeschwindigkeit (in dieser Abbildung  $\phi \approx 0$ ). Aussenwerte:  $X$  = Tröpfchenradius,  $Y$  = TröpfchenTemperatur,  $Z_1$  = Gleichgewichtsdampfdruck,  $Z_2$  = Sauerstoff-Partialdruck in der äusseren Atmosphäre. Grundkonstanten:  $Nu_1 = \infty$ ;  $Nu_v = 5$ ;  $Nu_a = 10$ ;  $A = 12$ ;  $B = 25$ ;  $K = 10,45$ ;  $C = 6,29$ ;  $Z_2 = 10$  ( $X = 0,472$ ;  $Y = -0,16$ ).

Der *untere Reaktionszustand* zeichnet sich durch ausserordentlich geringe Intensität der chemischen Umsetzung aus. Bei dem in diesen Abbildungen angenommenen Fall

$$T_{Tr} < T_0 \quad (Y < 0)$$

strömt die Wärme entsprechend dem nach innen gerichteten Temperaturgefälle von der Aussenatmosphäre durch die Grenzschicht hindurch zum Tröpfchen; die Sauerstoffkonzentration unterscheidet sich praktisch nicht von dem Sauerstoffpegel ausserhalb der Grenzschicht, da der Brennstoffdampf diffundiert durch die Grenzschicht hindurch und die Reaktionsgeschwindigkeit ist überall verschwindend

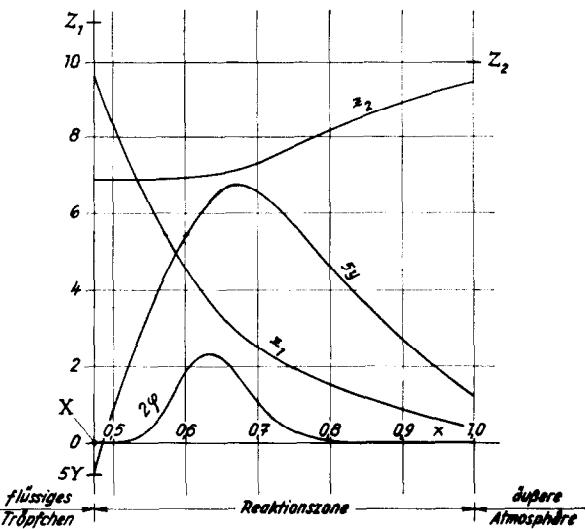


ABB. 3. Zustandsbild des mittleren (labilen) Reaktionszustandes. Erläuterungen und Daten wie zu Abb. 2.

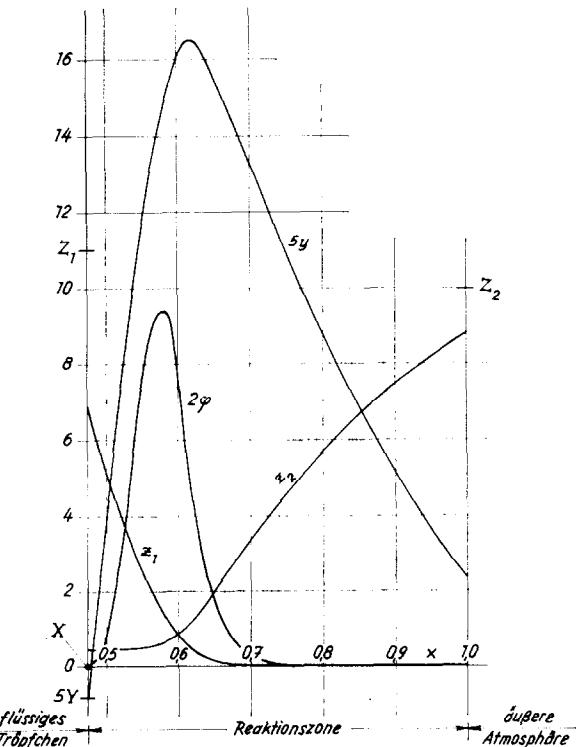


ABB. 4. Zustandsbild des oberen Reaktionszustandes. Erläuterungen und Daten wie zu Abb. 2.

gering. Man würde praktisch das gleiche Bild bei der Lösung des wesentlich einfacheren Problems der Verdampfung und Diffusion des Dampfes durch die Grenzschicht erhalten (Das Problem der Psychrometrie). Dennoch unterscheiden sich beide Probleme in einem wesentlichen Punkt: Wie weiter gezeigt wird, kann der untere Reaktionszustand im Verlauf seiner zeitlichen Entwicklung zum Zünden und zu einem Sprung in den oberen Reaktionszustand führen.

Ein völlig anderes Bild zeigt der *obere Reaktionszustand*: Hier handelt es sich um einen intensiven Verbrennungsvorgang. Das Temperaturfeld liegt wesentlich über der Temperatur der Aussenatmosphäre und weist das bekannte [2] charakteristische Maximum auf. Die durch Reaktion erzeugte Wärme strömt demnach teils nach aussen und teils nach innen, wo die nunmehr intensiv gewordene Verdampfung eine entsprechend starke Energiezufuhr erfordert. Der örtliche Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks sowie der Sprung\* an der Aussengrenze der Reaktionszone zeugen vom intensiven Nachdiffundieren in die Grenzschicht. Der nahezu waagerechte Verlauf der Kurve in der Nähe des Tröpfchens lässt erkennen, dass dort infolge der niedrigeren Temperatur der Sauerstoffverbrauch recht gering ist, was auch durch die Verteilungskurve der Reaktionsgeschwindigkeit unterstrichen wird. Das Gefälle der Dampfkonzentration ist im Vergleich zum unteren Reaktionszustand stärker ausgeprägt; der Dampf wird nahezu vollständig umgesetzt, sein Partialdruck sinkt in der Nähe der Aussengrenze praktisch auf null. Auch der grössere Unterschied\* zwischen der Dampfkonzentration an der Innen-grenze und dem dort markierten Wert der Gleichgewichtskonzentration, die der momentan herrschenden Temperatur des Tröpfchens entspricht, weist auf recht beachtliche Verdampfungsintensität hin.

Der *mittlere Reaktionszustand* nimmt eine Zwischenstellung zwischen den beiden besprochenen extremen Reaktionsfällen ein. Es handelt sich jedoch—wiederum in voller Analogie [1] zu heterogenen Reaktionen—um einen *labilen*

Zustand, der in Anbetracht der unvermeidlichen gelegentlich auftretenden Fluktuationen physikalisch nicht realisierbar ist.

Die *Stabilität* bzw. die *Labilität* eines Reaktionszustandes hängt davon ab, ob die Iterationskurve in der Umgebung der betreffenden Nullstelle fällt oder steigt. Bei fallender Charakteristik ruft gelegentliche Fluktuation der Wärmeerzeugung in der Reaktionszone, d.h. die Schwankung des  $I$ -Wertes in (45) eine Änderung des  $q$ -Wertes hervor, die die Wirkung dieser Schwankung abschwächt und daher den Vorgang stabilisiert. Bei steigender Charakteristik wird hingegen eine derartige Schwankung durch entgegengesetzte Reaktion des  $q$ -Wertes weiter angefacht und der ursprüngliche stationäre Reaktionszustand wird nicht mehr wiederhergestellt. Je steiler die fallende Charakteristik ist, desto stabiler ist der Vorgang und desto straffer ist er an die herrschenden Bedingungen gebunden. Die Abb. 1 zeigt, wie steil die rechte Flanke der Iterationskurve verlaufen kann. Der obere Reaktionszustand stellt somit im allgemeinen einen ausserordentlich straff stabilisierten Vorgang dar.

