Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden in Kraftfahrzeugen: Untersuchung der Einspritzung von Harnstoffwasserlösung

Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe zur Erlangung des Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Felix Birkhold

aus Stuttgart

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 2007
Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrich Maas
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Olaf Deutschmann

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand bei der Robert Bosch GmbH. Allen Vorgesetzten, insbesondere Dr. Barbara Heine, Dr. Christian Heinen und Dr. Hartmut Lüders, möchte ich herzlich für die fortwährende Unterstützung der Arbeit und den nötigen Freiraum danken.

Für die Initiierung der Arbeit und die hervorragende fachliche Betreuung bei der Robert Bosch GmbH bin ich Dr. Björn Janetzky, Dr. Peter Wassermann und in ganz besonderem Maße Dr. Ulrich Meingast zu großem Dank verpflichtet. Martin Braun und Thomas Prasser danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung, welche die experimentellen Untersuchungen in den Laboren erst ermöglicht hat.

Danken möchte ich auch meinen Kollegen Dr. Burkhard Michaelis, Dr. Dominik Kuhnke und Dr. Matthias Burger für die vielen gemeinsamen Diskussionen, die mit zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Für die Durchführung der Tropfenkettenexperimente und die offenen Diskussionen geht mein Dank an Jochen Stratmann vom Lehrstuhl fär Wärme- und Stoffübertragung der RWTH Aachen.

Prof. Dr. Olaf Deutschmann und Prof. Dr. Ulrich Maas gilt mein herzlicher Dank für die wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit, für die inhaltlichen Impulse sowie die offenen Türen am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie und am Institut für Technische Thermodynamik der Universität Karlsruhe. Ihnen beiden danke ich für die Übernahme der Referate.

Mein Dank gilt insbesondere auch meinen Eltern, meinen Geschwistern und meiner Frau, die alle auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ditzingen, im September 2007 Felix Birkhold

Kurzfassung

Die selektive katalytische Reduktion (SCR) mit Harnstoffwasserlösung ist ein effektives Verfahren zur Reduzierung von Stickoxiden (NO_x) im Abgas von Kraftfahrzeugen. Hierbei wird die Harnstoffwasserlösung in den heißen Abgasstrom eingesprüht und das reduzierend wirkende Ammoniak wird durch die thermische Zersetzung von Harnstoff und die Hydrolyse der entstehenden Isocyansäure freigesetzt. Die Gleichverteilung und der Aufbereitungsgrad des Reduktionsmittels vor dem SCR-Katalysator werden auch durch die Spray/Wand-Wechselwirkung beeinflusst und sind entscheidende Faktoren für den NO_x-Umsatz.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung und Berechnung der physikalisch-chemischen Vorgänge von der Dosierstelle der Harnstoffwasserlösung bis zum Eintritt des SCR-Katalysators. Der Einfluss des gelösten Harnstoffs auf die Tropfenverdunstung wird mit theoretischen Ansätzen untersucht. Die verschiedenen Interaktionsregime beim Tropfen/Wand-Kontakt von Harnstoffwasserlösung werden anhand von Tropfenkettenvisualisierungen bestimmt und gegeneinander abgegrenzt. Aus Visualisierungen des Spray/Wand-Kontakts werden Erkenntnisse über die sekundären Sprayeigenschaften gewonnen. Zur Untersuchung des Wärmeübergangs bei der Spraykühlung werden Temperaturmessungen durchgeführt. Es werden Berechnungsansätze zur Beschreibung der Verdunstung und Zersetzung der Tropfen, des Wärmeübergangs zwischen Wand und Tropfen, der Spray/Wand-Interaktion und der Wandfilmbildung und -verdunstung mit einer Ankopplung an Gasphase und Abgasrohr entwickelt. Sowohl Tropfen als auch Wandfilm werden dabei mit einem Zwei-Komponenten-Ansatz mit variablen Stoffwerten beschrieben. Die Modelle werden in das Strömungssimulationsprogramm FIRE v8.4 implementiert und mit Messdaten validiert.

Als Randbedingung für die Simulation werden die Sprayparameter exemplarisch für ein Drallventil bestimmt. Die Eignung des eingesetzten Euler-Lagrange-Verfahren für die Simulation der Reduktionsmitteldosierung wird anhand eines Vergleichs der berechneten Sprayausbreitung unter dem Einfluss einer Queranströmung mit Laserlichtschnittaufnahmen nachgewiesen.

Abschließend wird die Modellierung der Prozesskette an einer realen Abgasgeometrie bewertet. Der Vergleich zwischen Messung und Simulation zeigt, dass die Verteilung des Reduktionsmittels von der Simulation qualitativ zufriedenstellend vorhergesagt werden kann.

Das entwickelte Berechnungsprogramm ermöglicht einen detaillierten Einblick in die einzelnen Prozesse und eine genaue Analyse der Aufbereitung und Gleichverteilung des Reduktionsmittels in beliebigen Abgasgeometrien. Es kann somit als Entwicklungswerkzeug bereits in der Auslegungsphase einer Abgasanlage eingesetzt werden.

Abstract

The selective catalytic reduction (SCR) based on urea-water-solution is an effective technique to reduce nitrogen oxides (NO_x) emitted from engines. Urea-water-solution is sprayed into the hot exhaust stream and subsequently the reducing agent ammonia is generated by the thermal decomposition of the urea and the hydrolysis of isocyanic acid. The resulting spatial distribution and preparation of the reducing agent upstream to the catalyst are also affected by the spray/wall-interaction. Both are crucial factors for the conversion of NO_x.

This work focuses on the physical and chemical processes appearing from the injection point of the urea-water-solution to the entrance of the SCR-catalyst and their modelling. The influence of the solved urea on the droplet evaporation is investigated using theoretical models. Visualisations of droplet chain impingement on a heated surface are used to identify the different impingement regimes for urea-water-solution. Visualisations of the spray/wall-interactions are carried out at different boundary conditions to analyse the secondary spray behaviour. The transient evolution of the wall temperature is measured to investigate the heat transfer during spray cooling. Based on own experiments and literature data numerical models for the evaporation and decomposition of the droplets, the droplet-wall heat transfer, the spray/wall-interaction and the formation and evaporation of the wall film including the coupling to gas phase and exhaust tube are developed. Both droplets and wall film are described using a two-component approach with variable fluid properties. All models are implemented in the commercial CFD code FIRE v8.4 and verified with experimental data.

The spray parameters as a boundary condition for the simulation are evaluated for a swirl atomizer exemplary by using visualisations, patternator measurements and phase-doppler anemometer results. A comparison between the calculated spray propagation under cross flow conditions with light sheet illuminations shows the applicability of the used Eulerian-Lagrangian approach for the injection of urea-water-solution.

Finally the modelling of the different processes is evaluated using the distribution of the reducing agent in a real exhaust system setup. The comparison between calculated and measured distribution shows qualitatively sufficient agreement.

The developed numerical models allow a detailed investigation of the different processes at the injection of urea-water-solution and a precise evaluation of the preparation and spatial distribution of the reducing agent in any exhaust system setup. It can be used as a development tool during the layout of the exhaust configuration to optimize the positioning of injector, mixing element and SCR catalyst.

Inhaltsverzeichnis

Formel- und Abkürzungsverzeichnis iii

1 Einleitung 1

2 Einspritzung von Reduktionsmittel für SCR-Verfahren 7
- 2.1 Reduktionsmittelaufbereitung . . . 7
- 2.2 Stand der Modellierung der Reduktionsmitteleindüsung . . . 9
- 2.3 Zielsetzung der Arbeit . . . 11
- 2.4 Strömungssimulationsprogramm FIRE v8.4 [9] . . . 12

3 Tropfen 15
- 3.1 Tropfenbewegung . . . 15
- 3.2 Tropfenverdunstung . . . 16
  - 3.2.1 Gasphase . . . 20
  - 3.2.2 Phasenübergang . . . 21
  - 3.2.3 Flüssigphase . . . 22
- 3.3 Thermische Zersetzung von Harnstoff . . . 25
  - 3.3.1 Reaktionsschema . . . 25
  - 3.3.2 Kinetikansatz . . . 29
  - 3.3.3 Verdunstungsansatz . . . 30
- 3.4 Hydrolyse von Isocyansäure . . . 31
- 3.5 Ergebnisse . . . 32
  - 3.5.1 Verdunstung . . . 33
  - 3.5.2 Thermische Zersetzung . . . 36
  - 3.5.3 Modellvalidierung . . . 38

4 Spray 47
- 4.1 Berechnungsansätze . . . 47
  - 4.1.1 Gasphase . . . 47
  - 4.1.2 Tropfenphase . . . 50
- 4.2 Sprayabgleich . . . 51
  - 4.2.1 Spray in ruhender Umgebung . . . 51

4.2.2 Spray mit Queranströmung 54

5 Spray/Wand-Interaktion 57
5.1 Hydrodynamik beim Wandkontakt 57
5.2 Modellierung der Spray/Wand-Interaktion 60
5.2.1 Spray/Wand-Interaktionsmodell von Kuhnke [68] 61
5.2.2 Spray/Wand-Interaktionsmodell für HWL 66
5.3 Wärmeübergang beim Wandkontakt 70
5.4 Wandfilm 77
5.4.1 Filmtransport 78
5.4.2 Speziestransport 80
5.4.3 Wärme- und Stoffübergang 80
5.5 Wandbeschreibung 82
5.6 Experimente 85
5.6.1 Gegenlichtvisualisierungen von Tropfenketten 85
5.6.2 Temperaturmessungen zur Spraykühlung 87
5.6.3 Gegenlichtvisualisierungen des Sprays 88
5.7 Ergebnisse 90
5.7.1 Tropfenkettenvisualisierungen 90
5.7.2 Experimentelle Untersuchung der Spraykühlung 99
5.7.3 Simulation der Spraykühlung 103
5.7.4 Visualisierung des Spray/Wand-Kontakts 111
5.7.5 Simulation des Spray/Wand-Kontakts 113

6 Reduktionsmittelaufbereitung in einem realen Abgasstrang 121
6.1 Validierungsmöglichkeiten 121
6.2 Experiment 123
6.3 Simulation 124
6.4 Ergebnisse 125

7 Zusammenfassung 131

A Anhang Uniformity-Index 135

Literaturverzeichnis 137

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	*Beschreibung*	*Einheit*
a	Temperaturleitfähigkeit	$\mathrm{m^2/s}$
A	Fläche	$\mathrm{m^2}$
A	Geschwindigkeitskonstante	$\mathrm{kg/(s\,m)}$
b	Wärmeeindringkoeffizient	$\mathrm{Ws^{0.5}/(m^2\,K)}$
B	Spalding-Zahl	$-$
c	molare Konzentration	$\mathrm{mol/m^3}$
c_f	Schubspannungskoeffizient	$-$
c_p	spezifische isobare Wärmekapazität	$\mathrm{kJ/(kg\,K)}$
C	Konstante	$-$
C_d	Widerstandsbeiwert	$-$
D	Durchmesser	m
D_{10}	mittlerer Durchmesser	m
D_{32}	Sauterdurchmesser	m
E_a	Aktivierungsenergie	J/mol
f	Faktor	$-$
f	Frequenz	1/s
F	Kraft	N
g	Erdbeschleunigung	$\mathrm{m/s^2}$
h	spezifische Enthalpie	J/kg
h	Dicke	m
H	Enthalpie	J
k	turbulente kinetische Energie	$\mathrm{m^2/s^2}$
k_s	Sandkornrauigkeit	m
L	Längenmaß	m

m	Masse	kg
$\dot{m}$	Massenstrom	kg/s
$\dot{m}''$	Massenstromdichte	$\mathrm{kg/(m^2\,s)}$
n	Stoffmenge	mol
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom	mol/s
N	Tropfenanzahl, Zellanzahl, Anzahl	–
p	Druck	Pa
P_M	Korrekturfaktor	–
q	Formfaktor	–
Q	Wärme	J
$\dot{Q}$	Wärmestrom	W
$\dot{q}''$	Wärmestromdichte	$\mathrm{W/m^2}$
r	Reaktionsgeschwindigkeit	$\mathrm{mol/(m^3\,s)}$
r	Radius	m
r	Zufallszahl	–
R	universiale Gaskonstante	$\mathrm{J/(mol\,K)}$
R_a	gemittelte Rauigkeit	m
R_z	mittlere Rautiefe	m
S	Quelle	*
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
u	Geschwindigkeit	m/s
u_τ	Schubspannungsgeschwindigkeit	m/s
v	Volumenantail	–
V	Volumen	$\mathrm{m^3}$
w	dimensionsloser Radius r/r_d	–
x, y, z	Koordinaten	m
X	Stoffmengenanteil	–
Y	Massenanteil	–

Griechische Symbole

Symbol	*Beschreibung*	*Einheit*
α	Wärmeübergangskoeffizient	$\mathrm{W/(m^2\,K)}$
α	stöchiometrische Dosiermenge	–
α	Auftreffwinkel	°

β	Austrittswinkel	$^\circ$
β	Stoffübergangskoeffizient	m/s
Γ	Diffusionskoeffizient	$\mathrm{m^2/s}$
ε	Dissipationsrate	$\mathrm{m^2/s^3}$
η	Verlustfaktor	$-$
η_M	Wirkungskoeffizient	$-$
κ	Karman-Konstante	$-$
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\mathrm{W/(m\,K)}$
λ	Luftverhältnis $n/n_{stöchiometrisch}$	$-$
μ	dynamische Viskosität	$\mathrm{kg/(m\,s)}$
μ	Schwerpunkt	$-$
ν	kinematische Viskosität	$\mathrm{m^2/s}$
ν	sekundäre Tropfenmasse	$-$
ν_{32}	Tropfengrößenverhältnis D_{32}/D_{10}	$-$
ρ	Dichte	$\mathrm{kg/m^3}$
σ	Oberflächenspannung	N/m
σ	Standardabweichung	$-$
τ	Schubspannung	$\mathrm{N/m^2}$
τ	charakteristische Zeit	s
ϕ	allgemeine Transportgröße	$*$
χ	Korrekturfaktor	$-$
Ψ	seitliche Ablenkung	$^\circ$

Indices

Symbol	*Beschreibung*
0	initiale Größe
$0, 1$	vor, nach Wandkontakt
a	absolut
amb	Umgebung
b	Körper
BG	nach Bai und Gosman [12]
$cell$	Zelle
$crit$	kritisch
$cond$	Konduktion
d	Tropfen

d	Widerstand
$diff$	Diffusion
dep	Deposition
dc	Direktkontakt
e	über
eff	effektiv
f	Film
f	Faser
g	Gasphase
g	Gravitation
hot	heiß
hy	Hydrolyse
hyd	hydraulisch
i	Interface
i, j	laufende Indices
imp	Impingement
inj	eingespritzt
kin	kinetisch
$kont$	Kontakt
l	flüssig
L	Leidenfrost
m	Masse
M	Massentransport
max	maximal
min	minimal
u	Harnstoff
ray	nach Rayleigh
red	reduziert, Reduktionsmittel
ref	Referenz
rel	relativ
s	Oberfläche
s	Siedeverzug
sat	Siedepunkt
$splash$	Splashing
t	turbulent

T	Wärmetransport
th	Thermolyse
vap	Dampf, Verdunstung
w	Wand

Sonderzeichen

Symbol	*Beschreibung*
$*$	charakteristisch Größe
$+$	dimensionslose Größe
$-$	Mittelwert
$\rightarrow$	Vektor

Dimensionslose Kennzahlen

$Bi = \alpha_g \, L/\lambda_l$	Biot-Zahl
$Ca = u \, \mu/\sigma$	Capillar-Zahl
$K = (\rho D)^{3/4} u^{5/4}/(\sigma^{1/2}\mu^{1/4}) = We^{1/2} Re^{1/4}$	K-Zahl
$La = \rho \, \sigma D/\mu^2$	Laplace-Zahl
$Le = a/\Gamma$	Lewis-Zahl
$Nu = \alpha_g \, L/\lambda_g$	Nusselt-Zahl
$Pr = \nu/a$	Prandtl-Zahl
$Re = u \, L/\nu$	Reynolds-Zahl
$Re_{ks} = k_s u_\tau/\nu$	Film-Rauigkeit
$Sc = \nu/\Gamma$	Schmidt-Zahl
$Sh = \beta L/\Gamma$	Sherwood-Zahl
$St = \alpha/(\rho \, c_p \, u)$	Stanton-Zahl
$St = \tau_d/\tau_g$	Stokes-Zahl
$T^* = T_w/T_{sat}$	dimensionslose Temperatur
$We = \rho \, u^2 D/\sigma$	Weber-Zahl
$\delta = h_f/D$	dimensionslose Filmhöhe
$\varepsilon_a = R_a/D$	dimensionslose Rauigkeit
$\varepsilon_z = R_z/D$	dimensionslose Rautiefe

Abkürzungen

AGR	Abgasrückführung
CFD	Computational Fluid Dynamics
CFL	Courant-Friedrichs-Lewy
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO_2	Kohlenstoffdioxid
C_xH_y	Kohlenwasserstoff
DDM	Discrete Droplet Method
DOC	Diesel-Oxidationskatalysator
DPF	Diesel-Partikelfilter
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
DTG	Differenz-Thermogravimetrie
DWDIE	Droplet Wall Interaction Phenomena of Relevance to Direct Injection Gasoline Engines
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
FTP	Federal Test Procedure
HNCO	Isocyansäure
HWL	Harnstoffwasserlösung
H_2O	Wasser
N_2	Stickstoff
NH_3	Ammoniak
$(NH_2)_2CO$	Harnstoff
NKW	Nutzfahrzeug
NO	Stickstoffmonoxid
NO_2	Stickstoffdioxid
NO_x	Stickoxide
NSC	NO_x-Speicherkatalysator
O_2	Sauerstoff
PDA	Phasen-Doppler-Anemometrie
PKW	Personenkraftwagen
PM	Partikel
SCR	Selektive katalytische Reduktion
TE	Thermoelement
TG	Thermogravimetrie
TV	Tastverhältnis
WSA	Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung, RWTH Aachen

1 Einleitung

Bei der motorischen Verbrennung fossiler Kraftstoffe entstehen neben den Verbrennungsprodukten Wasserdampf, H_2O, und Kohlendioxid, CO_2, zwangsläufig unerwünschte Nebenprodukte [122]. Dazu zählen Kohlenmonoxid, CO, unverbrannte Kohlenwasserstoffe, C_xH_y, Partikel, PM, und Stickoxide, NO_x, die alle eine erhebliche Belastung für Mensch und Umwelt darstellen. Deshalb gelten hierfür Schadstoffgrenzwerte, welche vom Gesetzgeber kontinuierlich verschärft werden.

Die Entstehung von Schadstoffen hängt stark von der Betriebsführung des Motors ab. Beim λ-geregelten Ottomotor, der bei einem Luftverhältnis von $\lambda \approx 1$ arbeitet, hat sich als Konzept für die Abgasreinigung der Drei-Wege-Katalysator durchgesetzt [16]. Für den Dieselmotor ist dieses Verfahren aufgrund der mageren Betriebsweise ($\lambda > 1$) nicht einsetzbar [20]. Bedingt durch die inhomogene Gemischbildung und einen hohen Luftüberschuss entstehen bei der dieselmotorischen Verbrennung hauptsächlich die Schadstoffe Partikel und Stickoxide. Die Partikel resultieren aus Bereichen mit Luftmangel ($\lambda < 1$) durch unvollständige Verbrennung. Die Stickoxide entstehen maßgeblich in Bereichen mit nahe-stöchiometrischem Gemisch durch hohe Temperaturen in der Brennkammer (siehe Warnatz et al. [122]).

In der Vergangenheit wurde diese Eigenschaft des Dieselmotors bei der Gesetzgebung berücksichtigt. Derzeit gelten für Dieselfahrzeuge höhere NO_x-Grenzwerte als für Fahrzeuge mit Ottomotor [127]. Zukünftig muss jedoch damit gerechnet werden, dass auch in Europa für mit Diesel und Benzin betriebene Fahrzeuge dieselben Grenzwerte gelten werden, wie dies in den USA mit der Abgasrichtlinie Tier 2 bereits eingeführt wurde. Die maximal erlaubten NO_x-Emissionen liegen hierbei wesentlich niedriger als heute. Tabelle 1.1 stellt auszugsweise die aktuellen und zukünftigen Grenzwerte für Personenkraftwagen (PKW) in Europa und den USA dar.

Durch die niedrigen Grenzwerte wachsen auch die Anforderungen an die Abgasnachbehandlung beim Dieselmotor, da allein durch innermotorische Maßnahmen die Grenzwerte zukünftig nicht mehr oder nur mit großem Aufwand erreicht werden können [20].

Tabelle 1.1: Emissionsgrenzwerte für Diesel-PKW in der EU und den USA (für 120000 mi, FTP) nach www.dieselnet.com [127], USA-Grenzwerte umgerechnet von g/Meile in g/km

Klasse	Datum	NO_x [g/km]	PM [g/km]
Euro 4	ab 2005	0.25	0.025
Euro 5 (Entwurf)	ab 2008	0.18	0.005
Tier 2 bin 9	bis 2007	0.186	0.037
Tier 2 bin 5	ab 2008	0.043	0.006

Das Gesamtsystem, bestehend aus Einspritzung, Verbrennung, Abgasnachbehandlung und Motorsteuerung muss hinsichtlich der Emissionen, des Verbrauchs, der Fahrdynamik und der Kosten optimiert werden.

Je nach Zielsetzung können zur Erreichung der Abgasgrenzwerte unterschiedliche Konzepte verfolgt werden, wie Abbildung 1.1 beispielhaft aufzeigt (vgl. auch Maus und Brück [79]). Die NO_x− und Partikelemissionen zeigen durch ihre Abhängigkeit von

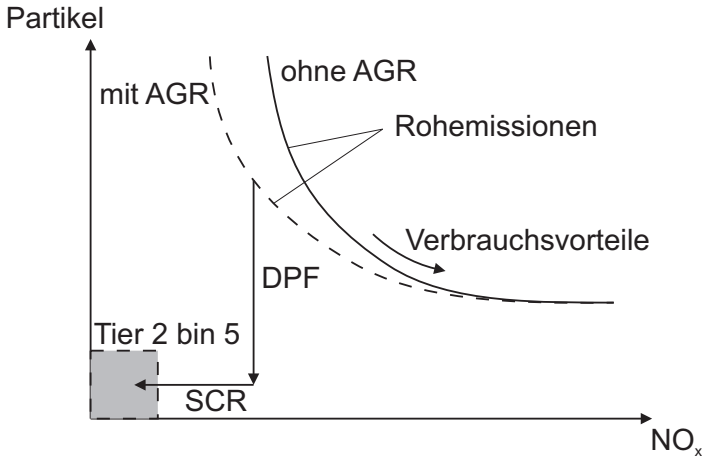

Abbildung 1.1: Konzept zur Einhaltung der Abgasgrenzwerte am Beispiel Tier 2 bin 5

der Temperatur und Luftzahl einen gegenläufigen Trend. Für jede Fahrzeugklasse muss das optimale Abgasnachbehandlungskonzept, bestehend aus innermotorischen Maßnahmen und einer Kombination sekundärer Abgasnachbehandlungskomponenten, gefunden werden. Bei der dieselmotorischen Abgasnachbehandlung haben sich folgende Komponenten etabliert:

Diesel-Oxidationskatalysator (DOC)

Der DOC oxidiert unverbrannte Kohlenwasserstoffe und CO bei Luftüberschuss zu H_2O und CO_2 [17, 91]. Weiterhin wird ein Teil des NO zu NO_2 oxidiert. DOC bestehen aus einer keramischen oder metallischen Trägerstruktur. Diese ist mit einer Vielzahl dünnwandiger Kanäle durchzogen, die von dem zu reinigenden Abgas durchströmt werden. Auf dem Trägermaterial ist eine Oxidschicht mit katalytisch aktiver Beschichtung aus Platin und/oder Palladium aufgebracht.

Dieselpartikelfilter (DPF)

Beim DPF wird grundsätzlich zwischen zwei Funktionsweisen unterschieden (vgl. auch Kolke et al. [65] und Peck [91]): Wandstromfilter, bei denen das Abgas eine poröse Wand durchdringt und Durchflussfilter, die aus dünnen Stahlfolien mit gezielter Strömungsleittechnik aufgebaut sind. Letztere werden aufgrund des geringen Filterwirkungsgrads von 30 - 40 % nur bei der Nachrüstung eingesetzt. Wandstromfilter besitzen einen Filterwirkungsgrad von über 90 %, wobei zwischen Oberflächenfilter und Tiefenfilter unterschieden wird. Als Filtermaterialien kommen meistens Keramiken, z.B. Cordierit oder Siliziumcarbid, zum Einsatz. Die Rußpartikel lagern sich im Filter hauptsächlich durch Adhäsion an der porösen Wand ab. Dadurch steigt der Druckverlust an, weshalb die eingelagerten Partikel von Zeit zu Zeit abgebrannt werden müssen. Zur Initialisierung der Regeneration sind Abgastemperaturen von über 873 K erforderlich. Diese werden durch eine angepasste Einspritzung in den Brennraum oder durch Einspritzung und Oxidation von Kraftstoff im Abgassystem erreicht. Alternativ wird die notwendige Temperatur durch Zugabe von katalytisch wirksamen Additiven oder durch eine katalytische Beschichtung des Filters herabgesetzt.

NO_x-Speicherkatalysator (NSC)

Der NSC kann bei Luftüberschuss NO_2 chemisch reversibel binden (siehe z.B. Koop und Deutschmann [66]). Die Ausspeicherung erfolgt bei Luftmangel in fettem Abgas, wobei das NO_2 stufenweise zu N_2 reduziert wird. Da nur NO_2, jedoch nicht NO direkt eingespeichert werden kann, muss der NO-Anteil durch einen vorgeschalteten oder integrierten DOC zu NO_2 oxidiert werden. Speicherkatalysatoren bestehen aus einer Trägerstruktur und einer Beschichtung aus Carbonaten oder Oxiden von Alkali-

und Erdalkalimetallen als Speicherkomponente. Zur Reduktion bei der Ausspeicherung werden Edelmetallbeschichtungen eingesetzt.

Selektive katalytische Reduktion (SCR)

Das in der Kraftwerkstechnik seit den späten 1970er Jahren etablierte SCR-Verfahren beruht auf der selektiven Reduktion von Stickoxiden am Katalysator bei Zugabe des Reduktionsmittels Ammoniak, NH_3 [17]. Hierfür werden zumeist Vanadium-/Titandioxid-Katalysatoren oder Zeolithe verwendet. Die Stickoxide werden über verschiedene Reaktionen reduziert (vgl. Koebel et al. [62, 64]):

$$4NH_3 + 4NO + O_2 \rightleftharpoons 4N_2 + 6H_2O \tag{1.1}$$

$$2NH_3 + NO + NO_2 \rightleftharpoons 2N_2 + 3H_2O \tag{1.2}$$

$$4NH_3 + 6NO \rightleftharpoons 5N_2 + 6H_2O \tag{1.3}$$

$$8NH_3 + 6NO_2 \rightleftharpoons 7N_2 + 12H_2O \tag{1.4}$$

Diese Bruttoreaktionen werden aufgrund der Reaktionsgeschwindigkeit in der Literatur mit Standard-SCR-Reaktion (Gleichung (1.1)), schnelle SCR-Reaktion (Gleichung (1.2)) und langsame SCR-Reaktion (Gleichung (1.3)) bezeichnet. Die schnelle SCR-Reaktion erfordert das Vorhandensein von NO_2 und verbessert das Umsatzverhalten bei niedrigen Abgastemperaturen [64]. Unerwünschte Nebenreaktionen sind unter anderem die Nitratbildung bei niedrigen Temperaturen und die Lachgasbildung bzw. die Ammoniakoxidation bei Temperaturen oberhalb ≈ 673 K bzw. ≈ 573 K.

In der mobilen Anwendung ist das Mitführen von Ammoniak aus Sicherheitsgründen nicht möglich. Hier hat sich in den letzten Jahren die Dosierung von Harnstoffwasserlösung (Markenname: "AdBlue") zur Reduktionsmittelbereitstellung durchgesetzt. Diese wird in einem separaten Tank im Fahrzeug mitgeführt und mittels einer Dosiereinrichtung vor den SCR-Katalysator in das heiße Abgas eingedüst [63]. Bei der thermische Zersetzung von Harnstoffwasserlösung wird Ammoniak freisetzt. Dabei beeinflussen neben der Verdunstung und Zersetzung auch Wandeffekte maßgeblich die Gleichverteilung und den Aufbereitungsgrad des Reduktionsmittels am Eintritt des SCR-Katalysators [13]. Die einzelnen Phänomene sind jedoch teilweise noch nicht ausreichend verstanden.

Nur durch eine optimale Auslegung des Abgassystems können eine gute Gleichverteilung und somit hohe NO_x-Umsätze sichergestellt werden. Dies ist zwingend notwendig

für die Einhaltung der Abgasnormen und zur Vermeidung von Ammoniak-Schlupf oder unnötig hohem Reduktionsmittelverbrauch. Die Optimierung erfordert einen hohen Applikationsaufwand, welcher für jede neue Abgasanlagengeometrie aufzubringen ist. Die numerische Simulation ermöglicht einen detaillierten Einblick in die ablaufenden Prozesse und kann zum Verständnis der physikalischen und chemischen Vorgänge beitragen. Weiterhin lassen sich in der Simulation relativ einfach Betriebsparameter variieren und deren Einfluss abschätzen, was zur Reduzierung des Versuchsaufwands in der Entwicklung und der Applikation beitragen kann.

2 Einspritzung von Reduktionsmittel für SCR-Verfahren

Die Aufbereitung des Reduktionsmittels bei der Eindüsung von Harnstoffwasserlösung wird in diesem Kapitel genauer erläutert. Danach werden die in der Literatur beschriebenen Ansätze zur Berechnung der Reduktionsmitteldosierung aufgezeigt und die Zielsetzung für diese Arbeit abgeleitet. Abschließend wird das in dieser Arbeit eingesetzte und erweiterte Strömungssimulationsprogramm FIRE [9] vorgestellt.

2.1 Reduktionsmittelaufbereitung

Für das SCR-Verfahren wird Harnstoffwasserlösung (HWL) mit einem Harnstoffanteil von 32.5 Massen-% eingesetzt. Tabelle 2.1 vergleicht einige Stoffeigenschaften von HWL mit denen von Wasser bei Umgebungstemperatur. Der Einfluss des gelösten Harnstoffs auf die Stoffwerte ist bei Raumtemperatur gering. Er nimmt jedoch bei der Verdunstung im heißen Abgas zu [33]. Tabelle 2.2 zeigt typische Betriebsbedingungen

Tabelle 2.1: Stoffeigenschaften von Wasser und HWL (nach DIN 70070) bei 298 K

	Wasser	HWL
Dichte	998 kg/m^3	1087 kg/m^3
spezifische Wärmekapazität	4183 J/kgK	3395 J/kgK
dynamische Viskosität	0.0010 kg/ms	0.0013 kg/ms
Wärmeleitfähigkeit	0.598 W/mK	0.564 W/mK
Oberflächenspannung	0.073 N/m	0.075 N/m

bei der HWL-Einspritzung [14]. Dabei erzeugen luftunterstützte Systeme, wie sie für die Nutzfahrzeug-Anwendung (NKW) bereits in Serie sind, tendenziell kleinere Tropfen mit größeren Geschwindigkeiten. Für einen hohen NO_x-Umsatz im SCR-Katalysator

Tabelle 2.2: Typische Randbedingungen bei der HWL-Dosierung

Abgasstrang	
Abgasgeschwindigkeit	5 - 100 m/s
Abgastemperatur	440 - 900 K
Wandtemperaturen	390 - 850 K
HWL-Spray	
Sauterdurchmesser	10 - 120 μm
Einspritzgeschwindigkeit	10 - 80 m/s

ist eine homogene Verteilung des Reduktionsmittels und ein möglichst hoher Aufbereitungsgrad an der Eintrittsfläche des Katalysators notwendig. Im Katalysator selbst findet kein Stoffaustausch zwischen den Einzelkanälen statt.

Die Aufbereitung von HWL von der Dosierstelle bis zum Eintritt des SCR-Katalysators erfolgt über verschiedene physikalische und chemische Prozesse. Diese sind in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

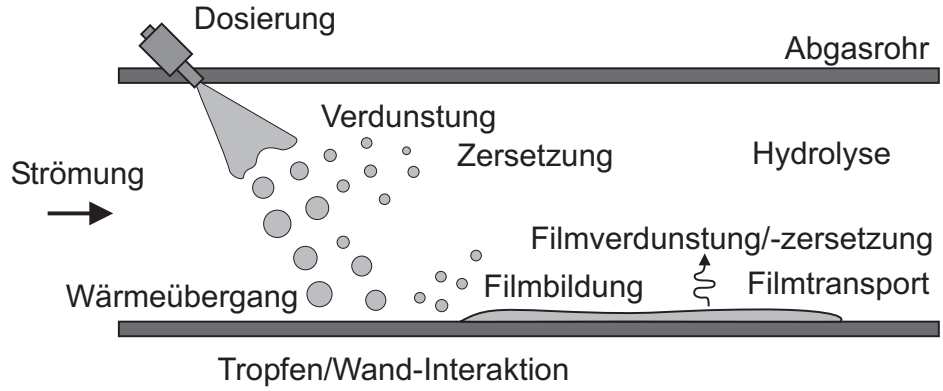

Abbildung 2.1: Prozesskette bei der Einspritzung von Harnstoffwasserlösung

Nach der Einspritzung werden die Tropfen durch konvektiven Wärmeübergang vom Abgas aufgeheizt und die Tropfenverdunstung beginnt. Die Einspritzung von HWL ist mit der Sprühtrocknung vergleichbar. Der Unterschied zu einem klassischen Trocknungsprozess ist, dass die Temperaturen im Abgas höher sind und der erhaltene Feststoff nach der Trocknung weiter erhitzt und thermisch zersetzt wird. Der feste Harnstoff geht bei der Thermolyse in gasförmigen Ammoniak und Isocyansäure über [62, 128]:

$$(NH_2)_2CO \rightleftharpoons HNCO + NH_3. \tag{2.1}$$

Letztere reagiert bei der Hydrolyse mit Wasserdampf in der Gasphase zu Ammoniak und Kohlendioxid:

$$HNCO + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + CO_2. \tag{2.2}$$

Aufgrund der Betriebsbedingungen (siehe Tabelle 2.2) und der langsamen Verdunstung und Zersetzung trifft ein Teil des Reduktionsmittels in flüssiger Form auf den Katalysator, die Abgasrohrwand oder andere Oberflächen, z.B. Mischer. Besonders in der PKW-Anwendung [38], bei welcher Dosiersysteme ohne Luftunterstützung bei kleinen Abmessungen des Abgasrohrs eingesetzt werden, tritt nennenswerter Wand-Kontakt auf.

Beim Tropfen/Wand-Kontakt können eine Vielzahl von verschiedenen Phänomenen ablaufen (siehe z.B. Bai und Gosman [11]). An der heißen Wand tritt Tropfenzerfall oder ein Abprallen des Tropfens auf. Der Tropfenaufprall führt zu einer lokalen Auskühlung der Wand (vgl. Wachters und Westerling [121]). Benetzung und die Bildung eines Wandfilms können die Folge sein, falls die Wandtemperatur unter einen kritischen Wert sinkt, siehe Birkhold et al. [13]. Verdunstung und Zersetzung des Wandfilms führen zu einer weiteren Abkühlung. Es können sich unerwünschte Ablagerungen aus Melamin-Komplexen bilden, siehe Fang und DaCosta [41].

2.2 Stand der Modellierung der Reduktionsmitteleindüsung

In der Literatur finden sich keine Studien, welche den Einfluss von gelöstem Harnstoff auf die Verdunstung von Wasser aus einem HWL-Tropfen untersuchen. Für die Simulation werden deshalb vereinfachte Modelle zugrunde gelegt. Dabei werden, soweit nicht anders angegeben, die Tropfen als Lagrange Phase betrachtet (siehe Kap. 4.1.2). Auf die Modellierung des Spray/Wand-Kontakts von HWL wird in keiner der nachfolgenden Arbeiten eingegangen.

Cremer et al. [30] betrachten die selektive, nicht-katalytische Reduktion oberhalb 1100 K bei der Rauchgasreinigung. Die Chemie des Tropfens wird in zwei Schritten modelliert: 1. Verdunstung von reinem Wasser und 2. thermische Zersetzung von festem Harnstoff. Der zweite Schritt läuft erst ab, wenn das Wasser komplett verdunstet ist. Dabei nehmen die Autoren aufgrund der hohen Temperaturen eine rasche Zerset-

zung des Harnstoffs an. Die weitere Umsetzung der Isocyansäure erfolgt in diesem Fall nicht über eine Hydrolysereaktion, sondern über Radikalreaktionen. Die Gleichverteilung des aufbereiteten Ammoniak hat sich als limitierender Faktor für die weiteren Reaktionen herausgestellt.

Deur et al. [32] berechnen die selektive, katalytische Reduktion mit Dosierung von HWL und detaillierter Oberflächenchemie. In der Simulation wird anstelle von HWL vereinfacht Wasser eingespritzt. Die Thermolyse wird spontan im Vergleich zur Verdunstung angenommen. Die Hydrolyse der Isocyansäure erfolgt nur auf der Oberfläche eines Hydrolysekatalysators.

Braun und Lehnen [18] stellen drei verschiedene Ansätze für die Modellierung der Dosierung von HWL mit Luftunterstützung ohne Verdunstung und chemische Reaktionen gegenüber: Im ersten Ansatz wird die Strömung beim Passieren einer bestimmten Fläche mit einem passiven Skalar markiert. Mit dem zweiten Ansatz kann der Einfluss der Luftunterstützung abgeschätzt werden: Die Strömung aus den Spritzlöchern des Injektors wird explizit modelliert und wiederum mit einem Skalar markiert. Im letzten Ansatz wird eine Lagrange Berechnung der Tropfenbahnen mit verschiedenen Tropfengrößenklassen vorgestellt. Es werden wiederum die Stoffwerte von Wasser verwendet. Bei den beiden ersten Ansätzen zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Lösung von der Wahl des Diffusionskoeffizienten. Bei Berücksichtigung der Luftunterstützung beeinflusst zusätzlich die Wahl der Randbedingungen das Ergebnis. Diese hängen vom Betriebspunkt ab, was die Übertragbarkeit auf andere Bedingungen einschränkt. Der Lagrangesche Ansatz ist der genaueste, es wird jedoch eine Tropfengrößenverteilung als Eingangsgröße für die Berechnung benötigt.

Kim et al. [57] wenden ein Ausgasungsmodell mit Reaktionsansatz erster Ordnung an, wobei jedoch das Auftreten von Isocyansäure unberücksichtigt bleibt. Die Kinetikparameter bestimmen sie durch eine Anpassung an gemessene Ammoniakkonzentrationen. Chen und Williams [27] gehen in Ermangelung kinetischer Daten von einer spontanen Thermolyse aus. Van Helden et al. [46] verwenden Wasser anstelle von HWL für ihre CFD-Untersuchungen und berechnen die Reduktionsmittelkonzentration aus dem lokalen Wasserdampfgehalt. Wurzenberger und Wanker [126] modellieren die thermische Zersetzung von Harnstoff als homogene Gasphasenreaktion, die nach der Verdunstung von HWL zu Wasserdampf und gasförmigen Harnstoff folgt. Die Verdunstung von HWL wird über die Verdunstung von reinem Wasser angenähert.

2.3 Zielsetzung der Arbeit

Es sind derzeit keine Arbeiten bekannt, welche den Einfluss von gelöstem Harnstoff auf das Verdunstungsverhalten theoretisch beschreiben. Für die Beschreibung der thermischen Zersetzung von Harnstoffpartikeln gibt es keinen gültigen Berechnungsansatz. Daher werden diese beiden Aspekte, Verdunstung und Thermolyse, in einem ersten Abschnitt eingehend untersucht und Berechnungsverfahren für den Einsatz in der Strömungssimulation vorgestellt.

Die eingesetzten Berechnungsansätze für die Spraysimulation werden exemplarisch für ein Drallventil auf ihre Eignung für die HWL-Dosierung überprüft. Dabei wird die Berechnung der Sprayausbreitung in ruhender Umgebung und der Einfluss einer Queranströmung anhand der Vergleichs von Messung und Simulation bewertet und diskutiert.

Außer den aktuellen Untersuchungen von Musa et al. [84] zur Verdunstungszeit von HWL-Tropfen auf einer heißen Oberflächen finden sich in der Literatur keine Hinweise auf das Verhalten von HWL-Tropfen beim Wandkontakt. Sowohl der Wärmeübergang als auch die Tropfendynamik beim Aufprallen auf Oberflächen sind bis jetzt nicht beschrieben worden. Es werden deshalb Visualisierungen zum Tropfen/Wand-Kontakt an Einzeltropfen durchgeführt. Mit den gewonnenen Erkenntnissen wird ein bestehendes Spray/Wand-Interaktionsmodell [68] für HWL weiter entwickelt. Das Modell wird durch den Vergleich mit Visualisierungen des Spray/Wand-Kontakts bei verschiedenen Randbedingungen überprüft. Zur Untersuchung der Spraykühlung werden Temperaturmessungen in einem Strömungskanal durchgeführt und darauf aufbauend ein Berechnungsmodell aufgestellt, das den Wärmeübergang zwischen Tropfen und Wand beschreibt.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein grundlegendes Verständnis der physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Einspritzung und Aufbereitung von Harnstoffwasserlösung bei der dieselmotorischen Abgasnachbehandlung zu erarbeiten. Es soll ein Berechnungsmodell für die 3D-Strömungssimulation erstellt werden, mit dem die Gleichverteilung und der Aufbereitungsgrad von Ammoniak vor dem SCR-Katalysator bestimmt werden können. Die komplette Modellierung wird durch Vergleich mit der gemessenen Reduktionsmittelverteilung in einem realen Abgasstrang bewertet, und es werden Möglichkeiten sowie Grenzen der Simulation aufgezeigt.

2.4 Strömungssimulationsprogramm FIRE v8.4 [9]

Die in dieser Arbeit entwickelten Modelle zur Berechnung der Einspritzung von HWL werden in das Simulationsprogramm FIRE v8.4 der AVL LIST GmbH [9] implementiert. FIRE [9] ist ein Finite-Volumen-Programmsystem zur Lösung von strömungsmechanischer Fragestellungen mit einem Schwerpunkt in der automobilen Anwendung. Hierfür stehen eine Vielzahl von Modellen z.B. für die Berechnung kavitierender Strömungen in Einspritzdüsen oder für die Motorsimulation zur Verfügung.

Mit einem Spraymodul kann die Ausbreitung und Verdunstung von technischen Sprays einkomponentiger Fluide bestimmt werden. Die Beschreibung der Spray/Wand-Interaktion erfolgt innerhalb des Wandfilmmoduls, mit welchem auch Filmbildung, -transport, und -verdunstung innerhalb festgelegter Parameterbereiche berechnet werden kann. Gasphasenreaktionen können über eine Schnittstelle zu CHEMKIN [56] berücksichtigt werden. Abbildung 2.2 zeigt den Ablauf eines Zeitschritts bei der Berechnung einer Gasströmung mit Spray- und Wandfilmmodul in FIRE [9].

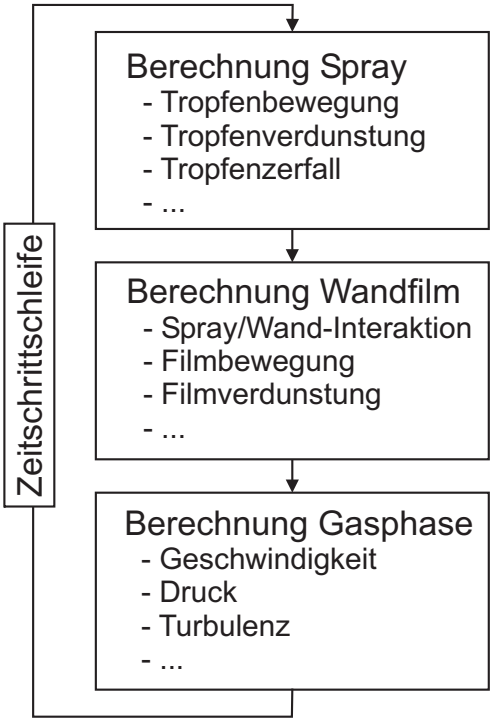

Abbildung 2.2: Ablauf eines Zeitschritts bei der Berechnung einer Gasströmung mit Spray- und Wandfilmmodul in FIRE v8.4 [9]

In die Berechnung der Tropfenphase und des Wandfilms gehen die lokalen Strömungsgrößen der Gasphase ein. Nach deren Lösung werden von den Modulen die Quellterme an den Gasphasenlöser übergeben und der nächste Zeitschritt der Gasphase berechnet. Die dabei zugrunde liegenden Berechnungsansätze für Gasphase, Tropfenphase und Wandfilm werden in den Abschnitten 4.1.1, 4.1.2 und 5.4 detailliert erläutert.

Die in dieser Arbeit entwickelten Modelle und Modellerweiterungen werden größtenteils direkt in den Quellcode des Spray- und Wandfilmmoduls integriert. Teilweise erfolgte die Umsetzung auch über definierte Userschnittstellen. Das Spraymodul wird um ein Modell zur Tropfenverdunstung und -zersetzung erweitert, welches die beiden Komponenten Wasser und Harnstoff berücksichtigt. Die Modelle für den Wärmeübergang zwischen Tropfen und Wand und für die Spray/Wand-Interaktion werden im Wandfilmmodul umgesetzt. Der Einfluss des gelösten Harnstoffs im Wandfilm auf den Filmtransport sowie den Stoff- und Wärmeübergang wird durch die Einführung einer Zwei-Komponenten-Formulierung im Filmmodul berücksichtigt. Dort werden auch die Korrelationen für den Stoff- und Wärmeübergang für Wandtemperaturen zwischen Siedepunkt und Leidenfrostpunkt von HWL erweitert. Die Energiegleichung des Wandfilms wird mit einem adaptiven Zeitschrittverfahren gelöst und mit der Energiegleichung der Wand gekoppelt. Letztere wird über eine Userschnittstelle des Gasphasenlösers dargestellt.