Wir wollen die Gesamtheit aller Verteilungskurven, die sich bei jeweiligem Reaktionszustand in der Reaktionszone einstellen, als *Reaktionsbild* des betreffenden Reaktionszustandes bezeichnen und den Einfluss einiger Parameter auf dieses Reaktionsbild diskutieren. Da das Reaktionsbild des unteren Reaktionszustandes von einer Reihe von Parametern, wie  $A$ ,  $B$  und  $Z_2$  weitgehend unabhängig ist und nur relativ wenig ausgeprägte Eigentümlichkeiten aufweist, können wir uns auf eine Diskussion des oberen Reaktionszustandes beschränken.

In Abb. 5 ist der Einfluss der dimensionslosen Aktivierungskonstanten  $B$  auf das Zustandsbild zu ersehen. Mit dem abnehmenden  $B$  wird das Maximum der Temperaturverteilung  $y(x)$  immer höher und ausgeprägter; da die Temperaturkurven in einen gemeinsamen absteigenden Ast einmünden, hängt die Wärmeabgabe nach aussen, d.h. der momentane äussere Heizeffekt der Reaktion (nur konduktiver Wärmetransport!) nicht von  $B$  ab. Andererseits zeigt die Abb. 6, dass die momentane Wärmeerzeugung  $I$  in der gesamten Reaktionszone bei kleineren Werten der Aktivierungskonstante grösser wird.

\* Die Grösse des Sprunges hängt von dem Wert der betreffenden  $Nu$ -Zahl ab, die hier, wie auch bei anderen Beispielen, willkürlich festgesetzt worden ist.

Der Wärmeüberschuss wird somit ausschliesslich vom Tröpfchen aufgenommen und vorwiegend zur Intensivierung der Verdampfung aufgebraucht. Eine kleinere Aktivierungskonstante  $B$  hat somit nicht nur einen Reaktionszustand zur Folge, der einem intensiveren momentanen Reaktionsablauf entspricht, sondern bedingt zugleich auch eine stärkere zeitliche Beschleunigung der Reaktion. Der stärkere Wärmestrom zum Tröpfchen hin manifestiert sich unter anderem auch in steilerem Temperaturgefälle des aufsteigenden Astes von  $y(x)$  bzw. in grösseren  $q$ -Werten. Entsprechend diesem Sachverhalt weist der Sprung des Sauerstoffpartialdrucks an der Aussengrenze der Reaktionszone sowie der

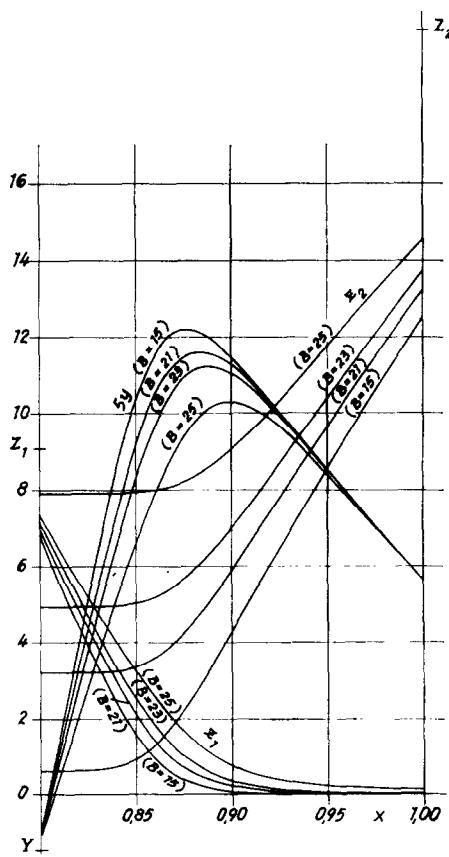


Abb. 5. Einfluss der Aktivierungskonstante  $B$  auf den oberen Reaktionszustand. Erläuterungen wie zu Abb. 2. Grundkonstanten;  $Nu_i = 500$ ;  $Nu_o = 50$ ;  $Nu_a = 10$ ;  $A = 10,4$ ;  $K = 8,6$ ;  $C = 3,2$ ;  $Z_2 = 20$ ; ( $X = 0,8$ ;  $Y = -0,3$ ).

Verlauf der  $z_2(x)$ -Kurve auf einen intensiveren Sauerstoffverbrauch bei kleineren Werten von  $B$  hin. Dasselbe gilt auch sinngemäss für  $z_1(x)$ .

Steigende Werte der Aktivierungskonstanten haben einen mildernden Reaktionsverlauf zur

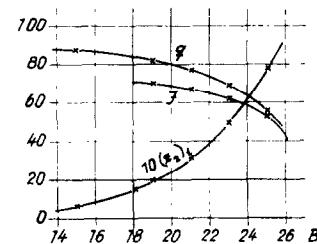


Abb. 6. Einfluss der Aktivierungskonstante  $B$  auf den oberen Reaktionszustand:  $q$  = Iterationsparameter,  $(z_2)_i$  = Sauerstoff-Partialdruck an der inneren Grenze der Reaktionszone,  $I$  = Wärmeerzeugung in der gesamten Reaktionszone. Daten wie zu Abb. 5.

Folge, und es gibt einen kritischen Wert von  $B$ , bei dessen Überschreitung ein oberer Reaktionszustand nicht mehr möglich ist und die Reaktion nur entsprechend dem unteren Reaktionszustand verlaufen kann, was durch den zunehmend steiler werdenden Abfall der Kurven  $I(B)$  und  $q(B)$  in Abb. 6 angekündigt wird. Das Zustandsbild behält im oberen Reaktionszustand seinen charakteristischen Habitus bis zum Lösungsvorgang bei. Der kritische Wert von  $B$  hängt von den übrigen Konstanten sowie von  $X$  und  $Y$  ab, worauf noch im Abschnitt „Zustandsfunktion“ näher eingegangen wird.

Der Einfluss der dimensionslosen reaktionskinetischen Konstante  $A$  auf das Zustandsbild ist dem der Aktivierungskonstante  $B$  reziprok: Mit zunehmendem  $A$  steigt die momentane Intensität der Reaktion ebenfalls an. Auch hier stösst man bei Verringerung von  $A$  auf einen, von den übrigen Konstanten abhängigen kritischen Wert, bei dessen Unterschreitung der obere Reaktionszustand nicht mehr möglich ist.

Eine Verminderung des Sauerstoffpegels  $Z_2$  in der Aussenatmosphäre verändert das Zustandsbild erst merklich, sobald Sauerstoff auf den Reaktionsverlauf limitierend zu wirken beginnt. Abb. 7 bringt ein Beispiel für eine derartige Situation: Der Schwerpunkt der chemischen Umsetzung verlagert sich in äussere Regionen

der Reaktionszone und die Temperaturkurve weist einen entsprechend niedrigen  $q$ -Wert auf.

Während beide, den Stoff- und den Wärmeübergang an der Innengrenze der Reaktionszone kennzeichnende Nusselt-Zahlen  $Nu_v$  und  $Nu_a$  durch molekularkinetische Gegebenheiten bedingt sind und sich durch die Änderung von

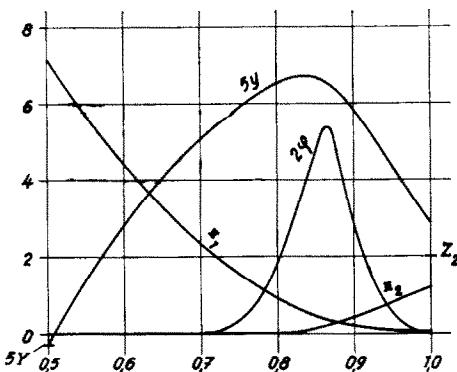


ABB. 7. Zustandsbild des oberen Reaktionszustandes bei Sauerstoffmangel. Erläuterungen siehe Abb. 2. Grundkonstanten:  $Nu_i = \infty$ ;  $Nu_v = 5$ ;  $Nu_a = 10$ ;  $A = 18$ ;  $B = 25$ ;  $K = 10$ ;  $C = 7$ ;  $Z_2 = 2$ ; ( $X = 0,5$ ;  $Y = -0,05$ ).

Versuchsbedingungen nicht beeinflussen lassen, kann die Intensität des Stoff- und Wärmeaustauschs zwischen der Reaktionszone und der Aussenatmosphäre, wenigstens im Prinzip, variiert werden. Der Einfluss der betreffenden Nusselt-Zahl  $Nu_a$  auf den Reaktionsverlauf ist um so mehr interessant, als mit der Änderung von  $Nu_a$  sowohl der Sauerstoff-Nachschub in die Reaktionszone als auch die Wärmeabführung nach aussen gekoppelt sind. Abb. 8 gibt das Zustandsbild für  $Nu_a = 1, 2$  und  $10$  wieder. Mit zunehmender Austauschintensität verlagert sich das Temperaturmaximum und zugleich auch der Schwerpunkt des chemischen Prozesses immer weiter von der Aussengrenze in die Reaktionszone hinein, wobei bemerkenswerterweise bei  $Nu_a = 2$  die Temperaturkurve das höchste Maximum und der Sauerstoff-Partialdruck in der Nähe des Tröpfchens den tiefsten Stand aufweisen, obgleich  $I$  mit zunehmendem  $Nu_a$  monoton ansteigt. Diese Intensivierung der Reaktion erkennt man auch an zunehmenden  $q$ -Werten (Anfangssteigung von  $y$ ) und an dem Verlauf der Dampfdruck-Kurve  $z_1$ .

Es ist einleuchtend, dass eine weitere Herabsetzung der Nusselt-Zahl schliesslich zu einem akuten Sauerstoffmangel führen würde, bei dem ein oberer Reaktionszustand nicht mehr existent wäre. Nicht ganz so selbstverständlich ist dagegen die Beantwortung der Frage, ob durch eine weitere Erhöhung der Nusselt-Zahl  $Nu_a$  die Reaktion „ausgeblasen“ werden kann. Hierüber

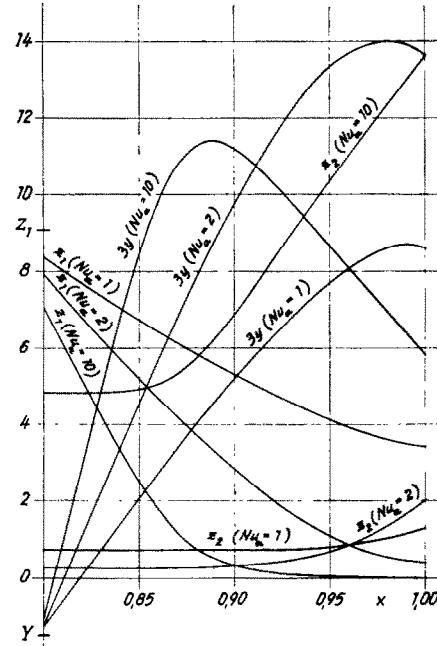


ABB. 8. Einfluss der Austauschintensität an der äusseren Grenze der Reaktionszone auf den oberen Reaktionszustand. Es sind drei Zustandsbilder für  $Nu_a = 1, 2$  und  $10$  gemeinsam dargestellt. Erläuterungen siehe Abb. 2. Grundkonstanten:  $Nu_i = 500$ ;  $Nu_v = 50$ ;  $A = 10,4$ ;  $B = 25$ ;  $K = 8,6$ ;  $C = 3,2$ ;  $Z_2 = 20$ ; ( $X = 0,8$ ;  $Y = -0,5$ ).

gibt Abb. 9 Auskunft, wo in doppellogarithmischer Darstellung die Abhängigkeit des  $q$ -Parameters von  $Nu_a$  wiedergegeben ist. Unterhalb von  $Nu_a = 11,5$  sind sowohl der untere als auch der obere Reaktionszustand existent. Die Intensität des oberen Zustandes nimmt zunächst mit steigender Nusselt-Zahl zu, durchläuft jedoch ein Maximum und reisst bei  $Nu_a = 11,5$  plötzlich ab. Bei höheren Werten von  $Nu_a$  kann die Reaktion nur im unteren Zustand existieren. Die Intensität des Vorgangs im unteren Reaktionszustand—wir haben bereits erwähnt, dass

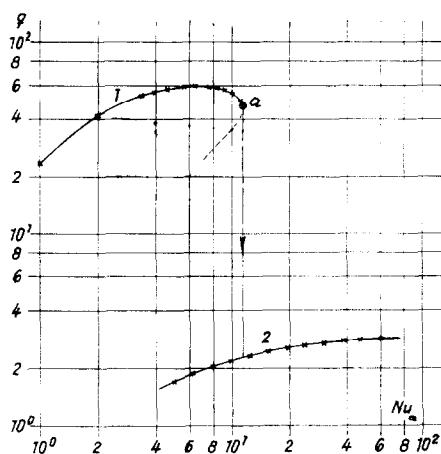


Abb. 9. „Ausblasen“ der Reaktion bei zunehmender Austauschintensität an der äusseren Grenze der Reaktionszone. Abhängigkeit des  $q$ -Parameters von  $Nu_a$  im oberen (1) und im unteren (2) Reaktionszustand. Im Punkt a wird die Reaktion ausgeblasen. Grundkonstanten wie zu Abb. 8.

es sich dabei um einen nahezu reinen Verdunstungsprozess handelt—nimmt mit steigendem  $Nu_a$  monoton zu, was physikalisch evident ist.