3 Tropfen

In diesem Kapitel wird die Verdunstung eines HWL-Tropfens unter Berücksichtigung der Tropfenbewegung und variabler Stoffwerte mit verschiedenen Verdunstungsmodellen untersucht. Es werden Berechnungsansätze für die thermische Zersetzung von Harnstoff vorgestellt und über den Vergleich mit Messdaten aus der Literatur überprüft und bewertet. Der Einfluss der Hydrolyse auf die NH_3-Freisetzung wird anhand von Literaturdaten diskutiert.

3.1 Tropfenbewegung

Die Tropfenbewegung in einem Strömungsfeld wird bei der Lagrangschen Betrachtungsweise durch Integration der Bewegungsgleichung eines Einzelpartikels bestimmt. Die Bewegungsgleichung für einen kugelförmigen Tropfen kann aus der Kräftebilanz abgeleitet werden, siehe Maxey und Riley [80],

$$m_d \frac{d\vec{u}_d}{dt} = \vec{F}_d + \vec{F}_g + \vec{F}_b. \tag{3.1}$$

Die Widerstandskraft $\vec{F}_d$ lässt sich durch

$$\vec{F}_d = \frac{1}{2} \rho_g \, A_d \, C_d |\vec{u}_{rel}| \vec{u}_{rel} \tag{3.2}$$

mit der Tropfenquerschnittsfläche A_d und der Relativgeschwindigkeit $\vec{u}_{rel} = \vec{u}_g - \vec{u}_d$ berechnen. Der Widerstandsbeiwert C_d wird über die Korrelation von Schiller und Naumann [100] bestimmt:

$$C_d = \begin{cases} \frac{24}{Re_d}(1 + 0.15 Re_d^{0.687}) & Re_d < 800 \\ 0.44 & Re_d \geq 800. \end{cases} \tag{3.3}$$

Die Tropfen-Reynolds-Zahl ist definiert durch

$$Re_d = \frac{\rho_g |\vec{u}_{rel}| D_d}{\mu_g}. \tag{3.4}$$

Die Gewichtskraft bestimmt sich nach

$$\vec{F}_g = V_d(\rho_d - \rho_g)\vec{g}. \tag{3.5}$$

Der Ausdruck $\vec{F}_b$ beinhaltet weitere angreifende Kräfte wie z.B. Basset-Kraft, Druckkraft, virtuelle Massenkraft, Saffman-Kraft und Magnus-Kraft. Aufgrund der geringen Bedeutung können diese Kräfte hier vernachlässigt werden (siehe z.B. Burger [22]).

Damit folgt für die Bewegung des Tropfens

$$\frac{d\vec{u}_d}{dt} = \frac{3}{4}\frac{\mu_g C_d Re_d}{\rho_d D_d^2}(\vec{u}_g - \vec{u}_d) + \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_d}\right)\vec{g}, \tag{3.6}$$

woraus die Tropfengeschwindigkeit durch Integration folgt. Den Bewegungsvektor des Tropfens erhält man durch Integration der Tropfengeschwindigkeit:

$$\frac{d\vec{x}_d}{dt} = \vec{u}_d \tag{3.7}$$

3.2 Tropfenverdunstung

In der Literatur finden sich eine Vielzahl von Ansätzen zur Tropfenverdunstung. Dabei muss zwischen Arbeiten für Einkomponentenstoffe und Arbeiten, die die Mehrkomponentenverdunstung behandeln, unterschieden werden.

Bei den frühsten Modellen von Godsave [44] und Spalding [111] für reine Stoffe werden die Tropfenaufheizung und -verdunstung getrennt betrachtet. Erst nach dem Aufheizen auf die Verdunstungstemperatur findet ein Massetransport statt. Die Lewiszahl der Gasphase wird mit $Le = 1$ angenommen, die Stoffeigenschaften werden denjenigen der Umgebungsluft gleichgesetzt. Diese Annahme führt zum sogenannten D^2-Modell, bei dem der quadrierte Topfendurchmesser linear mit der Zeit abnimmt. Experimentelle Untersuchungen [94, 95] bestätigen dieses Verhalten für die Verdunstung von Wassertropfen bei 293 bis 493 K Umgebungstemperatur. Durch die getroffenen Vereinfachungen liefert das Modell jedoch nur für die Anwendungen sinnvolle Ergebnisse,

bei denen die Aufheizphase im Vergleich zur gesamten Tropfenlebensdauer vernachlässigbar ist und eine konstante Tropfentemperatur vorliegt.

Nachfolgende Modelle berücksichtigen die Kopplung von Wärme- und Stoffübergang in der Gasphase. Bei den Rapid-Mixing Modellen wird von unendlich schnellen Transportvorgängen in der Flüssigphase ausgegangen, was allerdings nur bei sehr langsamer Verdunstung zutrifft. Law [72] gibt hierzu einen Überblick.

Hubbard et al. [49] stellen ein Conduction-Limit-Modell auf, bei dem die instationäre, eindimensionale Wärmeleitung im Tropfen berücksichtigt wird. Dabei wird die eindimensionale Wärmeleitungsgleichung auf einem mitbewegtem Gitter gelöst. Die Autoren berechnen die Verdunstung von Oktantropfen bei Drücken von 0.1 bis 1 MPa und Umgebungstemperaturen von 873 bis 2273 K. Ein Vergleich von Berechnungen mit verschiedenen Bezugsstoffeigenschaften für die Transportkoeffizienten in den Gleichungen für den Wärme- und Stoffübergang und veränderlichen Stoffwerten zeigt die beste Übereinstimmung bei einer Referenztemperatur $T_{ref} = T_s + (T_{amb} - T_s)/3$ und einer Referenzzusammensetzung $Y_{ref} = Y_s + (Y_{amb} - Y_s)/3$.

Abramzon und Sirignano [2] erweitern den Wärmeleitungsansatz, indem sie eine erhöhte Wärmeleitfähigkeit zur Berücksichtigung der konvektiven Strömung im Tropfeninneren einführen. Der Vergleich der Berechnungsergebnisse für n-Dekantropfen bei 1500 K und 1 MPa mit einer direkten numerischen Simulation zeigt eine gute Übereinstimmung, auch für eine instationäre Gasumgebung. Dieses sogenannte Effective-Conduction-Modell ist zwischen dem Rapid-Mixing-Modell und dem Conduction-Limit-Modell einzuordnen, die als physikalische Grenze den unendlich schnellen bzw. diffusionsbestimmten Wärmetransport betrachten.

Ein Überblick über die gängigsten Verdunstungsmodelle für reine Stoffe bei der Sprühstrahlberechnung findet sich z.B. bei Aggarwal et al. [5]. Die Autoren berechnen die Verdunstung von Hexan-, Dekan- und Hexadekantropfen bei 1000 K und 1 MPa und gehen in der Arbeit auch auf komplexere, achsensymmetrische Modelle ein, welche das Wirbelsystem im Tropfen beschreiben. Für ruhende Tropfen empfehlen Aggarwal et al. das Conduction-Limit-Modell, für umströmte Tropfen ein Wirbelmodell. Die Wirbelmodelle berechnen jedoch teilweise unrealistische Temperaturprofile [60] und werden im Folgenden nicht weiter beschrieben. Sirignano [110] gibt eine gute Übersicht über die theoretischen Grundlagen verschiedener Ansätze zur Beschreibung der Verdunstung sowohl für reine Stoffe als auch für Mehrkomponententropfen.

Bei der Mehrkomponentenverdunstung werden, analog zum Rapid-Mixing-Modell für reine Stoffe, häufig Modelle verwendet, bei denen eine spontane Vermischung der einzelnen Komponenten und eine gleichförmige Temperatur im Tropfen während der Verdunstung angenommen werden, siehe Faeth [40]. Deshalb sind diese Modelle auf Anwendungen mit sehr schnellem Wärme- und Stofftransport beschränkt, siehe Sirignano [109].

Landis und Mills [69] berichten erstmals von der Berechnung der diffusionsgesteuerten Verdunstung eines binären Tropfens (Pentan-, Hexan- und Heptan-Oktantropfen bei 600 bis 2300 K und 0.1 MPa) und damit verbundenen Konzentrationsgradienten im Tropfen. Sie lösen die eindimensionale Diffusionsgleichung, weshalb dieses Modell auch Diffusion-Limit-Modell genannt wird. Aufgrund der detaillierten Beschreibung der Diffusion ist die Berechnung der zeitlichen Tropfenzusammensetzung und der Tropfentemperatur im Vergleich mit einem Mischungsmodell deutlich verbessert. Kneer et al. [61] und Kneer [60] erweitern diesen Ansatz, indem sie die Differentialgleichungen für die Tropfenphase mit temperatur- und konzentrationsabhängigen Stoffwerten formulieren. Bei dem erweiterten Ansatz zeigt sich für einen Hexan-Tetradekantropfen bei 800 bis 2000 K und 1 MPa, dass die zeitliche Änderung der Dichte einen großen Einfluss hat.

Klingsporn [59] wendet den von Abramzon und Sirignano für die Wärmeleitfähigkeit eingeführten effektiven Transportparameter auch auf die Stoffdiffusion im Tropfen an und leitet ein Effective-Diffusion-Modell ab. Die Annahme dabei ist, dass aufgrund der erhöhten Tropfentemperaturen für n-Heptan bei 773 K und 4.5 MPa die Bedingung $Pr_d \approx Sc_d$ für die Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport mit ausreichender Genauigkeit erfüllt ist.

Law [72] begründet anhand des Diffusion-Limit-Modell das Auftreten von Mikroexplosionen. Diese können auftreten, wenn es aufgrund der Anreicherung schwerflüchtiger Komponenten an der Tropfenoberfläche lokal zu einer Überschreitung der massengewichteten kritischen Temperatur für Überhitzung kommt.

Aggarwal [4] vergleicht für die Sprühstrahlberechnung von Mehrkomponententropfen Rapid-Mixing-Modell, Diffusion-Limit-Modell und Wirbelmodell für n-Hexan-n-Dekantropfen bei 1000 K und 1 MPa miteinander. Er kommt zu dem Ergebnis, dass für die meisten Sprühstrahlanwendungen ein Diffusion-Limit-Modell zu empfehlen ist, da die interne Zirkulation nur geringe Auswirkungen hat und die Berechnung mit einem Diffusion-Limit-Modell einfacher ist. Bei den Diffusion-Limit-Modellen müssen

allerdings bei n Komponenten im Tropfen (n-1) Speziesgleichungen gelöst werden. Für reale Kraftstoffe mit zum Teil mehreren hundert Komponenten ist dies nicht möglich. Es gibt Ansätze, mehrere Komponenten zusammenzufassen, um die Anzahl der Gleichungen zu reduzieren oder den Kraftstoff mit einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion abzubilden. Wegen dieser Problematik und des generell höheren numerischen Aufwands der Diffusionsmodelle gegenüber den Mischungsmodellen geht der Trend zu erweiterten Mischungsmodellen, die den diffusiven Widerstand im Tropfen berücksichtigen.

Makino und Law [77] zeigen, dass die Peclet-Zahl, gebildet als Verhältnis von Oberflächenabnahme durch Verdunstung zu Diffusionskoeffizient in der Flüssigphase, der Parameter ist, der den diffusiven Widerstand im Tropfen beschreibt. Für die Verdunstung von Kraftstoffen bedeutet dies, dass bei großen Peclet-Zahlen die Tropfenzusammensetzung konstant bleibt, während bei kleinen Peclet-Zahlen die einzelnen Komponenten nacheinander verdunsten.

Chin [28] leitet daraus ein Modell für die Verdunstung realer Kraftstoffe ab, bei dem der Dampfdruck an der Tropfenoberfläche und die Molmasse des Kraftstoffdampfes mit einer Funktion approximiert werden, in die die Peclet-Zahl und die bereits verdampfte Tropfenfraktion eingehen. Das Modell zeigt eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen für verschiedenen Treibstoffe (Jet A-1, DF-2 und JP-4) und für Temperaturen von 230 bis 2300 K bei Umgebungsdruck. Dieser Destillationskurven-Ansatz wird von mehreren Autoren für Sprühstrahlberechnungen [93] und Realgaseffekte [23, 24] erweitert und validiert. Da dieses Modell eine gleichförmige Temperaturverteilung im Tropfen annimmt, ist es nur für kleine Biot-Zahlen in der Flüssigphase gültig. Ebenso werden konvektive Effekte im Tropfen nicht berücksichtigt.

In Tabelle 3.1 sind charakteristische Zeiten bei der Verdunstung eines Wassertropfens unter typischen SCR-Bedingungen dargestellt. Daraus lässt sich ableiten, dass bei der Verdunstung nur geringe Temperaturgradienten im Tropfen zu erwarten sind ($\tau_{cond} << \tau_{vap}$). Der diffusive Stofftransport für gelösten Harnstoff im Tropfen ist im Vergleich zur Zeitdauer für die Tropfenverdunstung langsam ($\tau_{diff} > \tau_{evap}$). Es wird sich ein ausgeprägter Konzentrationsgradient im Tropfen einstellen. Die Konvektionsströmung im Tropfen durch die Relativgeschwindigkeit zwischen Tropfen und Gasphase bildet sich sehr schnell aus (τ_{hyd}). Die Transportprozesse im Tropfen werden dadurch allerdings maximal um den Faktor ≈ 2.7 beschleunigt [2]. Dieser Effekt tritt nur zu Beginn der Tropfenverdunstung auf, da die Relaxationszeit des Tropfens (τ_d) deutlich

Tabelle 3.1: Charakteristische Zeiten bei der Verdunstung eines Wassertropfens mit $D_d = 70$ μm, $T_{g,amb} = 673$ K, $u_{rel} = 20$ m/s

Definition	Beschreibung	Zeit [s]
τ_{vap}	Verdunstungszeit	0.12
$\tau_{cond} = r_d^2/a_d$	Wärmeleitung im Tropfen	$8 \cdot 10^{-3}$
$\tau_{diff} = r_d^2/\Gamma_u$	Stoffdiffusion im Tropfen (gelöster Harnstoff)	0.48
$\tau_{hyd} = r_d/u_s$	Ausbildung Konvektion im Tropfen, u_s siehe [2]	$3{\cdot}10^{-5}$
$\tau_d = \rho_d D_d^2/(18\mu_g)$	Tropfenrelaxationszeit	$8 \cdot 10^{-3}$
$\tau_g = r_d/u_{rel}$	Transportprozesse in der Gasphase	$1.8 \cdot 10^{-6}$

geringer ist als die Verdunstungszeit. Die Transportprozesse in der Grenzschicht der Gasphase sind sehr schnell (τ_g), so dass diese als quasistationär betrachtet werden können. Da die Lewis-Zahl in der Grenzschicht der Gasphase deutlich von $Le = 1$ abweichen kann (hier $Le = 0.84$), muss dies in die Modellierung eingehen. Das Verdunstungsmodell sollte auch den Einfluss des gelösten Harnstoffs berücksichtigen. Die gewählten Modellansätze werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

3.2.1 Gasphase

Die Transportvorgänge in der Gasphase werden quasistationär betrachtet, siehe auch Faeth [40]. Dieser Ansatz ist für die Verdunstungsmodellierung unter den abgastypischen Bedingungen geeignet, wobei für die Bestimmung der Stoffeigenschaften in der Gasphase die 1/3-Regel [112] verwendet wird, vgl. auch Hubbard et al. [49]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Vergleichsrechnungen am Institut für Technische Thermodynamik der Universität Karlsruhe durchgeführt. Dabei wurde die Verdunstung von Wassertropfen in ruhender Umgebung mit detaillierter Diskretisierung der Grenzschicht bei einer Gastemperatur von 600 K und 800 K betrachtet. Der Vergleich mit dem quasistationären Ansatz in dieser Arbeit zeigt eine gute Übereinstimmung.

Die Integration der Transportgleichungen für Masse und Enthalpie über die Tropfengrenzschicht führt zu analytischen Gleichungen für die zu bestimmenden Massen- und Enthalpieströme [2, 40]:

$$\dot{m}_{vap} = -\pi D_d \rho_{g,ref} \Gamma_{g,ref} Sh^* ln\left(1 + B_M\right), \tag{3.8}$$

$$\dot{Q}_{cond} = -\dot{m}_{vap} \left(\frac{c_{p,vap,ref}(T_g - T_d)}{B_T} \right). \tag{3.9}$$

Der Enthalpiestrom durch Verdunstung folgt aus

$$\dot{H}_{vap} = -\dot{m}_{vap}\, h_{vap}. \tag{3.10}$$

Die Spalding-Zahlen für den Wärme und Stofftransport, B_M und B_T, werden bestimmt nach

$$B_M = \frac{Y_{vap,s} - Y_{vap,g}}{1 - Y_{vap,s}} \tag{3.11}$$

und

$$B_T = (1 + B_M)^x - 1, \quad x = \frac{c_{p,vap,ref}}{c_{p,g,ref}} \frac{Sh^*}{Nu^*} \frac{1}{Le}. \tag{3.12}$$

Erreicht die Tropfentemperatur während der Verdunstung den Siedepunkt, wird davon ausgegangen, dass sich der Tropfen nicht weiter aufheizt. Der komplette Enthalpiestrom zum Tropfen trägt somit zur Verdunstung bei. Der Verdunstungsmassenstrom kann dann über folgende Beziehung berechnet werden:

$$\dot{m}_{vap} = -\pi D_d \frac{\lambda_{g,ref}}{c_{p,vap,ref}} Nu^* ln\,(1 + B_T) \tag{3.13}$$

mit

$$B_T = \frac{c_{p,vap,ref}(T_g - T_d)}{h_{vap}}. \tag{3.14}$$

Der vorgestellte Ansatz berücksichtigt variable Lewis-Zahlen. Der Einfluss der Tropfenumströmung auf den Stoff- und Wärmeübergang wird über die Sherwood- und Nusselt-Korrelation nach Frössling [42] berücksichtigt:

$$Sh^* = 2 + 0.552\, Re^{1/2}\, Sc^{1/3} \tag{3.15}$$

$$Nu^* = 2 + 0.552\, Re^{1/2}\, Pr^{1/3} \tag{3.16}$$

3.2.2 Phasenübergang

Die Dampfkonzentration von Wasser an der Tropfenoberfläche wird durch die lokale Harnstoffkonzentration beeinflusst. Die Absenkung des Dampfdrucks ist exemplarisch in Abbildung 3.1 an den Dampfdruckkurven von Wasser und HWL mit 32.5 wt% bzw.

67.5 wt% zu erkennen. Die Dampfkonzentration hat einen starken Einfluss auf den Verlauf der Verdunstung. Für die Berechnungen wird die Dampfdruckkorrelation von Perman und Lovett [92] verwendet. Die Verdunstungsenthalpie von reinem Wasser wird verwendet, da eigene Messungen mit HWL keine signifikante Abweichung von den Daten für Wasser aus der Literatur [119] zeigen.

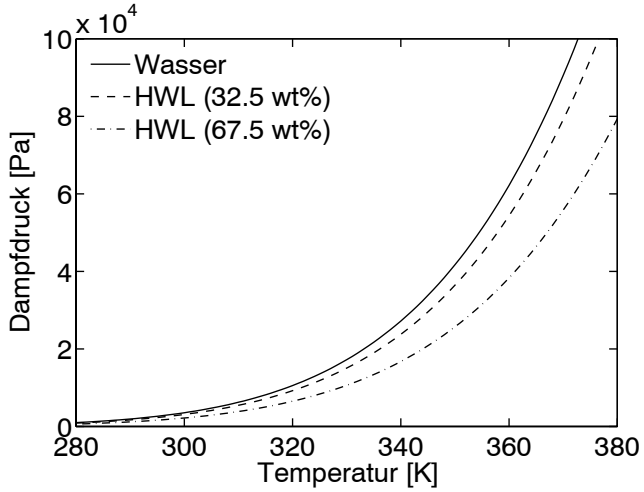

Abbildung 3.1: Dampfdruckkurve von Wasser und HWL (32.5 wt% und 67.5 wt%)

3.2.3 Flüssigphase

Um den Einfluss von gelöstem Harnstoff auf die Verdunstung von Wasser bestimmen zu können, werden drei unterschiedliche Verdunstungsmodelle verwendet, welche im Folgenden näher erläutert werden. Die Änderung der Tropfenmasse wird jeweils aus dem Verdunstungsmassenstrom bestimmt:

$$\frac{dm_d}{dt} = \dot{m}_{vap}. \tag{3.17}$$

- Rapid-Mixing-Modell (RM-Modell): Bei diesem Modell wird unendlich schneller Wärme- und Stofftransport in der Tropfenphase angenommen. Dies führt zu räumlich konstanter Tropfentemperatur und Tropfenzusammensetzung, welche jedoch zeitlich variieren [40, 109]. Die Änderung der Tropfentemperatur bestimmt sich nach

$$\frac{dT_d}{dt} = \frac{\dot{Q}_{cond} - \dot{H}_{vap}}{m_d\, c_{p,d}}. \tag{3.18}$$

Die Konzentrationsänderung im Tropfen folgt aus der Massenbilanz zu

$$\frac{dY_u}{dt} = -\frac{\dot{m}_{vap}}{m_d} Y_u. \tag{3.19}$$

- Diffusion-Limit-Modell (DL-Modell): Im Tropfen wird rein diffusiver Stoff- und Wärmetransport angenommen, der konvektive Transport wird vernachlässigt. Die Diffusionsgleichungen werden unter Berücksichtigung variabler Stoffwerte gelöst [61]:

$$\frac{\partial T_d}{\partial t} = \frac{a_d}{{r_d}^2} \left[\frac{\partial^2 T_d}{\partial w^2} + \left(\frac{2}{w} + \frac{1}{\lambda_d} \frac{\partial \lambda_d}{\partial w} + \frac{r_d}{a_d} \left(w \frac{dr_d}{dt} - u_r \right) \right) \frac{\partial T_d}{\partial w} \right] \tag{3.20}$$

$$\frac{\partial Y_u}{\partial t} = \frac{\Gamma_u}{{r_d}^2} \left[\frac{\partial^2 Y_u}{\partial w^2} + \left(\frac{2}{w} + \frac{1}{\rho_d} \frac{\partial \rho_d}{\partial w} + \frac{1}{\Gamma_u} \frac{\partial \Gamma_u}{\partial w} + \frac{r_d}{\Gamma_u} \left(w \frac{dr_d}{dt} - u_r \right) \right) \frac{\partial Y_u}{\partial w} \right] \tag{3.21}$$

mit

$$a_d = \frac{\lambda_d}{\rho_d \, c_{p,d}}. \tag{3.22}$$

u_r ist eine radiale Konvektionsströmung, die aufgrund des variablen Dichtefelds im Tropfen auftritt und w der dimensionslose Radius r/r_d. Die Randbedingungen an der Tropfenoberfläche werden unter Beachtung der Gleichungen (3.8) - (3.10) formuliert. Eine ausführliche Herleitung dieses Ansatzes gibt Schramm [105].

- Effective-Diffusion-Modell (ED-Modell): Das ED-Modell berücksichtigt die durch eine Tropfenumströmung entstehende Konvektionsströmung im Tropfen. Der Ansatz basiert auf dem DL-Modell, wobei die interne Konvektion durch Multiplikation der Transportkoeffizienten Γ_u and λ_d mit einer empirischen Korrektur, χ, abgebildet wird [2, 59]:

$$\chi = 1.86 + 0.86 \tanh \left[2.245 \log(Pe_d/30) \right] \tag{3.23}$$

mit

$$Pe_d = \frac{\rho_d \, u_s \, D_d \, c_{p,d}}{\lambda_d}. \tag{3.24}$$

Die maximale Geschwindigkeit an der Tropfenoberfläche, u_s, bestimmt sich zu

$$u_s = \frac{1}{32} u_{rel} \frac{\mu_g}{\mu_d} Re_d \, c_f \tag{3.25}$$

mit

$$c_f = \frac{12.69}{Re_d^{2/3}(1 + B_m)^{0.75}}. \tag{3.26}$$

Als maximaler Wert für die Korrektur der Transportgrößen ergibt sich $\chi_{max} = 2.72$.

Das RM- und das DL-Modell beschreiben die physikalischen Grenzen mit unendlich schnellem bzw. rein diffusivem Transport. Es kann angenommen werden, dass das reale Tropfenverhalten zwischen den Lösungen der beiden Modelle liegt.

Da die Tropfentemperatur und die Harnstoffkonzentration während der Verdunstung stark variieren, werden für die Untersuchungen variable Stoffeigenschaften verwendet. Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht über die verwendenten Korrelationen für die Tropfenphase. Bei den Rechnungen wird angenommen, dass während der Verdunstung keine Kristallisation des Harnstoffs auftritt.

Tabelle 3.2: Korrelationen zur Berechnung der Stoffwerte der Flüssigphase

Eigenschaft	*Korrelation*
Dichte	Perman und Lovett [92]
Wärmekapazität	Gmelin [33]
Dynamische Viskosität	Jäger et al. [51]
Wärmeleitfähigkeit	VDI-Wärmeatlas [119]
Verdunstungsenthalpie	VDI-Wärmeatlas [119]
Diffusionskoeffizient	Longsworth [75] und Gmelin [33]

3.3 Thermische Zersetzung von Harnstoff

In diesem Abschnitt werden die ablaufenden Reaktionen bei der thermischen Zersetzung von Harnstoff diskutiert und zwei unterschiedliche Ansätze zur Berechnung der Thermolyse von Harnstoffpartikeln vorgestellt.

3.3.1 Reaktionsschema

Die Zersetzung wässriger Harnstofflösungen findet nur in sehr geringem Umfang statt [33]. Es gilt als abgesichert [58, 63], dass der Harnstoff bei der Einspritzung von HWL hauptsächlich in zwei Schritten, der Thermolyse (3.27) und der Hydrolyse (3.28), zersetzt wird. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt von 406 K hinaus zerfällt Harnstoff in Isocyansäure (HNCO) und Ammoniak (NH_3) [33]. Der Verlauf der thermischen Zersetzung hängt erheblich von Heizrate und Schichtdicke ab [78]. Die Freisetzung von Isocyansäure und Ammoniak läuft über die Zwischenstufe Ammoniumcyanat (NH_4OCN), welches durch Umlagerung aus Harnstoff entsteht [21]:

$$(NH_2)_2CO \rightleftharpoons NH_4OCN \rightleftharpoons HNCO + NH_3. \tag{3.27}$$

Die freiwerdende Isocyansäure ist äußerst reaktiv. Bei der Hydrolyse reagiert die Isocyansäure mit Wasserdampf:

$$HNCO + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + CO_2. \tag{3.28}$$

Wird die thermische Zersetzung des Harnstoffs durch zu langsame Wärmezufuhr verzögert, kann es zu Nebenreaktionen kommen [104]. Verbleibender Harnstoff kann mit der primär entstehenden Isocyansäure zu Biuret reagieren:

$$(NH_2)_2CO + HNCO \rightleftharpoons H_2N - CO - (NH) - CO - NH_2. \tag{3.29}$$

Bei rascher Erwärmung des Reaktionsgemisches dominiert die Trimerisierung der Isocyansäure zur zyklischen Cyanursäure:

$$3\,HNCO \rightleftharpoons (HNCO)_3 \tag{3.30}$$

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit der Isocyansäure besteht in der Bildung von Cyamelid, einem Polymer, dessen Struktur nicht genau bekannt ist [21]. Weitere Folgeprodukte sind Ammelin, Ammelid und Melamin, siehe auch Fang und DaCosta [41].

Kazarnovski und Malinka [55] untersuchen den thermischen Zerfall von Harnstoff unter dem Druck der Reaktionsgase im Temperaturbereich von 405 bis 673 K. Dabei stellt sich heraus, dass zwischen Ammoniumcyanat und den Zersetzungsprodukten Isocyansäure und Ammoniak ein reversibles Gleichgewicht besteht; die Bildung von Biuret aus Harnstoff und Isocyansäure begünstigt den Verbrauch des Cyanats.

Lienhard [74] zeigt anhand von Dampfdruckkurven für festen und geschmolzenen Harnstoff, dass die thermische Zersetzung theoretisch schon bei 373 K beginnen müsste; dies findet sich jedoch in der Literatur nicht bestätigt und steht auch im Widerspruch zu den Angaben in Daubert und Danner [31] und Gmelin [33].

Buchholz [21] gibt eine Zersetzungskinetik für die Thermolyse bei Heizraten von 0.2 bis 5 K/min an, mit dem der dimensionslose Umsatzgrad von Harnstoff bestimmt wird. Dieser ist jedoch von der Ausgangsmasse bzw. Oberfläche unabhängig und kann deshalb nicht für die Zersetzungsmodellierung eines Harnstoffpartikels herangezogen werden. Der Autor führt eine thermodynamische Analyse durch, wobei vier Reaktionen berücksichtigt werden: 1. Thermolyse von Harnstoff, 2. Hydrolyse von Isocyansäure, 3. Bildung von Cyanursäure und 4. Bildung von Biuret. Es wird vereinfacht davon ausgegangen, dass der Harnstoff gasförmig vorliegt und alle folgenden Reaktionen in der Gasphase ablaufen. Daraus folgt, dass im Temperaturbereich von 423 bis 773 K theoretisch von einer nahezu vollständigen Umsetzung von Harnstoff ausgegangen werden kann. Ab einem stöchiometrischen Verhältnis von Wasserdampf zu Harnstoff zeigt sich eine komplette Umsetzung zu Ammoniak. Nebenprodukte wie Isocyansäure, Cyanursäure und Biuret sind hier nicht mehr stabil.

Ostrogovich und Bacaloglu [89] bestimmen die Kinetik der Thermolyse in der Schmelze bei 433 bis 483 K. Sie nehmen an, dass der Prozess nullter Ordnung ist und parallel eine Deshydratation des Harnstoffs in Cyanamid und Wasserdampf stattfindet. Diese ist allerdings durch die größere Aktivierungsenergie kinetisch weniger begünstigt. Die angegebenen kinetischen Daten für die Thermolyse können aus denselben Gründen wie die von Buchholz nicht zur Zersetzungsmodellierung eines Harnstoffpartikels verwendet werden.

Schmidt [103] berichtet bei einer raschen Erhitzung von Harnstoff im Wirbelschichtreaktor auf 573 bis 693 K von einem direkten Übergang von Harnstoff auf seine gasförmigen Produkte. Derselbe Autor berichtet in [104] über einen praktisch vollständigen Zerfall in Isocyansäure und Ammoniak in der Wirbelschicht bei einer raschen Erhitzung innerhalb von maximal einer Sekunde auf Temperaturen über 553 K. Als Nebenprodukt wird lediglich eine geringe Menge Cyanursäure gebildet, die durch sekundäre Trimerisation eines Teils der Isocyansäure entsteht. Bei Eindüsung von feinst verteiltem flüssigen Harnstoff bilden sich größere Mengen Cyanursäure. Dies und visuelle Beobachtungen des Autors bekräftigen den direkten Phasenübergang fest-gasförmig ohne Flüssigphase des festen Harnstoffs.

Der von Schmidt angegebene nahezu vollständige Übergang in Isocyansäure und Ammoniak deckt sich auch mit Beobachtungen von Koebel et al. [63] bei einem Motorversuch. Die geringeren Anteile von Isocyansäure und Ammoniak in der Gasphase im Vergleich zur theoretischen Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen führen die Autoren auf die limitierende Kinetik der Harnstoffzersetzung zurück.

Fang und DaCosta [41] untersuchen die Thermolyse von Harnstoff sowohl mit spektroskopischen Methoden (DRIFTS und Raman) als auch mit Thermogravimetrie (TG) und Differenz-Thermogravimetrie (DTG) bei verschiedenen Temperaturniveaus, die jeweils für 20 Minuten gehalten werden. Dabei beobachten sie eine zweistufige Zersetzung: Bei 493 bis 523 K liegt hauptsächlich Cyanursäure vor, unterhalb dieser Temperaturen liegen Harnstoff und Biuret als Reaktionsprodukt von Harnstoff mit bereits gebildeter Isocyansäure vor. Bei der zweiten Stufe (613 bis 653 K) liegen als Hauptbestandteile Ammelin und Ammelid vor. Als Endprodukt bei 723 K geben die Autoren Polymere der zweiten Stufe und Melamin an.

DTG- und TG-Analysen von Stradella und Argentero [115] zeigen bei einer Heizrate von 10 K/min die Zersetzung von Harnstoff in drei Stufen. Bei 408 bis 493 K wird mit 69 % Massenverlust Biuret gebildet. Im Bereich von 497 bis 530 K mit 13.3 % Massenverlust bildet sich Cyanursäure; Harnstoff zersetzt sich in Ammoniak und Isocyansäure. Weiterhin wird eine kleine Menge Ammelid gebildet. In der dritten Stufe (580 bis 645 K) wird mit 17.5 % Gewichtsabnahme die Cyanursäure zersetzt. Die von Buchholz [21] mit TG bestimmten Zersetzungsstufen decken sich in etwa mit den Ergebnissen von Stradella. Es bestehen nur leichte Abweichungen in der Angabe der Temperaturbereiche und den entsprechenden Massenabnahmen.

Schaber et al. [99] stellen auf der Basis eigener TG-Untersuchungen und einer Erhitzungsrate von 10 K/min drei Reaktionsschemata für die thermische Zersetzung von Harnstoff für Temperaturen < 463 K, 463 bis 598 K und Temperaturen > 598 K ein. Erwähnenswert ist die Beobachtung, dass eine merkliche Massenabnahme erst bei 413 K durch Verdampfung von Harnstoff stattfindet und die thermische Zersetzung in Ammoniak und Isocyansäure erst bei 425 K beobachtet wird.

Aus der Literatur können zwei verschiedene Reaktionswege für die thermische Zersetzung abgeleitet werden. Diese sind in Abbildung 3.2 dargestellt:

a) die Verdunstung von geschmolzenem oder festem Harnstoff zu gasförmigem Harnstoff, der in der Gasphase in NH_3 und HNCO zersetzt, oder

b) die direkte Zersetzung von geschmolzenem oder festem Harnstoff in gasförmiges NH_3 und HNCO.

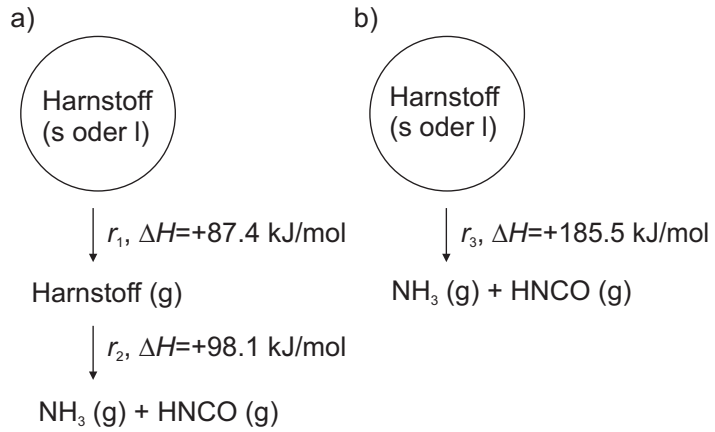

Abbildung 3.2: Zwei mögliche Reaktionswege für die thermische Zersetzung eines Harnstoffpartikels mit den Reaktionsgeschwindigkeiten r_i und den dazugehörigen Enthalpien ΔH (angegeben für festen Harnstoff bei Standardbedingungen, 298 K und 1 bar): mit gasförmigen Harnstoff (a) und ohne Auftreten von gasförmigen Harnstoff (b)

Die beiden Ansätze unterscheiden sich hauptsächlich darin, an welcher Stelle die Reaktionsenthalpie wirkt. Weiterhin ist das Folgeverhalten von geschmolzenem oder festem Harnstoff im Vergleich zu gasförmigem Harnstoff in der Abgasströmung stark unterschiedlich. Für den ersten Fall kühlt die Sublimationsenthalpie von +87.4 kJ/mol (bei Standardbedingungen, 298 K und 1 bar) das Partikel (Reaktionsgeschwindigkeit r_1), während die folgende Zersetzung (r_2) mit einer Reaktionsenthalpie von +98.1 kJ/mol zu einer direkten Absenkung der Gastemperatur führt. Die Ergebnisse in Abschnitt

3.5.2 zeigen, dass die thermische Zersetzung von Harnstoff im Vergleich zur Wasserverdunstung langsam ist. Daraus folgt, dass der Harnstoff für eine bestimmte Zeit in flüssigem/festem oder gasförmigem Zustand vorliegen muss. Gasförmiger Harnstoff scheint jedoch bei erhöhter Temperatur nicht stabil zu sein; in der Literatur finden sich keine Anmerkungen über merkliche Konzentrationen gasförmigen Harnstoffs bei der Einspritzung von HWL. Es kann deshalb für den ersten Fall von einer sehr schnellen Umsetzung von gasförmigem Harnstoff zu NH_3 und HNCO ausgegangen werden ($r_2 >> r_1$). Falls dieser Reaktionsweg überhaupt auftritt, bedeutet dies, dass die Umsetzung schon in der Grenzschicht des Partikels nahe der Oberfläche stattfindet. Die Gesamtenthalpie für die Verdunstung von festem Harnstoff und die Reaktion von gasförmigem Harnstoff ist + 185.5 kJ/mol und muss zur Partikeloberfläche durch die Grenzschicht transportiert werden. Bezüglich des Wärmetransports liegt somit dieselbe Situation wie im zweiten Fall vor, bei dem die komplette Reaktionsenthalpie der Thermolyse von +185.5 kJ/mol das Partikel kühlt. Rein aus energetischer Sicht ist es nicht relevant, ob der Harnstoff zuerst schmilzt oder sich direkt zersetzt, da geschmolzener Harnstoff aufgrund seiner Oberflächenspannung nahezu sphärisch bleibt, was in den gleichen Wärmeübergangsbedingungen resultiert.

Der Modellierung liegt die direkte Zersetzung von geschmolzenem/festem Harnstoff in NH_3 und HNCO zugrunde, wobei vereinfachend der Schmelzvorgang mit der geringen Schmelzenthalpie von + 14.5 kJ/mol in der Thermolyse beinhaltetet ist. Da in der Literatur bisher keine verwendbaren Korrelationen für den Phasenübergang von Harnstoff zu finden sind, werden im Folgendem zwei mögliche Ansätze zur Berechnung der thermischen Zersetzung vorgestellt.

3.3.2 Kinetikansatz

Im ersten Ansatz wird die thermische Zersetzung mit einem erweiterten Arrheniusansatz beschrieben,

$$\frac{dm_u}{dt} = -\pi D_d \, A \, e^{\frac{-E_a}{R\,T_d}}. \tag{3.31}$$

Die Änderung der Partikeltemperatur wird aus der Bilanzierung der Wärmeströme abgeleitet:

$$\frac{dT_d}{dt} = \frac{1}{m_d \, c_{p,d}} \left(\pi D_d \lambda_{g,ref} Nu^* (T_g - T_d) + \frac{dm_u}{dt} h_{th} \right). \tag{3.32}$$

Dieser Ansatz resultiert in einer konstanten Partikeltemperatur während der Zersetzung, da sowohl der konvektive Wärmetransport als auch die Zersetzungsgeschwindigkeit linear von dem Tropfendurchmesser abhängen. Die Kinetikparameter A und E_a sind vorab unbekannt und werden in Abschnitt 3.5.3 durch einen Abgleich mit experimentellen Daten aus der Literatur ermittelt.

3.3.3 Verdunstungsansatz

Im zweiten Ansatz wird die Thermolyse analog zur Wasserverdunstung mit dem Rapid-Mixing-Modell mit Gleichungen (3.8) - (3.19) beschrieben. Aus der Annahme, dass sich der Harnstoff direkt an der Partikeloberfläche zu Ammoniak und Isocyansäure zersetzt, wird für die Bestimmung der Stoffdaten in der Grenzschicht ein equimolares Verhältnis von Ammoniak und Isocyansäure verwendet.

Für diesen Ansatz wird die Dampfdruckkurve für geschmolzenen Harnstoff benötigt. Um diese zu bestimmen, wurde ein einfaches Experiment durchgeführt: Eine Harnstoffschmelze wurde bei einem Umgebungsdruck von $p_{amb} = 10^5$ Pa in einem Becherglas kontinuierlich bis zum Siedepunkt erhitzt. Erstes Sieden tritt bei einer Temperatur von ≈ 442 K auf. Die Schmelze konnte dann weiter bis auf ≈ 483 K erhitzt werden, wobei sich nach mehreren Minuten ein weißer Feststoff bildete. Eine Analyse des Feststoffs ergab, dass es sich dabei größtenteils um Cyanursäure handelt.

Mit dem Ergebnis lässt sich eine Dampfdruckkurve $p_u(T)$ für geschmolzenen Harnstoff abschätzen. Die Siedetemperatur entspricht genau der Temperatur für einen Dampfdruck von $p_u(T_{sat}) = p_{amb} = 10^5$ Pa. Der Dampfdruck beim Schmelzpunkt wird vereinfacht mit $p_u(406\text{ K}) = 0$ Pa angenommen. Mit einem Exponentialansatz folgt für die Dampfdruckkurve für geschmolzenen Harnstoff

$$p_u = e^{62.419 - 24588\,\mathrm{K}/T}\,\mathrm{Pa}. \tag{3.33}$$

Abbildung 3.3 stellt den Verlauf des Dampfdrucks von Harnstoff im Vergleich zu Wasser dar.

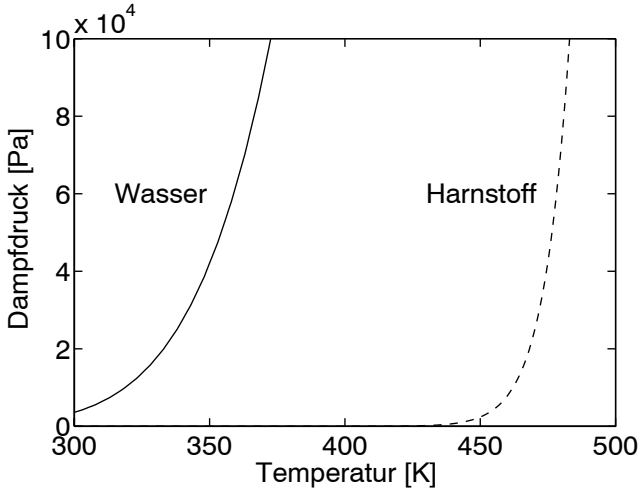

Abbildung 3.3: Dampfdruckkurve von Wasser und geschmolzenem Harnstoff nach Gleichung (3.33)

3.4 Hydrolyse von Isocyansäure

Bei der thermischen Zersetzung von Harnstoff wird Isocyansäure freigesetzt, die mit Wasserdampf zu Ammoniak und Kohlendioxid reagieren kann, siehe Gleichung (3.28). Isocyansäure ist in der Gasphase recht stabil, hydrolysiert jedoch schnell an Oberflächen von Metalloxiden. Yim et al. [128] untersuchten die Hydrolyse von Isocyansäure in der Gasphase und auf Kupferzeolithen. Die Versuche wurden unter abgasrelevanten Bedingungen bei Wasserüberschuss durchgeführt. Die Reaktion in der Gasphase beschreiben die Autoren mit einem Arrheniusansatz

$$r_{hy} = c_{\mathrm{HNCO}}\, 2.5 \cdot 10^5/\mathrm{s}\; e^{\frac{-62220\,\mathrm{J/mol}}{RT}}. \tag{3.34}$$

Die Wasserkonzentration wird wegen der hohen Werte als konstant angenommen und geht nicht in die Reaktionsgeschwindigkeit mit ein. Reaktionen an der Bewandung des Reaktors können in den Versuchen nicht komplett ausgeschlossen werden, so dass die angegebene Kinetik die Hydrolyse in der Gasphase eher etwas überschätzt. Im realen Abgas wird die lokale maximale Isocyansäurekonzentration immer deutlich unter dem Wasserdampfgehalt liegen, so dass die umgesetzte Menge nur von der Isocyansäurekonzentration und der Temperatur abhängt.

Für eine Abschätzung wird mit der obigen Kinetik ein *Plug Flow Tubular Reactor* (PFTR) berechnet [34]. Bei einer stationären und isothermen Betrachtung und mit

der Annahme, dass keine radialen Gradienten auftreten, erhält man die in Abbildung 3.4 dargestellte Abnahme der Isocyansäurekonzentration über die Verweilzeit in Abhängigket von der Gastemperatur. Man erkennt, dass unterhalb 523 K kaum Isocyansäure hydrolysiert wird. Erst oberhalb 623 K findet eine merkliche Umsetzung innerhalb 0.2 s Verweilzeit statt.

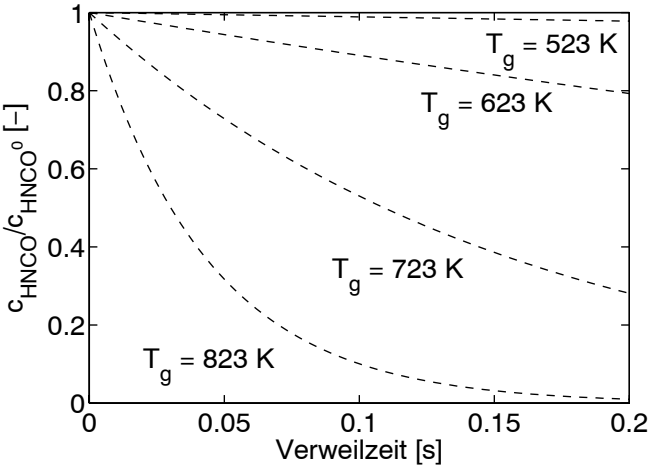

Abbildung 3.4: Hydrolyse von Isocyansäure für verschiedene Gastemperaturen nach der Kinetik von Yim et al. [128] in einem PFTR-Modell-Rohrreaktor

Isocyansäure wird erst durch die Thermolyse des Harnstoffs frei, die ihrerseits nach der vollständigen Verdunstung von Wasser aus den Tropfen beginnt. Daraus lässt sich schließen, dass für reale PKW- und NKW-Anwendungen die Hydrolyse in der Gasphase nur eine untergeordnete Rolle spielt und nur bei sehr langen Mischstrecken in Verbindung mit kleinen Tropfendurchmessern und hohen Abgastemperaturen relevant ist. Ein Großteil der Hydrolyse wird somit auf dem SCR-Katalysator ablaufen.

3.5 Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Berechnungsmodelle zur Tropfenverdunstung und -zersetzung vorgestellt und eine Valdierung der Modelle mit experimentellen Daten aus der Literatur durchgeführt.

3.5.1 Verdunstung

Bei der Einspritzung von HWL in das heiße Abgas wird die Flüssigkeit in kleine Tropfen zerstäubt. Da Harnstoff im Vergleich zu Wasser einen sehr geringen Dampfdruck hat [33], verdunstet Wasser zuerst. Gelöster Harnstoff an der Tropfenoberfläche reduziert den Dampfdruck von Wasser. Dieser Effekt wird im Laufe der Verdunstung verstärkt und führt zu einer geringeren Verdunstungsgeschwindigkeit. Abbildung 3.5, links, zeigt die geringere Massenabnahme während der Verdunstung von HWL im Vergleich zu Wasser bei typischen SCR-Bedingungen exemplarisch für Tropfen mit 70 μm Durchmesser. Für HWL zeigen sowohl das DL- als auch das RM-Modell einen ähnlichen Verlauf, mit einer etwas geringeren Verdunstungsgeschwindigkeit mit dem DL-Modell.

Die berechneten Temperaturen an der Tropfenoberfläche sind in Abbildung 3.5, rechts, dargestellt.

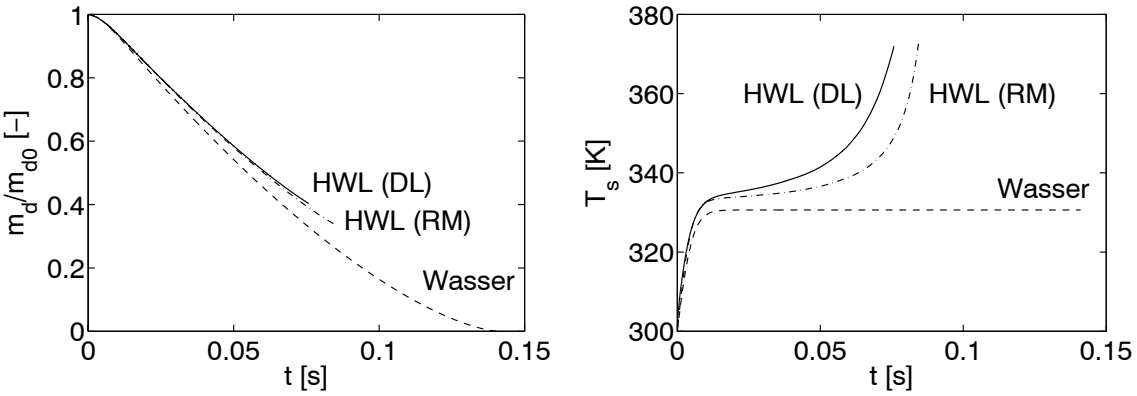

Abbildung 3.5: Abnahme der Tropfenmasse bei der Verdunstung (links) und Einfluss von Dampfdruckabsenkung durch gelösten Harnstoff auf die Tropfenoberflächentemperatur im Vergleich zu einem Wassertropfen (rechts). Bedingungen: $D_{d0} = 70$ μm, $T_{d0} = 300$ K, $T_{amb} = 673$ K, $u_{rel} = 0$ m/s, $p = 0.11$ MPa; Rechnungen angehalten bei $T_s = 373$ K

Während der Wassertropfen nach der Aufheizperiode bei der adiabaten Temperatur verdunstet, steigt die Temperatur bei dem HWL-Tropfen kontinuierlich an. Die Dampfdruckabnahme führt zu einer verringerten Verdunstungsgeschwindigkeit. Der nahezu gleiche Wärmeeintrag wie beim Wassertropfen bei einer geringeren Kühlwirkung durch die verringerte Verdunstung führt zu einem Anstieg der Tropfentemperatur. Dies wie-

derum resultiert in einem Anstieg des Dampfdrucks und somit einer Annäherung der Verdunstungsgeschwindigkeit zu der des Wassertropfens. Mit steigender Tropfentemperatur nimmt der Wärmetransport zum HWL-Tropfen ab, da die Temperaturdifferenz, $T_g - T_s$, abnimmt. Dies hat eine langsamere Verdunstung, wie in Abbildung 3.5 links dargestellt, zur Folge. Für den HWL-Tropfen zeigen das DL- und das RM-Modell Unterschiede im Aufheizverhalten des Tropfens. Obwohl das DL-Modell ausgeprägte Konzentrationsgradienten vorhersagt, unterscheidet sich der Verlauf der Tropfenmasse nicht signifikant.

Abbildung 3.6 zeigt die zeitliche Entwicklung der Harnstoffkonzentration im Tropfen von der Tropfenmitte ($w = 0$) bis zur Tropfenoberfläche ($w = 1$). Die Verdunstung

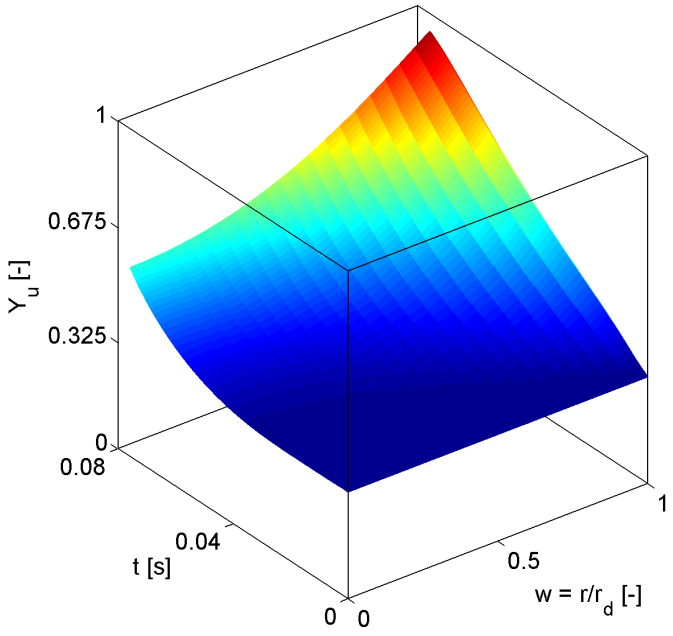

Abbildung 3.6: Zeitlicher Verlauf der Harnstoffkonzentration bei der Verdunstung, berechnet mit dem DL-Modell. Bedingungen: $D_{d0} = 70\ \mu$m, $T_{d0} = 300$ K, $T_{amb} = 673$ K, $u_{rel} = 0$ m/s, $p = 0.11$ MPa; Rechnungen angehalten bei $T_s = 373$ K

von Wasser an der Tropfenoberfläche resultiert in einem räumlichen Konzentrationsgradienten des Harnstoffs mit einem Maximalwert an der Oberfläche. Konvektion und Diffusion wirken dem Gradienten entgegen. Die charakteristische Zeitdauer für den Wärmetransport im Tropfen $\tau_{cond} \sim {r_d}^2/a_d \approx 8 \cdot 10^{-3}$ s ist deutlich kleiner als die Ver-

dunstungsdauer. Dadurch treten keine signifikanten Temperaturgradienten im Tropfen auf.

Für die Verdunstung in ruhender Umgebung erhält man mit dem RM- und DL-Modell ähnliche Verdunstungsgeschwindigkeiten. Der stärkste Einfluss der Stoffdiffusion im Tropfeninneren ist bei erhöhter Umgebungstemperatur und großer Relativbewegung zwischen Tropfen und Gasphase zu erwarten, da dies zu hohen Verdunstungsgeschwindigkeiten führt. Für diese Bedingungen wurden deshalb Verdunstungberechnungen für einen HWL-Tropfen mit dem RM-, dem DL- und dem ED-Modell durchgeführt.

Abbilung 3.7 zeigt die Abnahme der Tropfenmasse für die drei Verdunstungsansätze bei einer Umgebungstemperatur von 900 K und einer Relativgeschwindigkeit von 100 m/s. Erwartungsgemäß liegt der Verlauf für das ED-Modell zwischen den Kurven der beiden anderen Modelle. Wie in ruhender Umgebung sind die Unterschiede jedoch sehr gering.

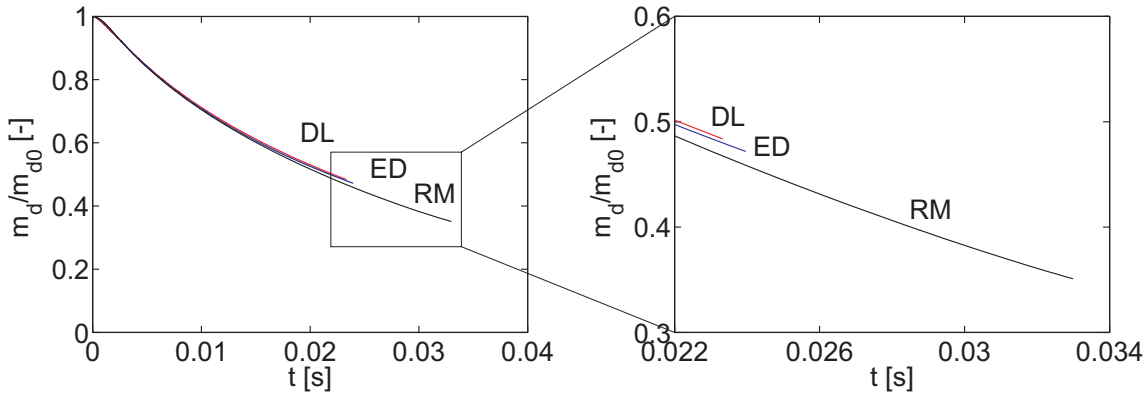

Abbildung 3.7: Verlauf der Tropfenmasse für einen HWL-Tropfen mit Umströmung bei erhöhter Temperatur. DL-, ED- und RM-Modell. Bedingungen: $D_{d0} = 70\ \mu$m, $T_{d0} = 300$ K, $T_{amb} = 900$ K, $u_{rel} = 100$ m/s, $p = 0.11$ MPa; Rechnungen angehalten bei $T_s = 373$ K

Die Ergebnisse zeigen, dass auch mit dem RM-Modell das Verdunstungsverhalten von HWL-Tropfen genau berechnet werden kann. Auch ohne Diskretisierung des Tropfeninneren und damit verbundener aufwändiger Lösung der Transportgleichungen ist es möglich, den übergehenden Massenstrom ausreichend genau zu bestimmen. Das RM-Modell eignet sich somit in besonderer Weise für die Implementierung in FIRE zur Berechnung der Einspritzung von HWL und wird für die weiteren Untersuchun-

gen verwendet. In technischen Anwendungen werden üblicherweise mehrere Tausend Tropfenpakete berechnet, um eine realistische Sprayausbreitung zu erhalten.

3.5.2 Thermische Zersetzung

Die Berechnungen in diesem Abschnitt wurden mit dem Verdunstungsansatz für die Thermolyse durchgeführt, siehe Abschnitt 3.3.3. Ein Vergleich mit experimentellen Daten wird in Abschnitt 3.5.3 vorgestellt.

Nachdem das Wasser aus dem Tropfen verdunstet ist, schmilzt der Harnstoff bei 406 K und die thermische Zersetzung beginnt. Die berechneten Massenströme für Wasserdampf und Harnstoff durch Verdunstung und Zersetzung sind in Abbildung 3.8 dargestellt. Der Verdunstungsmassenstrom nimmt zu Beginn mit zunehmender Tropfen-

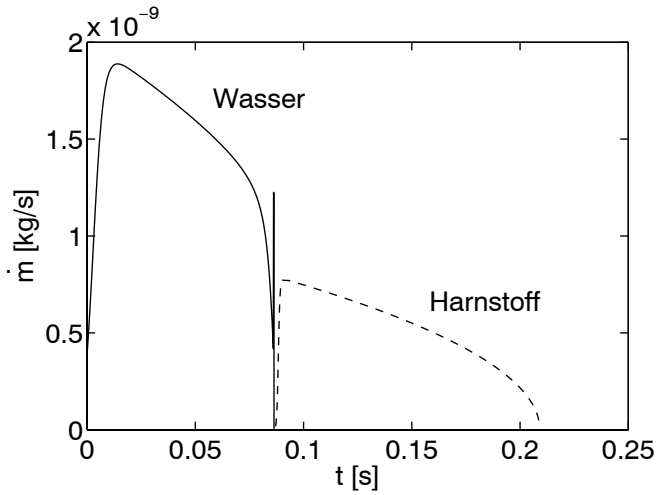

Abbildung 3.8: Massenstrom von Wasserdampf und Harnstoff bei der Verdunstung und Zersetzung. Bedingungen: $D_{d0} = 70$ μm, $T_{d0} = 300$ K, $T_{amb} = 673$ K, $u_{rel} = 0$ m/s, $p = 0.11$ MPa

temperatur stark zu und wird dann mit abnehmendem Tropfenradius kleiner. Bei $t \approx 0.086$ s wird die Siedetemperatur erreicht. Die Tropfentemperatur nimmt nicht weiter zu und der gesamte konvektive Wärmestrom führt zur Verdunstung. Dies resultiert in einem kurzzeitigen Anstieg der Verdunstungsgeschwindigkeit, der anhält bis das Wasser komplett verdunstet ist. Die thermische Zersetzung von Harnstoff läuft im Vergleich zur Wasserverdunstung mit geringeren Geschwindigkeiten ab. Dies resultiert aus der höheren Partikeltemperatur und somit dem geringeren Wärmeeintrag und der größeren Reaktionsenthalpie ($h_{th} \approx 3088 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} > 2300 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \approx h_{vap}$).

Die unterschiedlichen Massenströme zeigen sich in den verschiedenen Steigungen im zeitlichen Verlauf des D^2-Verhältnisses für die Verdunstung und Zersetzung, wie Abbildung 3.9 darstellt.

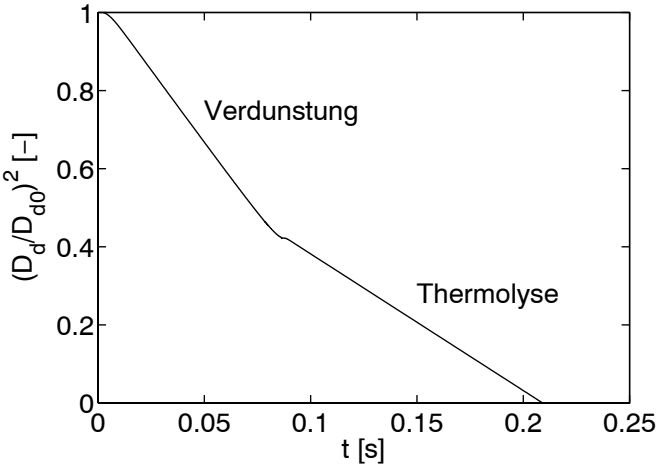

Abbildung 3.9: Einfluss der Verdunstung und Zersetzung auf den zeitlichen Verlauf des D^2-Verhältnisses. Bedingungen: $D_{d0} = 70$ μm, $T_{d0} = 300$ K, $T_{amb} = 673$ K, $u_{rel} = 0$ m/s, $p = 0.11$ MPa

Abbildung 3.10 zeigt den Verlauf der Tropfen- bzw. Partikeltemperatur während der Verdunstung und Zersetzung. Nach der kompletten Verdunstung des Wassers nimmt die Temperatur und damit die Zersetzungsgeschwindigkeit zu. Dabei nimmt der Wärmestrom zum Tropfen stetig ab, bis der Wärmeübergang und die Zersetzungsenthalpie ausgeglichen sind. Da die Partikeltemperatur bei der Zersetzung längere Zeit oberhalb des Schmelzpunkts von 406 K liegt, kann davon ausgegangen werden, dass das Partikel dabei in geschmolzener Form vorliegt.

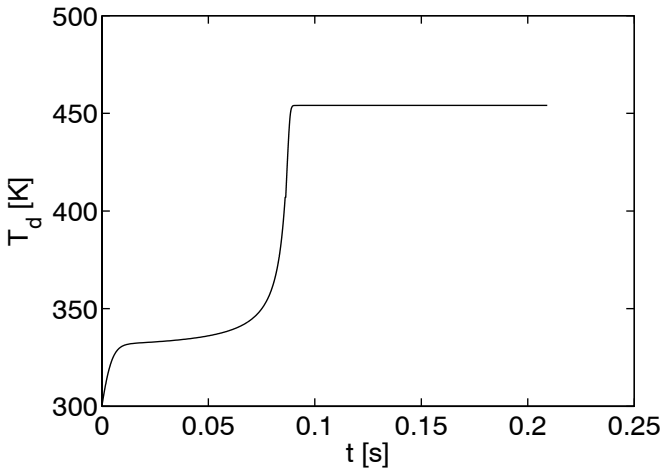

Abbildung 3.10: Tropfen- und Partikeltemperatur bei der Verdunstung und Zersetzung. Bedingungen: $D_{d0} = 70$ μm, $T_{d0} = 300$ K, $T_{amb} = 673$ K, $u_{rel} = 0$ m/s, $p = 0.11$ MPa

3.5.3 Modellvalidierung

Experiment von Kim et al. [57]

Kim et al. [57] untersuchen die Umsetzung von eingespritzter HWL zu Ammoniak mittels Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR). Die HWL mit 40 wt% Harnstoff wird direkt in die Achse eines Abgasrohres mit einem luftunterstützten Dosiersystem eingespritzt (Abbildung 3.11). Die Gastemperaturen betragen 573 K, 623 K und 673 K, die Gasgeschwindigkeit variiert von 6.0 bis 10.8 m/s. Der mittlere Umsatz wird in Abständen von 3 m, 4.5 m und 6 m stromab der Dosierstelle gemessen, dies entspricht Verweilzeiten von 0.3 s bis 1.0 s.

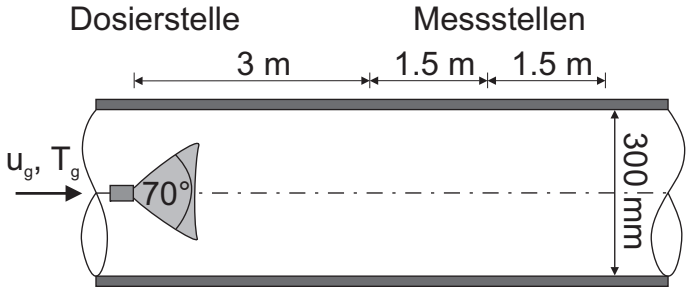

Abbildung 3.11: Experimenteller Aufbau von Kim et al. [57] (nicht maßstäblich)

Die Tropfengrößen werden von den Autoren mit einer Rosin-Rammler-Verteilung beschrieben

$$v(D) = 1 - e^{-\left(\frac{D}{44\,\mu\mathrm{m}}\right)^{3.27}}. \tag{3.35}$$

Die Einspritzgeschwindigkeit beträgt 10.6 m/s und der HWL-Massenstrom $3.3 \cdot 10^{-4}$ kg/s.

Die folgenden Berechnungen werden in FIRE [9] auf einem Hexaedergitter mit ≈ 200000 Zellen durchgeführt. Die in FIRE [9] verwendeten Ansätze zur Berechnung der Gas- und Tropfenphase werden in Abschnitt 4.1 beschrieben. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse von Isocyansäure (Gleichung (3.28)) wird von Yim et al. [128] übernommen, siehe Gleichung (3.34). Die Berechnung einer Gasphasenreaktion in FIRE [9] erfolgt über eine Schnittstelle zu CHEMKIN [56]. Hierfür werden die Werte von Temperatur, Gaszusammensetzung, Druck und Volumen aus der Lösung der gemittelten Erhaltungsgleichungen (siehe Abschnitt 4.1.1) des letzten Zeitschritts von FIRE [9] an CHEMKIN [56] für jede Zelle übergeben. Anschließend wird der in CHEMKIN [56] berechnete Quellterm an FIRE [9] zurückgegeben.

Allgemein dürfen die gemittelten Werte für Konzentration und Temperatur nicht zur Berechnung der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit verwendet werden, da die Fluktuationen dieser Größen einen großen Einfluss haben (siehe z.B. Warnatz et al. [122]). Bei der Hydrolyse in der Gasphase spielen Konzentrationsfluktuationen jedoch eine untergeordnete Rolle. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nur von der Konzentration der Isocyansäure ab; Wasserdampf ist im Überfluss vorhanden. Der Fehler in der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund von Temperaturfluktuationen kann im Temperaturintervall von 573 K bis 673 K bei einer angenommenen maximalen Fluktuation von 10 K mit < 20 % für den vorliegenden Anwendungsfall abgeschätzt werden.

Die kinetischen Parameter der thermischen Zersetzung, A und E_a, werden so angepasst, dass die Summe der Abstandsquadrate zwischen Messwerten und Simulationsergebnissen minimiert ist. Die von Buchholz [21] aus TGA-Messungen bestimmte Aktivierungsenergie von $7.3 \cdot 10^4$ J/mol wird als Startwert verwendet. Aus der Optimierung folgen Werte von

$$\begin{aligned} A &= 0.42\ \mathrm{kg/s\,m} \\ E_a &= 6.9 \cdot 10^4\ \mathrm{J/mol}. \end{aligned} \tag{3.36}$$

Abbildung 3.12 zeigt den Vergleich des berechneten Umsatzes zu NH_3 mit den experimentellen Daten für $T_g = 573$ K, $T_g = 623$ K und $T_g = 673$ K bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten. Der Umsatz ist dabei definiert als das Verhältnis von gemessenem bzw. berechnetem Ammoniakgehalt zur möglichen Maximalkonzentration, wenn der Harnstoff komplett zu NH_3 umgewandelt ist.

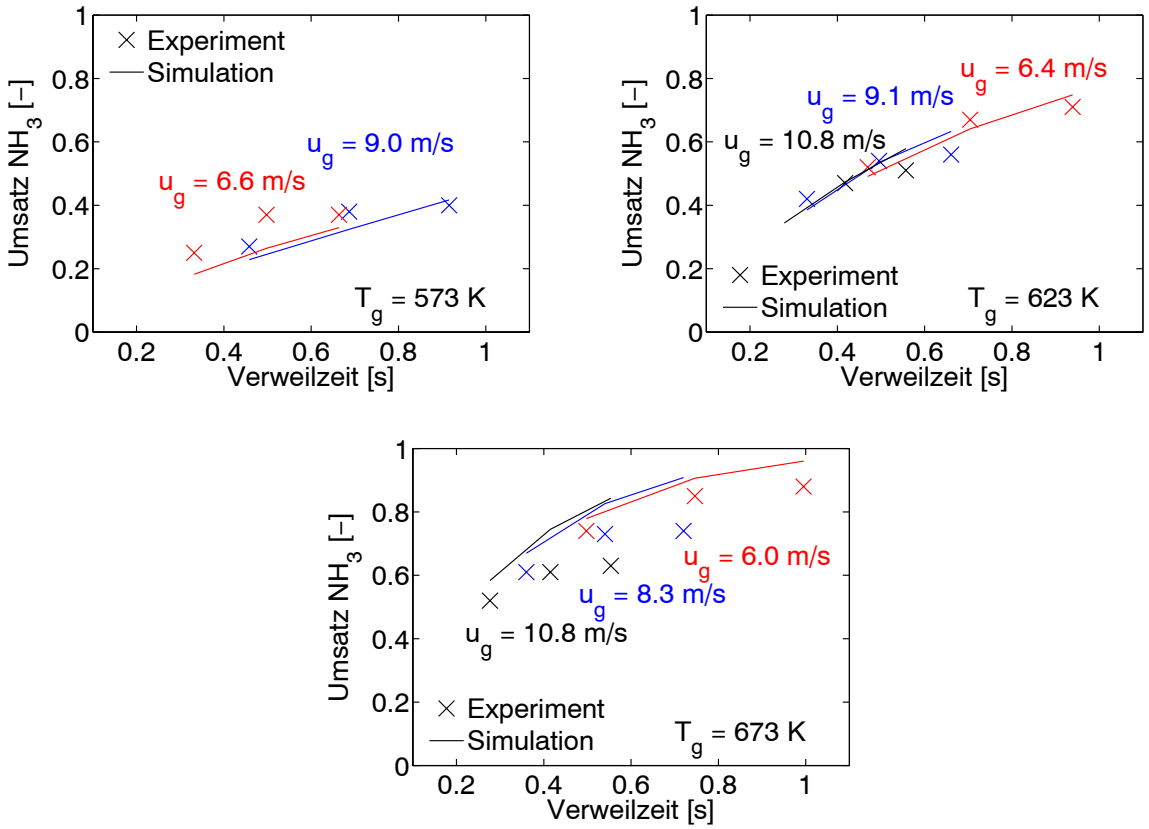

Abbildung 3.12: Berechneter Umsatz zu NH_3 für verschiedene Gasgeschwindigkeiten und Gastemperaturen im Vergleich mit den experimentellen Daten von Kim et al. [57]

Bei einer Gastemperatur von 623 K zeigt sich eine gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment. Während die Messwerte durch die Simulation bei $T_g = 573$ K eher unterschätzt werden, zeigen sich in der Simulation bei $T_g = 673$ K etwas zu hohe Umsätze. Dabei muss man jedoch beachten, dass die Freisetzung von Ammoniak sowohl direkt durch die Thermolyse von Harnstoff als auch durch die Hydrolyse von Isocyansäure erfolgt. Unsicherheiten können in der Beschreibung beider Reaktionen auftreten. Für niedrige Temperaturen kleiner 573 K läuft die Hydrolyse nur sehr langsam ab und trägt kaum zum Umsatz bei.

Abbildung 3.13 zeigt den berechneten Umsatz zu NH_3 und NH_3-Äquivalent (NH_3 + HNCO) für variierende Gastemperaturen. Für die höchste Verweilzeit bei 673 K ist die Isocyansäure nahezu komplett hydrolysiert. Die Abnahme der Steigung des Umsatzes ist auf die langsame Verdunstung und Zersetzung der großen Tropfen zurückzuführen. Dieser Effekt ist verstärkt bei hohen Temperaturen zu erkennen.

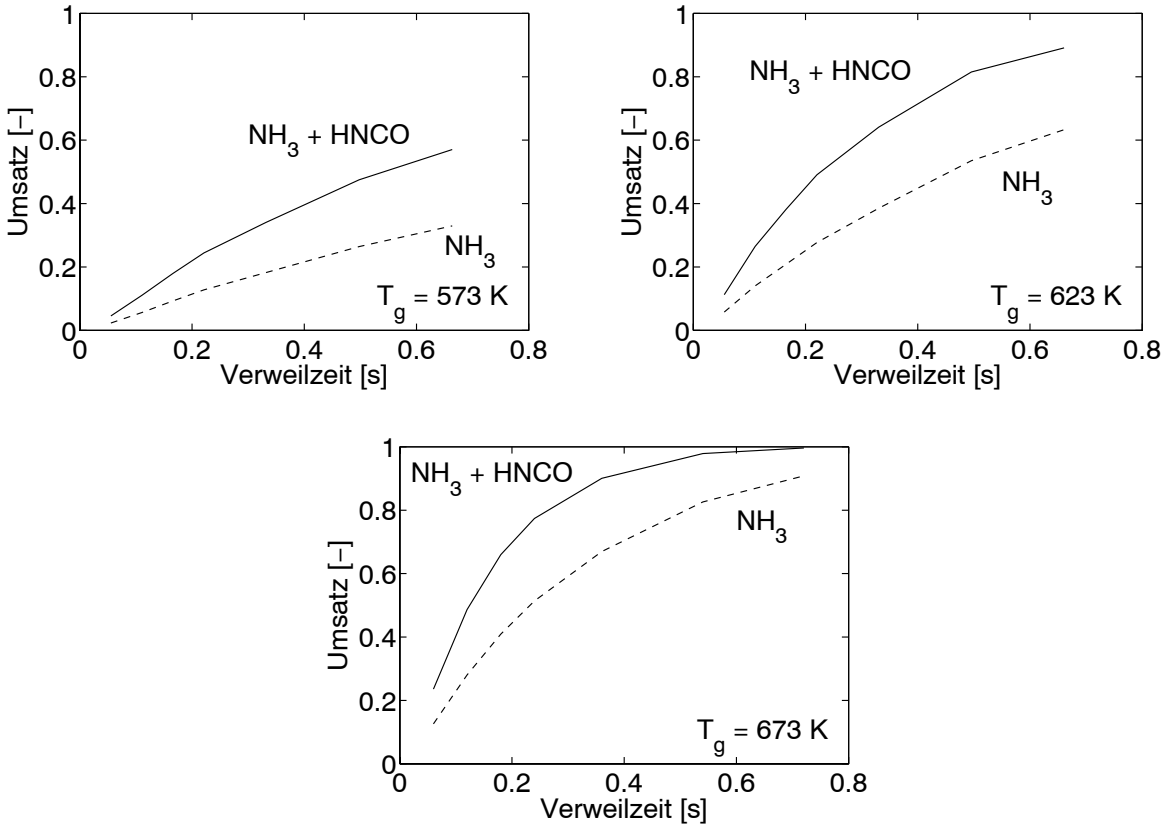

Abbildung 3.13: Berechnete Umsetzung zu NH_3 und NH_3-Äquivalent (NH_3 + HNCO) bei verschiedenen Gastemperaturen

Die Umsetzung zu NH_3 hängt stark von der vorgegebenen Tropfengrößenverteilung und der Kinetik der Hydrolyse ab. Somit sind die gewonnenen Kinetikparameter für die Thermolyse mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Weiterhin stehen lediglich Daten für den Temperaturbereich von 573 K bis 673 K zur Verfügung. Eine genauere Möglichkeit zur Validierung der Thermolyse wird im nächsten Abschnitt anhand von Einzeltropfenexperimenten aufgezeigt.

Experiment von Musa et al. [84]

Musa et al. [84] untersuchen das Verdunstungsverhalten von Einzeltropfen mit einem Durchmesser zwischen 2.36 mm und 2.95 mm. Die Tropfen werden an einer Glasfaser aufgehängt, siehe Abbildung 3.14. Neben einer Harnstoffwasserlösung mit 30 wt% Harnstoffanteil werden zum Vergleich Wassertropfen verdunstet. Die zeitliche Abnah-

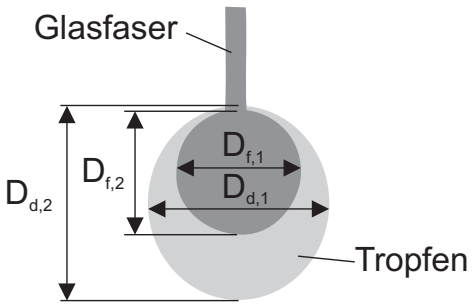

Abbildung 3.14: Aufgehängter Tropfen nach Musa et al. [84]

me des Tropfendurchmessers wird bei Umgebungstemperaturen zwischen 473 K und 773 K mit einer Kamera aufgezeichnet. Da die Tropfen durch die Glasfaser etwas verformt werden, bestimmen die Autoren den Tropfendurchmesser über

$$D_d = \sqrt[3]{D_{d,1}^2\, D_{d,2} - D_{f,1}^2\, D_{f,2}}. \tag{3.37}$$

Ein Vergleich von eigenen Berechnungen für Wassertropfen mit den experimentellen Durchmesserverläufen von Musa et al. [84] zeigte, dass die Glasfaser den Verdunstungsvorgang im Experiment deutlich beeinflusst. Zum einen kann der Wärmeeintrag in den Tropfen über die Glasfaser nicht vermieden werden, zum anderen führt die Glasfaser zu einer Vergrößerung der Oberfläche für die Wärme- und Stoffübertragung. Dadurch stellen sich geringere Verdunstungszeiten im Vergleich zu einem ungestörten Tropfen ein. In den weiteren Berechnungen erfolgt deshalb eine entsprechende Anpassung des Wärme- und Stoffübergangs, die anhand der Verdunstungszeiten für die Wassertropfen überprüft wurde.

In Abbildung 3.15 sind die experimentellen Daten von Musa et al. für Wasser und Harnstoffwasserlösung und die berechneten D^2-Verhältnisse für Harnstoffwasserlösung dargestellt. Der Vergleich zwischen den experimentellen Verläufen für Wasser und HWL zeigt, dass der Einfluss des Harnstoffs auf die Massenabnahme des Tropfens gering ist, wie dies auch aus den Untersuchungen in Abschnitt 3.5.1 hervorgeht. Die

Änderung der Steigung bei $(D_d/D_{d0})^2 = 0.4$ zeigt den Übergang von der Wasserverdunstung zur Thermolyse und ist bei Temperaturen von 473 K und 573 K besonders ausgeprägt. Im Experiment bildet sich nach einiger Zeit eine feste, weiße Substanz,

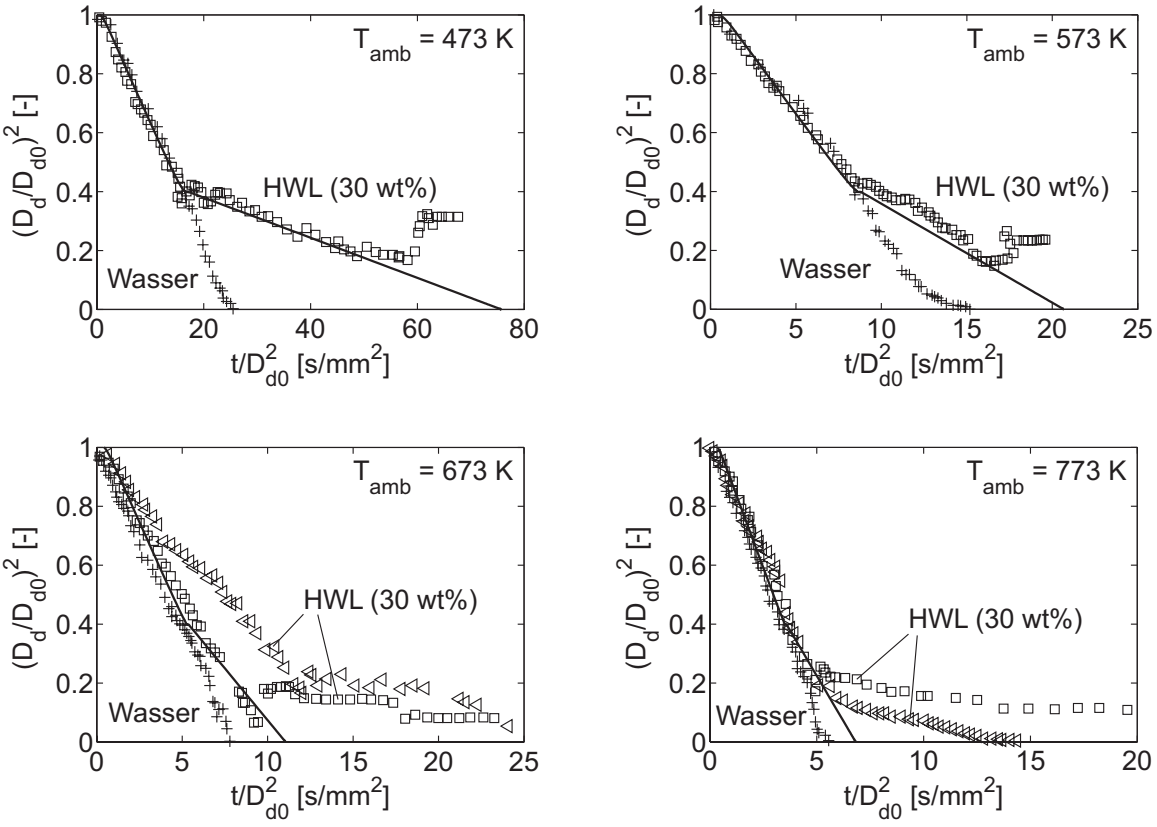

Abbildung 3.15: Verdunstende Tropfen aus Wasser und Harnstoffwasserlösung (Harnstoffanteil 30 wt%) bei verschiedenen Umgebungstemperaturen: Experimentelle Daten von Musa et al. [84] (Symbole) und Berechnung mit dem Verdunstungsansatz, siehe Abschnitt 3.3.3 (Linien)

die von den Autoren nicht genauer spezifiziert wird. Dieser Prozess geht mit einer Zunahme des Durchmessers einher. Für Temperaturen von 473 K und 573 K ist diese Substanz stabil und bleibt nach dem Verdunstungsvorgang an der Glasfaser übrig. Bei Temperaturen von 673 K und 773 K wird die weiße Substanz in eine klebrige Masse umgewandelt, die sich anschließend komplett zersetzt. Dabei kann die Zersetzung sehr unterschiedlich verlaufen, wie die beiden Versuchsreihen für 673 K und 773 K jeweils zeigen. Die Bildung der weißen Substanz kann auf die lange Verdunstungszeit zurückgeführt werden. Durch die verwendeten Tropfengrößen von 2.36 bis 2.95 mm dauert die Thermolysephase so lange, dass sich im geschmolzenen Harnstoffpartikel bereits

feste Harnstofffolgeprodukte bilden können, die sich erst bei höheren Temperaturen wieder zersetzten, vgl. Fang und DaCosta [41] und Schaber et al. [99]. Bei dem weißen Feststoff könnte es sich um Cyanursäure handeln, die auch bei der Bestimmung des Dampfdrucks einer Harnstoffschmelze in Abschnitt 3.3.3 beobachtet wurde.

Im Vergleich zu den Tropfengrößen im Experiment von Musa et al.[84] erzeugen Einspritzsysteme für die HWL-Dosierung im Normalfall deutlich kleinere Tropfengrößen, siehe Tabelle 2.2. Wegen der erheblich geringeren Verdunstungszeiten kann davon ausgegangen werden, dass die Bildung von festen Substanzen kaum stattfindet, vgl. auch Schmidt [103] und Koebel et al. [63].

Für den Vergleich mit der Berechnung wird somit nur der Bereich betrachtet, in dem von einer Zersetzung aus geschmolzenem Harnstoff ausgegangen werden kann. Die Thermolyse wird in den Rechnungen mit dem Verdunstungsansatz (siehe Abschnitt 3.3.3) beschrieben. Die Übereinstimmung zwischen Messwerten und Rechnung ist sehr gut. Dies stützt die Annahme, dass die komplette Zersetzungsenthalpie direkt am Tropfen wirkt, siehe Abschnitt 3.3.1 und Birkhold et al. [14]. Die Dampfdruckkurve für geschmolzenen Harnstoff kann somit auf beliebige Fragestellungen der Stoffübertragung angewendet werden.

Mit dem Kinetik-Ansatz, der für die Daten von Kim et al. [57] gute Ergebnisse liefert, werden die Verdunstungszeiten von Musa et al. [84] besonders bei niedrigen Temperaturen deutlich überschätzt. Aufgrund der in Abschnitt 3.5.3 diskutierten Unsicherheiten in dem Abgleich mit den Experimenten von Kim et al. [57] wird für alle weiteren Untersuchungen der Verdunstungsansatz für die Thermolyse verwendet.

Abbildung 3.16 stellt das Verhältnis der Verdunstungszeiten für Wassertropfen und HWL-Tropfen (32.5 wt%) in Abhängigkeit von der Temperatur dar. Die Rechnungen zeigen, dass der Unterschied zwischen Wasser und HWL bei geringen Temperaturen besonders ausgeprägt ist. Dies unterstreicht die Notwendigkeit der detaillierten Beschreibung der Eigenschaften von Harnstoffwasserlösung in der Simulation anstatt der Verwendung von Wasser als Ersatzfluid.

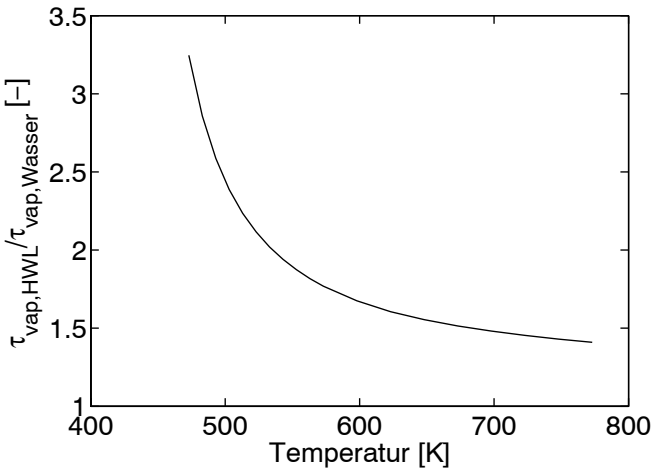

Abbildung 3.16: Verhältnis der Verdunstungszeiten für Wassertropfen und HWL-Tropfen (32.5 wt%) bei variierender Umgebungstemperatur

4 Spray

In diesem Kapitel werden die Berechnungsansätze für die Gasphase und das Spray in FIRE [9] vorgestellt. Durch den Abgleich mit Messdaten werden die Sprayparameter für ein Drallventil bestimmt, welches für die Untersuchungen in dieser Arbeit eingesetzt wird. Neben der Einspritzung in eine ruhende Umgebung wird die Sprayausbreitung unter Queranströmung betrachtet.

4.1 Berechnungsansätze

4.1.1 Gasphase

Die Grundgleichungen der Strömungsmechanik bestehen aus den Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und Energie, welche durch eine Bilanzierung über ein infinitesimales, ortsfestes Kontrollvolumen dV aufgestellt werden (siehe z.B. FIRE [9], Paschedag [90], Warnatz et al. [122]). Bei den Impulserhaltungssätzen handelt es sich um die sogenannten Navier-Stokes-Gleichungen. Diese bilden zusammen mit der Kontinuitäts- und Energiegleichung ein vollständiges System von Gleichungen zur Berechnung der Geschwindigkeitskomponenten u_i, des Druckes p, der Dichte ρ, der Temperatur T und der Konzentrationen Y_j. Die thermodynamischen Variablen werden dabei über die Zustandsgleichung miteinander verknüpft.

Bei turbulenten Strömungen reicht die Rechen- und Speicherkapazität oft nicht aus, um ihre turbulenten Zeit- und Größenskalen ausreichend genau aufzulösen. In den meisten technischen Anwendungen ist die Kenntniss der mittleren Werte auch ausreichend. Hierfür werden die Momentanwerte einer beliebigen Transportgröße ϕ in den Mittelwert und ihre Schwankungswerte aufgeteilt (siehe auch Warnatz et al. [122]):

$$\phi = \bar{\phi} + \phi'. \tag{4.1}$$

Den Mittelwert der Transportgröße erhält man durch Ensemble-Mittelung über eine ausreichend große Anzahl N von Ereignissen unter gleichen Randbedingungen:

$$\bar{\phi} = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \phi_i. \tag{4.2}$$

Für den Mittelwert der Schwankungswerte folgt die Bedingung

$$\bar{\phi'} = 0. \tag{4.3}$$

Durch die Verwendung obiger Definitionen in den Erhaltungsgleichungen erhält man durch Ensemble-Mittelung die Reynoldsgemittelten Navier-Stokes-Gleichungen. Die dabei auftretenden zusätzlichen Terme beschreiben den Einfluss der turbulenten Fluktuationen auf die gemittelten Strömungsgrößen. Diese sind nicht explizit als Funktionen der Mittelwerte bekannt. Zur Schließung des Gleichungssystems müssen diese Terme mit einem Turbulenzmodell beschrieben werden. In FIRE [9] werden die gemittelten Erhaltungsgleichungen mit einem Finiten-Volumen-Verfahren gelöst. Hierfür sind Rand- und Anfangsbedingungen vorzugeben. Die gemittelten Erhaltungsgleichungen werden im Folgenden unter Verwendung der Einstein'schen Summationskonvention dargestellt, wobei Dichteschwankungen vernachlässigt sind (siehe auch FIRE [9]).

Massenbilanz

Die Formulierung der Massenerhaltung liefert

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\,\bar{u}_i)}{\partial x_i} = S_\rho \tag{4.4}$$

mit dem Quellterm S_ρ aus der Tropfen- und Filmverdunstung.

Impulsbilanz

Aus der Impulserhaltung folgt

$$\frac{\partial(\rho\,\bar{u}_j)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\,\bar{u}_i\bar{u}_j)}{\partial x_i} = -\frac{\partial \bar{p}}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\bar{\tau}_{ij} - \rho\overline{u_i' u_j'}) + \rho g_j + S_{u_j} \tag{4.5}$$

mit dem Impulsquellterm S_{u_j} aus der Interaktion von Tropfen- und Gasphase. Der viskose Spannungstensor ist für Newtonsche Fluide durch

$$\bar{\tau}_{ij} = \mu \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3}\mu \frac{\partial \bar{u}_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right) \tag{4.6}$$

gegeben. Der Reynoldsche Spannungstensor $\rho\overline{u_i' u_j'}$ beschreibt den turbulenten Impulsaustausch und muss mit einem Turbulenzmodell angenähert werden. Häufig wird vereinfacht isotrope Turbulenz zugrunde gelegt und, basierend auf dem Wirbelviskositätsprinzip, eine turbulente Viskosität, μ_t, eingeführt. In dieser Arbeit wird die turbulente Viskosität mit dem Standard-k, ϵ-Turbulenzmodell bestimmt [70]. Zusätzlich zu den oben aufgeführten Gleichungen muss dabei jeweils eine Transportgleichung für die turbulente kinetische Energie, k, und die Dissipation, ϵ, gelöst werden, siehe auch FIRE [9]. Der wandnahe Bereich wird mit dem logarithmischen Wandgesetz beschrieben, siehe auch Schlichting und Gersten [101].

Energiebilanz

Die Energiegleichung in Enthalpieform folgt zu

$$\frac{\partial(\rho\,\bar{h})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\,\bar{u}_i\,\bar{h})}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{\mu}{Pr}\frac{\partial \bar{h}}{\partial x_i} - \rho\overline{u_i' h'} \right) + \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} + S_h. \tag{4.7}$$

Als diffusiver Prozess ist dabei rein fouriersche Wärmeleitung angenommen. Der Quellterm S_h resultiert aus dem Enthalpiestrom an die Tropfenphase. Der turbulente Wärmestrom, $\rho\overline{u_i' h'}$, wird analog zur Impulsgleichung durch die Einführung der turbulenten Prandtl-Zahl Pr_t modelliert.