## 8. ZUSTANDSFUNKTION

Die Beschäftigung mit dem „Feldproblem“, d.h. mit der Lösung der Differentialgleichung (39) mit den Rand- und Nebenbedingungen (40), (41) und (44) hat zwei verschiedene Aspekte: Der erste, vordergründige ist eine Diskussion des Zustandsbildes, wie wir es im vorangegangenen Abschnitt fragmentarisch durchgeführt haben, der zweite und für das Gesamtproblem wohl wichtigere Aspekt eröffnet sich, wenn man die Integration der Differentialgleichung (39) als eine verklausulierte Vorschrift zur Bestimmung von  $q$  für ein vorgegebenes  $(X, Y)$ -Paar auffasst. Die dadurch definierte Funktion  $q(X, Y)$  vermittelt die Realisierungsmöglichkeiten der momentanen Feldsituation für die jeweilige Temperatur und Grösse des Brennstofftröpfchens und wird im weiteren als *Zustandsfunktion* bezeichnet. Sie bildet den Schlüssel zum tieferen Verständnis des vorliegenden Gesamtproblems und stellt insbesondere den Ausgangspunkt für eine Diskussion der kritischen Zünd- und Lösch-

bedingungen dar, die im vorangegangenen Abschnitt kurz gestreift wurden.

Die Zustandsfunktion  $q(X, Y)$  stellt die Mannigfaltigkeit der Nullstellen der Iterationsfunktion (45) bzw. die Mannigfaltigkeit der Reaktionszustände mit ausgeglichener Energiebilanz (44) dar. Die Gestalt der Zustandsfunktion wird durch den Umstand geprägt, dass die Iterationsfunktion bei gewissen Wertepaaren  $(X, Y)$  nicht eine, sondern gleich drei Nullstellen besitzt. Stellt man sich die Zustandsfunktion als eine über der Grundebene  $(X, Y)$  aufgespannte Fläche vor, so bildet diese Fläche über einem gewissen Gebiet eine überhängende Falte (siehe Abb. 10), deren Sohle—die unteren, und der Rücken—die oberen Reaktionszustände erfassen. Der zurückweichende Bereich der Zustandsfläche entspricht den labilen mittleren Reaktionszuständen.

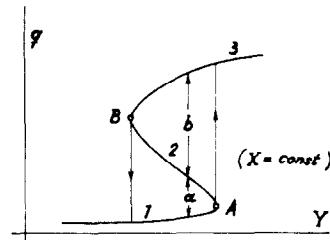


Abb. 10. Ein Schnitt durch die Zustandsfläche  $q(X, Y)$  bei  $X = \text{const}$  (schematisch): 1 = Bereich des unteren, 2 = des mittleren und 3 = des oberen Reaktionszustandes. Inversionspunkte A und B entsprechen den kritischen Zünd- und Löschlinien auf der Zustandsfläche. Strecken a und b veranschaulichen die Grösse des erforderlichen positiven bzw. negativen Energieimpulses, um bei betreffendem  $Y$  den Sprung von 1 nach 3 (Zünden) bzw. von 3 nach 1 (Löschen) zu bewerkstelligen.

Die Übergänge von dem unteren Reaktionszustand zu dem oberen und umgekehrt, d.h. die Zünd- und Löschvorgänge lassen sich in Verbindung mit der geometrischen Darstellung der Zustandsfläche unschwer energetisch deuten: Die Ordinate der Zustandsfläche ist durch solche  $q$ -Werte gegeben, bei denen die Wärmezufuhr zum Tröpfchen unter ausgeglichener Energiebilanz (44) möglich ist. Wird dem Tröpfchen, welches sich im unteren Reaktionszustand befindet, ein Zünd-Energieimpuls zugeführt, der die Energiebilanz stört und eine momentane

Situation erzeugt, die durch einen aus der Zustandsfläche herausgehobenen Punkt charakterisiert wird, so kann diese Störung folgende Wirkungen nach sich ziehen:

(1) Falls der Zustand ursprünglich in dem Gebiet lag, wo die Zustandsfunktion eindeutig ist, vermag der Energieimpuls unabhängig von seiner Grösse die Zündung nicht herbeizuführen. Der Impuls „verpufft“ und die Reaktion fällt in ihren ursprünglichen Zustand zurück.

(2) Lag dagegen der ursprüngliche Zustand im Faltungsgebiet der Zustandsfläche, so hängt der weitere Reaktionsverlauf davon ab, ob der durch den Zündimpuls „angeregte“ Zustand noch unterhalb des labilen mittleren Zustandes liegt oder ob dieser Zustand bereits überschritten ist. Während im ersten Fall der Energieimpuls gleichfalls ohne Wirkung bleibt, kommt es im zweiten Fall—d.h. bei ausreichender Stärke des Energieimpulses—zum Zünden der Reaktion und der „angeregte“ Punkt stösst bis zum oberen Bereich der Zustandsfläche vor.

Das Ähnliche gilt sinngemäss auch für einen „negativen Löschimpuls“, d.h. für einen plötzlichen Energieentzug, der gegebenfalls eine Reaktion, die im oberen Zustand verläuft, löscht und in den korrespondierenden unteren Reaktionszustand überführt. Man hat somit in den Abschnitten *a* und *b* der Abb. 10 sozusagen ein energetisches Mass für die erforderliche Zünd- bzw. Löschernergie.

Je näher ein Zustandspunkt an der unteren bzw. an der oberen Inversionslinie der Zustandsfläche liegt, mit desto geringerem Impuls kann ein Reaktionssprung herbeigeführt werden, bis schliesslich bereits eine geringfügige Fluktuation des Reaktionszustandes das Zünden oder Löschen der Reaktion bewirken kann. In diesem Fall wollen wir in Anlehnung an den ähnlichen Sachverhalt bei stationären exothermen Vorgängen von den *kritischen Zünd- und Löschvorgängen* und von den *kritischen Bedingungen*, die diese Vorgänge auslösen, sprechen.

Die Projektion der Inversionslinien auf die Grundebene (*X*, *Y*) ergibt die *kritischen Zünd- und Löschgrenzen*, welche diese Ebene, wie es in Abb. 11 dargestellt ist, in drei Gebiete zerlegen, in welchen entweder beide Reaktionszustände oder nur einer davon existent sind.

Der zeitliche Reaktionsablauf spiegelt sich in

der Änderung von *X* und *Y* wider und kann daher, worauf im nächsten Abschnitt noch ausführlich eingegangen wird, als eine Bahn in der Grundebene (*X*, *Y*) dargestellt werden, die gegebenenfalls auch die kritischen Grenzen

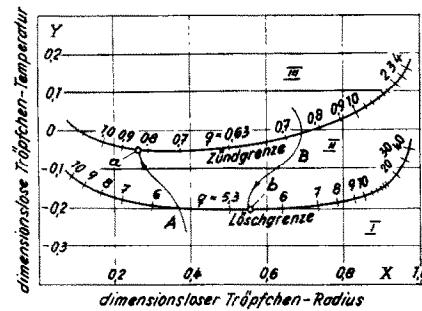


ABB. 11. Kritische Zünd- und Löschgrenzen entstanden als Projektion der Inversionslinien der Zustandsfläche auf die Grundebene (*X*, *Y*). Im Gebiet I ist nur der untere Reaktionszustand, in II ist sowohl der untere wie der obere und in III ist nur der obere Reaktionszustand existent. Mit den Bahnen *A* und *B* ist schematisch der Verlauf zweier Reaktionen im unteren und im oberen Bereich angedeutet, die beim Erreichen der betreffenden kritischen Grenze zünden (a) bzw. löschen (b). Grundkonstanten:  $Nu_u = \infty$ ;  $Nu_v = 5$ ;  $Nu_a = 10$ ;  $A = 20$ ;  $B = 24$ ;  $K = 10$ ;  $C = 7$ ;  $Z_2 = 10$ .