Speziesbilanz

Mit der Fickschen Diffusion folgt für die Transportgleichung des mittleren Massenanteils $\bar{Y}_j$

$$\frac{\partial \rho\,\bar{Y}_j}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\,\bar{u}_i\,\bar{Y}_j)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{\mu}{Sc_j}\frac{\partial \bar{Y}_j}{\partial x_i} - \rho\overline{u_i' Y_j} \right) + S_{Y_j}. \tag{4.8}$$

Neben der Diffusion durch Konzentrationsgradienten bleiben weitere Diffusionseffekte, wie z.B. Thermodiffusion und Druckdiffusion, unberücksichtigt. Der Quellterm S_{Y_j}

berücksichtigt die Konzentrationsänderung durch die Tropfen- und Filmverdunstung sowie durch chemische Reaktionen. Der turbulente Stoffstrom, $\rho\overline{u_i' Y_j}$, wird mit Hilfe der turbulenten Schmidt-Zahl Sc_t beschrieben.

4.1.2 Tropfenphase

Für die Berechnung von Sprays haben sich in der Literatur zwei Verfahren durchgesetzt, welche sich hauptsächlich in der Betrachtung der Tropfenphase unterscheiden.

Beim Euler-Euler-Ansatz wird die flüssige Phase analog zur Gasphase als Kontinuum betrachtet [120]. Für unterschiedliche Startbedingungen hinsichtlich Tropfendurchmesser und Bewegungsrichtung müssen verschiedene Kontinua definiert werden, wobei für jedes die Erhaltungsgleichungen zu lösen sind. Dies führt zu einem hohen Speicherplatzbedarf und Rechenaufwand. Daneben erfordert z.B. die Beschreibung des Turbulenzeinflusses auf die Tropfenausbreitung und die Vermeidung von numerischer Diffusion bei der Tropfenausbreitung aufwändige Modelle, die teilweise noch nicht allgemein gültig sind. Deshalb spielt der Euler-Euler-Ansatz bei der Berechnung realer Sprays derzeit noch eine untergeordnete Rolle.

Beim Euler-Lagrange-Verfahren wird die Tropfenphase getrennt von der Gasphase berechnet [9, 35]. Dabei wird die Gasphase mit einem Euler-Verfahren beschrieben, wobei die Ausdehnung der Tropfen vernachlässigt wird. Die Berechnung der Tropfenbewegung basiert auf der Lagrangeschen Betrachtungsweise eines mitbewegten Bezugssystems, siehe Abschnitt 3.1. Die Kopplung zwischen Tropfenphase und Gasphase erfolgt über Quellterme für Impuls, Masse und Energie. Für deren Berechnung wird von einer idealisierten, eindimensionalen Gasumgebung der Tropfen ausgegangen.

In FIRE [9] wird zur Berechnung von Sprays die Discrete Droplet Method (DDM) von Dukowicz [35] verwendet. Hierbei werden die Gleichungen für den Impuls und den Wärme- und Stoffübergang für ein einzelnes Tropfenpaket - auch Parcel genannt - gelöst. Ein Parcel besteht aus Tropfen mit identischen Eigenschaften, welche sich gegenseitig nicht beeinflussen. Der Effekt der Turbulenz auf die Tropfenflugbahn wird mit dem stochastischen Modell von Gosman und Ioannides [45] beschrieben. Zwischen Tropfen und Gasphase besteht eine gegenseitige Kopplung (two-way coupling) für Impuls- sowie Wärme- und Stoffübergang. Die Rückwirkung des Sprays auf die turbulente kinetische Energie und die Dissipationsrate wird vernachlässigt (one-way coupling).

4.2 Sprayabgleich

Um den Einfluss der Sprayeigenschaften, der Dosierstelle, der Abgasanlagengeometrie sowie der Betriebsbedingungen auf die Aufbereitung des Reduktionsmittels beurteilen zu können, sind abgesicherte Sprayparameter als Randbedingung für die CFD-Simulation zwingend notwendig.

In dieser Arbeit wird ein Drallventil eingesetzt, bei welchem die Tropfen durch Lamellenzerfall entstehen und ein Hohlkegelspray erzeugen, siehe Abbildung 4.1. Die Versetzung zwischen Spray- und Ventilachse (γ-Winkel) beträgt 14°, der statische Durchfluss beträgt 9.3 kg/h. Der jeweilige Massenstrom wird über die relative Ansteuerzeit, das Tastverhältnis, dargestellt. Die Funktionsweise eines Drallventils ist z.B. in Lefebvre [73] ausführlich beschrieben. Die nächsten Abschnitte beschreiben die Bestimmung und

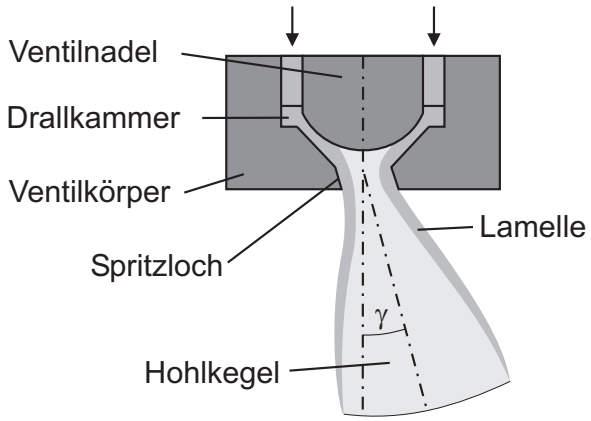

Abbildung 4.1: Schematische Darstellung eines Drallventils mit γ-Winkel

Absicherung der Sprayparameter in der Simulation für eine ruhende Umgebung und die Übertragung auf den Fall einer seitlichen Anströmung unter erhöhten Temperaturen. Die Messungen zur Tropfengröße und -geschwindigkeit mittels Phasen-Doppler-Anemometrie (PDA) wurden im Auftrag der Robert Bosch GmbH am Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung (WSA) der RWTH Aachen durchgeführt. Die übrigen experimentellen Ergebnisse sind der Arbeit von Schwarzenberg [106] entnommen.

4.2.1 Spray in ruhender Umgebung

Das Berechnungsgebiet besteht aus einem Kegelstumpf mit 120 mm Höhe und 40 bzw. 180 mm Durchmesser. Im düsennahen Bereich ist die Gitterweite ca. 1 mm.

Insgesamt besteht das Berechnungsgitter aus ca. 38 000 Hexaederzellen. Die Gas- und Fluidtemperatur beträgt 298 K.

Die aerodynamische Weber-Zahl, welche mit der Gasdichte und der Relativgeschwindigkeit zwischen Tropfen- und Gasphase gebildet wird, liegt nach dem Lamellenzerfall deutlich unterhalb der Grenze für Sekundärzerfall. Diese liegt bei $We_{crit} = 12$ (z.B. Schmehl [102]). Das Spray wird deshalb direkt mit einer Tropfengrößenverteilung initialisiert, welche durch eine Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung (Gleichung (4.9)) an PDA-Messungen bestimmt wird, siehe Abbildung 4.2. Der Sauterdurchmesser D_{32} des Sprays beträgt ≈ 85 μm.

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma D} e^{-\frac{(\ln D - \mu)^2}{2\sigma^2}} \tag{4.9}$$

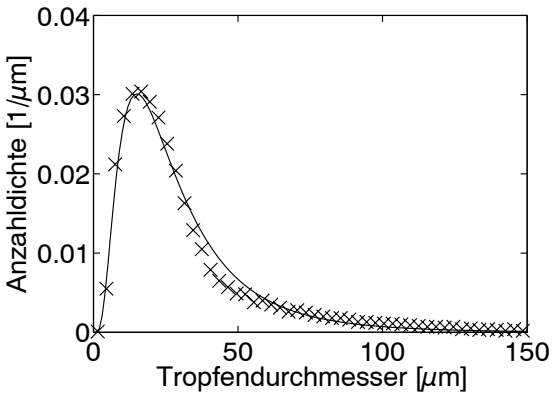

Abbildung 4.2: Tropfengrößenverteilung aus PDA-Messungen (Symbole) und Anpassung mit logarithmischer Normalverteilung (Linie)

Die Lamelle am Spritzlochaustritt wird als Ringspalt modelliert. Der Penetrationsverlauf, die Einspritzgeschwindigkeit und die Spraywinkel werden aus Gegenlichtaufnahmen in einer Spraybox bestimmt. Das linke Schaubild in Abbildung 4.3 zeigt einen Vergleich der gemessenen und berechneten Penetration mit einer erwartungsgemäßen guten Übereinstimmung für Vor- und Hauptspray. Zu Beginn der Einspritzung verlässt das Fluid aus dem Totvolumen nach der Drallkammer das Ventil ohne Drallgeschwindigkeit und bildet das sogenannte Vorspray aus. Ein Vergleich der Sprayverteilung über dem Spraywinkel ist in Abbildung 4.3 (rechts) gegeben. Man erkennt deutlich die für ein Hohlkegelspray typische Massenverteilung. Um die dargestellte gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation zu erreichen, musste die Tropfeninitialisierung angepasst werden. In FIRE [9] werden die Tropfen standardmäßig mit einer

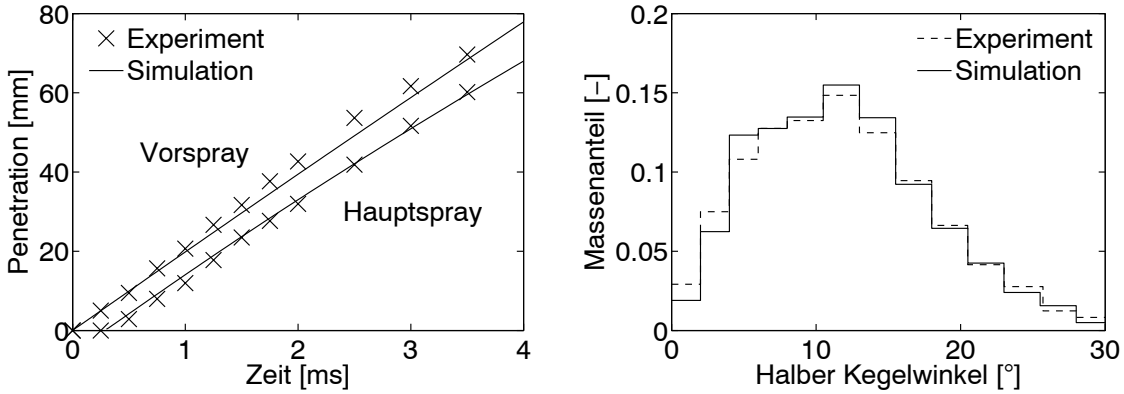

Abbildung 4.3: Penetration von Vor- und Hauptspray (links) und die Verteilung der Spraymasse in 100 mm Abstand von der Düse (rechts), jeweils Messdaten von Schwarzenberg [106] und Simulation

konstanten Massenstromdichte initialisiert. In der Realität stellt sich jedoch ein Profil der Massenstromdichte entsprechend der Injektorströmung und den unterschiedlichen Haftrandbedingungen an der Außen- und Innenseite der Lamelle ein. Die gemessene Massenverteilung wird somit direkt als Randbedingung für die Tropfeninitialisierung eingesetzt.

Der Impulsaustausch zwischen Tropfen- und Gasphase wird anhand von Tropfengrößen/Tropfengeschwindigkeits-Korrelationen aus PDA-Messungen und Simulation in zwei unterschiedlichen Abständen von der Düse bewertet, siehe Abbildung 4.4. Besonders bei 30 mm Düsenabstand sind große Tropfen noch durch den

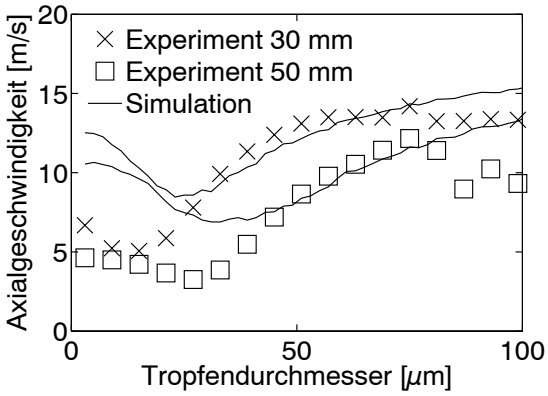

Abbildung 4.4: Vergleich der Tropfengrößen/Tropfengeschwindigkeits-Korrelation aus PDA-Messungen und Simulation für 30 mm und 50 mm Abstand von der Düse

Lamellenzerfall deformiert und schwingen. Nicht-sphärische Tropfen werden bei der PDA-Messung nicht detektiert und führen zu einer unsicheren Statistik für große Tropfendurchmesser. Kleine Tropfen werden durch die Gasströmung beschleunigt, welche durch den Impulseintrag über das Spray induziert wird. Dieser Effekt wird in der Simulation überschätzt. Für Tropfengrößen zwischen 30 und 80 μm stimmen die berechneten Geschwindigkeiten gut mit den Messwerten überein. Die Abnahme des Sprayimpulses zwischen 30 mm und 50 mm Düsenabstand wird korrekt wiedergegeben.

Der Vergleich zwischen berechneter Sprayform mit einer Gegenlichtvisualisierung in Abbildung 4.5 zeigt, dass die makroskopischen Sprayeigenschaften in der Simulation gut vorhergesagt werden. Zur Darstellung des Sprayverhaltens in der Simulation wird aus den kompletten Spraydaten eines jeden Zeitschrittes die Tropfenmasse in senkrechter Richtung zur gewünschten Projektionsebene für jede Zelle eines zuvor festgelegten Rasters aufsummiert und anschließend entsprechend der Masse in Graustufen konvertiert. Somit lässt sich eine den experimentellen Durchlichtaufnahmen ähnliche Massendarstellung des Sprays realisieren. Die Sprayparameter für das Drallventil sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

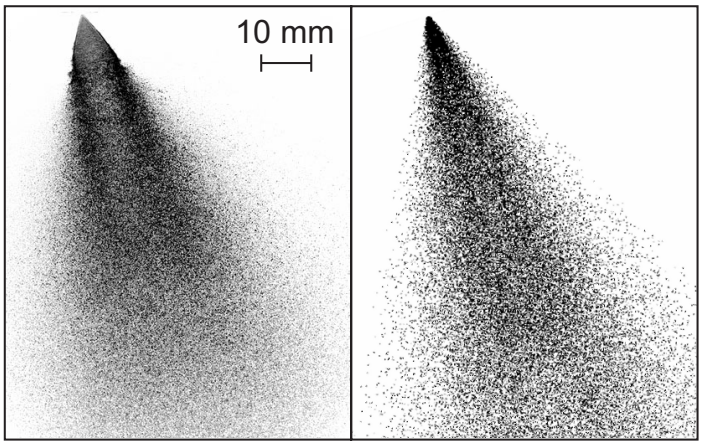

Abbildung 4.5: Gegenlichtvisualisierung des Sprays von Schwarzenberg [106] (links) im Vergleich zur Simulation (rechts), 10 ms nach Beginn der Einspritzung

4.2.2 Spray mit Queranströmung

Nachdem die Sprayparameter in ruhender Umgebung bestimmt wurden, wird der Einfluss der Queranströmung auf die Sprayausbreitung untersucht. Das Berechungsgebiet

Tabelle 4.1: Sprayparameter für das Drallventil

Tropfengröße	logarithmische Normalverteilung mit $\mu = 3.19$, $\sigma = 0.694$
Geschwindigkeit	18.2 m/s
Halber Kegelwinkel	29°
Spritzlochdurchmesser	0.55 mm
Lamellendicke	0.09 mm

von 94 x 94 x 1000 mm^3 wird mit 73000 Hexaederzellen aufgelöst, wobei das Gitter im Bereich der Eindüsung kleinere Zellen hat. Die Sprayachse ist um 31° gegenüber der Horizontalen geneigt. In Abbildung 4.6 werden Laser-Lichtschnittvisualisierungen der berechneten Sprayausbreitung beispielhaft für zwei unterschiedliche Gasgeschwindigkeiten verglichen. Analog zu den Visualisierungen zeigen die Simulationsergebnisse nur das Spray im Bereich des Lichtschnitts. Kleine Tropfen werden aufgrund ihrer

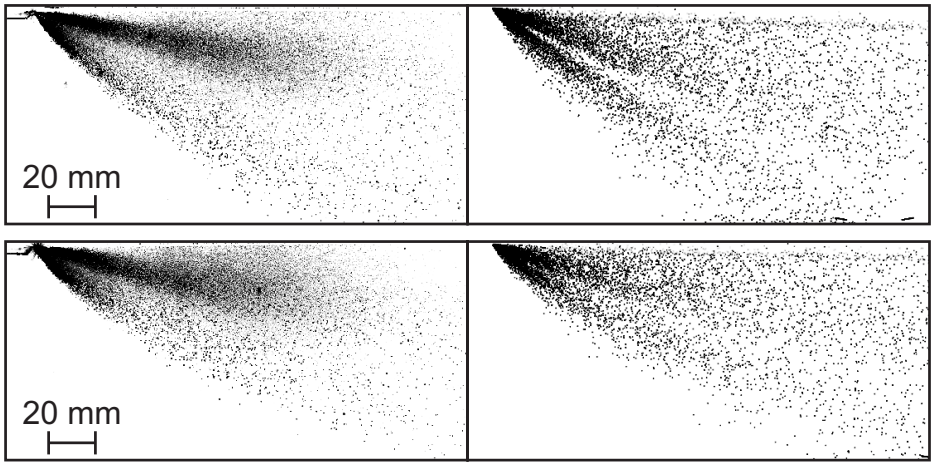

Abbildung 4.6: Lichtschnittvisualisierung des Sprays von Schwarzenberg [106] (links) im Vergleich zur Simulation (rechts) bei einer Queranströmung mit einer mittleren Geschwindigkeit von $\bar{u}_g = 25$ m/s (oben) und $\bar{u}_g = 50$ m/s (unten), jeweils 10 ms nach Beginn der Einspritzung, $T_g = 523$ K

geringen Trägheit von der Gasströmung stark umgelenkt und verbleiben im oberen Bereich des Kanals. Die großen Tropfen haben eine deutlich größere Penetration und erfahren nur eine geringe Umlenkung. Die unterschiedliche Ablenkung bei 25 m/s und 50 m/s Gasgeschwindigkeit wird in der Simulation im Vergleich zu den Messungen gut wiedergegeben.

Der Einfluss der turbulenten Wirbelstrukturen auf die Tropfenausbreitung kann über die Stokes-Zahl

$$St = \frac{\tau_d}{\tau_g} \tag{4.10}$$

abgeschätzt werden. Diese beschreibt das Verhältnis der Partikelrelaxationszeit (siehe Tabelle 3.1) zur relevanten Zeitskala der Gasströmung. Letztere kann in turbulenten Strömungen mit der Kolmogorov-Zeit

$$\tau_g = \sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} = 0.3\,\frac{k}{\varepsilon} \tag{4.11}$$

abgeschätzt werden (z.B. Paschedag [90]). Als kritische Stokes-Zahl gibt Burger [22] einen Wert von $St = 1.6$ an. Unterhalb dieser Stokes-Zahl treten in Wirbelstrukturen Separation und Akkumulation der Tropfen auf, welche nur durch eine direkte numerische Simulation wiedergegeben werden. Bei größeren Stokes-Zahlen zeigt sich eine wellenartige Tropfenflugbahn. Dieser Effekt wird durch das verwendete Tropfendispersionsmodell von Gosman und Ioannides [45] berücksichtigt. Eine Abschätzung der Stokes-Zahl in realen Abgasanlagen zeigt, dass die verwendete Modellierung der Tropfendispersion zulässig ist. Die Stokes-Zahlen sind für die meisten Tropfen deutlich größer als 1.6. Lediglich kleinste Tropfen erfahren eine merkliche Ablenkung von der idealen Flugbahn.

Der Impulseintrag in die Gasphase durch das Spray ist sehr gering. Den Bereich, in dem kein Ansaugen (Entrainment) der Gasphase durch die Flüssigphase stattfindet, geben Ghosh und Hunt [43] mit $u_g/u_{inj} > 0.3, u_g > 10$ m/s an. Der Effekt einer zusätzlichen Vermischung durch induzierte Wirbelstrukturen, wie er z.B. von Campolo et al. [25] bei kleinen Werten für das Verhältnis von Gas- zur Eindüsungsgeschwindigkeit, u_g/u_{inj}, beschrieben wird, hat bei der Einspritzung von HWL einen vernachlässigbaren Einfluss.

5 Spray/Wand-Interaktion

In diesem Kapitel wird zunächst auf die hydrodynamischen Phänomene beim Wandkontakt von Tropfen eingegangen. Ein Spray/Wand-Interaktionsmodell wird für die HWL-Anwendung weiterentwickelt, wofür Visualisierungen von Tropfenketten zur Regimeeinteilung herangezogen werden. Das Spray/Wand-Interaktionsmodell wird anhand von Visualisierungen des Spray/Wand-Kontakts überprüft. Ein Berechnungsmodell für den Wärmeübergang zwischen Tropfen und Wand wird vorgestellt und die Ergebnisse werden mit Temperaturmessungen bei der Spraykühlung für Betriebspunkte ohne und mit Wandfilmbildung verglichen.

5.1 Hydrodynamik beim Wandkontakt

Beim Auftreffen von Tropfen auf eine Oberfläche können eine Vielzahl von verschiedenen physikalischen Phänomenen auftreten. Diese werden in der Literatur häufig als Regime bezeichnet und sind z.B. bei Bai und Gosman [11] ausführlich beschrieben. Im Folgenden werden die wichtigsten Regime kurz erläutert:

Deposition: Adhäsion des Tropfens an der Oberfläche, wobei mit steigender Tropfengeschwindigkeit der anhaftende Tropfen seine sphärische Form verliert und einen linsenförmigen Film ausbildet. An einer benetzten Oberfläche verbindet sich der Tropfen mit dem bestehenden Wandfilm. An einer heißen Oberfläche tritt Sieden auf, welches bei noch höherer Temperatur in das Breakup-Regime übergeht.

Splash: Zerfall des Tropfens in kleinere Sekundärtropfen an einer kalten (trockenen oder nassen) Wand aufgrund seiner hohen kinetischen Energie.

Rebound: Reflektion des Tropfens bei sehr geringer Geschwindigkeit an der nassen Wand aufgrund eines zwischen Tropfen und Film eingeschlossenen Luftpolsters, welches den Kontakt verhindert. An der heißen, trockenen Oberfläche verhindert

ein Dampfpolster den Kontakt zwischen Tropfen und Wand und der Tropfen prallt zurück. Dieser Effekt wird allgemein als Leidenfrostphänomen bezeichnet.

Breakup: Im Unterschied zum Splash-Regime beschreibt dieses Regime den thermisch dominierten Tropfenzerfall an einer heißen Oberfläche.

Darüber hinaus gibt es eine Vielzahl von Übergangsregimen, in denen mehrere dieser Phänomene mit ähnlicher Wahrscheinlichkeit ablaufen.

Die maßgeblichen Einflussgrößen auf die Prozesse bei der Tropfen/Wand-Interaktion sind die Tropfeneigenschaften:

- Durchmesser D
- Geschwindigkeit u

sowie die Stoffeigenschaften der Flüssigkeit:

- Dichte ρ
- Oberflächenspannung σ
- dynamische Viskosität μ
- Siedetemperatur T_{sat}

und die Eigenschaften der Wand:

- Wandtemperatur T_w
- Dichte ρ_w
- Wärmeleitfähigkeit λ_w
- Wärmekapazität $c_{p,w}$
- mittlere Rauigkeit R_a oder gemittelte Rautiefe R_z
- Wandfilmdicke h_f

Die Stoffeigenschaften der Wand wie Dichte, Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität beeinflussen, wie später ausführlich diskutiert wird, den Wärmeübergang zwischen Wand und Tropfen und die effektive Wandtemperatur an der Kontaktstelle. Bei der Beschreibung von Sprays kommen noch die Auftrefffrequenz oder die Tropfendichte dazu. Diese werden in dieser Arbeit vernachlässigt, da die betrachteten Sprays als 'dünne Sprays' bezeichnet werden können. Gravitationskräfte sowie die Eigenschaften des umgebenden Gases und die dadurch ausgeübten Kräfte können vernachlässigt werden.

Die Einflussgrößen lassen sich in dimensionslose Kennzahlen zusammenfassen. Dies hat den Vorteil, dass die Anzahl der Einflussgrößen reduziert wird und zumeist auch ei-

ne Abgrenzung der auftretenden physikalischen Phänomene zufriedenstellend möglich ist.

Die Weber-Zahl setzt die kinetische Energie des Tropfens und seine Oberflächenenergie ins Verhältnis und stellt so eine Kenngröße für die Stabilität des Tropfens bei Aufprallvorgängen dar

$$We = \frac{\rho\, u^2\, D}{\sigma}. \tag{5.1}$$

Das Verhältnis von Trägheitskräften zu viskosen Kräften wird in der Tropfen-Reynolds-Zahl ausgedrückt:

$$Re = \frac{\rho\, u\, D}{\mu} \tag{5.2}$$

Die viskosen Kräfte wirken Schwingungen und der Ausbreitung des Tropfens beim Wandkontakt entgegen.

Darüber hinaus gibt es eine Vielzahl von Kombinationen der obigen Kennzahlen, wie z.B. Capillar-Zahl und Laplace-Zahl, die von verschiedenen Autoren zur Darstellung der Abhängigkeiten eingeführt wurden. Mundo et al. [82] haben als relevante Kenngröße

$$K = \frac{(\rho\, D)^{3/4}\, u^{5/4}}{\sigma^{1/2}\, \mu^{1/4}} = We^{1/2} Re^{1/4} \tag{5.3}$$

eingeführt. Die trockene oder benetzte Wandoberfläche kann mit der dimensionslosen Rauigkeit oder Rautiefe

$$\varepsilon_a = \frac{R_a}{D} \quad \text{oder} \quad \varepsilon_z = \frac{R_z}{D} \tag{5.4}$$

bzw. der dimensionslosen Filmhöhe

$$\delta = \frac{h_f}{D} \tag{5.5}$$

beschrieben werden.

Der Einfluss der Wandtemperatur wird zumeist über das Verhältnis zur Siedetemperatur des Tropfenfluids charakterisiert:

$$T^* = \frac{T_w}{T_{sat}} \tag{5.6}$$

Obwohl sich die physikalischen Effekte beim Tropfenaufprall auf heiße Oberflächen mit der Leidenfrosttemperatur gut voneinander abgrenzen lassen, hat sich die Siedetemperatur bei der Beschreibung des Wandtemperatureinflusses durchgesetzt. Ein Grund

hierfür ist die genaue Kenntnis der Druckabhängigkeit der Siedetemperatur und somit die Einsetzbarkeit bei höheren Drücken in der motorischen Gemischbildung, ein Hauptfokus in den bisherigen Untersuchungen der Tropfen/Wand-Wechselwirkung.

Soweit nicht anders angegeben, werden obige Kennzahlen jeweils mit der wandnormalen Geschwindigkeitskomponente gebildet.

5.2 Modellierung der Spray/Wand-Interaktion

In den meisten technisch relevanten Fragestellungen, wie z.B. der motorischen Gemischbildung oder der Dosierung von HWL, sind die physikalischen Prozesse beim Tropfen/Wand-Kontakt äußerst vielfältig. Neben den oben beschriebenen Einflussgrößen kommen noch stochastische Effekte hinzu, die durch kleinste Störungen im Tropfen oder an der Oberfläche induziert werden. Mit direkter numerischer Simulation lassen sich heutzutage einzelne Fragestellungen bereits zufriedenstellend lösen, siehe z.B. Karl et al. [54], Karl [53] oder Maichle et al. [76]. Für die Berechnung von Sprühstrahlen mit einer Vielzahl von Einzeltropfen sind diese Methoden aufgrund des hohen numerischen Aufwandes nicht einsetzbar. Für Sprayanwendungen wurden deshalb in der Vergangenheit statistische Modelle zur Beschreibung des Wandkontakts in der Literatur vorgestellt, die auf empirischen oder semi-empirischen Korrelationen aufbauen, z.B. Naber und Reitz [85], Bai und Gosman [11], Stanton und Rutland [113, 114] und Mundo et al. [83].

Die Anforderungen an die Modellierung der Spray/Wand-Wechselwirkung lassen sich in zwei Abschnitte unterteilen:

1. Bestimmung des vorliegenden Regimes
2. Bestimmung der sekundären Tropfeneigenschaften

Im Falle von Tropfenzerfall müssen die sekundäre Tropfenmasse, die Tropfengröße und -geschwindigkeit sowie der Austrittswinkel β und die seitliche Ablenkung Ψ bestimmt werden, siehe Abbildung 5.1.

Erst in den letzten Jahren wurden - maßgeblich bedingt durch die Entwicklung direkteinspritzender Brennverfahren - Modelle entwickelt, die auch den Einfluss einer erhöhten Wandtemperatur explizit berücksichtigen, z.B. Senda et al. [107], Ashida et al. [8] oder Kuhnke [68]. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Spray/Wand-

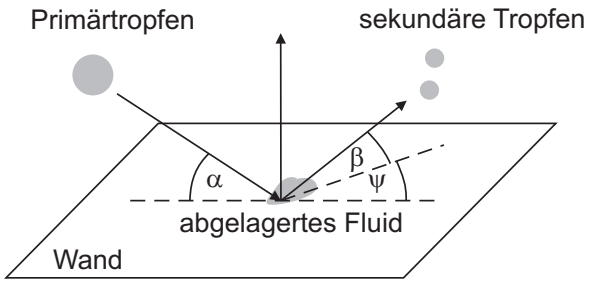

Abbildung 5.1: Tropfenaufprall auf eine Wand

Interaktionsmodell für HWL entwickelt, das auf die Modellierung von Kuhnke [68] zurückgreift.

5.2.1 Spray/Wand-Interaktionsmodell von Kuhnke [68]

Das Modell wurde von Kuhnke innerhalb des Europäischen Projekts *Droplet Wall Interaction Phenomena of Relevance to Direct Injection Gasoline Engines*, DWDIE [36], aufgestellt. Ein Schwerpunkt des Projekts war, die Tropfen/Wand-Wechselwirkung bei erhöhten Wandtemperaturen zu untersuchen. Es wurden zahlreiche Versuche an Einzeltropfen und Tropfenketten sowie an mono- und polydispersen Sprays für unterschiedliche Wandrauigkeiten und Auftreffwinkel durchgeführt. Als Fluid wurden Isooktan, eine Wasser-Glycerin-Mischung und eine Kochsalz-Ethanol-Lösung verwendet. Die Tropfengrößen lagen zwischen 50 μm und 4600 μm.

5.2.1.1 Regimeabgrenzung

Kuhnke verwendet in seiner Modellierung die Kenngröße K zur Beschreibung der Regimegrenzen. Er stellt aus den umfangreichen Messdaten des DWDIE-Projekts und Literaturdaten die in Abbildung 5.2 dargestellte Einteilung in die Regime Deposition, Splash, Rebound und Breakup auf, wobei die kritische K-Zahl, K_{crit}, variiert. Die kritische Grenztemperatur wird bei $T^*_{crit} = 1.1$ angenommen. Unterhalb dieser Temperatur lagert sich Fluid an der Wand ab.

Abbildung 5.3 veranschaulicht die Zerfallsgrenze in Abhängigkeit von der Wandtemperatur und der Rauigkeit für die trockene Wand bei einem Auftreffwinkel von $\alpha = 90°$. Unterhalb der Siedetemperatur nimmt K_{crit} mit steigender Wandtemperatur und abnehmender Rauigkeit zu. Bei heißer Wand ($T^* > 1.1$) variiert K_{crit} zwischen 20 (Auf-

treffwinkel $\alpha = 0°$) und 40 ($\alpha = 90°$), unabhängig von der Rauigkeit. Oberhalb der

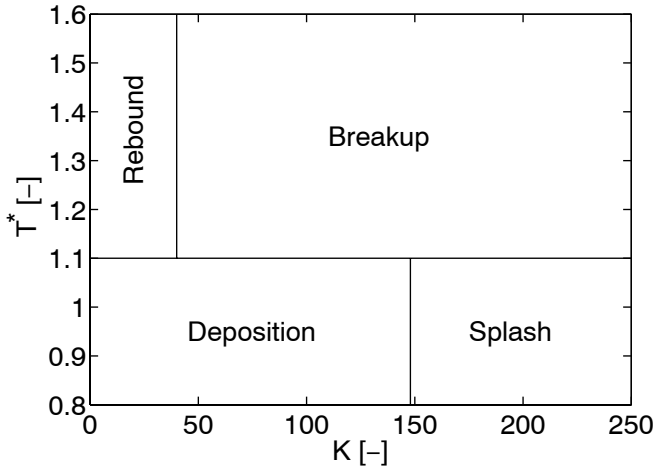

Abbildung 5.2: Vereinfachte Regimeeinteilung für das Spray/Wand-Interaktionsmodell nach Kuhnke

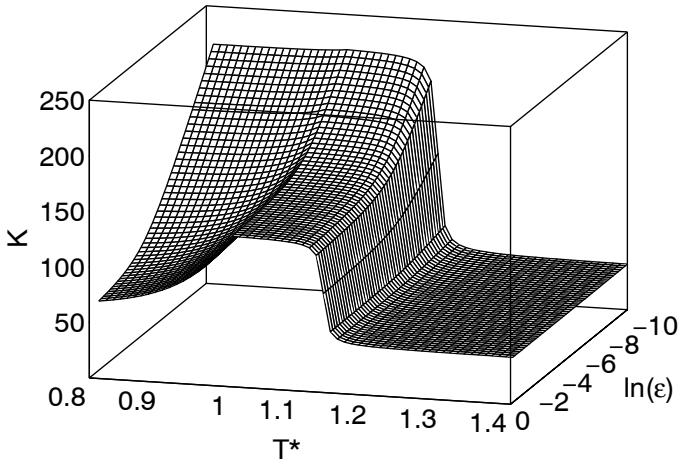

Abbildung 5.3: Kritische K-Zahl für eine trockene Wand in Abhängigkeit von der Rauigkeit ε und der Wandtemperatur T^*, $\alpha = 90°$

dargestellten Fläche zerfällt der Tropfen, unterhalb davon kommt es zur Ablagerung der Fluidmasse bzw. zu Rebound bei hohen Wandtemperaturen. Rebound kann zusätzlich noch bei sehr kleinen We-Zahlen ($We < 5$) an der nassen Wand auftreten, siehe Bai und Gosman [11].

Für die nasse Wand hängt die Splashgrenze von der dimensionslosen Filmdicke δ ab und zeigt um $\delta \approx 1$ ein Maximum, das zwischen $La = 200$ und $La = 1000$ mit zu-

nehmender Laplace-Zahl zunimmt und zu größeren Filmdicken hin verschoben ist, siehe Abbildung 5.4. Für $\delta > 2$ wird eine konstante Splashgrenze angenommen. Die

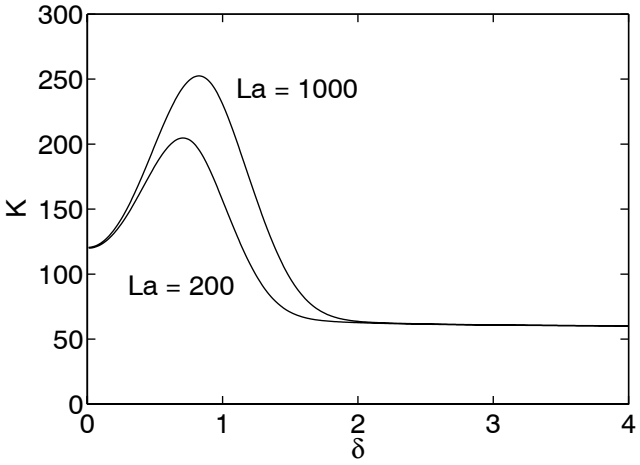

Abbildung 5.4: Abhängigkeit der Splashgrenze von der dimensionslosen Filmhöhe δ bei nasser Wand

mathematische Beschreibung der Regimeabgrenzung kann der Arbeit von Kuhnke entnommen werden.

5.2.1.2 Sekundäre Tropfeneigenschaften

Die Regime Breakup und Splash werden gemeinsam behandelt, wobei je nach Eigenschaften der Oberfläche (trocken/nass, kalt/heiß) unterschiedliche Korrelationen für die sekundären Tropfeneigenschaften verwendet werden. Beim Tropfenzerfall wird eine zuvor festgelegte Anzahl von Parcels, N, initialisiert, denen bestimmte Eigenschaften zugewiesen werden. Primäre Tropfeneigenschaften werden im Folgenden mit dem Index 0 gekennzeichnet, Index 1 bezieht sich auf die sekundären Tropfeneigenschaften.

Deposition

Bei Ablagerung eines Tropfens wird dieser an das Wandfilmmodell übergeben und wirkt dort als Quellterm in den Erhaltungsgleichungen. Ebenso wird die abgelagerte Fluidmasse aus dem Splash behandelt.

Rebound

Beim Rebound eines Tropfens an einer heißen, trockenen Oberfläche beschreiben Wachters und Westerling [121] eine Erhaltung des tangentialen Impulses. Senda et al. [107] geben, basierend auf den Daten von Wachters und Westerling, eine Korrelation für den wandnormalen Impuls an, die im Modell verwendet wird:

$$We_1 = 0.678\, We_0\, e^{-4.415\cdot 10^{-2} We_0} = \frac{\rho\, u_1^2\, D}{\sigma}. \tag{5.7}$$

u_1 ist die wandnormale Geschwindigkeit des abprallenden Tropfens.

Breakup und Splash

Sekundäre Masse: Die sekundäre Tropfenmasse m_1 bestimmt Kuhnke über lineare Interpolation zwischen kalter Wand ($T^* \leq 0.8$) und heißer Wand ($T^* \geq 1.1$) zu

$$\frac{m_1}{m_0} = \nu_m = \min(1 + \nu_f,\ \frac{T^* - 0.8}{1.1 - 0.8}(1 - \nu_{BG}) + \nu_{BG}) \tag{5.8}$$

mit dem Verhältnis der Filmmasse der jeweiligen Zelle zur Tropfenmasse $\nu_f = m_f/m_0$ für die nasse Wand und $\nu_f = 0$ für die trockene Wand. ν_{BG} ist dabei die von Bai und Gosman [12] für eine trockene bzw. nasse Wand vorgeschlagene Korrelation für Splash,

$$\nu_{BG} = \begin{cases} 0.2 + 0.6\, r & \text{trockene Wand} \\ 0.2 + 0.9\, r & \text{nasse Wand.} \end{cases} \tag{5.9}$$

r ist eine gleichverteilte Zufallszahl zwischen 0 und 1.

Tropfengröße: Der Korrelation für die trockene Wand liegen die Daten von Senda et al. [107] und Stanton und Rutland [113, 114] zu Grunde, für die nasse Wand basiert die Korrelation auf den Angaben von Nagaoka et al. [87]. Für den mittleren sekundären Tropfendurchmesser D_{10} folgt

$$\frac{D_{10}}{D_0} = \begin{cases} 3.3 e^{3.6(\alpha/180°)^2 We^{-0.65}} & \text{trockene Wand} \\ 2.2 e^{3.6(\alpha/180°)^2 We^{-0.36}} & \text{nasse Wand.} \end{cases} \tag{5.10}$$

In der Simulation wird beim Tropfenzerfall eine zuvor definierte Anzahl von sekundären Tropfenpaketen initialisiert, deren jeweilige Tropfengröße mit einer inversen Weibullverteilung mit dem Formfaktor $q = 1.35$ und dem Mittelwert D_{10} bestimmt wird.

Tropfengeschwindigkeit: Die sekundäre Tropfengeschwindigkeit für eine trockene Wand ergibt sich aus einer Energiebetrachtung unter Berücksichtigung der kinetischen Energie, der Oberflächenenergien und der Verteilung der sekundären Tropfen mit einem winkelabhängigen Energieverlust. Für eine nasse Wand verwendet Kuhnke die Korrelation von Nagaoka et al. [87]. Für die absolute Weber-Zahl, gebildet mit dem Betrag des Geschwindigkeitsvektors, folgt

$$We_{a,1} = \begin{cases} \frac{D_{10}}{D_0}\left(We_{a,0}\left(1-\eta'\sin^2\alpha\right)+12\right) - \frac{12}{\nu_{32}} & \text{trockene Wand} \\ \max(51 - 7.1e^{3.4\frac{\alpha}{180°}},\ c_\alpha We_{a,0}) & \text{nasse Wand} \end{cases} \tag{5.11}$$

mit

$$\eta' = 0.85 \text{ und } c_\alpha = -0.378(\frac{\alpha}{180°})^2 - 0.123\frac{\alpha}{180°} + 0.156.$$

Das Verhältnis $\nu_{32} = D_{32}/D_{10}$ ergibt sich aus der zugrunde gelegten Weibullverteilung für die Tropfengrößen zu $\nu_{32} = 2$. Wie die Tropfengrößen werden die Geschwindigkeiten der generierten Tropfenpakete aus einer inversen Weibullverteilung mit dem Formfaktor $q = 1.35$ bestimmt.

Austrittswinkel: Bei der Beschreibung des mittleren sekundären Winkels $\bar{\beta}$ berücksichtigt Kuhnke mehrere Literaturstellen, Mundo et al. [82], Nagaoka et al. [87], Akhtar und Yule [7] und die Ergebnisse des DWDIE-Projekts:

$$\bar{\beta} = \begin{cases} 9.3° + \ln(\varepsilon_z)(2.7° - 0.03\alpha) + 0.22\alpha & \text{kalte, trockene Wand} \\ 0.225\,\alpha\, e^{(0.017/°\alpha - 0.937)^2} & \text{nasse Wand} \\ \alpha\, 0.96\, e^{-0.0045\,We} & \text{heiße Wand} \end{cases} \tag{5.12}$$

Die Winkel der sekundären Tropfen folgen einer logistischen Verteilung mit einer Verteilungsbreite von 4°.

Seitliche Ablenkung: Aufbauend auf den Daten von Naber und Reitz [85] folgt für die seitliche Ablenkung

$$\Psi = -\frac{180^\circ}{\omega} \ln(1 - r(1 - e^{-\omega})) \tag{5.13}$$

mit

$$\omega = \begin{cases} \sqrt{\frac{1+8.872\cos(1.152\alpha)}{1-\cos\alpha}} & \alpha \leq 80^\circ \\ \frac{\pi^2}{2}\cos\alpha & \alpha > 80^\circ \end{cases} \tag{5.14}$$

und einer gleichverteilten Zufallszahl r zwischen 0 und 1.

Im Fall der Berechnung dichter Sprays gibt es zusätzlich Korrelationen z.B. für Zerfallsgrenze, Tropfengröße und sekundäre Winkel. Da in der vorliegenden Arbeit durchweg dünne Sprays betrachtet werden, wird auf eine Darstellung der Modellierung der dichten Sprays an dieser Stelle verzichtet.

5.2.2 Spray/Wand-Interaktionsmodell für HWL

Das Modell von Kuhnke wurde für den Einsatz für die Benzindirekteinspritzung entwickelt. Im Folgenden werden die Übertragbarkeit auf die Berechnung der HWL-Dosierung und die notwendigen Änderungen diskutiert.

Statistische Spray/Wand-Interaktionsmodelle sind strenggenommen nur in dem Parameterbereich gültig, in dem die Korrelationen für die sekundären Tropfeneigenschaften bestimmt wurden. Viele der beim DWDIE-Projekt und an anderen Stellen in der Literatur gegebenen Daten, welche für die Modellierung verwendet wurden, sind mit Tropfengrößen zwischen 50 und 200 μm und Geschwindigkeiten im Bereich von 5 - 25 m/s erstellt worden. Als Fluid wurden wegen der einfachen Handhabbarkeit als Ersatzstoff häufig Wasser oder wässrige Lösungen eingesetzt. Die Ergebnisse lassen sich deshalb prinzipiell auf die HWL-Dosierung übertragen. Das Modell von Kuhnke bietet weiterhin den Vorteil, dass eine breite Datenbasis herangezogen wurde und eine Vielzahl von physikalischen Effekten, speziell der Einfluss der Wandtemperatur, mit abgebildet wird.

Für die nasse Wand basieren die Korrelationen der sekundären Tropfengröße, -geschwindigkeit und des Austrittswinkels auf den Daten von Nagaoka et al. [87], die ein dichtes Spray untersuchten. Simulationen im Rahmen dieser Arbeit mit einem dünnen Spray bei einer kalten, teilweise benetzten Wand zeigten unphysikalisch hohe wandnormale und radiale Eindringtiefen. Vergleichsrechnungen unter Verwendung der

Korrelationen für eine trockene, kalte Wand zeigten eine deutlich bessere Wiedergabe der makroskopischen Sprayeigenschaften (siehe Abschnitt 5.7.5). Abweichend vom ursprünglichen Modell werden diese Korrelationen in dieser Arbeit als erster Ansatz verwendet.

Für die heiße Wand wurden in ersten Rechnungen mit dem Modell von Kuhnke zu geringe Eindringtiefen der sekundären Tropfen vorhergesagt. Da die Eindringtiefe sowohl von der sekundären Tropfengröße als auch von deren Geschwindigkeit abhängt, wird deren Zusammenhang anhand der Energiegleichung für die Tropfen beim Wandkontakt im Folgenden diskutiert.

Folgende Annahmen werden zur Aufstellung der Energiegleichung der Tropfen getroffen (siehe auch Kuhnke [68]):

- kinetische Energie, Oberflächenenergie und Dissipation werden berücksichtigt
- es werden adiabate Bedingungen angenommen, die Stoffwerte sind konstant
- die Verteilung der Energie zwischen sekundären Tropfen und abgelagertem Fluid erfolgt entsprechend der jeweiligen Massenanteile
- die Energiedissipation resultiert komplett aus der kinetischen Energie

Mit der Dissipation $dE = \eta E_{kin}$ folgt für die Energiegleichung

$$E_{kin1} + E_{s1} = \nu_m (E_{kin0} + E_{s0} - dE). \tag{5.15}$$

Die mittleren Durchmesser einer Tropfenverteilung $f(D)$ sind durch

$$D_{ij} = \left[\frac{\int f(D) D^i dD}{\int f(D) D^j dD} \right]^{1/(i-j)} \tag{5.16}$$

gegeben. Mit der Verteilung der sekundären Tropfen ergibt sich damit aus Gleichung (5.15)

$$\frac{1}{2} N_1 \frac{\pi}{6} \rho D_{30}^3 u_{a1}^2 + \pi \sigma N_1 D_{20}^2 = \nu_m (\frac{1}{2} N_0 \frac{\pi}{6} \rho D_0^3 u_{a0}^2 (1 - \eta) + \pi \sigma N_0 D_0^2). \tag{5.17}$$

Mit $N_1 D_{30}^3 = \nu_m N_0 D_0^3$ und der absoluten Weber-Zahl folgt schließlich

$$We_{a1} = \frac{D_{10}}{D_0} We_{a0} (1 - \eta) - 12 (\frac{D_{10}}{D_{32}} - \frac{D_{10}}{D_0}). \tag{5.18}$$

Bei Kenntnis des Verhältnisses $\nu_{32} = D_{32}/D_{10}$ der sekundären Tropfen sind in Gleichung (5.18) die sekundäre Weber-Zahl We_{a1} und das Größenverhältnis D_{10}/D_0 unbekannt. Ist eine der Größen bekannt, lässt sich die andere direkt daraus bestimmen.

Wird die komplette Energie in Oberflächenenergie umgewandelt ($We_{a1} = 0$), folgt als unteres Limit für das Verkleinerungsverhältnis

$$\frac{D_{10}}{D_0} = \frac{1}{\nu_{32}} \left(1 + \frac{We_{a0}}{12}(1-\eta)\right)^{-1} \tag{5.19}$$

bzw. für D_{32}/D_0

$$\frac{D_{32}}{D_0} = \left(1 + \frac{We_{a0}}{12}(1-\eta)\right)^{-1}. \tag{5.20}$$

Abbildung 5.5 stellt für den senkrechten Tropfenaufprall auf eine trockene Wand das Zerkleinerungsverhältnis dar. Die Korrelation nach Gleichung (5.10) für D_{10}/D_0

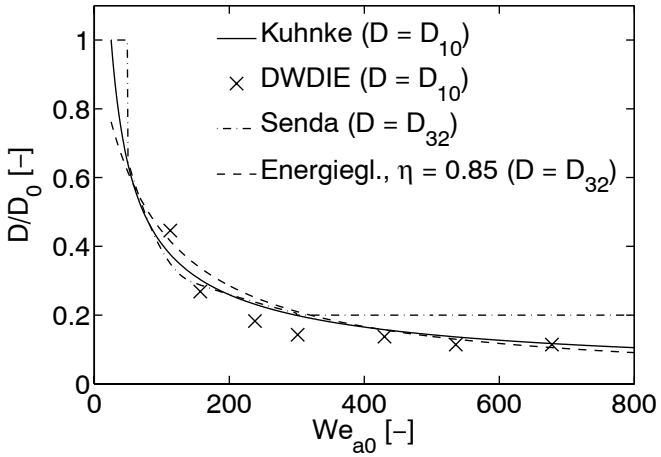

Abbildung 5.5: Tropfengrößen-Korrelationen für senkrechten Tropfenaufprall auf eine trockene Wand

stimmt gut mit den Daten des Lehrstuhls für Wärme- und Stoffübertragung (WSA) der RWTH Aachen aus dem DWDIE-Projekt [36] überein. Erstaunlicherweise liegt auch eine gute Übereinstimmung mit den Daten aus Senda et al. [107] vor, obwohl die Autoren das Verhältnis D_{32}/D_0 angeben. Die Daten müssten sich um den Faktor $\nu_{32} = D_{32}/D_{10}$ unterscheiden, für welchen in der Literatur unterschiedliche Werte angegeben werden. Kuhnke schätzt ν_{32} aus der Verteilungsfunktion des WSA innerhalb

des DWDIE-Projekts mit $\nu_{32} = 2$ ab. Aus den direkt gemessenen Tropfengrößen D_{10} und D_{32} des WSA folgt $\nu_{32} = 1.26$ ... 1.65. Bei Akhtar und Yule [7] findet man einen Wert von $\nu_{32} = 1.48$. Die Senda-Daten lassen sich zufriedenstellend durch Gleichung (5.20) mit 85 % Energieverlust beschreiben.

Abbildung 5.6 vergleicht das Verhältnis D_{10}/D_0 nach Gleichung (5.19) für einen mittleren Wert von $\nu_{32} = 1.45$ mit den Daten von Kuhnke und den Angaben aus dem DWDIE-Projekt. Mit einem Verlust von 90 % ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Korrelationen. Wie die Gegenüberstellung zeigt, lässt sich die sekundäre

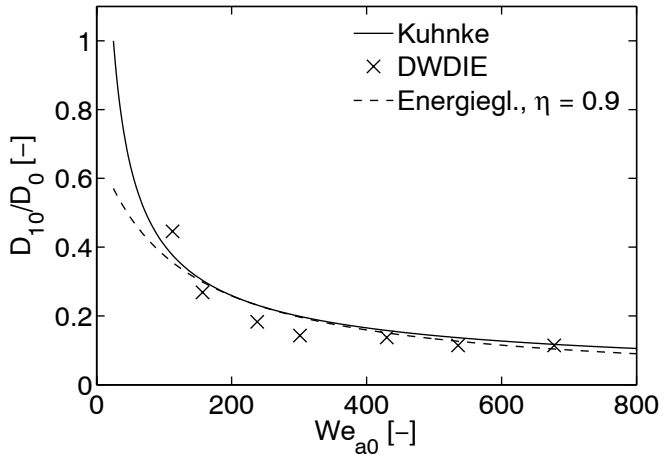

Abbildung 5.6: Korrelationen für D_{10}/D_0 bei senkrechtem Tropfenaufprall auf eine trockene Wand, $\nu_{32} = 1.45$

Tropfengröße aus der Energiegleichung nach (5.19) bestimmen, wenn ein Verlust von 85 - 90 % angenommen wird. Diese Verluste beinhalten die kinetische Energie der sekundären Tropfen. Das heißt, die reine Dissipation ist geringer als 85 - 90 %, da ein Teil der Energie in kinetischer Energie der Sekundärtropfen erhalten bleibt.

Ist der rein dissipative Verlust bekannt, kann über Gleichung (5.18) mit den zuvor bestimmten sekundären Tropfengrößen die Geschwindigkeit der Tropfen berechnet werden. Kuhnke gibt hierfür einen winkelabhängigen Verlust an, der bei senkrechtem Aufprall 85 % beträgt (siehe Gleichung (5.11)). Im Gegensatz dazu führt Kuhnke eine Regressionsanalyse mit den Daten von Senda et al. durch und gibt hierfür Verluste an, die sich aus 52 % der primären kinetischen Energie und einer dimensionslosen Aktivierungsenergie von $We = 14$ für den Zerfall zusammensetzen. Die sekundären Geschwindigkeiten liegen damit in dem von Senda et al. angegebenen Bereich von 11 % und 33 % der Ausgangsgeschwindigkeit. Die Dissipation η wird daher in Glei-

chung (5.11) im Folgenden mit 55 % angenommen. Wie die Rechnungen später zeigen, können damit die gemessenen Eindringtiefen zufriedenstellend abgebildet werden.

Wie in Abschnitt 5.7 aufgezeigt werden wird, nimmt mit steigender Harnstoffkonzentration im Tropfen die Leidenfrosttemperatur deutlich zu, während die Siedetemperatur nur wenig ansteigt. Es kann schon bei höheren Temperaturen zur Wandbenetzung und Filmbildung kommen. Dies bedeutet, dass die für Kraftstoffe und Alkohole experimentell bestimmte und der Modellierung von Kuhnke zugrunde gelegte kritische Grenztemperatur $T^*_{crit} = 1.1$ für HWL nicht gültig ist und einer entsprechenden Anpassung bedarf.

5.3 Wärmeübergang beim Wandkontakt

Das Verhalten von Tropfen beim Wandkontakt wird durch die Oberflächentemperatur beeinflusst. Je nach Wandtemperatur stellen sich unterschiedliche Regime ein, wie im vorherigen Kapitel aufgezeigt wurde. Durch den Wärmeübergang von der heißen Oberfläche an die Tropfen kühlt die Oberfläche aus. Wenn die Temperatur lokal unter eine kritische Übergangstemperatur abkühlt, kommt es zur Benetzung der Oberfläche und es kann sich ein Wandfilm ausbilden. Als Benetzung wird im Folgenden der Zustand definiert, bei welchem noch nach der Tropfenkontaktzeit nach Rayleigh (Gleichung (5.22)) Fluid auf der Wand abgelagert bleibt.

Neben dem dynamischen Tropfenverhalten hängt auch der Wärmeübergang stark von der Oberflächentemperatur ab. Für einen aufliegenden Film werden im Folgenden die unterschiedlichen Wärmeübergangsregime für Strömungssieden anhand der Nukiyama-Kurve für Wasser, Abbildung 5.7, erläutert. Unterhalb der Siedetemperatur nimmt die Wärmestromdichte aufgrund von Konvektion mit der Oberflächentemperatur zu. Ab einer Übertemperatur $\Delta T_e = T_w - T_{sat} \gtrsim 5$ K beginnt der Bereich des Blasensiedens, an der Fluid-Festkörper-Grenzfläche bilden sich erste Dampfblasen. Die Wärmestromdichte steigt bis zu einem maximalen Wert (entspricht der kritischen Wärmestromdichte) bei ungefähr 30 K Übertemperatur an. Diese Temperatur wird als Nukiyama-Temperatur bezeichnet. Daran schließt sich ein Übergangsbereich an, bei welchem die Ausdehnung des isolierend wirkenden Dampfpolsters mit zunehmender Wandtemperatur ansteigt, bis am Leidenfrostpunkt ein geschlossenes Dampfpolster vorliegt. Oberhalb der Leidenfrosttemperatur nimmt der Wärmeübergang durch das Dampfpolster mit steigender Wandtemperatur zu.

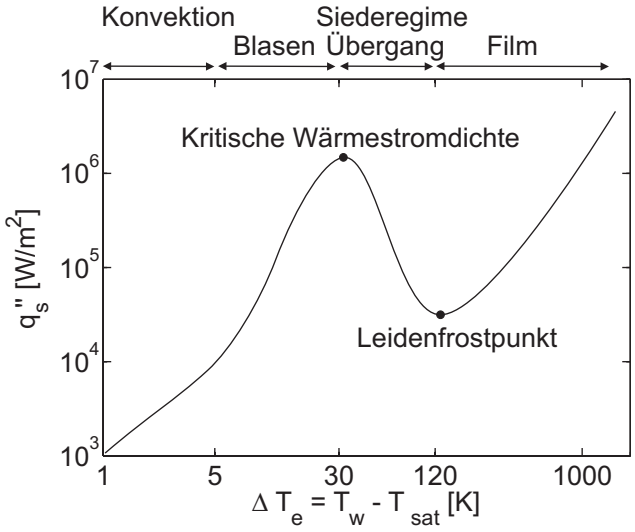

Abbildung 5.7: Nukiyma-Siedekurve für Wasser nach Incropera und De Witt [50].

Für einen auf einer heißen Oberfläche aufgelegten Tropfen lässt sich ein Verdampfungszeitdiagramm erstellen, das bei der kritischen Wärmestromdichte ein Minimum und bei der Leidenfrosttemperatur ein Maximum in der Verdampfungszeit aufweist. Die Nukiyama-Kurve kann jedoch nur für den quasistationären Wärmeübergang zwischen Tropfen und Wand verwendet werden, das heißt, wenn es zur Benetzung der Wand mit Fluid kommt. Der Spray/Wand-Kontakt ist ein hochdynamischer Vorgang mit einer Überlagerung von Wärmeübergang und Tropfendynamik. Die Kontaktzeiten für die hier auftretenden Sprühstrahlen liegen im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-4} Sekunden. Während sich der Wärmeübergang für den benetzenden Tropfen für $T_w < T_L$ mit der Nukiyama-Kurve abbilden lässt, müssen für Oberflächentemperaturen oberhalb der Leidenfrosttemperatur in der Simulation andere Modellansätze verwendet werden. Im Folgenden sollen die dabei ablaufenden physikalischen Effekte und die Modellbildung erläutert werden.

Trifft ein Tropfen auf eine heiße Oberfläche, kommt es auch oberhalb der Leidenfrosttemperatur zum direkten Flüssigkeit-Festkörper-Kontakt, siehe Toda [117, 118], Bolle und Moureau [15] und Wruck [125]. Über die Kontaktfläche Tropfen-Wand geht Wärme von der Wand an den Tropfen über. Es bildet sich ein Temperaturgradient im Tropfen und in der Wand aus. Durch die Tropfendeformation wird eine Strömung im Tropfen induziert, es kommt zur Überlagerung von Wärmeleitung und Konvektion. Es wird davon ausgegangen, dass im Bereich der Kontaktfläche eine Überhitzung des Fluids weit über den Siedepunkt auftritt [86, 125]. Dies hat eine rasche Verdunstung

durch Siedevorgänge zur Folge, welche wiederum durch die Verdunstungsenthalpie zur Kühlung des Fluids beitragen. Wenn der Druck in den Dampfblasen durch die Verdunstung an der Kontaktfläche groß genug ist, kommt es zum Abheben des Tropfens und ein durchgehendes Dampfpolster bildet sich aus. Die Komplexität der ablaufenden physikalischen Prozesse verdeutlicht, dass bei einer auf Einzeltropfen basierenden Modellbildung für den Einsatz in einem CFD-Code Vereinfachungen und Modellannahmen getroffen werden müssen.

In der Modellierung des Wärmeübergangs finden sich in der Literatur prinzipiell zwei unterschiedliche Ansätze. Im ersten Ansatz, wie ihn z.B. Senda et al. [107] in der motorischen Gemischbildung anwenden, wird der Wärmeübergang mittels Konvektion und eines von der Wandtemperatur abhängigen Wärmeübergangskoeffizienten α bestimmt. Dagegen verwendet Meingast [81] den auf Arbeiten von Wruck [125] und Aamir und Watkins [1] aufbauenden Ansatz der Wärmeleitung. Die Übereinstimmung der berechneten mit gemessenen Wärmeströmen für ein dichtes Dieselspray ist jedoch nicht zufriedenstellend. Eigene Berechnungen für HWL mit den aufgeführten Modellen zeigen ebenfalls starke Abweichungen von den in Abschnitt 5.7.2 vorgestellten Abkühlkurven.

Es wurde deshalb eine Modellerweiterung, basierend auf den Vorstellungen von Wruck, durchgeführt. Die während des Direktkontakts (Zeitdauer t_{dc}) übergehende Wärmemenge ist um ein Vielfaches größer als die Wärmemenge, die nach dem Ausbilden des Dampfpolsters übertragen wird, siehe Bolle und Moureau [15] und Wruck [125]. Daher wird lediglich die erste Periode des Direktkontakts berücksichtigt. Dem Modell liegt der Kontakt zweier halbunendlicher Körper (siehe auch Baehr und Stephan [10]), im vorliegenden Fall Tropfen und Wand, zugrunde. Die Kontaktkörper berühren sich für eine gewisse Zeitdauer an einer gemittelten Kontaktfläche. Der Ansatz basiert auf eindimensionaler, transienter Wärmeleitung in beiden Kontaktpartnern. Aus den Temperaturgradienten an der Kontaktfläche lässt sich die für den Kontaktvorgang übertragene Wärmemenge berechnen. Nach Meingast [81] folgt

$$Q_{w-d} = A_{kont} \frac{2\sqrt{t_{dc}}}{\sqrt{\pi}} \frac{b_w b_d}{b_w + b_d} (T_w - T_d) \tag{5.21}$$

mit den Wärmeeindringkoeffizienten der beiden Kontaktpartner

$$b_i = \sqrt{(\lambda \rho c_p)_i}.$$

Neben den Temperaturen hängt die übertragene Wärmemenge somit von der Kontaktfläche und der Kontaktzeit ab. Für diese Größen finden sich in der Literatur keine allgemein gültigen physikalischen Modelle, stattdessen werden empirische Korrelationen in Abhängigkeit der *We*- bzw. *K*-Zahl größtenteils aus Messdaten abgeleitet. Unterhalb der Zerfallsgrenze, die an der heißen Wand je nach Autor für nahezu senkrechten Tropfenaufprall zwischen $We = 60 \pm 10$ (Akhtar und Yule [7]), $We = 80$ (Bolle und Moureau [15]) und $We = 100$ (Wruck [125]), bzw. mit $K = 40$ (Kuhnke [68]) angegeben wird, kann die Kontaktzeit mit der Rayleigh-Zeit für einen schwingenden Tropfen beschrieben werden [121]:

$$t_{ray} = \frac{\pi}{4}\sqrt{\frac{\rho\, D^3}{\sigma}}. \tag{5.22}$$

Oberhalb der Zerfallsgrenze reißt der Tropfen bei seiner maximalen Ausdehnung. Für diesen Fall führt Wruck als Kontaktzeit einen Mittelwert aus der Rayleigh-Zeit und der doppelten charakteristischen Zeit von Bolle und Moureau [15], $2\,t^* = 2\,D/u$, ein:

$$t_{kont} = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\left[\frac{\rho\, D^5}{\sigma\, u^2}\right]^{0.25}. \tag{5.23}$$

Die Kontaktzeit nach Wruck findet sich in den theoretischen Überlegungen von Kuhnke oberhalb der Zerfallsgrenze ($t_{kont} = 0.4\ t_{ray}$) und den experimentellen Daten von Suzuki und Mitachi [116] ($t_{kont} = 1.85\ We^{0.16}\ t^*$) in erster Näherung bestätigt, wie Abbildung 5.8 zeigt.

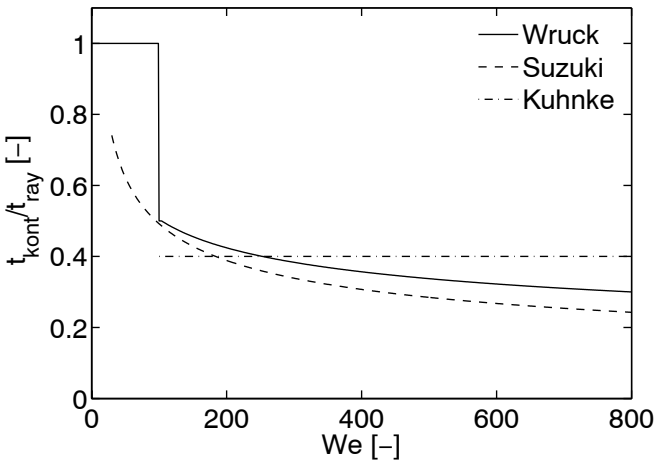

Abbildung 5.8: Kontaktzeiten beim Tropfenaufprall

Die Kontaktfläche kann bei Kenntnis des zeitlichen Verlaufs der Tropfendeformation an der Kontaktfläche durch Integration und Mittelung nach

$$A_{kont} = \frac{1}{t_{dc}} \int_0^{t_{dc}} \frac{\pi}{4} D^2(t) dt \tag{5.24}$$

bestimmt werden.

Die Ergebnisse von Karl et al. [54] und Kubitzek [67] an heißen Wänden zeigen, dass das Zusammenziehen der Lamelle beim Abheben des Tropfens etwas langsamer abläuft als das Ausbreiten in der ersten Periode des Wandkontakts. In erster Näherung lässt sich dieses Verhalten mit einer Sinus-Kurve beschreiben. Somit folgt für den zeitlichen Verlauf des Tropfendurchmessers unterhalb der Zerfallsgrenze ($K < 40$)

$$D(t) = D_{max} \sin(\frac{t}{t_{kont}} \pi) \tag{5.25}$$

bzw. bei Tropfenzerfall ($K > 40$)

$$D(t) = D_{max} \sin(\frac{t}{t_{kont}} \frac{\pi}{2}). \tag{5.26}$$

Für den maximalen Durchmesser finden sich in der Literatur eine Vielzahl von Korrelationen. Im Folgenden werden einige Literaturdaten für Wasser und Tropfengrößen bis maximal 600 μm vorgestellt. Karl [53] berechnet den maximalen Durchmesser aus der Energiebilanz unter Berücksichtigung der Verluste. Diese beschreibt er mit einer bis zu $We = 25$ gültigen experimentell gewonnenen Korrelation. Für größere Weber-Zahlen, für die der Autor die Verlustkorrelation extrapoliert, wird der maximale Tropfendurchmesser etwas überschätzt. Akao et al. [6] geben eine experimentell bestimmte Korrelation für Tropfen von 290 μm Größe für eine Wandtemperatur von 673 K an. Akhtar und Yule [7] untersuchten den Tropfen/Wand-Kontakt für Tropfengrößen zwischen 20 und 160 μm und geben den maximalen Tropfendurchmesser jeweils für einen Temperaturbereich unterhalb und einen Bereich oberhalb der Leidenfrosttemperatur an. Senda et al. [107] bestimmen eine Korrelation für Tropfengrößen von ca. 500 μm und eine Wandtemperatur von 473 K. In Abbildung 5.9 sind die entsprechenden Korrelationen dargestellt.

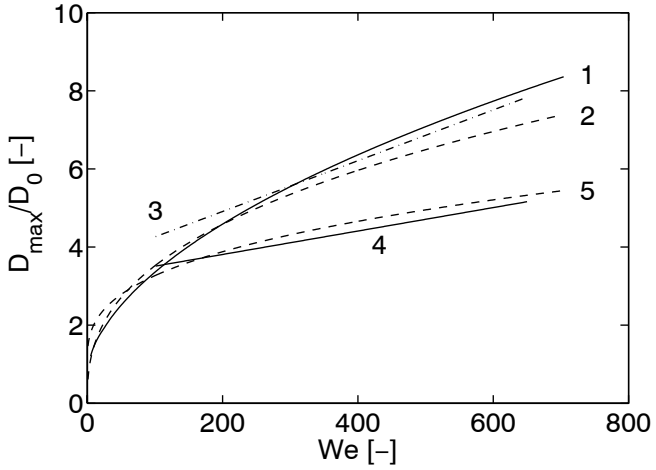

Abbildung 5.9: Maximaler Tropfendurchmesser beim Wandkontakt nach Karl [53] (1), Akao et al. [6] (2), Akhtar und Yule [7] für 433 - 473 K (3) und 533 - 673 K (4) und Senda et al. [107] (5)

Die Daten lassen sich in den Bereich oberhalb der von den Autoren angegebenen Leidenfrosttemperatur (1 - 3) und unterhalb der Leidenfrosttemperatur (4 und 5) unterteilen. Oberhalb des Leidenfrostpunkts führt das sich ausbildende Dampfpolster zu einer reibungsarmen Ausbreitung des Tropfens und somit zu einer Zunahme der maximalen Ausdehnung. Dies findet sich in den Ergebnissen von Chaves et al. [26] bestätigt, welche Ethanoltropfen mit 1.8 mm Durchmesser untersuchen. Für die Berechnung des Wärmeübergangs ist es notwendig, dass die eingesetzte Korrelation für den maximalen Durchmesser der Kontaktfläche für kleine Weber-Zahlen gegen Null geht. In der Literatur wird zumeist der für die Weber-Zahl maximal auftretende Tropfendurchmesser bestimmt und angegeben, womit die Korrelationen für kleine Weber-Zahlen gegen Eins gehen. Dies führt jedoch in der Berechnung zu einem unphysikalisch hohen Wärmeübergang für Tropfen mit kleinen Weber-Zahlen, z.B. [1, 8, 81, 125]. In dieser Arbeit wird die Korrelation von Akao et al. [6]

$$\frac{D_{max}}{D_0} = 0.61\ We^{0.38} \tag{5.27}$$

verwendet. Diese gibt den Tropfendurchmesser an der für den Wärmeübergang relevanten Kontaktfläche wieder.

Als letzte unbekannte Größe in Gleichung (5.21) muss noch die eigentliche Direktkontaktzeit bestimmt werden. Nacheva [86] führt eine Limitierung des Wärmeübergangs

durch die maximale Überhitzung des Tropfens als Modellparameter ein. Dies impliziert jedoch eine homogene Temperaturverteilung im Tropfen, was den Temperatureindringtiefen innerhalb der Kontaktzeit, welche circa eine Größenordnung geringer sind als die Tropfendurchmesser, widerspricht. Weiterhin wird die Kühlung durch die Verdunstungsenthalpie nicht berücksichtigt, welche gegenüber der Wärmemenge, die zur Erwärmung des Tropfens benötigt wird, deutlich überwiegt. Bei Kenntnis der verdunstenden Masse kann dieser Ansatz erfolgreich weiter verfolgt werden.

In dieser Arbeit wird direkt die Siedeverzugszeit t_s als Modellgröße verwendet, welche die Zeitdauer vom ersten Kontakt des Tropfens mit der Wand bis zur Ausbildung des isolierenden Dampfpolsters beschreibt. Abbildung 5.10 verdeutlicht den zeitlichen Ablauf des Tropfenverhaltens, welcher der Modellierung zugrunde liegt.

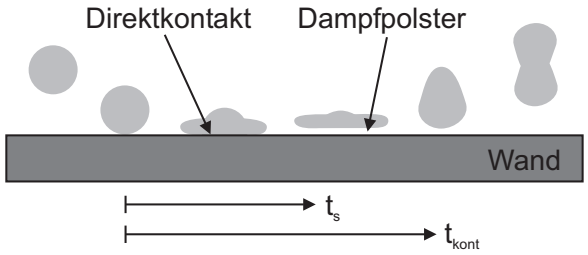

Abbildung 5.10: Zeitliche Abfolge der Tropfendeformation mit Bildung eines Dampfpolsters

Die Direktkontaktzeit ergibt sich als das Minimum aus der Kontaktzeit und der Siedeverzugszeit

$$t_{dc} = \min(t_{kont}, t_s). \tag{5.28}$$

Die Siedeverzugszeit hat somit einen entscheidenden Einfluss auf die übertragenen Wärmemengen. Sie lässt sich als physikalisch motivierten Modellparameter auslegen, mit dem Modellannahmen und Unsicherheiten der empirischen Korrelationen für die Kontaktzeit und Tropfenausbreitung kompensiert werden. Die Siedeverzugszeit wird in Kapitel 5.7.3 beispielhaft experimentell bestimmt. Da das Modell auf den physikalischen Vorgängen eines ungestörten Tropfen/Wand-Kontakts aufbaut, ist es nur für dünne Sprays gültig.

Bei der Umsetzung der Modellierung in FIRE [9] wird die übertragene Wärme durch die für die komplette Verdunstung notwendige Wärme limitiert. Die Tropfentemperatur wird entsprechend der übertragenen Wärmemenge neu bestimmt. Die übertragene

Wärmemenge tritt als Quellterm in der Energiegleichung für die entsprechende Wandzelle auf.

5.4 Wandfilm

Durch die Ablagerung von Tropfen kann sich ein Wandfilm ausbilden. Im Folgenden werden die Modellierungsansätze für die Anwendung bei der HWL-Einspritzung erläutert. In FIRE [9] wird der Wandfilm mit einer 2-dimensionalen Finiten-Volumen-Methode behandelt. Gasphase und Wandfilm werden dabei als separate Phasen betrachtet, welche über semi-empirische Randbedingungen miteinander gekoppelt sind. Der Film wird durch die angreifende Schubspannung, die Gravitation und durch Druckkräfte transportiert, wobei analytische Filmgeschwindigkeitsprofile anstatt einer Impulsgleichung verwendet werden. Weitere Modellannahmen sind:

- die Filmdicke ist im Vergleich zum Strömungsquerschnitt der Gasphase gering, somit ist keine geometrische Gitteranpassung notwendig
- die Welligkeit des Films wird durch eine der Filmhöhe überlagerte Rauigkeit beschrieben
- die Filmoberfläche ist parallel zur Wand
- Trägheitskräfte und seitliche Scherkräfte können aufgrund der geringen Filmhöhen und Geschwindigkeiten vernachlässigt werden
- die Wandtemperatur ist unterhalb der Siedetemperatur

Für die HWL-Anwendung ergeben sich gegenüber dem ursprünglichen Einsatzgebiet der Saugrohreinspritzung weitere Anforderungen an die Wandfilmmodellierung. Der Einfluss des gelösten Harnstoffs im Wandfilm auf den Filmtransport sowie den Stoff- und Wärmeübergang wird durch die Einführung einer Zwei-Komponenten-Formulierung berücksichtigt. Die Korrelationen für den Stoff- und Wärmeübergang werden für Wandtemperaturen zwischen Siedepunkt und Leidenfrostpunkt von HWL erweitert. Die Energiegleichung des Wandfilms wird mit einem adaptiven Zeitschrittverfahren gelöst und mit der Energiegleichung der Wand gekoppelt.

5.4.1 Filmtransport

Die Kontinuitätsgleichung für die Erhaltung der Filmdicke h_f ist gegeben durch

$$\frac{\partial h_f}{\partial t} + \frac{\partial (h_f u_1)}{\partial x_1} + \frac{\partial (h_f u_2)}{\partial x_2} = \frac{S_m}{\rho_f A_{cell}}. \tag{5.29}$$

u_i und x_i sind die Geschwindigkeitskomponenten bzw. die wandparallelen kartesischen Koordinaten und S_m die Quellterme für die Masse, z.B. die Ablagerung von Tropfen. Mit der Annahme, dass die Filmhöhe in einer Zelle konstant ist, lässt sich Gleichung (5.29) explizit lösen, wenn die Geschwindigkeitskomponenten und die Quellterme bekannt sind. Für das dimensionslose Geschwindigkeitsprofil folgt nach Holman [48]

$$\frac{\partial u^+}{\partial y^+} = \frac{\tau/\tau_w}{1 + \nu_t/\nu}. \tag{5.30}$$

Für den laminaren Fall ergibt sich das Geschwindigkeitsprofil aus der Überlagerung der analytischen Lösung für einen rein schubspannungsgetriebenen, laminaren Film und des Profils für den durch Schwerkraft und Druckkräfte bewegten Film. Für turbulente Filme wurde das Profil der turbulenten Viskosität ν_t von der AVL, siehe FIRE-Manual [9], aus experimentellen Daten gewonnen. Zusammen mit Gleichung (5.30) für einen rein schubspannungsgetriebenen Film ergibt sich durch Integration das turbulente Geschwindigkeitsprofil. Die mittlere Filmgeschwindigkeit wird aus der Integration des jeweiligen Geschwindigkeitsprofils über die Filmdicke ermittelt.

Der Übergang vom laminaren zur turbulenten Filmströmung wird in FIRE [9] mit einer Film-Reynolds-Zahl

$$Re_f = \frac{\bar{u}_f h_f}{\nu_f} \frac{\tau_w h_f}{\sigma_f} \tag{5.31}$$

beschrieben und bei $Re_f = 2.7$ angenommen. Die Film-Reynolds-Zahl ist eine Kombination aus der Reynolds-Zahl, wie sie üblicherweise definiert ist, und einer Weber-Zahl.

Gleichung (5.29) wird mit einem expliziten Euler-Verfahren gelöst. Die Flüsse über die Zellgrenzen werden mit einem Upwind-Verfahren bestimmt. Bei der Lösung der Filmdickengleichung wird ein sub-cycling verwendet, um die hierfür notwendige CFL-Bedingung $\bar{u}_f \Delta t / \Delta x < 1$ zu erfüllen (siehe FIRE [9]).

Wandfilm und Gasphase sind über die Schubspannung an der Phasengrenzfläche miteinander gekoppelt. An der Phasengrenzfläche Film-Gasphase tritt eine Wechselwir-

kung der beiden Phasen auf. Der wellige Wandfilm führt an der Grenzfläche zu einer erhöhten Schubspannung, welche wiederum als wandinduzierter Widerstand auf die Gasphase rückwirkt. Der Wandfilm hat den selben Effekt auf die Gasphase wie eine raue Wand. Die Rauigkeit des Films wird über eine Anpassung des logarithmischen Wandgesetzes für eine turbulente Strömung

$$u^+ = \frac{1}{\kappa} ln\, y^+ + C^+ \tag{5.32}$$

modelliert. Für eine technisch glatte Oberfläche ist C^+ eine Konstante. Für wellige Wandfilme gibt Sattelmayer [98] den Wert von C^+ als Funktion der Film-Rauigkeit

$$Re_{ks} = \frac{k_s u_\tau}{\nu} \tag{5.33}$$

an. Die äquivalente Sandkornrauigkeit k_s bestimmt sich dabei mit

$$k_s = \psi(\tau_w)\, 2h_f. \tag{5.34}$$

In dieser Arbeit wird die von Rosskamp [96] vorgeschlagene Korrelation für den Wirkfaktor ψ verwendet. Das logarithmische Wandgesetz ist auf diese Weise mit den Gleichungen für die Wandschubspannung gekoppelt, die deshalb iterativ gelöst werden.

Der vorgestellte Ansatz wurde erfolgreich für Wasserfilme und Kraftstofffilme eingesetzt, siehe [9, 47, 96]. Wie Elsässer [37] experimentell zeigt, sind die für die Ausbildung des Wandfilms maßgeblichen Stoffwerte

- die Oberflächenspannung σ und
- die kinematische Viskosität ν.

Eigene Messungen der dynamischen Oberflächenspannung von HWL zeigen eine nur geringe Erhöhung gegenüber des Wertes für Wasser (0.075 N/m gegenüber 0.072 N/m bei 303 K). Ihr Einfluss kann in einem ersten Ansatz vernachlässigt werden, zumindest für geringe Harnstoffkonzentrationen. Die Viskosität von HWL nimmt mit zunehmender Harnstoffkonzentration zu [51]. Dies resultiert in einem Anstieg der Filmdicke und der Wandschubspannung und in einer Zunahme des laminaren Charakters des Filmprofils [37]. Für hohe Harnstoffkonzentrationen stellt der beschriebene Ansatz lediglich eine Abschätzung der Filmdynamik dar.

5.4.2 Speziestransport

Zur Beschreibung der Harnstoffverteilung im Wandfilm wird die Speziestransportgleichung für den Harnstoffanteil eingeführt:

$$\frac{\partial Y_u}{\partial t} + \frac{\partial (Y_u\, u_1)}{\partial x_1} + \frac{\partial (Y_u\, u_2)}{\partial x_2} = \frac{1}{\rho_f V_{cell}} \left(Y_{u,d}\, \dot{m}_{dep} + \dot{m}_{th} \right). \tag{5.35}$$

Die Quellterme auf der rechten Seite beschreiben die Ablagerung von Tropfen und die Harnstoffzersetzung. Transport durch Diffusion im Wandfilm wird vernachlässigt, da deren Anteil am Massenstrom über die Zellgrenze üblicherweise geringer als 1 % ist. Gleichung (5.35) wird analog zur Filmdickengleichung (5.29) mit einem expliziten Euler-Verfahren und einem Upwind-Verfahren für die Flussterme gelöst.

5.4.3 Wärme- und Stoffübergang

Die Gleichung für die Enthalpiebilanz für den Wandfilm ist gegeben durch

$$\begin{aligned} &\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial (h\ u_1)}{\partial x_1} + \frac{\partial (h\ u_2)}{\partial x_2} = \\ &\qquad \frac{1}{\rho_f V_{cell}} \left(\dot{Q}_{w-f} + \dot{Q}_{g-f} + \dot{m}_{vap} h_{vap} + \dot{m}_{th} h_{th} + \dot{Q}_{imp} \right). \end{aligned} \tag{5.36}$$

Die Terme auf der rechten Seite beschreiben den Wärmeaustausch mit der Wand und der Gasphase, die Kühlung durch Verdunstung und Zersetzung und den Enthalpieeintrag durch abgelagerte Tropfen. Für eine erhöhte numerische Stabilität wird Gleichung (5.36) wie die nachfolgende Energiegleichung für die Wand semi-implizit gelöst.

Die Verdunstung und Thermolyse des Wandfilms lässt sich mit dem Fick'schen Gesetz der Diffusion

$$\dot{m}'' = \left[\frac{\rho_i \Gamma}{1 - Y_i} \right] \frac{\partial Y}{\partial y}, \tag{5.37}$$

beschreiben. Y_i ist die Dampfkonzentration an der Phasengrenzfläche und Γ der Diffusionskoeffizient. Der Konzentrationsgradient wird mit einem parabolischen Konzentrationsprofil diskretisiert. Dieser Ansatz liefert gute Resultate für Strömungen mit geringen Reynolds-Zahlen [9]. Für höhere Reynolds-Zahlen werden die Verdunstungsgeschwindigkeiten mit Gleichung (5.37) jedoch unterschätzt. Bei diesen Bedingungen hat sich das von Sill [108] eingeführte Modell, das von einer Analogie zwischen Impuls-

austausch und Stoffübergang ausgeht, durchgesetzt, siehe auch Himmelsbach [47]. Mit der wandparallelen Gasgeschwindigkeit u_g folgt für die Verdunstungsgeschwindigkeit

$$\dot{m}'' = \rho_i u_g St_M \frac{Y_g - Y_i}{1 - Y_i}. \tag{5.38}$$

Die dimensionslose Stanton-Zahl für den Stoffübergang, St_M, bestimmt sich nach

$$St_M = \frac{\eta_M c_f}{Sc_t(1 + P_M\sqrt{\eta_M c_f})} \tag{5.39}$$

mit dem Schubspannungskoeffizienten

$$c_f = \frac{\tau_w}{\rho\, u_g^2}. \tag{5.40}$$

Mit dem Wirkungskoeffizient η_M wird der Analogiedefekt zwischen Stoff- und Impulsaustausch an rauhen Oberflächen korrigiert, da die Zunahme des Stoffaustausches bei vergrößerter Rauigkeit durch molekulare Transportvorgänge begrenzt ist:

$$\eta_M = \log \frac{Sc^{0.33}}{Re_{ks}^{0.243}} - 0.32 \cdot 10^{-3} Re_{ks} \log Sc + 1.225. \tag{5.41}$$

Der Einfluss der laminaren Unterschicht auf den Stoffübergang im wandnahen Bereich wird über den Faktor P_M berücksichtigt

$$P_M = 9.0 \left(\frac{Sc}{Sc_t} - 1\right) \left(\frac{Sc_t}{Sc}\right)^{0.25}. \tag{5.42}$$

Die auftretende Stefanströmung wird in dieser Arbeit mit einer Korrektur nach Ackermann [3] behandelt. In der Berechnung wird das Maximum der beiden obigen Verdunstungsgeschwindigkeiten verwendet. Mit den Gleichungen (5.37) und (5.38) wird sowohl die Verdunstung von Wasser als auch die Zersetzung von Harnstoff bestimmt.

Entsprechend den Vorgängen bei der Tropfenverdunstung, siehe Abschnitt 3.5.1, nimmt durch die Verdunstung von Wasser aus dem Wandfilm der Dampfdruck des Wassers und somit die Kühlwirkung des Films ab. Dadurch erhöht sich die Filmtemperatur und die Siedetemperatur von HWL kann erreicht werden. In diesem Fall wird die Enthalpiegleichung des Films (5.36) dazu verwendet, den Verdunstungsmassenstrom $\dot{m}_{vap}$ zu berechnen, damit sich eine Filmtemperatur knapp unterhalb der Siedetemperatur einstellt.

Der Wärmeaustausch mit Wand und Gasphase ist durch

$$\dot{Q}_{i-f} = \alpha_{i-f} A_{cell} \left(T_i - T_f\right) \tag{5.43}$$

gegeben. Der Index i steht für Wand (w) und Gasphase (g). Die Berechnung der Wärmeübergangskoeffizienten α_{i-f} wird im nächsten Abschnitt erläutert.

Für eine numerisch stabile Lösung und zur Auflösung der steilen Gradienten bei der Aufheizung und der Verdunstung werden die Filmenergiegleichung und die Verdunstungsroutinen in dieser Arbeit über ein adaptives Zeitschrittverfahren gekoppelt.

5.5 Wandbeschreibung

Das thermische Verhalten der Wand hat einen großen Einfluss auf die Spray/Wand-Interaktion und die Wandfilmbildung. Im Folgenden wird auf die numerische Beschreibung der Wand und deren Randbedingungen für den Fall einer Rohrbewandung eingegangen. Am Anfang stehen jedoch einige wichtige Vorüberlegungen zur Modellbildung.

Die Rohrwand steht in Wechselwirkung mit dem Abgas, dem Film und der Umgebung. Weiterhin tritt Wärmeleitung innerhalb der Rohrwand auf. Mit der heutigen Rechnerleistung einer Workstation ist es möglich, etwa 10^3 Zeitschritte einer 3-D-Simulation der Reduktionsmittelaufbereitung in einfachen Abgasanlagengeometrien in einer Zeitdauer von einigen Stunden bis zu wenigen Tagen zu berechnen. Bei Zeitschrittweiten von ca. 10^{-3} Sekunden können so maximal einige Sekunden Echtzeit berechnet werden. Da die üblichen Zeiten für die Spraykühlung in der Größenordnung von $10^1 - 10^2$ Sekunden liegen (siehe Kapitel 5.7.2), können nicht alle physikalischen Phänomene innerhalb der Rohrwand im Detail berücksichtigt werden. Der Temperaturunterschied zwischen der Außen- und Innenwand des Abgasrohrs kann vernachlässigt werden, da dessen Wärmedurchgangswiderstand deutlich geringer ist als der Wärmeübergangswiderstand der Konvektion ($h_w/\lambda_w << 1/\alpha_{amb-w}$ und $1/\alpha_{g-w}$). Der maximale Temperaturunterschied zwischen Außen- und Innenwand kann unter realistischen Bedingungen mit < 2 K abgeschätzt werden. Die Wärmeleitung in wandparalleler Richtung muss jedoch berücksichtigt werden, da das auftreffende Spray oder ein Wandfilm zu einer lokalen Auskühlung führen, welcher neben der Konvektion die Wärmeleitung aus be-

nachbarten Bereichen entgegenwirkt. Es wird deshalb die 2-dimensionale instationäre Energiegleichung für die Wandenthalpie

$$H_w = c_{p,w}\rho_w h_w A_{cell} T_w \tag{5.44}$$

eingeführt und semi-implizit für jede Wandzelle gelöst:

$$\frac{\partial H_w}{\partial t} - a_w \frac{\partial^2 H_w}{\partial x_1^2} - a_w \frac{\partial^2 H_w}{\partial x_2^2} = \dot{Q}_{amb-w} + \dot{Q}_{f-w} + \dot{Q}_{g-w} - \frac{\partial Q_{w-d}}{\partial t} \tag{5.45}$$

mit

$$\dot{Q}_{i-w} = \alpha_{i-w} A_{cell} \left(T_i - T_w\right). \tag{5.46}$$

Der Index i steht für Umgebung (amb), Fluid (f) und Gasphase (g). Wand- und Filmtemperatur sind dabei jeweils die mittleren Temperaturen.

Um die oben aufgeführte Zeitdauer bei der Spraykühlung berechnen zu können, wird zusätzlich ein Beschleunigungsfaktor f eingeführt. Damit wird die reduzierte Wanddicke

$$h_{w,red} = h_w / f$$

definiert, welche im ersten Term in Gleichung (5.45) verwendet wird. Dadurch hat die Wand eine geringere thermische Masse und reagiert schneller auf die verschiedenen Wärmeeinträge und -verluste. Aus der allgemeinen Stabilitätsbedingung für die 2-D-Energiegleichung (siehe z.B. Baehr und Stephan [10]) folgt bei festgelegter Gitter- und Zeitschrittweite als Bedingung für den Beschleunigungsfaktor

$$f \leq \frac{\Delta x_1^2}{2\, a_w [1 + (\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2})^2] \Delta t}. \tag{5.47}$$

So kann z.B. für eine Edelstahlwand bei einem angenommenen Zeitschritt von $\Delta t = 1$ ms und einer Gitterweite von $\Delta x_i = 3$ mm ein Beschleunigungsfaktor bis ≈ 590 verwendet werden. Das gewählte einfache semi-implizite Verfahren ist somit gut für diese Anwendung geeignet.

Bei Lösung der Gleichung (5.45) wird entweder $\dot{Q}_{f-w}$ bei Film in der entsprechenden Fluidzelle oder $\dot{Q}_{g-w}$ bei trockener Wand verwendet. Der Wärmeübergangskoeffizient

zwischen Film und Wand, α_{f-w}, ergibt sich bei Annahme von reiner Wärmeleitung mit linearem Temperaturprofil in Film und Wand zu

$$\alpha_{f-w} = \frac{2}{\frac{h_f}{\lambda_f} + \frac{h_w}{\lambda_w}}. \tag{5.48}$$

Rosskamp [96] hat gezeigt, dass sich wellige Wandfilme in eine kontinuierliche Grundfilmschicht mit laminarem Charakter und eine darüber liegende Rollwelle unterteilen lassen. In seiner Modellierung beschreibt er die Grundfilmschicht mit einem linearen Temperaturprofil. Die Rollwelle wird mit einem Rapid-Mixing-Modell charakterisiert, was zu einer gleichförmigen Temperaturverteilung innerhalb der Rollwelle führt. Dies resultiert im Vergleich zu der oben aufgeführten Gleichung für α_{f-w} zu einem erhöhten Wärmeaustausch zwischen Wand und Film. Der Anteil des Wärmeübergangswiderstands zwischen Film und Wand in der Wärmeübergangskette Abgas-Film-Wand-Umgebung ist jedoch sehr gering. Die Abweichung in den Wärmeströmen zwischen den beiden Ansätzen kann mit < 1 % abgeschätzt werden. Dies deckt sich mit den Ausführungen von Rosskamp [97], der für brennkammertypische Bedingungen die Unterschiede im Wandwärmestrom mit ca. 2-5 % angibt.