überquert. Der korrespondierenden Bewegung des Zustandspunktes auf der Zustandsfläche entnimmt man, dass die kritischen Grenzen nur dann wirksam sind, wenn sie von *einer* bestimmten Seite her überquert werden, wie es in Abb. 11 durch zwei Bahnen schematisch angedeutet ist.

Die numerische Bestimmung der kritischen Grenzen ist mit einem grösseren Rechenaufwand verbunden, da diese Grenzen an Erfüllung von zwei Bedingungen

$$F(q, X, Y) = 0, \quad \partial F(q, X, Y) / \partial q = 0 \quad (49)$$

gebunden sind und eine zweifache Iteration erfordern. In den Abb. 12–14 ist der Einfluss der Grundkonstanten *A*, *B* und *Z<sub>2</sub>* auf den Verlauf der Zündgrenze zu erkennen.

## 9. BAHNEN DES ZUSTANDSPUNKTES

Die quasistationäre Behandlung des Problems gestattet, den zeitlichen Reaktionsverlauf als eine Bewegung des Zustandspunktes auf der

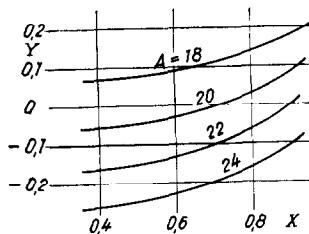


ABB. 12. Einfluss der reaktionskinetischen Konstante  $A$  auf den Verlauf der kritischen Zündgrenze. Die Werte der übrigen Grundkonstanten wie zu Abb. 11.

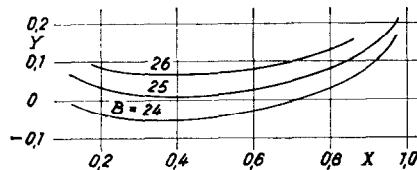


ABB. 13. Einfluss der Aktivierungskonstante  $B$  auf den Verlauf der kritischen Zündgrenze. Die Werte der übrigen Grundkonstanten wie zu Abb. 11.

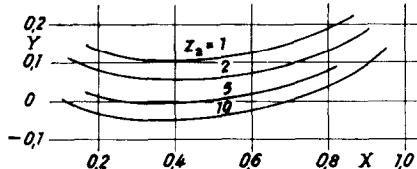


ABB. 14. Einfluss des Sauerstoff-Partialdrucks  $Z_2$  ausserhalb der Reaktionszone auf den Verlauf der kritischen Zündgrenze. Die Werte der übrigen Grundkonstanten wie zu Abb. 11.

Zustandsfläche zu interpretieren, wobei diese Fläche unabhängig von der etwaigen Bahn des Zustandspunktes, d.h. unabhängig von dem faktischen Verlauf des chemischen Prozesses durch die Grundkonstanten im voraus festgelegt ist.

Die Bahnen, die vom Zustandspunkt auf einer vorgegebenen Zustandsfläche zurückgelegt werden, sind durch beide kalorische Grundkonstanten  $G$  und  $H$  sowie durch die Anfangswerte  $X_0$  und  $Y_0$  bedingt. Aus den Gleichungen (27) und (28) ersieht man, dass die Konstante  $G$ —den zeitlichen Verlauf von  $X$ , während die Konstante  $H$ —den zeitlichen Verlauf von  $Y$  bestimmt. Abb. 15 zeigt den Einfluss von  $H$  auf die Bahn des Zustandspunktes im unteren

Reaktionsbereich. Da diese Konstante das Verhältnis der Verdampfungswärme zu der Reaktionswärme angibt, muss die Verdampfung des Brennstoffs bei grösseren Werten von  $H$  im

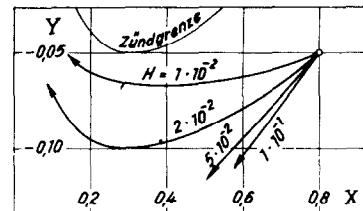


ABB. 15. Einfluss der kalorischen Konstante  $H$  auf den Verlauf der Zustandsbahnen im unteren Reaktionsbereich bei vorgegebenen Anfangswerten  $X_0$  und  $Y_0$ . Grundkonstanten:  $Nu_i = \infty$ ;  $Nu_g = 5$ ;  $Nu_a = 10$ ;  $A = 18$ ;  $B = 25$ ;  $K = 10$ ;  $C = 7$ ;  $Z_2 = 10$ ;  $G = 5$ .

zunehmenden Masse auf Kosten der Enthalpie des flüssigen Brennstoffs vor sich gehen, so dass sich das Tröpfchen schneller abkühlt.

Besonders interessant und aufschlussreich ist der Einfluss der Anfangswerte  $X_0$  und  $Y_0$  auf die Gestalt der Bahnen. In Abb. 16 sind die Bahnen des Zustandspunktes dargestellt, die zwar den gleichen Werten von  $G$  und  $H$  entsprechen, aber in verschiedenen Punkten der  $(X, Y)$ -Ebene ihren Anfang haben. Wie ersichtlich, laufen die einzelnen Pfade zu einer gemeinsamen Bahn zusammen, so dass der Ablauf einer Reaktion, insbesondere der Zündpunkt und der anschliessende Verlauf im oberen Bereich letzten Endes von den Anfangswerten  $X_0$  und  $Y_0$  unabhängig ist.

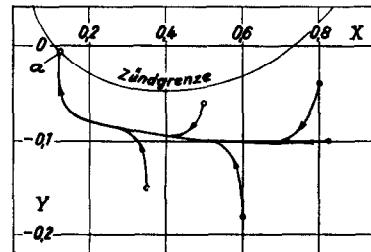


ABB. 16. Einfluss der Ausgangspunktes auf den Verlauf der Zustandsbahnen im unteren Reaktionsbereich bei vorgegebenen Grundkonstanten:  $G = 0,6$ ;  $H = 0,02$ ; die übrigen Werte wie zu Abb. 11. Im Punkt  $a$  zündet die Reaktion.

Dieser Umstand ist insofern von Bedeutung, als der Reaktionsablauf im unteren Bereich—die sogenannte Induktionsperiode—mit einem Verlust an Brennstoff, welcher nahezu völlig unverbraucht die Reaktionszone verlässt, und einer Verzögerung des Zündvorgangs verbunden ist. In einer kontinuierlich bzw. periodisch arbeitenden Brennkammer, wie etwa in einer Düsenkammer bzw. in einem Verbrennungsmotor, würden solche Brennstofftröpfchen, die aufgrund ihrer  $(X_0, Y_0)$ -Werte längere Bahnstrecken bis zum Zündpunkt zurückzulegen haben, u.U. gar nicht zum Zünden kommen, da sie inzwischen die Düsenkammer bereits verlassen haben bzw. weil der betreffende Arbeitssakt des Verbrennungsmotors bereits beendet ist.