Liegt die Wandtemperatur oberhalb der Siedetemperatur von HWL, bilden sich an der Grenzfläche zwischen Flüssigphase und Wand Dampfblasen aus, welche den Wärmestrom über die Grenzschicht beeinflussen. Da für HWL keine entsprechenden Korrelationen zur Verfügung stehen, wird der Wärmestrom anhand der Nukiyama-Kurve (siehe Kapitel 5.3) für Wasser nach Incropera und De Witt [50] in Abhängigkeit der Übertemperatur $\Delta T_e = T_w - T_{sat}$ bestimmt. Bei reiner Konvektion ($0\ \mathrm{K} < \Delta T_e \leq 5\ \mathrm{K}$) wird die Wärmestromdichte durch lineare Interpolation zwischen der Wärmestromdichte, die mit Gleichung (5.48) folgt, und der Wärmestromdichte bei Blasensieden

$$\dot{q}''_{w-f} = \mu_l h_{vap} \left[\frac{g(\rho_l - \rho_{vap})}{\sigma_l}\right]^{1/2} \left(\frac{c_{p,l}\Delta T_e}{0.013\ h_{vap} Pr_l}\right)^3 \tag{5.49}$$

mit $\Delta T_e = 5\ \mathrm{K}$ ermittelt. Im Bereich des Blasensiedens ($5\ \mathrm{K} < \Delta T_e \leq 30\ \mathrm{K}$) wird Gleichung (5.49) verwendet. Die maximale Wärmestromdichte wird bei $\Delta T_e = 30$ K erreicht und ist mit

$$\dot{q}''_{w-f,max} = 0.149\ h_{vap}\rho_{vap} \left[\frac{\sigma_l\ g(\rho_l - \rho_{vap})}{\rho_{vap}^2}\right]^{1/4} \tag{5.50}$$

gegeben. Die Wärmestromdichte im Übergangsbereich (30 K $< \Delta T_e \leq T_L$) resultiert aus linearer Interpolation zwischen Gleichung (5.50) und der minimalen Wärmestromdichte am Leidenfrostpunkt T_L mit

$$\dot{q}''_{w-f,min} = 0.09\, h_{vap}\rho_{vap}\left[\frac{\sigma_l\, g(\rho_l - \rho_{vap})}{(\rho_l + \rho_{vap})^2}\right]^{1/4}. \tag{5.51}$$

Die Wärmeübergangskoeffizienten werden aus den berechneten Wärmeströmen mit Gleichung (5.46) bestimmt und in der Energiegleichung von Wand und Film verwendet. Der Wärmeübergangskoeffizient α_{g-w} ist Teil der Lösung des Strömungsfeldes, der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Rohraußenwand und Umgebung α_{amb-w} muss vom Benutzer entsprechend den äußeren Bedingungen vorgegeben werden.

5.6 Experimente

5.6.1 Gegenlichtvisualisierungen von Tropfenketten

Um das Verhalten von HWL beim Auftreffen auf eine Wand zu untersuchen, wurden im Auftrag der Robert Bosch GmbH am Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung (WSA) der RWTH Aachen Durchlichtvisualisierungen des Aufpralls von Tropfenketten auf eine Wand durchgeführt.

Die auftretenden Regime sollen anhand der K-Zahl und der dimensionslosen Wandtemperatur T^* charakterisiert werden. Verschiedene K-Zahlen werden über eine Variation der Tropfengeschwindigkeit bei konstanter Tropfengröße dargestellt. Die Erzeugung monodisperser Tropfen mit einem Durchmesser von 90 - 100 μm und 180 μm erfolgt mit einem Tropfenkettengenerator nach Brenn et al. [19]. Der aus einer kleinen Düse (Pinhole) austretende Strahl zerfällt nach Rayleigh vorzugsweise in Tropfen der Größe [73]

$$D_d = 1.89\, D_{Pinhole}.$$

Über einen Piezokristall wird die Flüssigkeitssäule über der Düse zum Schwingen angeregt. Für die Frequenz folgt bei geforderter Tropfengeschwindigkeit und Tropfengröße

$$f = \frac{3}{2} u \frac{D_{Pinhole}^2}{D_d^3}.$$

Die verwendeten Düsen besitzen einen Durchmesser von 50 μm bzw. 100 μm. Die Tropfengeschwindigkeit variiert zwischen 5 und 20 m/s. Die Frequenz wird in Abhängigkeit von der jeweils gewünschten Geschwindigkeit gewählt.

Der Versuchsaufbau der Visualisierung ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Als Lichtquelle dient eine Funkenblitzlampe, die einen Lichtimpuls von ca. 20 ns Dauer erzeugt. Das Licht des Funkens wird in eine optische Faser eingekoppelt und an deren Austritt auf eine Streuscheibe projiziert. Der entstehende Lichtfleck wird durch eine konvexe Linse auf die Kamera gerichtet, wobei der auszuleuchtende Bereich in der Nähe der Strahltaille liegt. Somit entsteht ein gleichmäßig ausgeleuchteter Bereich großer Helligkeit im

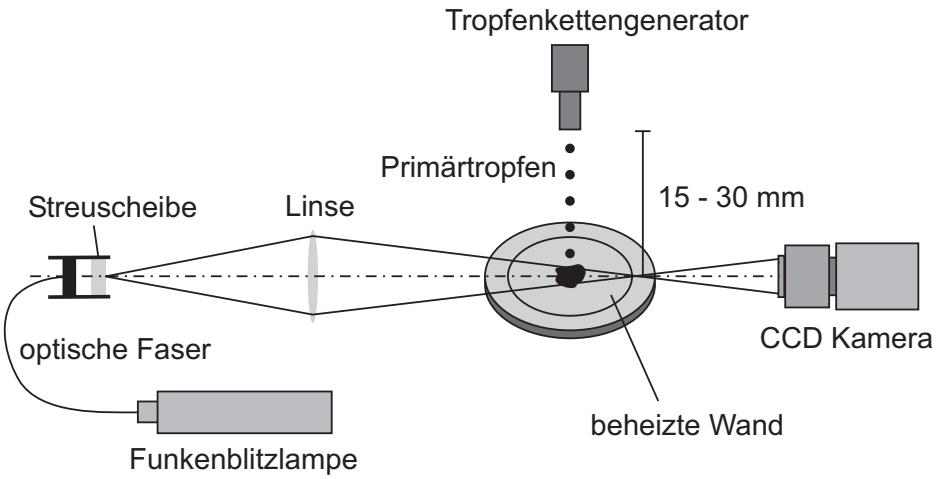

Abbildung 5.11: Aufbau zur Visualisierung von Tropfenketten

von der Kamera betrachteten Ausschnitt. Die Tropfenkette trifft in der Schärfeebene der Kamera auf die Wand. Es können verschiedene Wandeinsätze verwendet werden, die mit einem Heizleiter auf Temperaturen bis zu 573 K beheizt werden. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem 0.5 mm dicken Thermoelement 0.5 mm unter der Oberfläche. Die Tropfen treffen direkt über dem Thermoelement auf die Wand auf.

Die durch die Tropfengröße und -geschwindigkeit bedingten hohen Tropfenfrequenzen von bis zu 100000 Hz führen zu Temperaturgradienten in der Wand. Um die Temperaturdifferenz zwischen realer Oberflächentemperatur, welche für das Tropfenregime charakteristisch ist, und gemessener Wandtemperatur zu minimieren, wird ein Wandeinsatz mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit (AlSi12CuMgNi) eingesetzt. Die mittlere

Rautiefe der Wand beträgt $R_z = 14.1\ \mu$m. Alle Visualisierungen werden mit einem Auftreffwinkel von 45° durchgeführt. Neben der Variation der Wandtemperatur für unterschiedliche K-Zahlen wurde auch eine Variation der Harnstoffkonzentration zwischen 0 % und 50 % Massenanteil bei einer konstanten K-Zahl und variierender Wandtemperatur durchgeführt.

5.6.2 Temperaturmessungen zur Spraykühlung

An einem Strömungsprüfstand wurden transiente Temperaturmessungen zur Untersuchung der Spraykühlung durchgeführt. Die gewünschten Betriebsbedingungen werden mit einem Schraubenverdichter und elektrischen Heizern dargestellt. In einen Rechteckkanal mit 94 x 94 mm^2 Querschnitt wurde eine Edelstahlplatte mit 2 mm Wanddicke installiert, siehe Abbildung 5.12. Die Stahlplatte wird von dem Gas beidseitig umströmt.

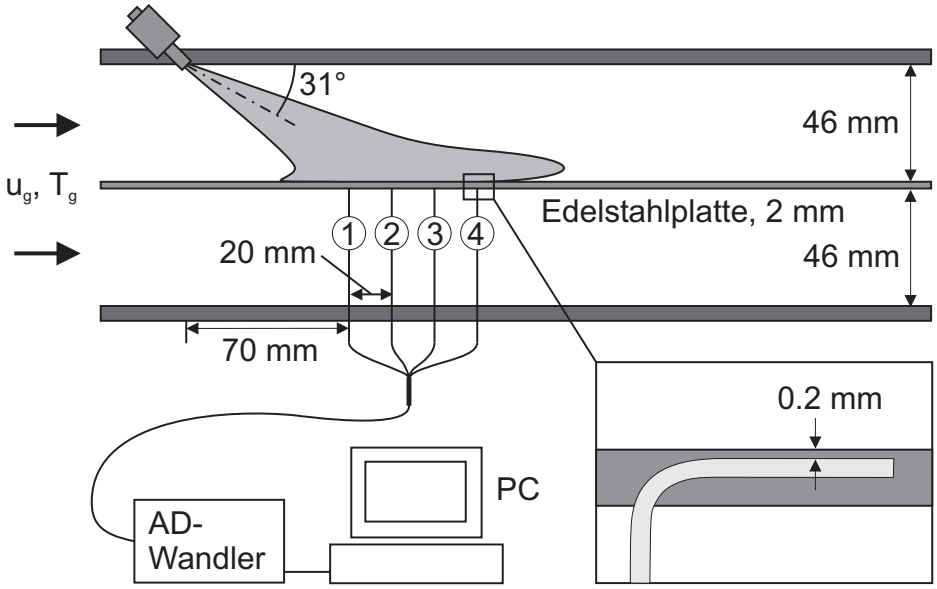

Abbildung 5.12: Aufbau zur Temperaturmessung bei der Spraykühlung

Damit sind definierte thermische Randbedingungen, wie sie auch für die spätere Simulation notwendig sind, sichergestellt. Durch zwei gegenüberliegende Sichtfenster mit 300 mm Länge ist der Kanal optisch zugänglich. Zur Temperaturmessung wurde die Edelstahlplatte mit NiCr-Ni-Thermoelementen mit 1 mm Durchmesser versehen. Die Thermoelemente werden in eine Nut eingelegt und mit 2-Komponentenkleber fixiert. Der Abstand zur Plattenoberseite beträgt 0.2 mm.

Um sicherzustellen, dass auch die Plattentemperatur korrekt gemessen wird, wurde eine Mindest-Eintauchtiefe des siebenfachen Thermoelementdurchmessers realisiert. Damit kann der Wärmeeintrag durch Wärmeleitung über die mit heißem Gas umströmten Bereiche der Thermoelemente zur eigentlichen Messstelle minimiert werden [39].

Bei allen Messungen wurde der Gasmassenstrom so gewählt, dass sich eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit von 30 m/s ergibt. Die Untersuchungen wurden mit destilliertem Wasser und HWL durchgeführt. Weiterhin wurden die Gastemperatur zwischen 373 K und 658 K und das Tastverhältnis zwischen 5 % und 40 % bei einer Ansteuerfrequenz von 1 Hz bis 10 Hz variiert.

5.6.3 Gegenlichtvisualisierungen des Sprays

Die Spray/Wand-Interaktion bei verschiedenen Wandtemperaturen wurde mit Gegenlichtvisualisierungen untersucht. Damit können Informationen über die makroskopischen Sprayeigenschaften und ein grundlegendes Verständnis über die auftretenden Prozesse gewonnen werden. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5.13 abgebildet. Der Abstand zwischen Düse und der 5 mm dicken Aluminiumplatte beträgt entlang der Sprayachse 30 mm.

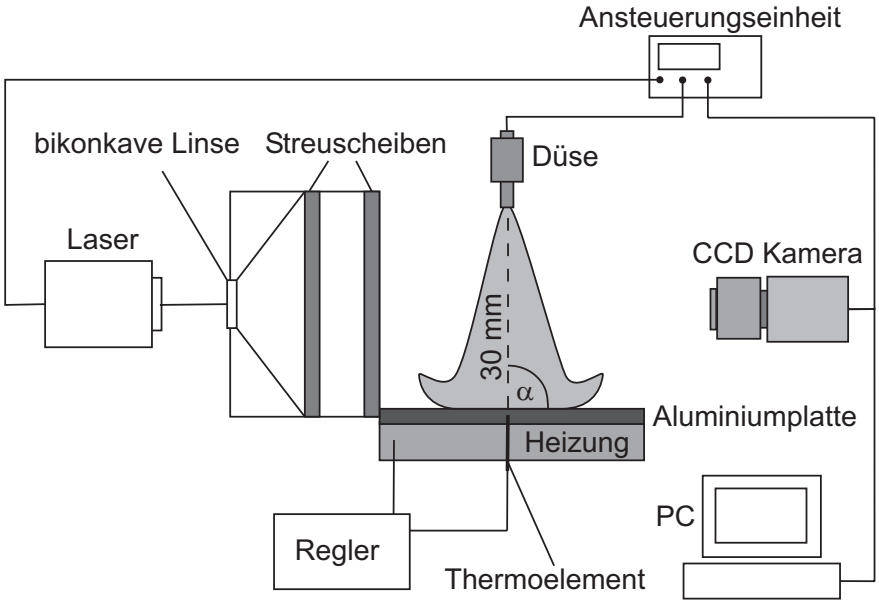

Abbildung 5.13: Aufbau der Gegenlichtvisualisierung bei der Spray/Wand-Interaktion

In der Platte ist ein Thermoelement angebracht, über dessen Signal die Leistung des elektrischen Heizers unterhalb der Platte geregelt wird. Die hohe Wärmeleitfähigkeit von Aluminium und die geringe Einspritzfrequenz von 0.5 Hz führen zu einer nur geringen lokalen Auskühlung der Wand im Bereich der Auftrefffläche. Bei benetzenden Versuchsbedingungen wurde die Platte nach jeder Einspritzung manuell abgetrocknet, um für jede Einspritzung gleiche Randbedingungen zu gewährleisten. Der Auftreffwinkels α wird über die Neigung der Aluminiumplatte variiert. Die mittlere Rautiefe der Platte beträgt $R_z = 1.1\ \mu$m.

Die Hintergrundbeleuchtung wird mit einem Nd-YAG-Laser dargestellt. Der punktförmige Laserstrahl wird durch eine bikonkave Linse aufgeweitet. Streuscheiben erzeugen die notwendige diffuse Beleuchtung. Über eine Ansteuerungseinheit mit kontinuierlichen Pulsen werden Laser, Ventil und eine CCD Kamera synchronisiert. In Tabelle 5.1 sind die Randbedingungen der Gegenlichtvisualisierung aufgeführt. Bei der Visualisierung wird von jeder Einspritzung ein Einzelbild zu einem festgelegten Zeitpunkt des Einspritzvorgangs aufgenommen. Es werden jeweils 10 Einzelbilder zum identischen Zeitpunkt aufgenommen. Die 10 Einzelbilder werden anschließend in DaVis 6.2 [71] gemittelt und die Standardabweichung gebildet. Als Fluid wurden HWL und destilliertes Wasser eingesetzt, neben der Wandtemperatur wurde auch der Auftreffwinkel α variiert. In Tabelle 5.2 sind die Versuchsbedingungen detailliert aufgeführt.

Tabelle 5.1: Randbedingungen der Gegenlichtvisualisierung

Laser	Nd-YAG-Laser
Wellenlänge λ	532 nm
Pulsdauer	7 ns
Maximale Pulsenergie	25 mJ
Beleuchtungsoptik	Bikonkave Aufweitungslinse, 2 Streuscheiben
CCD-Kamera	Pulnix PixelFly, 12 bit, Einzelbild, 1280 x 1024 Pixel
Objektiv	f = 85 mm, 1:1.8

Tabelle 5.2: Versuchsbedingungen bei den Visualisierungen

Fluid	HWL, dest. Wasser
Ansteuerdauer Ventil	10 ms
Ansteuerfrequenz Ventil	0.5 Hz
Wandtemperatur T_w	338 K, 373 K, 413 K, 473 K, 508 K, 573 K, 623 K
Auftreffwinkel α	90°, 60°, 45°

5.7 Ergebnisse

In diesem Abschnitt wird aus den Ergebnissen der Visualisierung von Tropfenketten die Regimeeinteilung für HWL abgeleitet. Anschließend werden die experimentellen und numerischen Ergebnisse zur Spraykühlung und des Spray/Wand-Kontakts vorgestellt.

5.7.1 Tropfenkettenvisualisierungen

Zur Untersuchung des Tropfenverhaltens beim Wandkontakt wurden im Auftrag der Robert Bosch GmbH am Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung (WSA) der RWTH Aachen Gegenlichtvisualisierungen an Tropfenketten durchgeführt. Die Visualisierungen der auftretenden Phänomene lassen sich in fünf verschiedene Regime und zwei zusätzliche Übergangsgebiete einteilen:

1. Deposition
2. Deposition mit Tropfenbildung
3. Tropfenbildung
4. Breakup mit Tropfenbildung
5. Breakup
6. Splash
7. Rebound

Das Regime Tropfenbildung beschreibt über die - bereits in Abschnitt 5.1 erläuterten - Regime Deposition, Breakup und Splash hinaus den Vorgang, bei dem im Übergangsbereich von der kalten zur heißen Wand maßgeblich durch thermische Effekte sekundäre Tropfen mit ähnlichen Tropfengrößen wie die Ausgangstropfen entstehen. Dabei tritt keine Wandbenetzung auf, da die Wandtemperatur oberhalb des Leidenfrostpunkts liegt. Liegt die Wandtemperatur unterhalb des Leidenfrostpunkts, tritt das Regime Tropfenbildung zusammen mit Deposition auf. Ein weiteres Übergangsgebiet liegt zwischen Tropfenbildung und Breakup.

Abbildung 5.14 zeigt repräsentative Bilder der Visualisierung für eine K-Zahl von 69.1 bzw. $We = 166$. Bei den Temperaturen $T^* = 0.9$ und $T^* = 1.1$ kommt es zur Ablagerung (Deposition) der kompletten Tropfenmasse. Für $T^* = 1.1$ kommt es zur Blasenbildung durch Siedevorgänge im Wandfilm. Die Blasenbildung tritt bei allen Punkten auf, in denen die Wandtemperatur oberhalb der Siedetemperatur liegt und eine dauerhafte

Benetzung vorliegt. Für Wasser ist die Blasenbildung deutlich schwächer ausgeprägt. Mit steigender Wandtemperatur kommt es bei $T^* = 1.25$ zur Tropfenbildung bei gleichzeitiger Benetzung. Bei $T^* = 1.35$ nimmt die Tropfenbildung zu, bis bei $T^* = 1.52$ keine Wandbenetzung bei thermischem Zerfall der Tropfen vorliegt.

Die Zeitdauer zwischen zwei Tropfen, gegeben durch 1/Tropfenkettenfrequenz, ist bei allen Bedingungen kleiner als die Kontaktzeit der einzelnen Tropfen auf der Wand (siehe Gleichung (5.22)). Es kommt somit zur Überlagerung der Einzeltropfenereignisse. Die dabei erzeugten sekundären Tropfen sind dabei generell etwas größer als beim Kontakt eines Einzeltropfens. Die zusätzlichen Störungen führen an der trockenen Wand zu einem Zerfall in einem früheren Stadium der Tropfendeformation im Vergleich zum Einzeltropfen. Durch die größeren Lamellendicken zum Zeitpunkt des Zerfalls entstehen größere Tropfen. An der nassen Wand können sich die Krone und der hierfür typische Zerfall am Kronenrand nicht ungestört ausbilden und es entstehen ebenfalls größere Tropfen. Zusätzlich können sich durch Tropfenkoaleszenz bei der Tropfenkollision größere Tropfen bilden [36]. Die Visualisierungen können demnach nur zur Einteilung in die Interaktionsregime, jedoch nicht für quantitative Aussagen, z.B. über sekundäre Tropfengrößen, herangezogen werden.

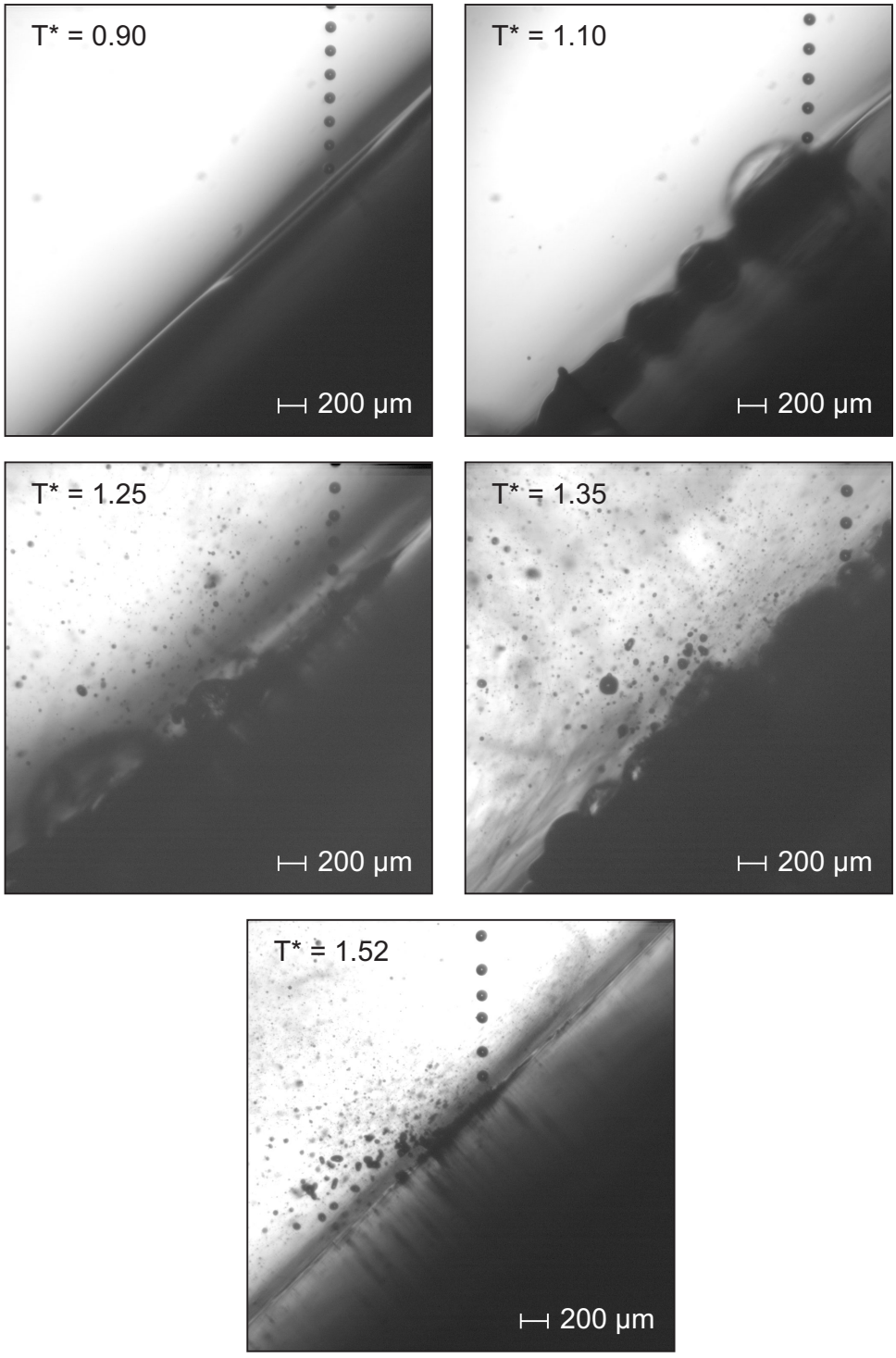

Abbildung 5.14: Visualisierungen von Tropfenketten. Einfluss der dimensionslosen Wandtemperatur T^* für $K = 69.1$ ($D = 100$ μm, $u = 15.1$ m/s)

Abbildung 5.15 fasst die Ergebnisse für HWL in einem K-T^*-Diagramm zusammen. Zusätzlich ist die Regimeeinteilung (i - iv) für die Modellierung mit dargestellt, die weiter unten erläutert wird. Für Wandtemperaturen kleiner als $T^* = 1.1$ lagert sich bis $K \approx 100$ die komplette Fluidmasse ab. Bei höheren K-Zahlen tritt Splash auf. Die Splashgrenze liegt zwischen $K = 98$ und $K = 156$ und kann mit den vorliegenden Messdaten nicht genauer bestimmt werden. Aus den Visualisierungen lässt sich eine

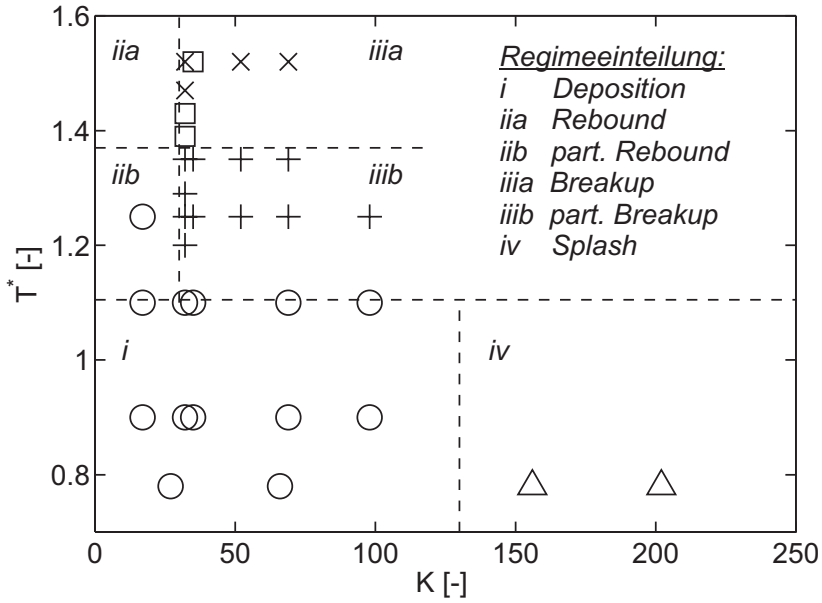

Abbildung 5.15: Tropfen/Wand-Interaktionsregime für HWL (32.5 %) in Abhängigkeit von T^* und K. Symbole: ∘ Deposition, + Deposition mit Tropfenbildung, □ Tropfenbildung, × Breakup, Δ Splash. Regimeeinteilung (i bis iv) für die Simulation

Wandfilmdicke deutlich kleiner als der Tropfendurchmesser abschätzen. Coghe et al. [29] geben - in Übereinstimmung mit obigen Angaben - für die Splashgrenze Werte in Abhängigkeit von der dimensionslosen Filmdicke $\delta = h_f/D$ zwischen $K = 121$ ($\delta = 0.1$) und $K = 241$ ($\delta = 0.8$) an. Ab einer Wandtemperatur von T^*= 1.1 kommt es zur Tropfenbildung bei gleichzeitiger Fluidablagerung, bis bei $T^* = 1.37$ die Benetzungsgrenze erreicht ist. Knapp oberhalb dieser Temperatur beginnt die Tropfenbildung ohne Benetzung, woran sich bei noch größeren Temperaturen der thermische Zerfall mit kleinen Sekundärtropfen anschließt. Das Regime Rebound konnte mit HWL nicht beobachtet werden, da für HWL im Bereich $K < 32$ bei hohen Wandtemperaturen keine stabile Tropfenkette generiert werden konnte. An den Daten für $T^* = 1.25$ erkennt man jedoch deutlich eine Regimegrenze zwischen partiellem Rebound und partiellem

Breakup im Bereich $17 < K < 32$. Ebenso deutet die Tropfenbildung bei $T^* = 1.52$ und $K = 35$ auf einen Punkt nahe an der Regimegrenze zu Rebound hin. Akhtar und Yule [7] geben den Bereich für die Grenze zwischen Rebound und Breakup für nahezu senkrechten Tropfenaufprall ($\alpha = 82$ - $85°$) mit $We = 60 \pm 10$ an. Dies entspricht im vorliegenden Fall $32.7 < K < 40.3$. Dies passt wiederum gut zu der Regimegrenze bei $K = 30$, welche Kuhnke aufbauend auf den Daten des DWDIE-Projekts [36] für $\alpha = 45°$ in seiner Modellierung verwendet.

Der Einfluss der Harnstoffkonzentration wurde bei $K \approx 32$ untersucht. Die K-Zahl liegt somit knapp oberhalb der Regimegrenze Breakup-Rebound für hohe Wandtemperaturen. Der Vorteil der geringen K-Zahl ist, dass, bedingt durch die direkte Korrelation zwischen Tropfenfrequenz und -geschwindigkeit, eine relativ kleine Tropfenfrequenz benötigt wird und die Wandauskühlung somit auf ein Mindestmaß reduziert werden kann. Für Harnstoffanteile Y_u von 0, 0.163, 0.325 und 0.5 wurden Visualisierungen für unterschiedliche Temperaturen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.16 zusammengefasst. Die Benetzungsgrenze lässt sich durch eine Gerade mit der Glei-

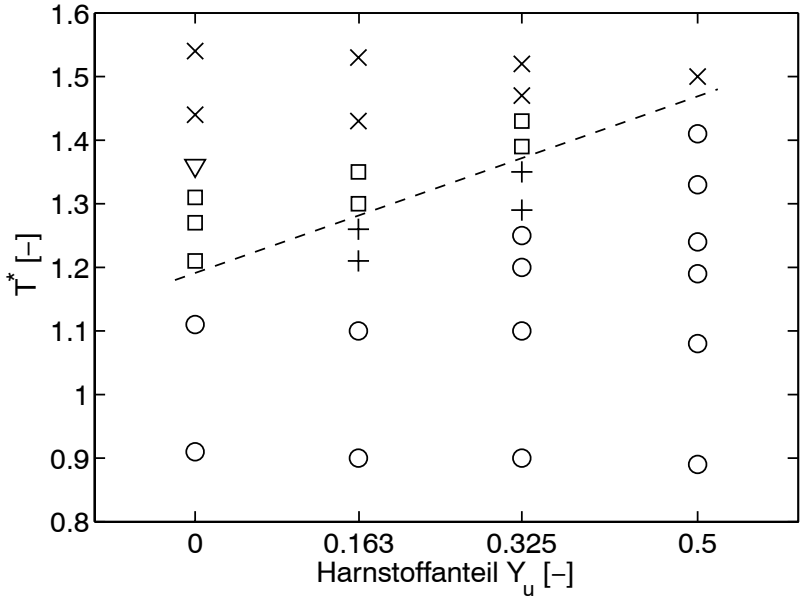

Abbildung 5.16: Einfluss des Harnstoffanteils Y_u auf das Tropfen/Wand-Interaktionsregime bei $K \approx 32$. Symbole: ∘ Deposition, + Deposition mit Tropfenbildung, □ Tropfenbildung, ∇ Breakup mit Tropfenbildung, × Breakup. Benetzungsgrenze (gestrichelte Linie), siehe Gleichung (5.52)

chung

$$T^*_{crit}(Y_u) = 0.56\,Y_u + 1.19 \tag{5.52}$$

darstellen und zeigt eine Zunahme der Benetzungstemperatur mit steigendem Harnstoffanteil. Für Wasser ($Y_u = 0$) ergibt sich eine kritische Wandtemperatur von $T^*_{crit} = 1.19$, bei HWL ($Y_u = 0.325$) tritt die erste Benetzung bei $T^*_{crit} = 1.37$ auf. Dies entspricht Wandtemperaturen von 444 K für Wasser bzw. 516 K für HWL.

Für Wassertropfen konnte auch $K \approx 17$ dargestellt werden. Bei diesen K-Zahlen kann an der heißen Wand Rebound beobachtet werden. Abbildung 5.17 zeigt eine Visualisierung bei $T^* = 1.36$, wobei es - bedingt durch die hohe Tropfenfrequenz - zu einer Koagulation von Sekundärtropfen kommt. Die Ergebnisse bestätigen die Abgrenzung zum Breakup bei $K \approx 30$.

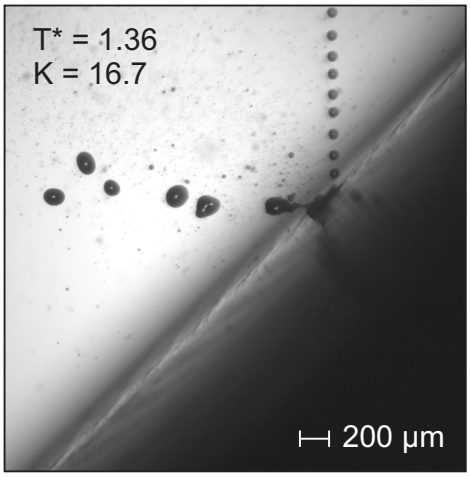

Abbildung 5.17: Rebound der Tropfenkette für Wasser bei K = 16.7 und $T^* = 1.36$

Das K-T^*-Diagramm für Wassertropfen ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Zusätzlich zu der Grenze Deposition/erste Tropfenbildung bei $T^* \approx 1.1$ und der Grenze Rebound/Breakup bei $K = 30$ ist die Benetzungsgrenze bei $T^*_{crit} = 1.19$ nach Gleichung (5.52) eingetragen. Für $K > 50$ kommt es auch oberhalb dieser Grenze zur Benetzung. Die größte Temperatur, bei welcher Benetzung auftritt, ist $T^* = 1.27$. Dies entspricht gegenüber $T^*_{crit} = 1.19$ einer Temperaturdifferenz von 29 K. Größere K-Zahlen benötigen höhere Tropfenfrequenzen, was zu einer Zunahme der Temperaturabsenkung an der Oberfläche führt. Mit steigender K-Zahl nimmt die Fluidmasse, welche an der Auftreffstelle kumuliert, zu, wobei es jedoch außerhalb der Auftrefffläche zum Abheben der Fluidmasse kommt und die Wand unbenetzt bleibt. Dieser Effekt wird von Jonas

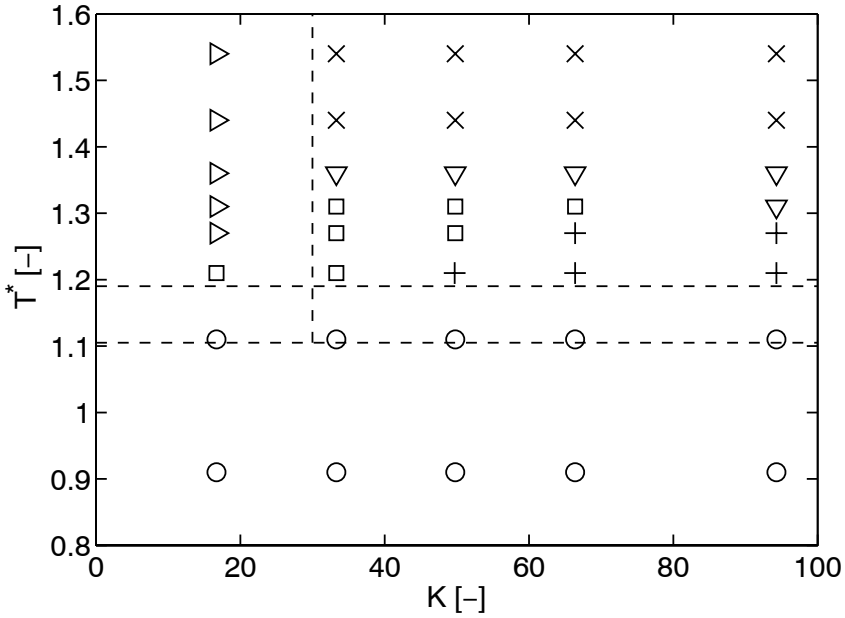

Abbildung 5.18: Tropfen/Wand-Interaktionsregime für Wasser in Abhängigkeit von T^* und K. Symbole: ∘ Deposition, + Deposition mit Tropfenbildung, □ Tropfenbildung, ∇ Breakup mit Tropfenbildung, × Breakup, ▷ Rebound

et al. [52] für Einzeltropfen beschrieben und in Abschnitt 5.7.2 ausführlich diskutiert. Der Vorgang ist in Abbildung 5.19 für $K = 66$ und $T^* = 1.27$ dargestellt. Man kann davon ausgehen, dass es bei einer deutlich geringeren Tropfenbeaufschlagung zur sofortigen Tropfenbildung kommt und die Benetzungsgrenze von $T^*_{crit} = 1.19$ auch bei diesen K-Zahlen zufriedenstellend zutrifft.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die aus den Visualisierungen der Tropfenketten abgeleiteten Bereiche für die kritischen K-Zahlen für den Übergang Rebound/Breakup und die Abgrenzung Deposition/Splash mit den in der Literatur angegebenen Werten übereinstimmen. Die Visualisierungen zeigen keinen Unterschied in den kritischen K-Zahlen für HWL und Wasser. Dies führt zu der Annahme, dass es lediglich in der Temperaturabhängigkeit der Regimegrenzen Unterschiede zwischen Wasser und HWL gibt. Damit bestätigt sich die Regimeeinteilung für die Simulation von HWL, wie sie in Abbildung 5.15 dargestellt ist. Es erfolgt eine Einteilung in 6 Regime:

Deposition (i): Die komplette Tropfenmasse wird abgelagert, womit für die sekundäre Tropfenmasse ν_m folgt: $\nu_m = \nu_{dep} = m_1/m_0 = 0$.

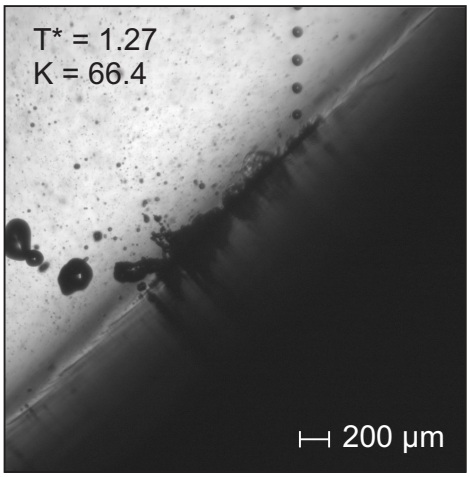

Abbildung 5.19: Tropfenbildung mit kumulierter Fluidmasse im Bereich der Auftreffstelle für Wasser bei K = 66.4 und $T^* = 1.27$

Rebound (iia): Der tangentiale Impuls des Tropfens bleibt erhalten. Für den wandnormalen Impuls wird die Korrelation nach Wachters und Westerling [121] verwendet, siehe auch Abschnitt 5.2.1. Es lagert sich keine Tropfenmasse ab: $\nu_m = \nu_{hot} = 1$.

Partieller Rebound (iib): Die Berechnung der sekundären Tropfengeschwindigkeit erfolgt wie in (iia), ν_m wird aus linearer Interpolation zwischen $T^* = 1.1$ und T^*_{crit} bestimmt, die Anzahl der Tropfen im Parcel wird entsprechend angepasst:

$$\nu_m = \frac{T^* - 1.1}{T^*_{crit} - 1.1}\nu_{hot}. \tag{5.53}$$

Breakup (iiia): Es werden die Korrelationen nach Kuhnke [68] (siehe Abschnitt 5.2.1) verwendet. Die Energiegleichung zur Bestimmung der sekundären Tropfengeschwindigkeit wird in der in Abschnitt 5.2.2 vorgestellten Form verwendet. Es lagert sich keine Tropfenmasse ab: $\nu_m = \nu_{hot} = 1$.

Partieller Breakup (iiib): Die Berechnung der sekundären Tropfeneigenschaften erfolgt analog zu (iiia). ν_m berechnet sich nach

$$\nu_m = \min(1 + \nu_f,\ \frac{T^* - 1.1}{T^*_{crit} - 1.1}(\nu_{hot} - \nu_{splash}) + \nu_{splash}) \tag{5.54}$$

mit dem Verhältnis der Filmmasse der jeweiligen Zelle zur Tropfenmasse $\nu_f = m_f/m_d$ für die benetzte Wand und $\nu_f = 0$ für die trockene Wand.

Splash (iv): Die Korrelationen nach Kuhnke [68] mit der Energiegleichung für die Bestimmung der Geschwindigkeiten wie in (iiia) werden angewendet. Die sekundäre Masse beim Splash wird mit einer Blendingfunktion zwischen ν_{dep} und der von Bai und Gosman [12] für eine trockene bzw. benetzte Wand gegebene Korrelation für Splash, ν_{BG} (siehe Abschnitt 5.2.1), beschrieben. Es folgt

$$\nu_m = \nu_{splash} = (1 - \lambda)\,\nu_{dep} + \lambda\,\nu_{BG} \tag{5.55}$$

$$\lambda(K) = \arctan(p(K - K_{crit} - dK))/\pi + 0.5,\;\; p = \tan(\pi(\omega - 0.5))/dK. \tag{5.56}$$

Dabei wird der jeweilige Wert von K_{crit}, der von den Oberflächeneigenschaften abhängt, verwendet. dK ist die Breite des Übergangsbereichs und ω der Schwellwert von λ bei $(K_{crit} - dK) \pm dK$.

In Abbildung 5.20 sind die Korrelationen für die sekundäre Tropfenmasse mit $\nu_{BG} = 0.5$ zusammengefasst.

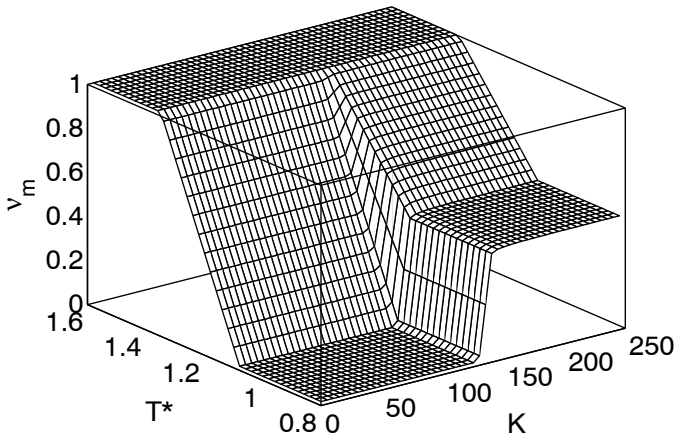

Abbildung 5.20: Sekundäre Tropfenmasse ν_m in Abhängigkeit von der Wandtemperatur und der K-Zahl, $\nu_{BG} = 0.5$

5.7.2 Experimentelle Untersuchung der Spraykühlung

Die systematischen Untersuchungen zur Kühlwirkung von HWL und Wasser wurden mit dem in Kapitel 5.6.2 vorgestellten Aufbau durchgeführt. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse werden nun an ausgewählten Ergebnissen der instationären Temperaturmessungen vorgestellt und untersucht. Die Einspritzung startet jeweils 20 Sekunden nach Beginn der Aufzeichnung der Temperatur. Da sich bei der Variation der Ansteuerfrequenz des Ventils zwischen 1 Hz und 10 Hz keine Unterschiede in den Temperaturverläufen ergeben haben, wird auf die Darstellung der Ergebnisse verzichtet. Die Unabhängigkeit von der Frequenz zeigt jedoch auch, dass die Annahme, dass es aufgrund des dünnen Sprays keine Wechselwirkung zwischen den auftreffenden Tropfen gibt, zulässig ist. Die durch das Spray übertragene Wärmemenge kann in der Simulation somit aus der Summation über alle einzelnen Tropfen bestimmt werden. Bei den weiteren Untersuchungen wurden das Ventil mit einer Frequenz von 2 Hz angesteuert.

Abbildung 5.21 (links) zeigt die Temperaturverläufe für HWL für das erste Thermoelement (TE1) bei 10 % Tastverhältnis und unterschiedlichen Gastemperaturen. Bei

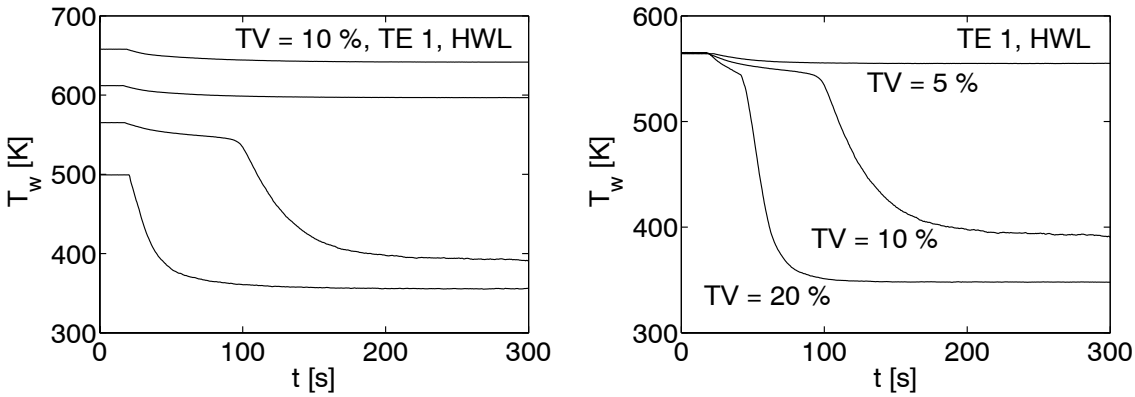

Abbildung 5.21: Einfluss der Gastemperatur (links) und des Tastverhältnisses (rechts) auf die Spraykühlung

612 K und 658 K Gastemperatur kühlt das auftreffende Spray die Wand, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hat, bei welchem der Wärmeübergang von der heißen Platte auf die Tropfen, der konvektive Wärmeeintrag durch die Gasphase und die Wärmeleitung in der Platte im thermischen Gleichgewicht sind. Dabei tritt keine Benetzung der Wand auf. Bei einer Gastemperatur von 565 K kommt es in den ersten 100 Sekunden ebenfalls zur Abkühlung durch das Spray. Dann wird jedoch

bei ca. 545 K eine kritische Wandtemperatur erreicht und es kommt zur Benetzung. Dadurch erhöht sich der Wärmeübergang und somit der Gradient der Abkühlkurve. Mit jeder weiteren Einspritzung lagert sich zusätzlich Fluid ab und es bildet sich ein Wandfilm aus. Der Wandfilm hat durch die Verdunstungsenthalpie eine starke Kühlwirkung. Die Wandtemperatur sinkt weiter ab, bis sich im thermischen Gleichgewicht wieder ein stationärer Zustand einstellt. Die Wandtemperatur liegt dann unterhalb der Siedetemperatur von HWL. Die kritische Wandtemperatur ist gleichzusetzen mit der Leidenfrosttemperatur. Bei 501 K Gastemperatur beginnt die Bildung eines Wandfilms sofort mit der ersten Einspritzung.

Das rechte Schaubild in Abbildung 5.21 zeigt den Einfluss des Tastverhältnisses bzw. des Massenstroms auf die Kühlwirkung bei einer Gastemperatur von 565 K. Während es bei 5 % Tastverhältnis zu keiner Benetzung der Wand kommt, reicht das Tastverhältnis von 10 % aus, um die Wandtemperatur unter die Leidenfrosttemperatur abzusenken. Es kommt zur Filmbildung. Bei 20 % Tastverhältnis stellt sich dieser Zustand bereits nach einer kürzeren Zeit ein.

Abbildung 5.22 zeigt das unterschiedliche Verhalten für HWL im Vergleich zu Wasser am Beispiel von 20 % Tastverhältnis.

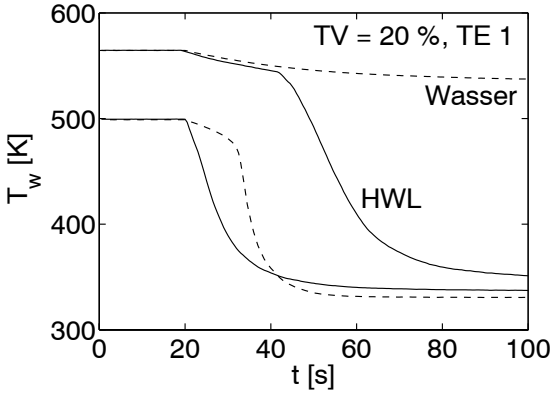

Abbildung 5.22: Vergleich der Kühlwirkung von HWL und Wasser

Während es bei 565 K Gastemperatur für HWL nach 45 Sekunden zur Benetzung der Oberfläche kommt, bleibt bei Wasser die Oberfläche trocken. In den ersten 25 Sekunden nach Beginn der Einspritzung zeigt sich eine etwas stärkere Kühlung von HWL im Vergleich zu Wasser. Dies kann mit einer etwas längeren Siedeverzugszeit bei HWL erklärt werden. Durch den gelösten Harnstoff ist der Dampfdruck des Wassers erniedrigt und die Bildung eines Dampfpolsters erfolgt langsamer. Für Wasser kommt

es erst unterhalb von 475 K zur Benetzung, wie die Ergebnisse für 501 K Gastemperatur zeigen. Der Wasserfilm hat gegenüber HWL eine stärkere Kühlwirkung, die sich mit einer höheren Verdunstungsgeschwindigkeit aufgrund des höheren Dampfdrucks erklären lässt.

Die Leidenfrosttemperatur wurde an einer Vielzahl von Abkühlkurven bestimmt. Für HWL liegen die Werte zwischen 538 K und 553 K, für Wasser ergibt sich ein Temperaturbereich von 473 K bis 483 K. Zur Untersuchung des Einflusses des Wandmaterials auf den Leidenfrostpunkt wurden weitere Messungen an einer Aluminiumplatte durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, dass der Leidenfrostpunkt für Wasser mit der Aluminiumplatte im selben Temperaturbereich liegt wie für die Stahlplatte. Für HWL sind die Temperaturen mit 528 K bis 533 K etwas geringer als bei der Stahlplatte.

In der Literatur findet man für die Leidenfrosttemperatur bei der Kombination Wasser-Stahl meist höhere Werte als für die Kombination Wasser-Aluminium. In Tabelle 5.3 sind einige Literaturwerte für die Leidenfrosttemperatur für Wassertropfen auf Aluminium und Stahl aufgeführt. Die in dieser Arbeit gemessenen Leidenfrosttemperaturen für Wasser liegen im Bereich der Literaturwerte für die Kombination Wasser-Aluminium. Eine Erklärung für die nahezu identischen Werte für Stahl und Aluminum

Tabelle 5.3: Literaturwerte für die Leidenfrosttemperatur von Wassertropfen auf Aluminium und Stahl

Autor	Wandmaterial	Tropfenbedingung	Leidenfrosttemperatur
Kubitzek [67]	Aluminium, poliert	aufgelegt	473 ± 12 K
Wruck [125]	Aluminium rostfreier Stahl	aufgelegt	503 K 553 K
Jonas et al. [52]	Aluminium NiCr-Stahl	We = 512	457 K 491 K

in dieser Arbeit gibt die Veröffentlichung von Jonas et al. [52]. Sie untersuchten den Aufprall von Einzeltropfen für Weber-Zahlen zwischen 12 und 3864 für die Wandmaterialien Aluminium, NiCr-Stahl und Quarzglas bei Wandtemperaturen von 293 K bis 873 K. Dabei fanden sie für alle drei Wandmaterialien eine einheitliche Temperatur T_{min}, oberhalb derer erstmals einzelne Tropfenfragmente aus dem Zerfallsprozess die Wand nicht mehr benetzen. Für Wasser geben sie diese Temperatur mit 445.5 K an. Die Temperatur, T_{max}, oberhalb derer die komplette Fluidmasse die Wand nicht mehr benetzt, hängt jedoch von dem gewählten Wandmaterial ab, wobei Aluminium den kleinsten und Quarzglas den höchsten Wert aufweist. Die Temperatur T_{min} setzten

die Autoren gleich mit der Temperatur T_{max} einer isothermen Wand, was einer Wand mit einer unendlich großen Wärmeleitfähigkeit entspricht. Die Temperaturdifferenz $T_{max} - T_{min}$ korreliert dann mit dem Temperaturabfall beim Tropfenkontakt.

Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass durch die gewählten Versuchsbedingungen die unterschiedlichen thermischen Eigenschaften der eingesetzten Platte ausgeglichen werden. Ursache hierfür ist zum einen die beidseitige Wärmezufuhr an die Platte durch Konvektion mit einer Gastemperatur, die oberhalb des Leidenfrostpunkts liegt. Des Weiteren wird mit dem eingesetzten Zerstäuber ein dünnes Spray erzeugt, welches sich durch kleine Tropfengrößen (mittlerer Durchmesser $D_{10} = 28\ \mu$m) auszeichnet. Dadurch ist die zum Ausbilden des Dampfpolsters benötigte Wärmemenge gering, es kommt pro Tropfenkontakt zu einer nur geringen Auskühlung der Platte. Die Plattentemperatur nähert sich langsam von oben an den Leidenfrostpunkt an, bis es zur ersten dauerhaften Benetzung kommt.

Der von Jonas et al. [52] angegebene Temperaturabfall wird im Folgenden mit den Ergebnissen des Kontaktmodells verglichen. Beim Kontakt zweier halbunendlicher Körper, hier Tropfen und Wand, stellt sich eine zeitlich unabhängige Kontakttemperatur

$$T_{kont} = T_d + \frac{b_w}{b_w + b_d} (T_w - T_d)$$

ein citeBaehr:1998, die näher bei der Temperatur des Kontaktpartners mit dem höheren Wärmeeindringkoeffizienten, $b_i = \sqrt{(\lambda \rho c_p)_i}$, in unserem Fall der Wand, liegt. Tabelle 5.4 vergleicht die berechneten Kontakttemperaturen für eine Tropfentemperatur von 300 K und eine Wandtemperatur von 550 K für unterschiedliche Wandmaterialien mit den Daten von Jonas et al. [52]. Da die Wärmeleitfähigkeit für Aluminiumverbindungen stark variiert, sind in der Tabelle neben einer häufig verwendeten Aluminiumlegierung noch die Werte für reines Aluminium aufgeführt. Jonas et al. [52] machen keine genauen Angaben über die Art der verwendeten Legierung. Die Temperaturdifferenz $T_{max} - T_{min}$ lässt sich in erster Näherung gut mit dem Kontaktmodell wiedergeben. Es ergeben sich deutliche Unterschiede in der kurzfristigen Abkühlung der Wand in Abhängigkeit von deren thermischen Eigenschaften. Man kann mit dem Kontaktmodell eine Abschätzung über die Unsicherheiten der gemessenen Wandtemperatur bei Einzeltropfen- oder Tropfenkettenexperimenten treffen, welche von üblichen Thermoelementen zeitlich nicht aufgelöst wird. Vom Wärmeübergang aus betrachtet stellt die Leidenfrosttemperatur die Grenze dar, ab welcher sich für das auftreffende Fluid in einer Zeitdauer, welche in etwa der Kontaktzeit des Trop-

Tabelle 5.4: Kontakttemperaturen T_{kont} und Temperaturabsenkung ΔT halbunendlicher Körper für Wasser mit $T_d = 300$ K und $T_w = 550$ K im Vergleich zu den Werten von Jonas et al. [52]

Wandmaterial	T_{kont}	ΔT	$T_{max} - T_{min}$ [52]
Aluminium (AlSi12CuMgNi)	531.2 K	18.8 K	11 K
Aluminium, rein	534.4 K	15.6 K	
Edelstahl (X5CrNi18-10)	507.0 K	43.0 K	45 K
Quarzglas	464.2 K	85.8 K	102 K

fens entspricht, gerade noch ein durchgehendes Dampfpolster ausbildet. Diese Grenze hängt neben den Wärmeeindringkoeffizienten der Wand und des Fluids auch von dessen Dampfdruck und der Verdunstungsenthalpie ab. Kann dieses Dampfpolster nicht schnell genug ausgebildet werden, kommt es zur Benetzung der Oberfläche. Dies resultiert in einer starken Erhöhung des Wärmeübergangs und somit zu einer Auskühlung des Wandmaterials. Dadurch ist die Leidenfrosttemperatur für Wandmaterialien mit geringen Wärmeeindringkoeffizienten, wie z.B. Quarzglas, gegenüber Materialien mit hohen Wärmeeindringkoeffizienten deutlich erhöht und es zeigt sich ein starker Einfluss der Versuchsbedingungen wie Anordnung der Heizung, Tropfengröße und Tropfenfrequenz.

Die gegenüber Wasser erhöhte Leidenfrosttemperatur von HWL lässt sich auf den geringeren Dampfdruck zurückführen, da die anderen thermischen Stoffwerte nur gering unterschiedlich sind.

5.7.3 Simulation der Spraykühlung

In der Simulation der thermischen Prozesse beim Spray/Wand-Kontakt wird der Kanal oberhalb der Platte (siehe Abbildung 5.12) betrachtet, wobei eine Kanalbreite von 120 mm angenommen wird. Das Berechnungsgebiet von 120 x 400 x 46 mm^3 wird mit 40 x 133 x 12 Hexaederzellen aufgelöst. In allen Betriebspunkten wird entsprechend den Untersuchungen von Himmelsbach [47] ein dimensionsloser Wandabstand von $y^+ = 30 \pm 5$ eingehalten. Der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Plattenunterseite und unterer Kanalströmung α_{amb-w} wird über eine Nusselt-Korrelation für eine ebene Platte nach dem VDI-Wärmeatlas [119] vorgegeben. Die thermischen Randbedingungen wurden mit den Aufheizkurven nach Ende der Dosierung für verschiedene

Gastemperaturen verifiziert. Die Untersuchungen wurden mit dem in Abschnitt 4 eingesetzten Drallventil durchgeführt und es wurden die dort bestimmten Sprayparameter verwendet.

Betriebspunkte ohne Wandfilm

Um die unbekannte Siedeverzugszeit in der Modellierung des Wärmeübergangs beim Tropfen/Wand-Kontakt nach Gleichung (5.21) zu bestimmen (siehe Abbildung 5.10), wurde eine Parameterstudie für die nicht-benetzenden Betriebspunkte durchgeführt. Die Siedeverzugszeit wurde systematisch variiert, um die Abweichung zwischen den berechneten Abkühlkurven und den gemessenen Daten zu minimieren. Zur Auswertung wurde das erste Thermoelement (TE 1) herangezogen, da dies bei den Messungen die größte Temperaturabsenkung zeigt. Abbildung 5.23 zeigt links den Vergleich zwischen den Messdaten und der Simulation bei unterschiedlichen Gastemperaturen. Bei $T_g = 565$ K wurde ein Tastverhältnis von 5 % gewählt, da es bei höheren Massenströmen zur Benetzung kommt. Durch Anpassung der Siedeverzugszeit lässt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation erzielen. Sowohl der zeitliche Kurvenverlauf als auch die quasistationären Endtemperaturen lassen sich gut wiedergeben. Bei einer Variation des Tastverhältnisses bei $T_g = 658$ K sind die Abweichungen etwas größer, siehe Abbildung 5.23 rechts; die Übereinstimmung ist allerdings noch zufriedenstellend.

Besonders bei 40 % Tastverhältnis ist der fluktuierende Temperaturverlauf in der Simulation zu erkennen. Durch den Faktor f (Gleichung (5.47)) ist die thermische Masse der Wand deutlich verringert und die Quellterme aus dem Wärmeübergang zwischen Tropfen und Wand wirken sich stark aus. Die Fluktuationen nehmen für kleinere Werte für den Faktor f ab, wobei die gleitenden Mittelwerte für alle Werte von f übereinstimmen. Dies wurde für einen Bereich von $f = 50$ bis 500 abgesichert, die hier vorgestellten Rechnungen wurden alle mit $f = 100$ durchgeführt.

Abbildung 5.24 zeigt den Vergleich zwischen den berechneten und den gemessenen Temperaturprofilen bei $t = 300$ s für die in Abbildung 5.23 (links) aufgeführten Betriebspunkte. Dabei ist zu beachten, dass nur das erste Thermoelement für die Anpassung der Siedeverzugszeit verwendet wurde. Die Simulationswerte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten, auch wenn in der Simulation das Temperaturminimum eher im Bereich des zweiten Thermoelements auftritt.

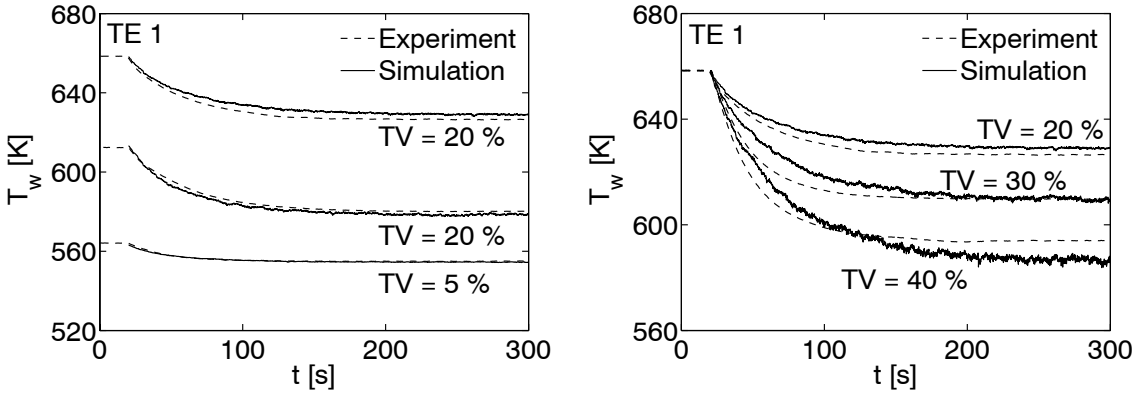

Abbildung 5.23: Berechnete und gemessene Abkühlkurven bei Variation der Gastemperatur (links) und des Tastverhältnisses (rechts)

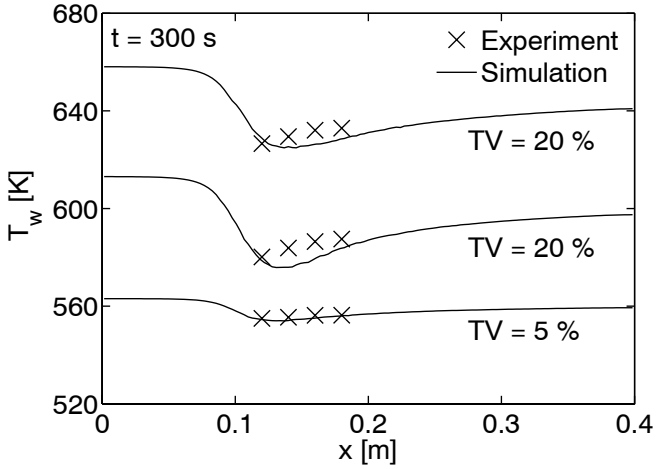

Abbildung 5.24: Berechnete und gemessene Temperaturprofile bei $t = 300$ s

Die Siedeverzugszeit folgt als Funktion der Wandtemperatur im Bereich von $\approx$ 520 - 670 K zu

$$t_s = -1.687 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{s}\; T_w/\mathrm{K} + 1.376 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{s}. \tag{5.57}$$

In Abbildung 5.25 sind zusätzlich zu dieser Siedeverzugszeit noch die Werte von Wruck [125] für die Kombination Isopropanol/NiCr bei 523 K und der Wert für die Temperatur angegeben, oberhalb der Nishio [88] für die Paarung Wasser/Kupfer keinen Direktkontakt mehr experimentell feststellen konnte. Die Siedeverzugszeit von HWL zeigt eine Abnahme mit steigender Wandtemperatur, was die physikalische Bedeutung

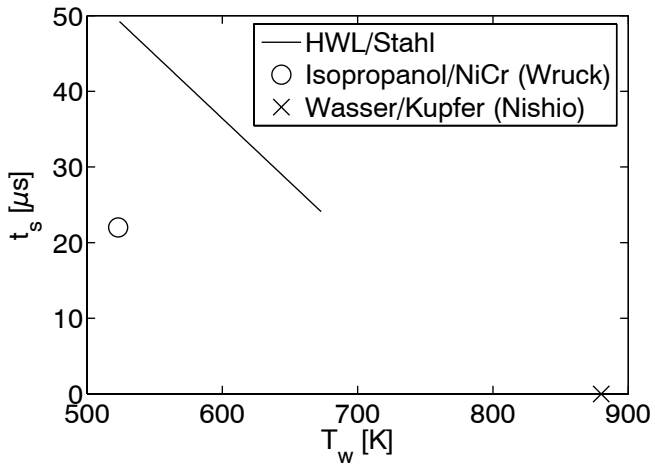

Abbildung 5.25: Siedeverzugszeit für die Kombination HWL/Stahl (Gleichung (5.57)) im Vergleich zu Literaturwerten für Isopropanol und Wasser

dieses Modellparameters unterstreicht. Sie liegt über dem Wert von Isopropanol, was sich mit dem deutlich höheren Dampfdruck bei gleichzeitiger niedriger Verdunstungsenthalpie von Isopropanol im Vergleich zu HWL erklären lässt. Auch die Steigung in Gleichung (5.57) erscheint im Vergleich zu der Angabe von Nishio [88] plausibel. Die Ergebnisse zeigen, dass die vorgestellte Modellierung des Wärmeübergangs zwischen Tropfen und Wand mit dem Modellparameter Siedeverzugszeit ein viel versprechender Ansatz für die Berechnung der Spraykühlung ist.

Betriebspunkte mit Wandfilm

Unterschreitet die Wandtemperatur den kritischen Wert T^*_{crit}, kommt es zur Benetzung und es bildet sich ein Wandfilm aus. Abbildung 5.26 zeigt den Vergleich von Messung und Simulation für unterschiedliche Tastverhältnisse bei 565 K und 612 K Gastemperatur. Zur besseren Darstellung zeigen die Kurven der Simulation das gleitende Mittel über je zehn Werte an. Bei 30 % Tastverhältnis und einer Temperatur von 612 K tritt der Zeitpunkt der ersten Benetzung in der Simulation gegenüber der Messung um $\approx$ 15 Sekunden verzögert auf, trotz guter Vorhersage der Abkühlung zu Beginn der Einspritzung. Die Steigung der Temperaturkurve ist sehr gering. Kleinste Abweichungen von der gemessenen Abkühlkurve oder Unterschiede zwischen dem gemessenen und dem angenommenen Wert von T^*_{crit}, z.B. durch veränderte Oberflächen-

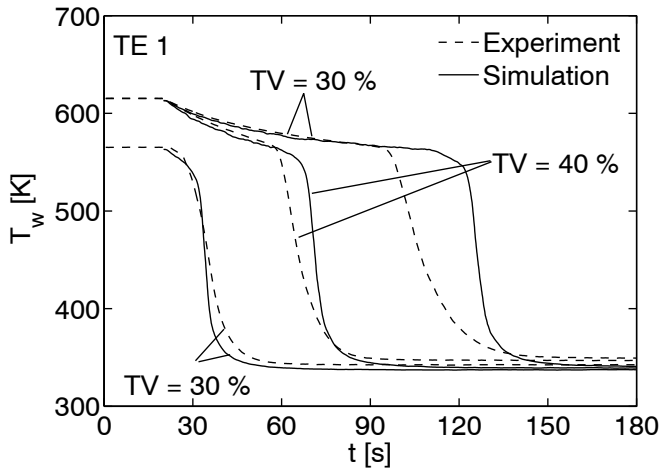

Abbildung 5.26: Berechnete und gemessene Abkühlkurven bei Betriebspunkten mit Filmbildung

rauigkeit oder Verunreinigungen im Experiment, können zu einem unterschiedlichen Benetzungszeitpunkt führen.

Im Bereich unterhalb der Benetzungsgrenze bis zum Siedepunkt der Flüssigkeit, innerhalb dessen der Wärmeübergang mit Hilfe der Nukiyama-Kurve für Wasser (siehe Abschnitt 5.3) bestimmt wird, zeigt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung zu den Messdaten. Tendenziell erfolgt die Abkühlung in der Simulation etwas zu schnell. Ein Grund hierfür könnten die Unterschiede im Verdunstungs- und Siedeverhalten zwischen HWL und Wasser sein.

Für die quasistationäre Filmtemperatur stimmen die Simulationsergebnisse gut mit den Messdaten überein. Die gemessenen Temperaturen liegen im Bereich von 343 K bis 349 K, die berechneten Werte zwischen 338 K und 341 K. Die maximale Abweichung für einen Betriebspunkt beträgt 8 K. Dies zeigt, dass sowohl der Wärmeübergang an den Film über die Gasphase und die von unten umströmte Wand als auch der Stoffübergang, welcher durch Verdunstung den Film kühlt, genau beschrieben werden.

Anhand der Temperaturprofile zu bestimmten Zeitpunkten ist es möglich, die Vorhersage der Filmausbreitung zu überprüfen. Abbildung 5.27 vergleicht die berechneten örtlichen Temperaturprofile bei 612 K Gastemperatur und einem Tastverhältnis von 40 % für Zeitpunkte zwischen 60 und 130 Sekunden mit den Messwerten. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation. Die Filmbildung beginnt lokal im Bereich des ersten Thermoelements ($t = 70$ s). Der Film breitet sich

dann maßgeblich durch zwei unterschiedliche Effekte aus. Filmtransport durch die angreifende Schubspannung führt zur Ausbreitung des Films in Strömungsrichtung. Zusätzlich dazu dehnt sich durch Wärmeleitung in der Platte das Gebiet aus, in dem die Plattentemperatur unterhalb der kritischen Wandtemperatur T^*_{crit} liegt. Dadurch kann sich weiteres Fluid ablagern. Der letzte Effekt führt zu einer Filmausbreitung in alle Raumrichtungen.

In Abbildung 5.28 oben sind die Isolinien der berechneten Filmdicke dargestellt. Man erkennt den Einfluss des Hohlkegelsprays auf die Filmbildung und den Filmtransport stromab durch die anliegende Schubspannung. Im Randbereich nimmt die Filmdicke aufgrund der thermischen Zersetzung nur langsam ab, die Isolinien liegen weit auseinander. Die maximale Filmhöhe beträgt 55 μm. Die untere Grafik in Abbildung 5.28 zeigt die Harnstoffverteilung im Film anhand von Isolinien. In dem Bereich, in dem der größte Teil der Spraymasse auf der Wand auftrifft, wird die Harnstoffkonzentration maßgeblich von den ankommenden Tropfen bestimmt und liegt nur knapp oberhalb der Ausgangskonzentration der Tropfen von 32.5 %. Durch die Verdunstung von Wasser erhöht sich die Harnstoffkonzentration und nimmt bis zur Filmgrenze stetig zu.

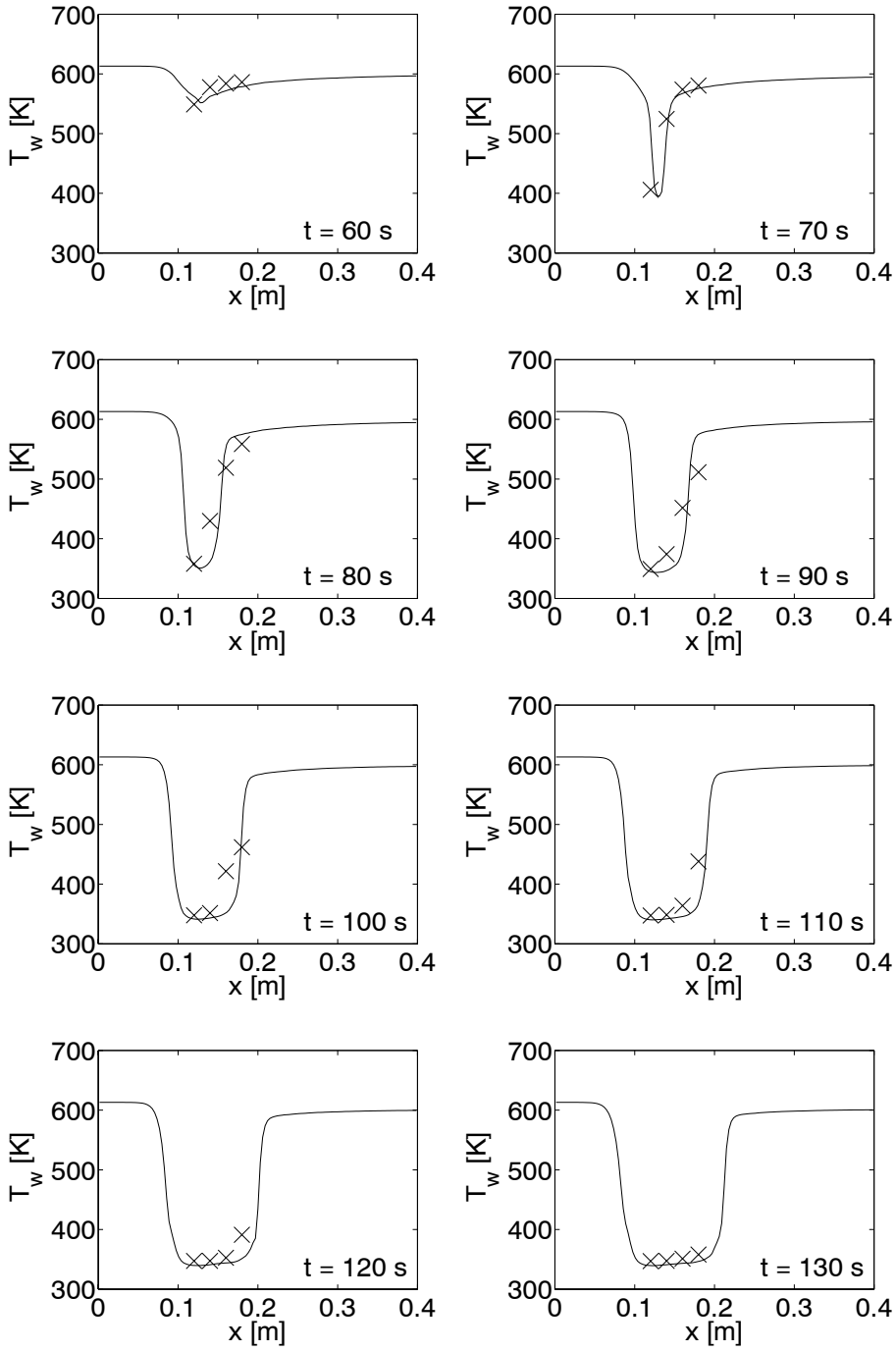

Abbildung 5.27: Gemessene (Symbole) und berechnete Temperaturprofile (Linien) bei der Filmbildung zu verschiedenen Zeitpunkten, T_g = 612 K, TV = 40 %

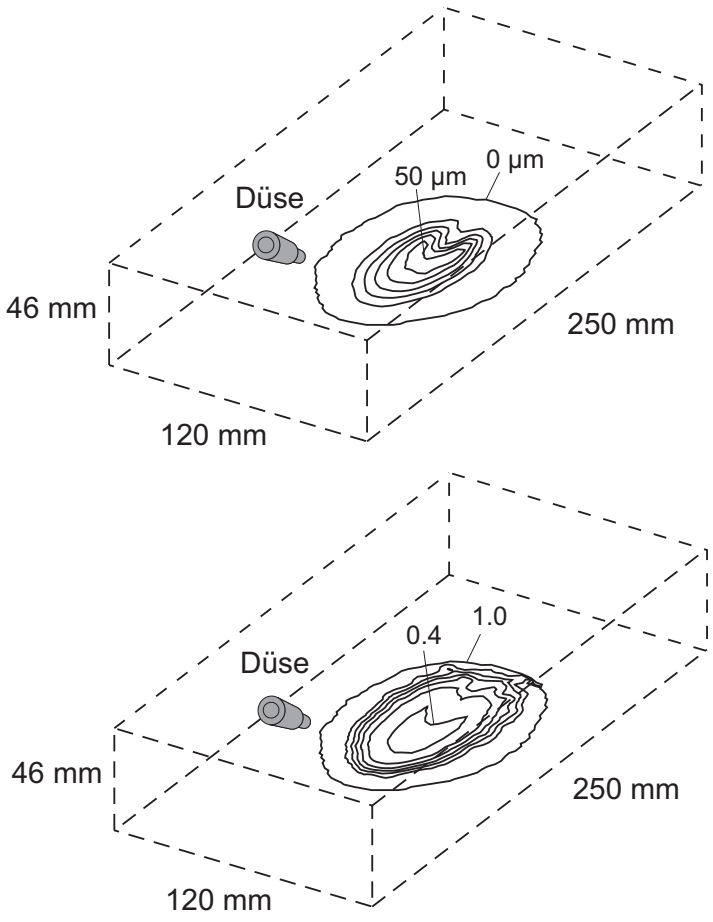

Abbildung 5.28: Oben: Isolinien der berechneten Filmdicke ($\Delta h_f = 10\,\mu m$). Unten: Harnstoffverteilung im Film ($\Delta Y_u = 0.1$) bei $t = 100$ s, $T_g = 612$ K, TV = 40 %

5.7.4 Visualisierung des Spray/Wand-Kontakts

Visualisierungen beim Spray/Wand-Kontakt wurden mit dem in Abschnitt 5.6.3 beschriebenen Aufbau durchgeführt. Aus Gegenlichtvisualisierungen lassen sich lediglich Informationen über die Randstruktur des Sprays gewinnen. Diese Einschränkung liegt darin begründet, dass keine definierte Ebene innerhalb des Tiefenschärfenbereichs betrachtet wird. Weiterhin ist die Intensität des Streulichtes an den Tropfen stark von dessen Durchmesser abhängig. Die Streulichtintensität ist proportional D^n mit $2 < n < 4$, wobei n mit abnehmendem Tropfendurchmesser zunimmt und für größere Durchmesser auf $n = 2$ übergeht. Somit können keine quantitativen Aussagen über Tropfengröße und -anzahl abgeleitet werden. Qualitative Aussagen sind eingeschränkt möglich, wobei das dünne Spray des verwendeten Zerstäubers die Interpretation erleichtert.

Aus jeweils 10 Einzelbildern zu einem Zeitpunkt werden mit der Software DaVis 6.2 [71] aus den Visualisierungen der Mittelwert und die Standardabweichung ermittelt. Abbildung 5.29 stellt beispielhaft die beiden Auswertungsmöglichkeiten - Mittelwert und Standardabweichung - für einen Betriebspunkt gegenüber. Während sich beim

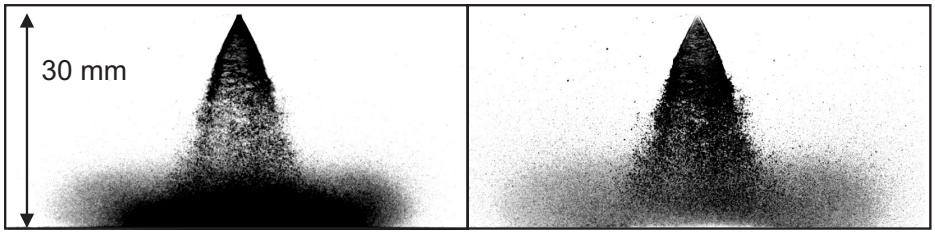

Abbildung 5.29: Mittelwert (links) und Standardabweichung (rechts) aus 10 Einzelbildern bei $t = 10$ ms, $T_w = 338$ K

Mittelwertbild in Wandnähe über einen großen Bereich sehr hohe Intensitäten ergeben, lässt sich bei der Standardabweichung auch noch im wandnahen Bereich die Struktur des primären Sprays vor dem Wandkontakt erkennen. Die Standardabweichung stellt sowohl die Eindringtiefen als auch die vereinzelten Tropfen außerhalb der Hauptsprays besser dar. Beim Mittelwertbild ist dies aufgrund der großen Intensitätsunterschiede nicht möglich. In dem Bereich, in welchem das primäre Spray auf die Wand auftrifft, ist die Standardabweichung sehr gering. Dies lässt auf eine hohe Tropfendichte mit geringen Schwankungen schließen. Zusammenfassend zeigt sich, dass die Standardabweichung für die Interpretation der Gegenlichtvisualisierungen in dieser Arbeit besser geeignet ist und deshalb im Folgenden verwendet wird.

Abbildung 5.30 stellt die Visualisierungen für Wasser und HWL bei unterschiedlichen Temperaturen und $t = 10$ ms dar. An der kalten Wand ($T_w = 338$ K) zeigen

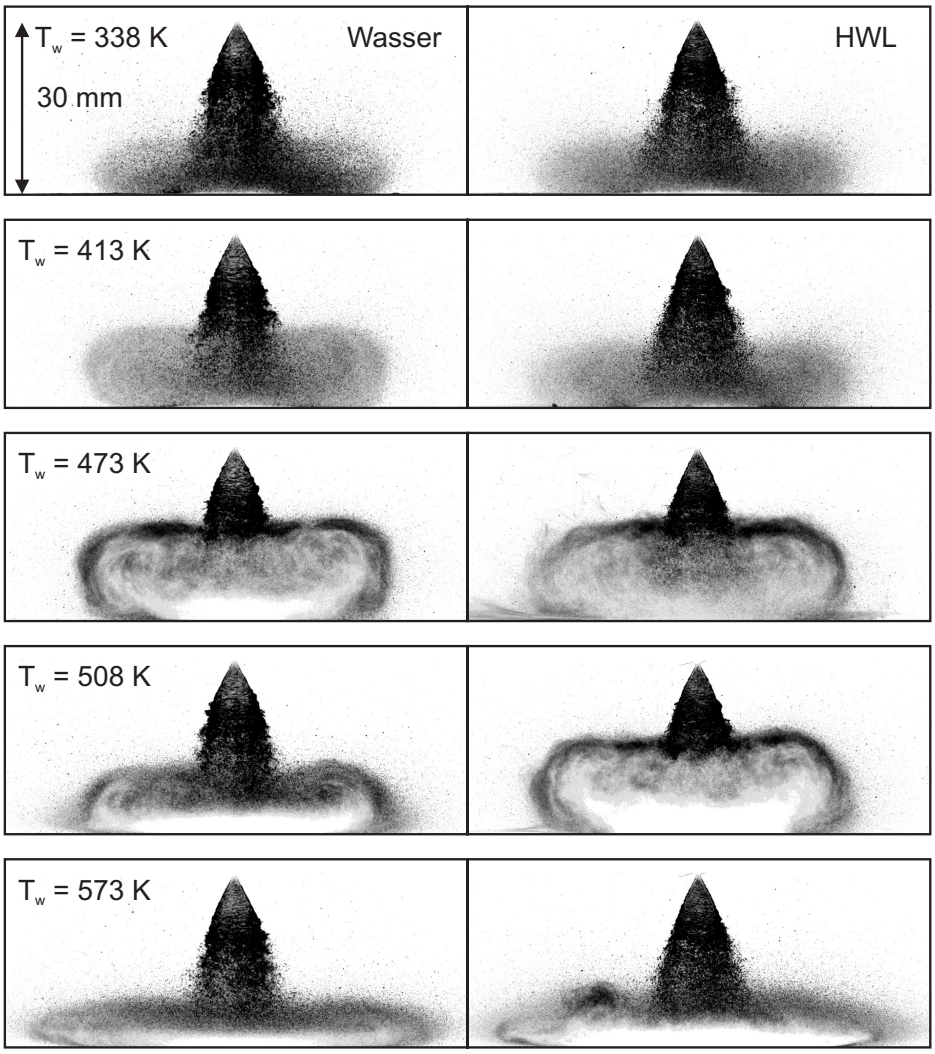

Abbildung 5.30: Visualisierungen des Spray/Wand-Kontakts für Wasser (links) und HWL (rechts) bei unterschiedlichen Wandtemperaturen, $t = 10$ ms

Wasser und HWL nahezu identisches Verhalten. Bei $T_w = 413$ K ist die wandnormale Eindringtiefe für Wasser deutlich erhöht, während HWL keinen Unterschied im Vergleich zur kalten Wand zeigt. Bei $T_w = 473$ K nimmt die wandnormale Eindringtiefe für Wasser weiter zu und in Wandnähe treten hohe Intensitäten auf. Die wandnormale Eindringtiefe von HWL erreicht nun nahezu den Wert von Wasser. Bei beiden Fluiden bildet sich bei dieser Temperatur im Experiment ein feines Aerosol, welches auch in den Visualisierungen ansatzweise erkennbar ist. Die wandnormale Eindringtie-

fe nimmt bei $T_w = 508$ K für Wasser wieder ab, während die radiale Eindringtiefe nun zunimmt. Die Aerosolbildung ist wieder rückläufig. Der ausgeprägte Frontwirbel ist in dieser Darstellung deutlich zu erkennen. HWL zeigt bei $T_w = 508$ K das Verhalten, welches für Wasser bei $T_w = 473$ K beobachtet werden konnte. Bei $T_w = 573$ K ist die wandnormale Eindringtiefe bei HWL und Wasser in etwa auf dem Niveau an der kalten Wand. Die radiale Eindringtiefe ist deutlich erhöht, wobei sich die sekundäre Sprayfront lanzenförmig radial nach außen bewegt. Ein signifikanter Frontwirbel lässt sich nicht erkennen.

Eine zeitliche Auswertung der Eindringtiefe für HWL an kalter und heißer Wand ist in Abbildung 5.31 dargestellt. Das Abheben des sekundären Sprays von der heißen Wand könnte durch starke Verdunstungseffekte und die Bildung eines Dampfpolsters, auf dem sich die Sprayfront radial ausbreitet, verursacht werden. Benetzung der Wand tritt bei den Visualisierungen für Wasser bis einschließlich $T_w = 413$ K, bei HWL bis $T_w = 508$ K auf, was mit den Beobachtungen in Abschnitt 5.7.1 und 5.7.2 übereinstimmt.

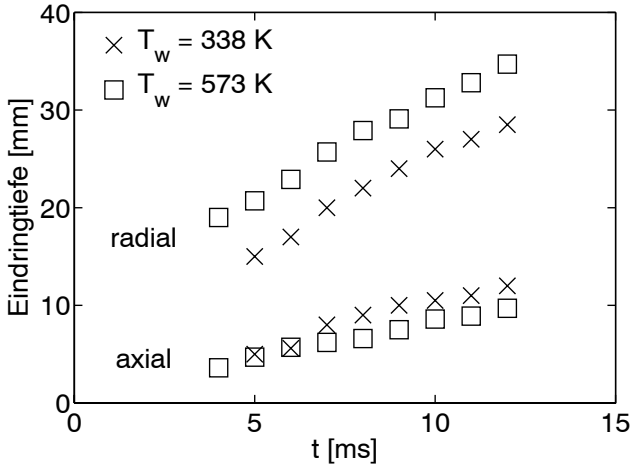

Abbildung 5.31: Zeitlicher Verlauf der Eindringtiefe in radialer und axialer (wandnormaler) Richtung für $T_w = 338$ K und $T_w = 573$ K

5.7.5 Simulation des Spray/Wand-Kontakts

Für die Simulation wurde ein Berechnungsgitter in Form eines Zylinders mit 120 mm Durchmesser und einer Höhe - je nach Einspritzwinkel - von 21 mm ($\alpha = 45°$) bis 30 mm ($\alpha = 90°$) mit ca. 160000 Hexaeder-Zellen erstellt. Da in diesem Anwen-

dungsfall die Gasströmung ausschließlich durch den Impulsübergang von der Flüssigphase des Sprays induziert wird, ist die Gitterweite mit ca. 1 mm deutlich geringer als bei den Berechnungsfällen mit dominierender Gasströmung (siehe z.B. Abschnitt 5.7.3).

Abbildung 5.32 zeigt den Vergleich der Sprayform aus den Visualisierungen und der Simulation bei kalter Wand zu vier unterschiedlichen Zeitpunkten nach Beginn der Einspritzung. Zur Darstellung des Sprayverhaltens in der Simulation wird die in Abschnitt 4.2.1 erläuterte Massendarstellung verwendet. Die berechnete Sprayform stimmt qua-

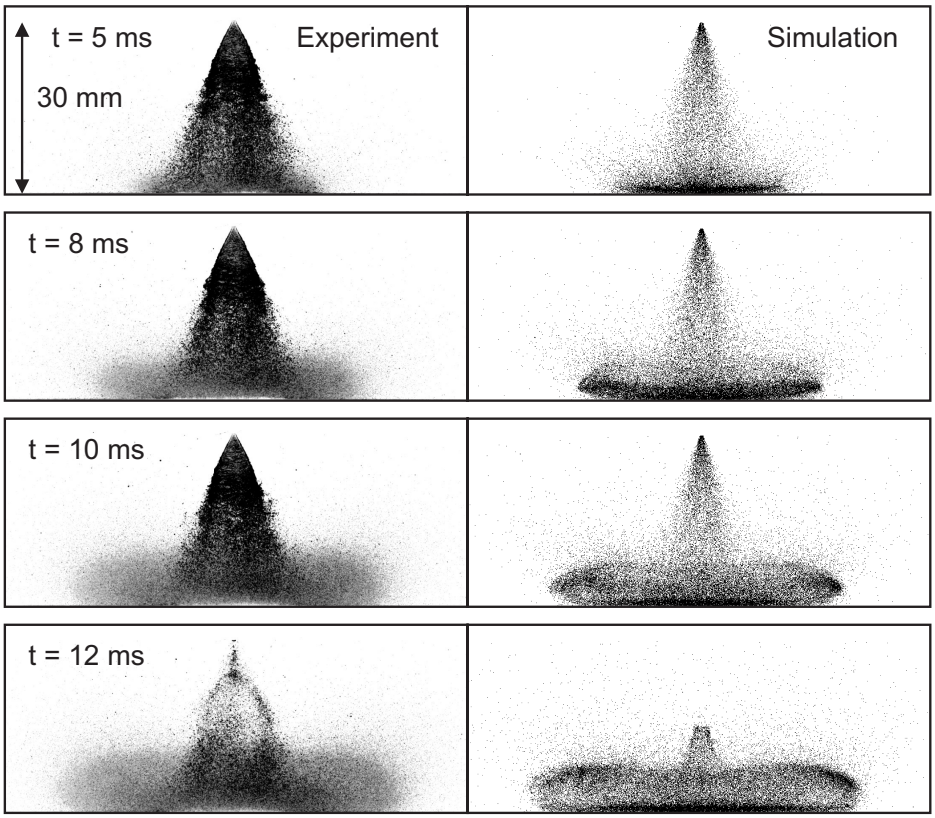

Abbildung 5.32: Vergleich des zeitlichen Verlaufs des Spray/Wand-Kontakts in Experiment (links) und Simulation (rechts), $T_w = 338$ K, $\alpha = 90°$

litativ gut mit den Visualisierungen überein. Auch die zeitliche Ausbreitung kann zufriedenstellend wiedergegeben werden. In Experiment und Simulation sind sekundäre Tropfen außerhalb des Hauptsprays zu erkennen. Das verwendete Ventil hat gegenüber dem für den Sprayabgleich in Abschnitt 4.2 eingesetzten Zerstäuber keine Schnellschließung, so dass im Experiment bei t = 12 ms noch etwas Fluid aus der Düse austritt, während in der Simulation die Einspritzung bereits beendet ist.

In Abbildung 5.33 ist die analoge Gegenüberstellung für die heiße Wand mit $T_w = 573$ K dargestellt. Es zeigt sich eine gute qualitative Übereinstimmung der Spraykontur. Auch die hohe Intensität in Wandnähe kann zufriedenstellend wiedergegeben werden. Das Abheben der äußeren Sprayfront durch thermische Effekte wird von der Modellierung jedoch nicht abgebildet.