Die weitgehende Unabhängigkeit der Bahn von ihrem Ausgangspunkt findet eine Parallele in dem Problem der Psychrometrie: auch dort hängt die sich stationär einstellende Temperatur nicht von der ursprünglichen Temperatur des das Thermometer umgebenden feuchten Belages ab. Dieser Analogie ist jedoch dadurch eine Grenze gesetzt, dass der Ausgangspunkt der Bahn auf alle Fälle noch demselben Bereich der Reaktionsfläche angehören muss, und dass der im unteren Bereich verlaufende Prozess gegebenenfalls zum Zünden führt, wie dies im Punkt a der Abb. 16 eingetreten ist.

Über die Art, wie die einzelnen Bahnen zusammenlaufen, lässt die Differentialgleichung (42) Näheres erkennen: Da die Zustandsfunktion  $q(X, Y)$  bis auf Inversionslinien überall differenzierbar und in jedem der beiden Bereiche eindeutig ist, trifft dasselbe auf  $(u_i)_i$  und folglich auch auf die in (42) rechter Hand stehende Funktion zu. Daraus geht hervor, dass sich die Bahnen nicht kreuzen, sondern sich unmittelbar bzw. asymptotisch vereinen.

Der Umstand, dass die Zustandsbahnen aus einem grösseren Einzugsgebiet die kritische Zündlinie praktisch in einem Punkt erreichen, legt die Frage nahe, ob es sich nicht etwa schlechthin um einen einzigen kritischen Punkt (bzw. bei asymptotischer Vereinigung der Bahnen—im einen kurzen Abschnitt) handelt, der an der kritischen Linie, die eine Funktion der acht Grundkonstanten ist, durch die Vorgabe der restlichen Konstanten  $G$  und  $H$  festgelegt wird. Diese Frage wurde nicht näher untersucht.

Ein kritischer Zündvorgang, der beim Erreichen der kritischen Zündgrenze erfolgt, wird durch rapide Zunahme des  $q$ -Parameters angekündigt, wie dies in Abb. 16 zu erkennen ist. Nach erfolgter Zündung springt der Zustandspunkt vom unteren Wulst der Zustandsfläche auf ihren oberen Bereich über und setzt dort seine Bewegung fort. Die Projektion der Bahn auf der  $(X, Y)$ -Ebene erleidet dabei einen Knick, welcher stets, wie eine nähere Diskussion der Gleichung (42) zeigt, mit einer algebraischen Verminderung von  $dY/dX$  verbunden ist.

Die Rechnungen zeigen, dass die Zustandsbahnen nicht notwendigerweise die kritische Linie überqueren, sondern bei gewissen Werten von  $G$  und  $H$  an ihr vorbeiziehen, so dass es zum Zünden gar nicht kommt.

In Verbindung mit Abb. 10 ist die Möglichkeit des Zündens einer Reaktion mit Hilfe eines Energieimpulses erläutert worden, ohne dass die

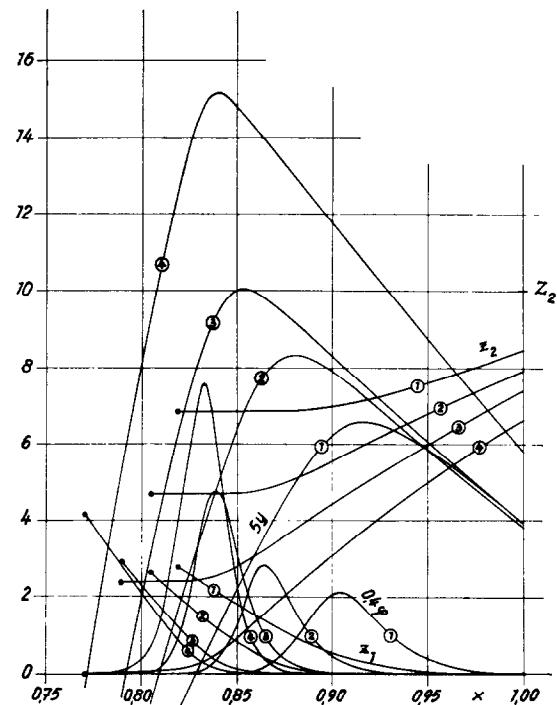


ABB. 17. Zeitliche Entwicklung des Zustandsbildes nach dem herbeigeführten Sprung in den oberen Reaktionszustand (Fremdzündung). Grundkonstanten wie zu Abb. 15,  $H = 0,1$ . Siehe Erläuterungen zu Abb. 2. Die die Reihenfolge kennzeichnenden Nummern sind jeweils eingekreist.

Zustandsbahn die Zündgrenze erreicht hätte. In einem solchen Fall bleibt die charakteristische Ankündigung des kritischen Vorgangs naturgemäß aus. Nach erfolgtem Sprung setzt eine intensive Anpassung der Tröpfchentemperatur  $Y$  an die neuen Verhältnisse ein. In Abb. 17 ist die Entwicklung des Zustandsbildes nach erfolgter Fremdzündung dargestellt. Die vier aufeinanderfolgenden Zustandsbilder lassen an der Veränderung der Temperaturkurve und der Verteilungskurve der Reaktionsgeschwindigkeit sowie am rapiden Absinken des Sauerstoff-Partialdrucks in der Reaktionszone die fortschreitende Intensivierung des chemischen Prozesses erkennen. Während dieses Vorganges wandert die Innengrenze der Reaktionszone mit allmählichem Brennstoffverbrauch stetig nach innen. Die Abb. 18 zeigt den Verlauf von  $q$  und  $Y$  vor der Zündung und unmittelbar nach dem erfolgten Sprung.

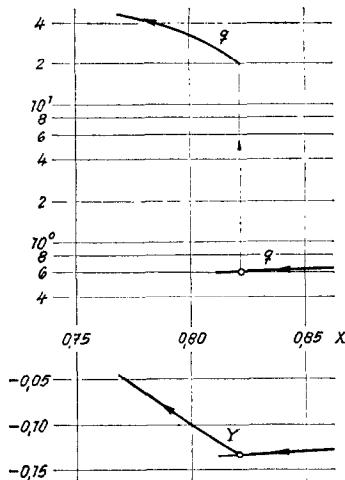


Abb. 18. Verlauf des  $q$ -Parameters und der Tröpfchentemperatur  $Y$  bei dem in Abb. 17 dargestellten Vorgang der Fremdzündung.

#### 10. ABSCHLIESSENDE BEMERKUNGEN

Es ist bereits betont worden, dass die durchgeführte Diskussion bei keinen physikalisch sinnvollen Werten von Grundkonstanten in einem formalen Widerspruch zu der Voraussetzung der starken Verdünnung durch Inertgas steht. Dies ist dadurch bedingt, dass der Totaldruck  $Z_{1s}$  und die Siedetemperatur  $Y_s$  nicht einzeln, sondern nur als Bestandteile der Grund-

konstante  $K$  (22) in das Problem eingehen, was einen zusätzlichen Freiheitsgrad der Interpretation von Ergebnissen bietet. Es sei mit  $\bar{z}$  der grösste, entlang der Zustandsbahn vorkommende Wert von  $z_1$  und  $z_2$  bezeichnet, welcher sicherlich kleiner ist als der grösste  $Z_1$ -Wert oder gegebenenfalls als  $Z_2$ . Da nun  $Z_1$  und  $Z_2$  wesentlich kleiner sind als  $\exp(K)$ , kann man stets ein  $Z_{1s}$  so wählen, dass die Ungleichung  $\bar{z} < Z_1$ , (bzw.  $Z_2 \ll Z_{1s} < \exp(K)$ ) erfüllt wird. Alsdann lässt sich aus (22) der entsprechende Wert von  $Y_s$  errechnen. Das Gesagte sei am Beispiel des in Abb. 4 dargestellten oberen Reaktionszustandes erläutert: Der grösste in der Reaktionszone herrschende Partialdruck  $\bar{z}$  ist der Sauerstoff-Partialdruck  $z_2$  an der äusseren Grenze,  $\bar{z} = 8,8$ ; dem gegenüber beträgt mit  $K = 10,45$  die limitierende Grösse  $\exp(K)$  den Wert von  $4,3 \cdot 10^4$ ; nimmt man z.B. an, dass die Voraussetzung der Verdünnung noch sinnvoll ist, falls  $\bar{z}$  10 Prozent des Totaldrucks nicht übersteigt, so ist der kleinste, mit dieser Voraussetzung verträgliche Totaldruck  $Z_{1s} = 88,0$  und der korrespondierende niedrigste Wert der Siedetemperatur errechnet sich bei  $C = 6,29$  zu  $Y_s = +0,05$ .

Die Situation ändert sich, wenn die Rechnung anhand von vorgegebenen *physikalischen Daten* vorgenommen werden soll. In diesem Fall ist es nicht die Grundkonstante  $K$ , sondern ihre Bestandteile  $Z_{1s}$  und  $Y_s$ , die primär gegeben sind. Dadurch entfällt der erläuterte Freiheitsgrad der Interpretierung von Ergebnissen, und es muss daher mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass die gewonnenen Ergebnisse mit der Voraussetzung der starken Verdünnung unvereinbar sind.

In dem letzten Abschnitt, der den rechentechnischen Fragen gewidmet ist, wird noch eine Möglichkeit erörtert, das mathematische Problem auch auf Vorgänge mit dem konvektiven Stoff- und Wärme transport auszudehnen. Hier sollen nur noch einige qualitative Überlegungen über den Einfluss des konvektiven Transportmechanismus auf den Verbrennungsvorgang wiedergegeben werden.

Die durchgeführte Diskussion zeigt, dass die Intensität des chemischen Prozesses im oberen Reaktionsbereich, im Einklang mit den ähnlichen Feststellungen anderer Verfasser [2], im

wesentlichen durch den Energienachschub für die Verdampfungswärme bedingt wird. Die bei höherer Verdampfungsintensität einsetzende, vom Tröpfchen weg gerichtete Stephan-Strömung ruft in der Nähe der Tröpfchenoberfläche einen nach aussen gerichteten konvektiven Energietransport hervor, welcher die Energieversorgung des Tröpfchens erschwert. Auch das Eindringen des Sauerstoffs in die Reaktionszone wird durch die Stephan-Strömung behindert. Der mit steigender Intensität des Vorgangs zunehmende konvektive Stoff- und Wärmetransport wirkt sich somit als ein zusätzlicher stabilisierender und limitierender Faktor aus. Er sorgt dafür, dass die Intensität des chemischen Vorgangs in Schranken bleibt und ihren quasi-stationären Charakter weiterhin beibehält.

Es lassen sich einige zu erwartende charakteristische Veränderungen des Zustandsbildes, die durch den konvektiven Transportmechanismus verursacht werden, unschwer voraussagen: So wird der Partialdruck von Sauerstoff und von Verbrennungsprodukten in unmittelbarer Nähe der Tröpfchenoberfläche nicht mehr eine waagerechte Tangente, sondern ein nach innen gerichtetes Gefälle besitzen. Die Verteilungskurve der Reaktionsgeschwindigkeit wird sich weiter nach aussen verlagern, während die Temperaturkurve eine steilere Innenflanke aufweisen wird, um die Energieversorgung des Tröpfchens, trotz des entgegen gerichteten Enthalpiestromes, aufrechtzuerhalten. Im grossen und ganzen dürfte der konvektive Transport wohl gewisse quantitative Verschiebungen, jedoch keine prinzipiell neuen Gesichtspunkte, insbesondere hinsichtlich der kritischen Zünd- und Löschvorgänge in die Diskussion des Problems mit sich bringen.

#### 11. ZUSATZ: EINIGE BEMERKUNGEN ZU DEM RECHENPROGRAMM

In Abb. 19 ist das Rechenprogramm in seinen wesentlichen Zügen dargestellt. Die Verarbeitung der Grundkonstanten, der Aussenwerte  $X$ ,  $Y$  und des jeweiligen  $q$ -Parameters ist hintereinander gestaffelt. Die Integration der Differentialgleichung (39) umfasst die im Fliessdiagramm gestrichelt eingerahmten Blöcke: das eigentliche Integrationswerk—Runge-Kutta-Verfahren 4. Ordnung—besorgt die schrittweise

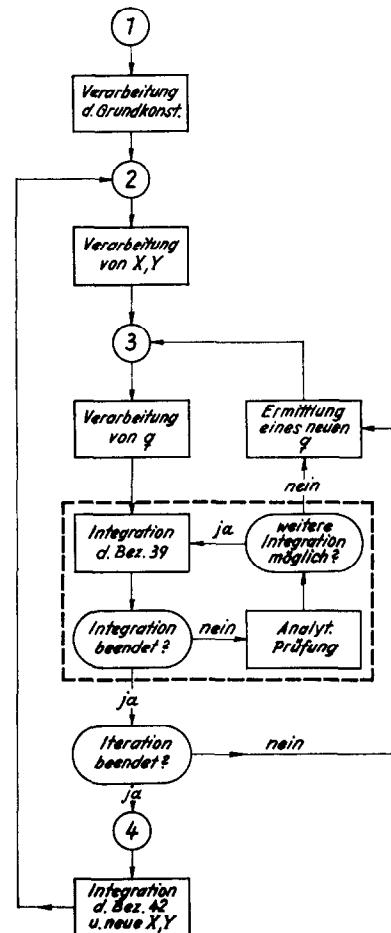


ABB. 19. Fliessdiagramm. Grundzüge des Rechenprogramms.

Integration. Nach jedem Schritt, deren Anzahl für den oberen Reaktionszustand 20 nicht unterschreiten sollte, tritt die sogenannte „analytische Prüfung“ in Aktion, die darüber entscheidet, ob die Integration mit dem gerade vorliegenden  $q$ -Wert fortgesetzt oder abgebrochen werden soll. Bejahendenfalls wird die schrittweise Integration über dem gesamten Integrationsintervall durchgeführt, der Wert der Iterationsfunktion (45) errechnet und geprüft, ob die gesuchte Nullstelle bereits mit vorgegebener Genauigkeit ermittelt ist. Sofern dies noch nicht der Fall ist, wird ein neuer Wert des  $q$ -Parameters errechnet und der Rechenvorgang ab Konnektor 3 iteriert. Die

Bestimmung eines neuen  $q$ -Wertes wird unter Berücksichtigung der vorangegangenen  $q$ -Werte und der charakteristischen Gestalt der Iterationsfunktion inter- bzw. extrapoliert. Auch bei negativem Befund der „analytischen Prüfung“ wird die Rechnung mit einem neuen, zweckmässig bestimmten  $q$ -Wert iteriert. Sobald die gesuchte Nullstelle der Iterationsfunktion mit vorgegebener Genauigkeit ermittelt ist, wird die Rechnung mit nunmehr richtigem  $q$ -Wert durchgezogen und die Iteration beendet. Alsdann wird die Integration der Differentialgleichung (42) durchgeführt und ein neuer Zyklus mit neuen  $(X, Y)$ -Werten ab Konnektor 2 eingeleitet.

Die praktische Durchführung der Rechnung steht und fällt mit der Wirksamkeit des Iterationsverfahrens. Während im unteren Reaktionsbereich die Iteration glatt und schnell zum Ziel führt, bereitet der obere Reaktionszustand dem Iterationsverfahren erhebliche Schwierigkeiten, die hauptsächlich folgenden drei Ursachen entspringen:

1. Das ausserordentlich steile Gefälle der Iterationsfunktion in unmittelbarer Nähe der oberen Nullstelle (vgl. Abb. 1) macht ein vorsichtiges Herantasten erforderlich und ist daher recht zeitraubend.

2. Das Herantasten entlang der Iterationskurve wird beim Berechnen von Reaktionszuständen hoher Intensität durch Recheninstabilitäten unmöglich gemacht. Diese Instabilitäten von Ljapunow-Typ [4] äussern sich im plötzlichen Abreissen der  $y$ -Werte und anschliessendem Überschreiten des verfügbaren Wertebereichs ( $10^{-50}$  bis  $10^{50}$ , Zahlendarstellung in Gleitkomma), so dass die Integration von (39) mitten im Integrationsintervall abgebrochen wird und die Berechnung des dazugehörigen Wertes der Iterationsfunktion undurchführbar wird. Da die Instabilitäten durch das eigentümliche Verhalten von  $y$ ,  $z_1$  und  $z_2$  angekündigt werden, erfolgt nach jedem Integrations-Elementarschritt eine „analytische Prüfung“ dieser Werte. Sobald sich die bevorstehende Instabilität bemerkbar macht, wird geprüft, ob der momentan geltende  $q$ -Wert unterhalb oder oberhalb der gesuchten Nullstelle der Iterationsfunktion liegt, was am spezifischen Verhalten der errechneten Feldfunktion erkennbar ist. Daraufhin wird ein neuer geeigneter  $q$ -Wert bestimmt

und der Integrationsprozess ab Konnektor 3 von neuem eingeleitet. Auf diese Weise ist es möglich, die Eingabelung der Nullstelle ohne explizite Berechnung der Iterationsfunktion sukzessive durchzuführen. Auch dieses Notverfahren ist recht zeitraubend.

3. Bei den Reaktionszuständen hoher Intensität treten die Instabilitäten bei derart geringen Abweichungen von dem richtigen  $q$ -Wert vor, dass die verfügbaren achtstelligen Mantissen der Zahlendarstellung häufig für die Eingabelung des  $q$ -Werte nicht mehr ausreichen. In solchen Fällen kann dass Zustandsbild nur für einen Teil des Integrationsintervalls, eben bis zum Auftreten der Instabilität bestimmt werden. Diese unvollständige Ermittlung des Zustandsbildes hat allerdings auf die Integration der Differentialgleichung (42) keinen Einfluss, da die ermittelten 7-8 Dezimalstellen von  $q$  dort mehr als ausreichend sind. Wir haben in dem Abschnitt „Zustandsfunktion“ hervorgehoben, dass die Integration von (39) zwei verschiedene Aspekte hat: Die Bestimmung des Zustandsbildes und die Berechnung von  $q$  für Integration von (42).

Gestützt auf die Einsicht, dass die Ermittlung des Zustandsbildes gegebenenfalls mit 8 Dezimalstellen nicht herbeizuführen ist\*, kann man auf den ersten Aspekt bewusst verzichten und das Rechenprogramm ausschliesslich auf den zweiten Aspekt ausrichten, indem man sich von vornherein auf eine erforderliche Stellenzahl bei der Bestimmung von  $q$  (etwa 5 Dezimalstellen) beschränkt und lediglich die Integration von (42) vorantreibt.

Die erläuterten Schwierigkeiten, die der Iteration des  $q$ -Parameters anhängen, lassen erkennen, mit welchen rechen-technischen Komplikationen die Lösung des allgemeinen Problems bei Berücksichtigung des konvektiven Stoff- und Wärmetransportes belastet ist. Da in diesem allgemeinen Fall eine Reduktion des simultanen Gleichungssystems, wie dies mit der Differentialgleichung (39) erfolgte, nicht möglich ist, würde das Problem, nach Eliminieren der Molarströmung  $w$  (vgl. Beziehung 15), in ein

\* Man kann allerdings eine vollständige Berechnung des Zustandsbildes auch bei 8 Dezimalstellen erzwingen, wenn die Werte von  $y$ ,  $z_1$  und  $z_2$  mitten im Integrationsintervall entsprechend korrigiert werden.

vierdimensionales Iterationsverfahren münden, indem jede der vier Funktionen  $y$ ,  $z_1$ ,  $z_2$  und  $z_3$  mit einem individuellen  $q$ -Parameter verknüpft wäre.

Das allgemeine Problem mit konvektivem Transport dürfte einen wesentlich einfacheren Zugang erhalten, wenn man beachtet, dass zwischen diesem allgemeinen und dem hier diskutierten Problem eine Korrespondenz besteht: Die Lösungen des allgemeinen Problems gehen bei vorgegebenem Satz von Grundkonstanten mit zunehmendem Wert von  $Y_s$  allmählich in die Lösungen des hier diskutierten Problems über. Man kann daher im umgekehrten Verfahren die letztgenannten Lösungen als *erste Näherung* einer iterativen Folge von Lösungen betrachten, indem  $Y_s$  von einem willkürlich gewählten, hinreichend grossen Wert sukzessive auf den richtigen Wert zu bei unverändert bleibenden Grundkonstanten variiert wird. Bei diesem Verfahren würde die vierdimensionale  $q$ -Iteration entfallen, da die Anfangsneigungen von  $y$  und  $z_k$  einer vor-

hergehenden Näherungslösung auch für die folgende Näherung übernommen werden. Das ganze Verfahren würde somit auf eine eindimensionale  $Y_s$ -Iteration hinauslaufen.

#### ANERKENNUNG

Für die grosszügige Überlassung der Rechenanlage und für das fördernde Interesse sei der Farbenfabriken Bayer A.G. besonders gedankt. Nicht zuletzt möchte ich auch Herrn Dr. Dettmar für die Erstellung des Grundprogramms und Einführung in die Programmiertechnik meinen herzlichen Dank aussprechen.

#### LITERATUR

1. D. A. FRANK-KAMENETZKI, *Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik*, (Deutsche Ausgabe) Berlin/Göttingen/Heidelberg (1959).
2. H. WISE and G. A. AGOSTON, Burning of a Liquid Droplet, in *Adv. Chem. Ser.*, 20.
3. E. F. GREENE and J. P. TONNIES, *Chemische Reaktionen in Stosswellen*, (Deutsche Ausgabe) Darmstadt (1959).
4. E. KAMKE, *Diff.Gl.*, Lösungsmeth. und Lösungen, Gew. Diff.-Gl., Leipzig (1942).