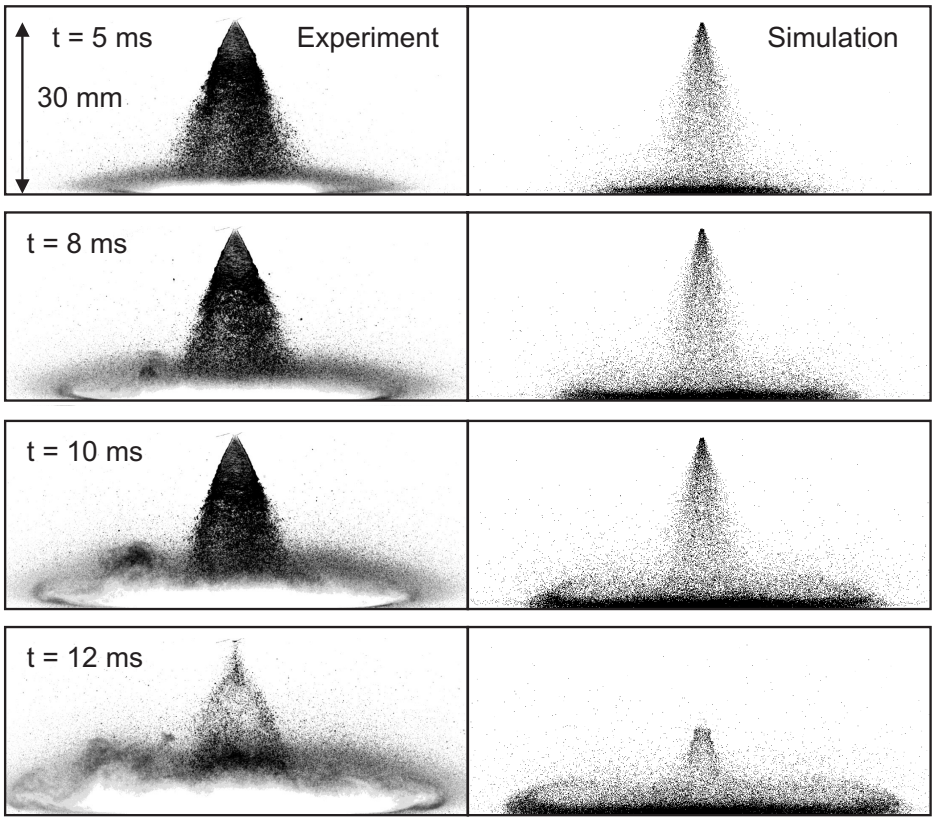

Abbildung 5.33: Vergleich des zeitlichen Verlaufs des Spray/Wand-Kontakts in Experiment (links) und Simulation (rechts), $T_w = 573$ K, $\alpha = 90°$

Ein Vergleich der zeitlichen Eindringtiefen aus Experiment und Simulation ist in Abbildung 5.34 dargestellt. In der Simulation wurde die axiale oder radiale Entfernung vom Auftreffpunkt der Sprayachse auf der Wand als Eindringtiefe festgelegt, innerhalb derer 95 % der sekundären Spraymasse liegen. Für $T_w = 338$ K ist die Übereinstimmung gut, wenngleich in der Simulation mit zunehmender Zeit die Eindringtiefe radial und axial leicht unterschätzt wird. Der Trend einer zunehmenden radialen Eindringtiefe und abnehmender axialen Eindringtiefe mit steigender Wandtemperatur wird von der Simulation abgebildet, wie die Ergebnisse für $T_w = 573$ K zeigen. Bei heißer Wand sind die Abweichungen jedoch größer als an der kalten Wand. Der Unterschied in der ra-

dialen Eindringtiefe kann mit dem oben beschriebenen thermischen Effekt beim ersten Wandkontakt erklärt werden. Die berechnete radiale Eindringgeschwindigkeit stimmt gut mit den Messwerten überein.

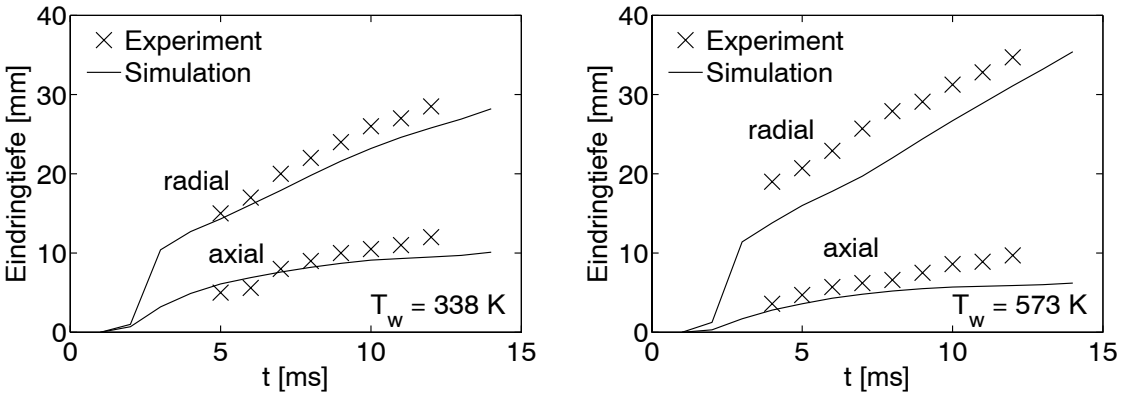

Abbildung 5.34: Vergleich der berechneten radialen und axialen Eindringtiefen mit den Messwerten für $T_w = 338$ K (links) und $T_w = 573$ K (rechts)

Die Abbildungen 5.35 bis 5.38 zeigen den Vergleich der Visualisierung mit der Simulation für die Auftreffwinkel $\alpha = 60°$ und $\alpha = 45°$ bei kalter und heißer Wand. Auch bei nicht senkrechtem Aufprall wird die Sprayform in der Simulation zufriedenstellend berechnet. Die in den Visualisierungen erkennbaren Unterschiede in der Sprayausbreitung in und entgegen der Einspritzrichtung bei kalter und heißer Wand werden in der Simulation qualitativ gut wiedergegeben. Tendenziell wird jedoch auch hier an der heißen Wand die Eindringtiefe etwas unterschätzt.

Die makroskopischen Sprayeigenschaften bei unterschiedlichen Bedingungen für die heiße und kalte Wand und verschiedenen Auftreffwinkeln lassen sich qualitativ gut mit der Simulation abbilden. Für eine weiterreichende Analyse der in der Simulation vorhergesagten Tropfengrößen und -geschwindigkeiten sind zusätzliche experimentelle Daten, z.B. aus PDA-Untersuchungen, notwendig.

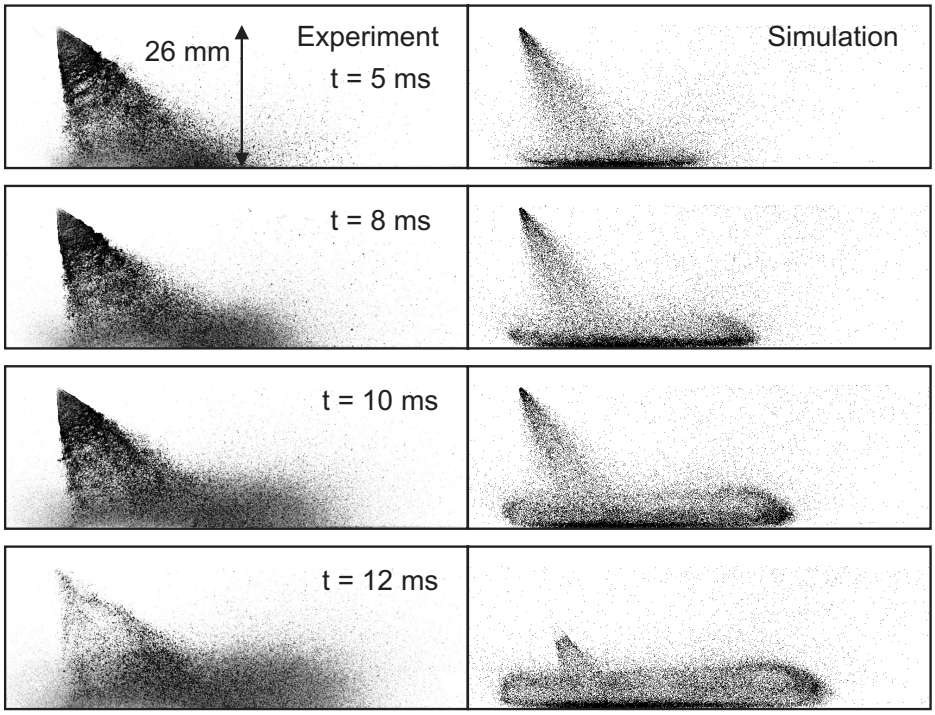

Abbildung 5.35: Vergleich des zeitlichen Verlaufs des Spray/Wand-Kontakts in Experiment (links) und Simulation (rechts), $T_w = 338$ K, $\alpha = 60°$

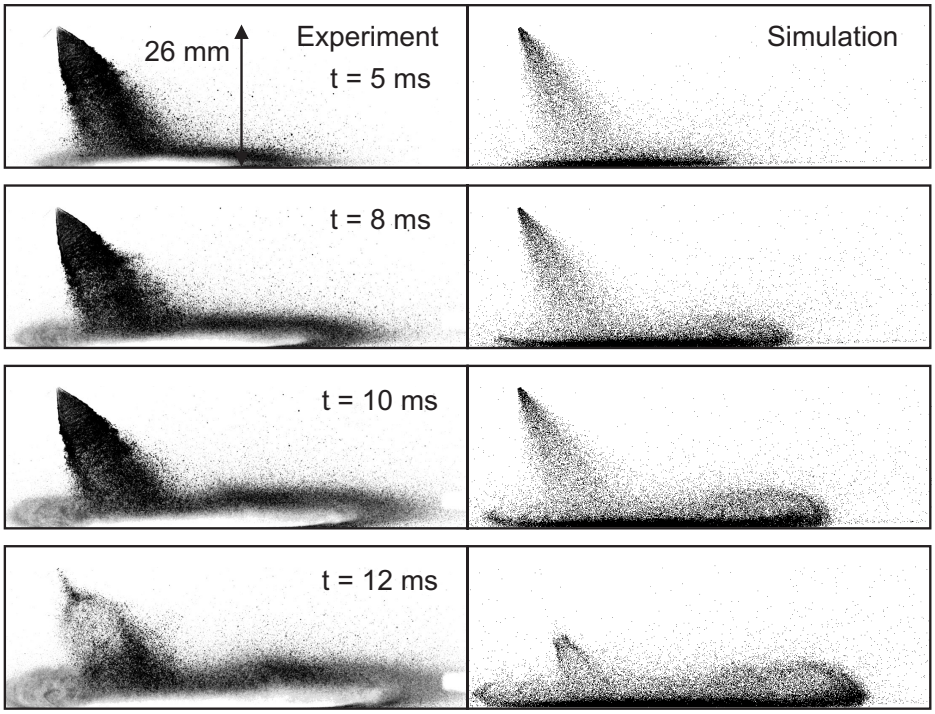

Abbildung 5.36: Vergleich des zeitlichen Verlaufs des Spray/Wand-Kontakts in Experiment (links) und Simulation (rechts), $T_w = 573$ K, $\alpha = 60°$

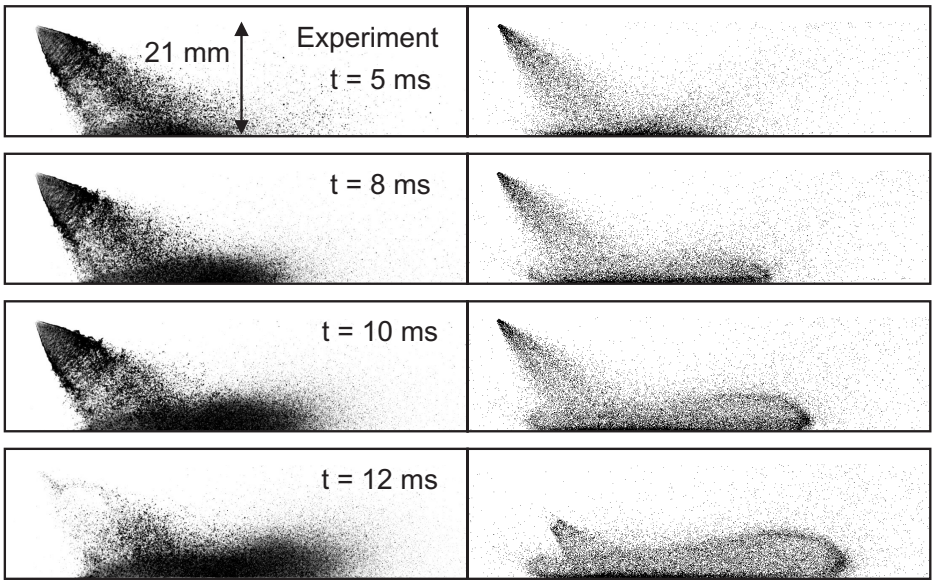

Abbildung 5.37: Vergleich des zeitlichen Verlaufs des Spray/Wand-Kontakts in Experiment (links) und Simulation (rechts), $T_w = 338$ K, $\alpha = 45°$

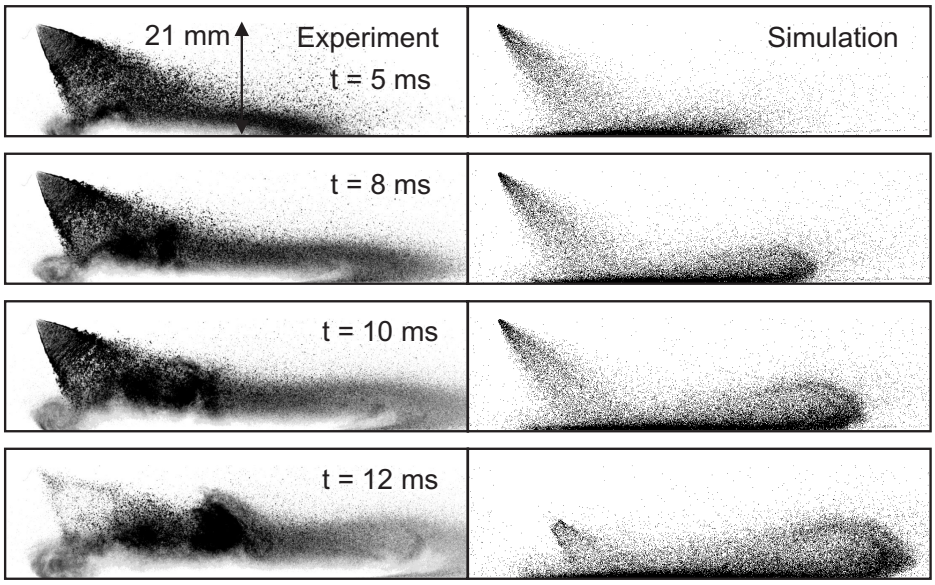

Abbildung 5.38: Vergleich des zeitlichen Verlaufs des Spray/Wand-Kontakts in Experiment (links) und Simulation (rechts), $T_w = 573$ K, $\alpha = 45°$

6 Reduktionsmittelaufbereitung in einem realen Abgasstrang

Die Untersuchung, Modellentwicklung und Validierung der einzelnen Prozesse bei der Einspritzung von Harnstoffwasserlösung wurden in den vorangegangenen Kapiteln eingehend beschrieben. In diesem Kapitel soll nun die vorgestellte Modellierung an einem Anwendungsfall überprüft werden.

6.1 Validierungsmöglichkeiten

Die Verteilungsgüte des Reduktionsmittels am Eintritt des SCR-Katalysators ist die wichtigste Größe, die mit dem Einspritzsystem beeinflusst wird. Deshalb soll diese für den Vergleich von Messung und Simulation herangezogen werden. Eine Möglichkeit zur experimentellen Bestimmung der Reduktionsmittelverteilung ist die direkte Messung des Reduktionsmittels an definierten Messpunkten vor dem Katalysator. Dabei treten jedoch einige messtechnische Schwierigkeiten auf. In vielen Anwendungsfällen liegt ein Teil des Reduktionsmittels noch in flüssiger Form vor und ist dadurch schwierig zu erfassen. Des Weiteren ist die auftretende Isocyansäure kaum zu quantifizieren. Unerwünschte Nebenreaktionen können zwischen der Probenahme und der Analytik auftreten.

Eine zweite Möglichkeit ist, das Reduktionsmittel über einen Katalysator umzusetzen und nach Austritt des Katalysators die Verteilung der Reaktionsprodukte zu messen. Hierfür können reine Hydrolyse-Katalysatoren oder SCR-Katalysatoren verwendet werden. Auf Hydrolyse-Katalysatoren finden bei Temperaturen $T \gtrsim 520\ K$ jedoch auch merklich SCR-Reaktionen statt, so dass sowohl eine Ammoniak- als auch eine NO_x-Analytik eingesetzt werden muss. Die einfachste Möglichkeit ist daher die Verwendung eines SCR-Katalysators und die Messung der lokalen NO_x-Konzentrationen

am Austritt des Katalysators. Abbildung 6.1 zeigt den Zusammenhang von Umsatz und der stöchiometrischen Dosiermenge α

$$\alpha = \frac{\dot{n}_{red}}{\dot{n}_{NO_x}} \tag{6.1}$$

bei idealer Anströmung für typische Motorbetriebspunkte. Das Umsatz-α-Diagramm wird an einem Synthesegasprüfstand unter Verwendung von gasförmigem NH_3 gewonnen. Zusätzlich ist noch der Umsatz eines idealen SCR-Katalysators mit aufgeführt,

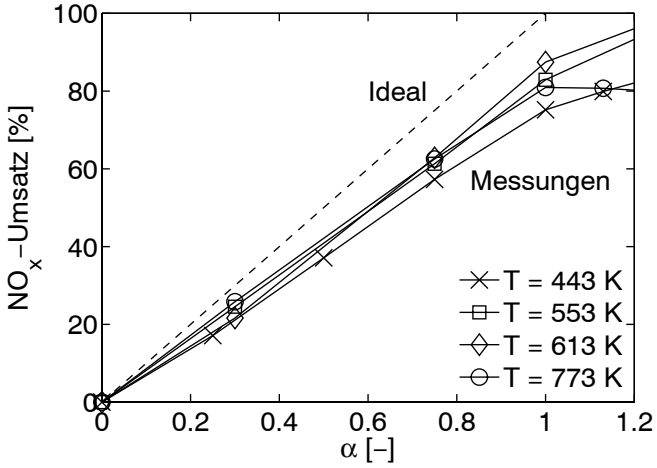

Abbildung 6.1: Gemessener Umsatz eines typischen SCR-Katalysators in Abhängigkeit von der stöchiometrischen Dosiermenge für verschiedene Betriebspunkte im Vergleich zum Umsatz eines idealen Katalysators

welcher die zur Verfügung stehende Reduktionsmenge vollständig zur stöchiometrischen Reduktion von NO_x verwendet. Alle Messwerte liegen in einem engen Bereich. Mit zunehmendem α wird die Abweichung vom idealen Katalysator größer, für kleine α-Werte nähert sich der Umsatz dem theoretisch maximalen Umsatz an. Bei geringen Temperaturen ist die Aktivität des Katalysators noch gering, bei hohen Temperaturen werden zunehmend unerwünschte Nebenreaktionen wie die Ammoniak-Oxidation signifikant und mindern den NO_x-Umsatz.

Durch NO_x-Verteilungsmessungen nach dem SCR-Katalysator kann aus dem lokalen Umsatz

$$U_{NO_x,\,lokal} = \frac{c_{NO_x,\,vor\,SCR} - c_{NO_x,\,nach\,SCR,\,lokal}}{c_{NO_x,\,vor\,SCR}} \tag{6.2}$$

und dem Umsatz-α-Diagramm für den jeweiligen Betriebspunkt das entsprechende α und somit die Reduktionsmittelmenge über Gleichung (6.1) berechnet werden. Analog

dazu lässt sich aus einem Schlupf-α-Diagramm der lokale Ammoniak-Schlupf bestimmen.

6.2 Experiment

Die Verteilungsmessungen wurden an einem NKW-Motorprüfstand mit einem 6-Zylinder-Motor mit 6.8 l Hubraum durchgeführt. Als Analytik wurde eine Abgasmessanlage von Horiba eingesetzt.

In Abbildung 6.2 ist der Aufbau der Abgasanlage mit der Anordnung DOC, Dosierstelle und SCR-Katalysator dargestellt. Die Probenahme der Verteilungsmessung erfolgt direkt hinter dem SCR-Katalysator auf zwei senkrecht zueinander stehenden Linien an neun diskreten Messpunkten. Es wurden zwei Betriebspunkte des Motors ausge-

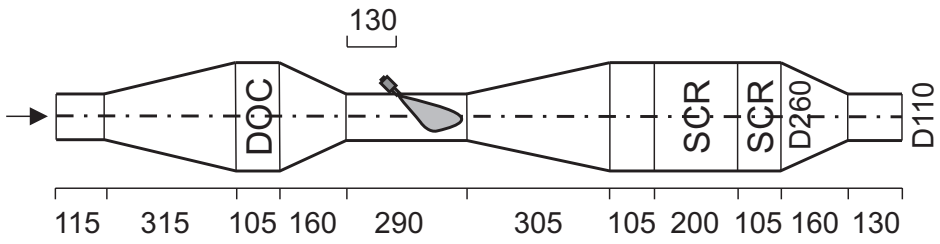

Abbildung 6.2: Abgasanlage beim Motorversuch, Abmessungen in mm

wählt, die sich deutlich im Abgasmassenstrom und der Abgastemperatur unterscheiden. Tabelle 6.1 fasst die Randbedingungen der beiden untersuchten Betriebspunkte zusammen.

Tabelle 6.1: Randbedingungen für die Verteilungsmessung

Betriebspunkt	1	2
Abgasmassenstrom	466 kg/h	915 kg/h
Abgastemperatur	600 K	713 K
NO_x-Konzentration	900 ppm	810 ppm
HWL-Dosiermenge	0.326 kg/h	0.555 kg/h
Stöch. Dosiermenge	0.23	0.23

6.3 Simulation

In der Simulation wird der Bereich nach DOC bis nach SCR berücksichtigt. Der SCR-Katalysator wird dabei als poröses Medium beschrieben. Als Eintrittsrandbedingung wird ein gleichförmiges Geschwindigkeitsprofil am Austritt des DOC angenommen. Die thermische Randbedingung für das Abgasrohr wird entsprechend den Bedingungen im Prüfstand mit einem Wärmeübergangskoeffizient für Mischkonvektion von 15 $\mathrm{W/(m^2\,K)}$ bei 300 K Umgebungstemperatur vorgegeben. Das Berechnungsgitter besteht aus ca. 200000 Hexaederzellen.

Ein Teil des Reduktionsmittels trifft in flüssiger Form auf den Eintritt des Katalysators. Da hierfür keine exakten Korrelationen für den Stoff- und Wärmeübergang zur Verfügung stehen, wird in der Simulation ein vereinfachtes Modell angewendet. Die Tropfen zerfallen entsprechend der Wahrscheinlichkeit, mit welcher sie auf einen Steg des Monolithen treffen. Dies konnte auch in Visualisierungen beobachtet werden. Für die sekundäre Tropfengröße wird die Korrelation aus Abschnitt 5.2.2 angewendet. Die Tropfen verbleiben dann am Eintritt des Katalysators, bis sie komplett verdunstet sind. Auf die Verteilung des Reduktionsmittels hat dies keinen Einfluss.

Um eine repräsentative Aussage über die Reduktionsmittelverteilung zu bekommen, muss eine Vielzahl von Tropfenpaketen initialisiert werden. Da diese Anzahl jedoch stark von der jeweiligen Geometrie, dem Betriebspunkt und den Sprayparametern abhängt, muss sie für jede Anwendung neu bestimmt werden. Alternativ können mehrere Einspritzvorgänge berechnet und anschließend die mittlere Reduktionsmittelverteilung bestimmt werden. Beide Verfahren sind jedoch sehr zeitaufwändig. Testrechnungen haben gezeigt, dass es zulässig ist, anstatt der getakteten Einspritzung eine stationäre Dosierung zu berechnen. Dies liegt daran, dass in den meisten Anwendungsfällen der Impulseintrag in die Gasphase durch das Spray vernachlässigt werden kann (vgl. Abschnitt 4.2.2).

In den folgenden Simulationen wird deshalb eine stationäre Dosierung berechnet und der Abgasmassenstrom bzw. der Reduktionsmittelstrom am Katalysatoreintritt für jede Berechnungszelle über die Zeitschritte aufsummiert. Die Simulationszeit wird so gewählt, dass sich ein quasistationäres Reduktionsmittelsignal am Eintritt des Katalysators einstellt. Anschließend wird über ein Zeitintervall im quasistationären Bereich des Signals für jede Zelle der Mittelwert bestimmt. Das Zeitintervall wird so gewählt, dass das Resultat hiervon unabhängig ist.

Für die Bewertung der Verteilungsgüte der Geschwindigkeit an einem Strömungsquerschnitt haben Weltens et al. [123] den Uniformity-Index

$$\gamma = 1 - \frac{1}{2} \frac{\sum_{i=1}^{i=N} \sqrt{(u_i - \bar{u})^2}}{N\,\bar{u}} \tag{6.3}$$

eingeführt. i ist hierbei der Index der Messstelle bzw. der jeweilige Zellindex in der Simulation und N die Anzahl der Messstellen bzw. Zellen. Der Uniformity-Index kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen, wobei 1 eine ideal gleichförmige Durchströmung darstellt. Anstelle von Gleichung (6.3) wird in der Literatur häufig der flächengewichtete Uniformity-Index

$$\gamma = 1 - \frac{1}{2} \frac{\sum_{i=1}^{i=N} |u_i - \bar{u}|\, A_i}{A\,\bar{u}} \tag{6.4}$$

verwendet, siehe z.B. Windmann et al. [124].

Die Kennzahl zur Bewertung der Verteilungsgüte des Reduktionsmittels sollte direkt mit dem NO_X-Umsatz des SCR-Katalysators korrelieren. Deshalb wird in dieser Arbeit der mit dem Molenstrom gewichtete Unifomity-Index für das Reduktionsmittel eingesetzt:

$$\gamma_{red} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\sum_{i=1}^{i=N} |X_{red,i} - \bar{X}_{red}|\, n_i}{\sum_{i=1}^{i=N} X_{red,i}\, n_i}. \tag{6.5}$$

Diese Formulierung hat den Vorteil, dass der Uniformity-Index γ_{red} dem Umsatz eines idealen Katalysators bei einer Dosiermenge von $\alpha = 1$ entspricht. Die Herleitung ist im Anhang erläutert. Somit ist eine direkte Aussage über den zu erwartenden Umsatz möglich.

6.4 Ergebnisse

In Abbildung 6.3 ist die Geschwindigkeitsverteilung beispielhaft für Betriebspunkt 1 dargestellt. Durch die Querschnittverengung nach dem DOC wird die Strömung im Konus beschleunigt. Die höchsten lokalen Geschwindigkeiten ergeben sich im Übergangsbereich zwischen Konus und Geradrohr durch die Umlenkung. Im Diffusor treten durch die Querschnittsaufweitung starke radiale Geschwindigkeitsgradienten auf. Durch den

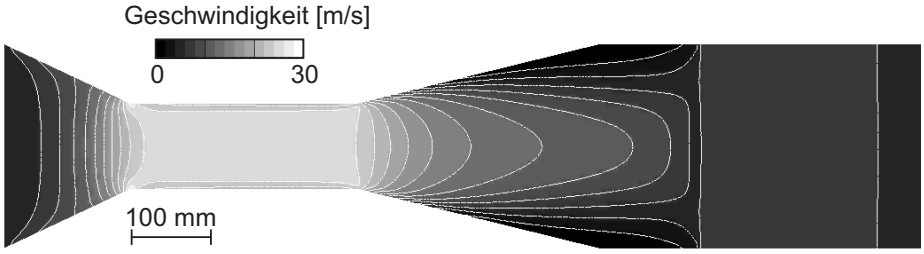

Abbildung 6.3: Geschwindigkeitsverteilung für Betriebspunkt 1

Strömungswiderstand der Porosität wird die Strömung vor dem SCR-Katalysator umgelenkt und der Katalysator relativ gleichförmig durchströmt. Abbildung 6.4 (oben) stellt die gemessene und berechnete Reduktionsmittelverteilung für Betriebspunkt 1 dar. Der Vergleich zeigt, dass die gemessene Verteilung von der Simulation qualitativ zufriedenstellend vorhergesagt werden kann. Die höchsten Konzentrationen treten

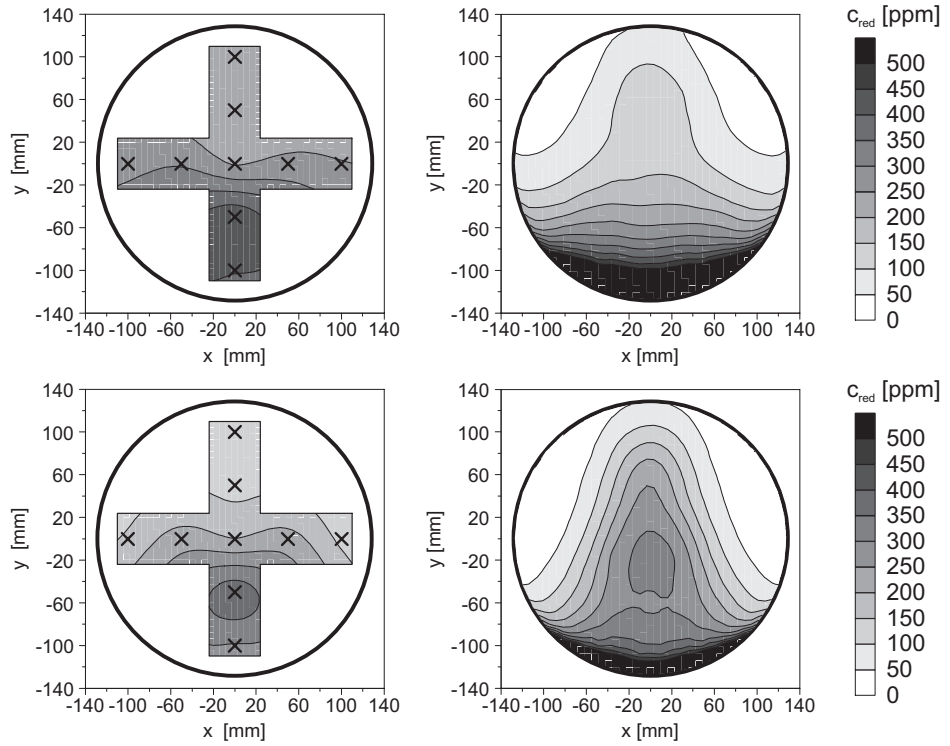

Abbildung 6.4: Aus NO_x-Konzentration berechnete Reduktionsmittelverteilung im Experiment (x = Messpunkte, links) im Vergleich zur Simulation (rechts), Betriebspunkt 1 (oben) und Betriebspunkt 2 (unten)

im unteren Bereich auf. Die Gradienten in der Konzentration sind in der Simulation ähnlich groß wie in der Messung und treten ebenso wie im Experiment vornehmlich

in vertikaler Richtung auf. Da die Dosiermenge so gewählt wurde, dass gerade kein Schlupf auftritt, müssen die maximal lokal auftretenden Konzentrationen ähnlich der Rohemissionen sein. In der Simulation liegen die maximalen Konzentrationen im Nahbereich der Wand. Es kann davon ausgegangen werden, dass auch im Experiment die höchsten Konzentrationen in dieser Region vorliegen. Für den Betriebspunkt 2 wird die Reduktionsmittelverteilung ebenfalls qualitativ zufriedenstellend berechnet, wie Abbildung 6.4 (unten) verdeutlicht. Die Lage des gemessenen Maximums wird in der Simulation gut vorhergesagt. Die gemessenen Gradienten in horizontaler Richtung treten ebenfalls in der Simulation auf. Wie im ersten Betriebspunkt zeigt die Simulation in Wandnähe die maximalen Konzentrationen.

Der Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Umsätzen und NH_3-Schlupf ist in Tabelle 6.2 dargestellt. Die Übereinstimmung ist sehr gut, obwohl in beiden Betriebspunkten quantitativ deutliche Unterschiede in der Reduktionsmittelverteilung zwischen Messung und Simulation vorliegen. Dies unterstreicht die Notwendigkeit der Validierung der Simulationen an Verteilungsmessungen. Die Unterschiede in den Verteilungen in Messung und Simulation können auf die realen Eigenschaften der Rohrwand wie Schweißnähte, Kanten, Rauigkeit und Unsicherheiten im Spray/Wand-Interaktionsmodell zurückgeführt werden.

Tabelle 6.2: Vergleich von NO_x-Umsatz und NH_3-Schlupf in Experiment und Simulation

Betriebspunkt	1	2
NO_x-Umsatz Experiment	21.9 %	20.4 %
NO_x-Umsatz Simulation	21.5 %	21.1 %
NH_3-Schlupf Experiment	< 5 ppm	< 5 ppm
NH_3-Schlupf Simulation	2.7 ppm	0.5 ppm

Der Einfluss der Gasströmung auf die Sprayausbreitung wird in Abbildung 6.5 zu einem Zeitpunkt 14 ms nach Beginn der Einspritzung deutlich. Der größere Massenstrom in Betriebspunkt 2 führt zu einer stärkeren Umlenkung des Sprays und einer kürzeren Verweilzeit der Tropfen in der Gasphase. Während im ersten Betriebspunkt 44 % der Spraymasse auf die Wand auftreffen, sind es im Betriebspunkt 1 lediglich 24 %. In Betriebspunkt 1 tritt ein Großteil des Wandkontakts noch vor der Aufweitung des Abgasrohres auf. Die Tropfen zerfallen an der heißen Wand und können aufgrund ihrer geringen Trägheit der sich aufweitenden Strömung im Diffusor besser folgen.

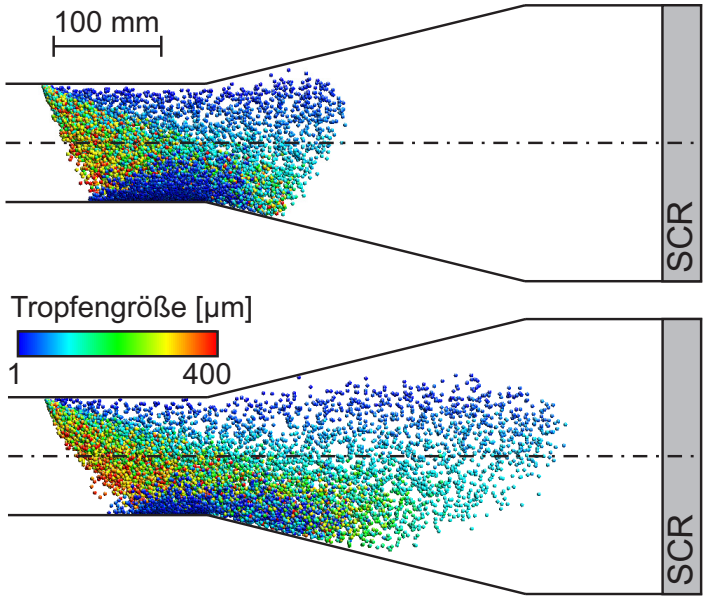

Abbildung 6.5: Sprayausbreitung 14 ms nach Beginn der Einspritzung für Betriebspunkt 1 (oben) und Betriebspunkt 2 (unten)

Dies erklärt die höheren Reduktionsmittelkonzentrationen in den seitlichen Bereichen für Betriebspunkt 1 (Abbildung 6.4).

Abbildung 6.6 stellt den Anteil des gasförmigen Reduktionsmittels an der gesamten Reduktionsmittelmasse über den Abstand zur Einspritzung dar. In beiden Betriebspunkten ist die verzögerte Freisetzung des gasförmigen Reduktionsmittels durch die Aufheizung der Tropfen und die vorangehende Wasserverdunstung zu erkennen. Durch den ausgeprägten Wandkontakt bei Betriebspunkt 1 werden kleine Tropfen erzeugt, welche zu einer Beschleunigung der Verdunstung im Diffusor führen. Obwohl die Gastemperatur im ersten Betriebspunkt geringer ist als in Betriebspunkt 2, führen die längere Verweilzeit der Tropfen in der Gasphase und der stärkere Wandkontakt insgesamt zu einer größeren verdunsteten Tropfenmasse für Betriebspunkt 1. Am Eintritt des Katalysators liegen 35 % (Betriebpunkt 1) bzw. 15 % (Betriebspunkt 2) des Reduktionsmittels gasförmig vor. Dabei sind 59 % (Betriebspunkt 1) bzw. 40 % (Betriebspunkt 2) der Tropfenmasse bereits verdunstet. Das bedeutet, dass ein Großteil der Verdunstung, Thermolyse und Hydrolyse auf dem SCR-Katalysator ablaufen wird.

Der Uniformity-Index ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Im Bereich des zylindrischen Rohres steigt der Uniformity-Index nach der Einspritzung rasch an. Betriebspunkt 1 weist dabei etwas größere Werte auf und die Gleichverteilung erreicht kurz vor der

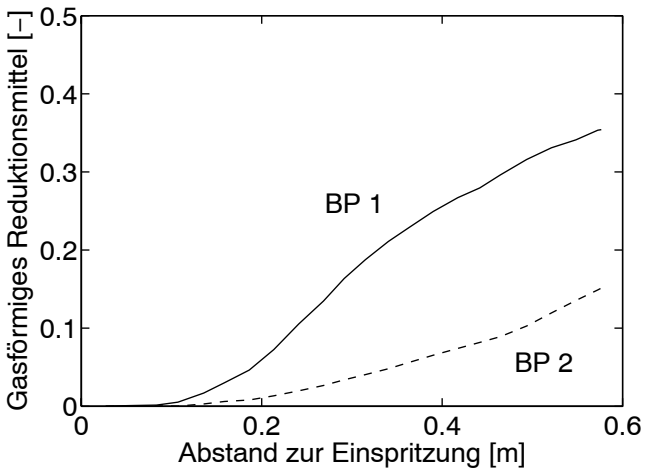

Abbildung 6.6: Vergleich des Anteils des gasförmigen Reduktionsmittels für Betriebspunkt 1 (BP 1) und Betriebspunkt 2 (BP 2)

Aufweitung des Rohres bei 0.16 m ein Maximum. Der Diffusor bewirkt eine Aufweitung der Gasströmung, welcher ein Großteil der Tropfen nicht folgen können. Dadurch nimmt der Uniformity-Index für Betriebspunkt 1 zu Beginn des Diffusors ab, um dann ab der Mitte des Diffusors wieder leicht anzusteigen. Für den zweiten Betriebspunkt stagniert der Uniformity-Index beim Eintritt in den Diffusor bis zum Erreichen des Katalysators.

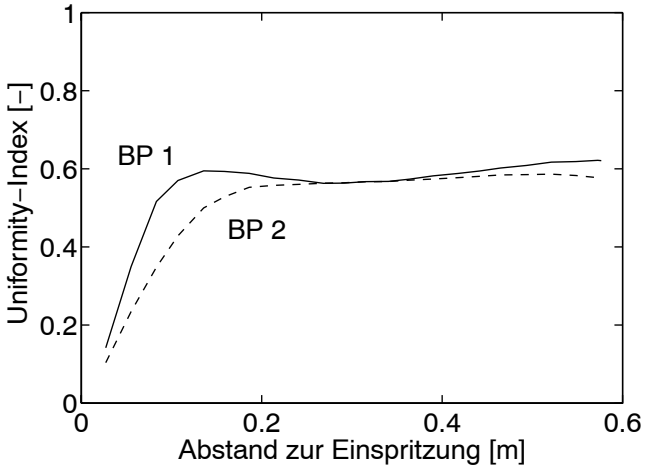

Abbildung 6.7: Vergleich von Uniformity-Index (Gleichung (6.5)) für Betriebspunkt 1 (BP 1) und Betriebspunkt 2 (BP 2)

Der Vergleich zwischen Messung und Simulation zeigt, dass die Verteilung des Reduktionsmittels von der Simulation qualitativ zufriedenstellend vorhergesagt werden kann. Der Einfluss der Betriebsbedingungen des Motors auf die Gleichverteilung wird tendenziell in der Simulation bestätigt. Quantitativ ergeben sich jedoch Unterschiede zwischen Messung und Simulation. Um die Genauigkeit der Simulation weiter zu verbessern, sind weitere Untersuchungen bezüglich des Spray/Wand-Kontakts notwendig, wie bereits in Abschnitt 5.7.5 diskutiert wurde.

7 Zusammenfassung

Die selektive katalytsche Reduktion (SCR) mit Einspritzung von Harnstoffwasserlösung ist ein effektives Verfahren zur Reduzierung von Stickoxiden im Abgas von Kraftfahrzeugen. Durch die thermische Zersetzung von Harnstoffwasserlösung wird das reduzierend wirkende Ammoniak freigesetzt. Dabei beeinflussen neben der Tropfenverdunstung und -zersetzung auch die Spray/Wand-Wechselwirkung maßgeblich die Gleichverteilung und den Aufbereitungsgrad des Reduktionsmittels und somit den NO_x-Umsatz des SCR-Katalysators. Die einzelnen Phänomene sind jedoch teilweise noch nicht ausreichend verstanden.

In dieser Arbeit wurden die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Einspritzung und Aufbereitung von Harnstoffwasserlösung für SCR-Verfahren detailliert untersucht. Mit Hilfe dieser Erkenntnisse wurden Berechnungsansätze zur Beschreibung der Verdunstung und Zersetzung der Tropfen, des Wärmeübergangs zwischen Tropfen und Wand, der Spray/Wand-Interaktion und der Wandfilmbildung und -verdunstung mit einer Ankopplung an Gasphase und Abgasrohr entwickelt. Diese werden in das Strömungsberechungsprogramm FIRE v8.4 implementiert.

Die Verdunstung von Wasser aus Harnstoffwasserlösung-Tropfen wird durch den gelösten Harnstoff beeinflusst. Dieser bewirkt über eine Dampfdruckabsenkung eine kontinuierliche Temperaturerhöhung im Tropfen und eine langsamere Verdunstung des Wassers im Vergleich zu reinen Wassertropfen. Obwohl ausgeprägte Gradienten in der Harnstoffkonzentration im Tropfen berechnet werden, lässt sich die Verdunstung gut mit einem Rapid-Mixing-Modell beschreiben. Die Zersetzung des Harnstoffpartikels in Ammoniak und Isocyansäure (Thermolyse) welche im Anschluss an die Wasserverdunstung beginnt, wird ebenfalls über einen Verdunstungsansatz beschrieben. Aufgrund der höheren Partikeltemperatur und der größeren Reaktionsenthalpie läuft die Thermolyse langsamer als die Verdunstung von Wasser ab. Das entwickelte Tropfenverdunstungsmodell zeigt eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten.

Damit steht erstmals ein geschlossenes physikalisches Modell der Verdunstung und Zersetzung von Harnstoffwasserlösung zur Verfügung.

Als Randbedingung für die Simulation wurden die Sprayparameter exemplarisch für ein Drallventil aus einem Abgleich mit Visualisierungen, Verteilungsmessungen und PDA-Untersuchungen für die Einspritzung in eine ruhende Umgebung bestimmt. Das Sprayverhalten kann dabei in der Simulation gut wiedergegeben werden. Ein Vergleich der berechneten Sprayausbreitung unter dem Einfluss einer Queranströmung mit Laserlichtschnittaufnahmen zeigt, dass sich die eingesetzten Berechnungsansätze gut für die Simulation der Reduktionsmitteldosierung eignen.

Grundlegende Erkenntnisse zur Spray/Wand-Wechselwirkung und zur Wandfilmbildung von Harnstoffwasserlösung wurden mit verschiedenen Messtechniken gewonnen. Transiente Temperaturmessungen zur Untersuchung der Spraykühlung wurden durchgeführt. Die Abkühlkurven der Wand lassen sich in zwei Temperaturbereiche einteilen. Oberhalb der Leidenfrosttemperatur kommt es zum Wärmeübergang zwischen Tropfen und Wand ohne dauerhafte Benetzung der Oberfläche. Liegt die Wandtemperatur unterhalb der Leidenfrosttemperatur, benetzt das Fluid die Wand, was zu einem hohen Wärmeübergang führt. Bei weiterer Dosierung bildet sich ein Wandfilm aus, welcher die Wand auf Temperaturen unterhalb des Siedepunkts des Fluids abkühlt. Die Benetzung der Wand tritt bei Harnstoffwasserlösung bereits bei Wandtemperaturen zwischen 538 K bis 553 K für Edelstahl bzw. zwischen 528 K und 533 K für Aluminium auf. Mit Wasser tritt die Benetzung unterhalb von Temperaturen von 473 K bis 483 K für beide Wandmaterialien auf. Eine Erklärung für die erhöhte Leidenfrosttemperatur für Harnstoffwasserlösung ist der niedrigere Dampfdruck im Vergleich zu reinem Wasser.

Zur Berechnung der Spraykühlung oberhalb des Leidenfrostpunkts wurde ein Wärmeübergangsmodell aufgestellt. Das Modell basiert auf dem Direktkontakt zwischen Tropfen und Wand und enthält einen physikalisch motivierten Modellparameter, die Siedeverzugszeit. Durch die Anpassung der Siedeverzugszeit können die Abkühlkurven in der Simulation gut wiedergegeben werden. Um die langen Zeitskalen der Spraykühlung mit dem dreidimensionalen Strömungsmodell berechnen zu können, wurde eine reduzierte Wanddicke eingeführt. Die Wandenergiegleichung wird mit dem Wandfilm, der Gasphase von Abgas und Umgebung gekoppelt gelöst. Im Temperaturbereich unterhalb der Leidenfrosttemperatur zeigt die Berechnung des Wärmeübergangs mit der Nukyjama-Kurve gute Ergebnisse im Vergleich zu den Messdaten. Die berech-

nete Kühlwirkung und die Ausbreitung des Wandfilms durch die angreifende Schubspannung der Gasphase konnten anhand der Temperaturmessungen überprüft werden, welche die Simulationsergebnisse stützen. Der Wandfilm wird mit einem Zwei-Komponenten-Ansatz beschrieben, welcher eine Aussage über die Harnstoffverteilung im Wandfilm erlaubt.

Der Einfluss der Wandtemperatur und der kinetischen Energie der Tropfen auf das Wand-Interaktionsregime wurde mit Durchlichtvisualisierungen an Tropfenketten untersucht. Die Ergebnisse lassen sich anhand der dimensionslosen Wandtemperatur $T^* = T_w/T_{sat}$ und der Kenngröße $K = We^{1/2}Re^{1/4}$ in unterschiedliche Regime einteilen. Es treten die Regime Deposition (K klein, T^* klein), Splash (K groß, T^* klein), Rebound (K klein, T^* groß) und thermisch bedingter Breakup (K groß, T^* groß) auf. Der Übergang von kalter Wand (T^* klein) zu heißer Wand (T^* groß) lässt sich mit den Übergangsregimen partieller Rebound (K klein, T^* mittel) und partieller Breakup (K groß, T^* mittel) beschreiben. Die kritischen K-Zahlen für den Übergang zwischen den aufgeführten Regimen zeigen eine Übereinstimmung für Wasser und Harnstoffwasserlösung. In der Temperaturabhängigkeit der Regimegrenzen gibt es jedoch deutliche Unterschiede zwischen Wasser und Harnstoffwasserlösung. Die kritische Grenztemperatur T^*_{crit}, welche die Grenze zwischen benetzenden und nicht benetzenden Regimen beschreibt, nimmt mit steigender Harnstoffkonzentration zu. Diese wurde für Wasser zu $T^*_{crit} = 1.19$ und für Harnstoffwasserlösung zu $T^*_{crit} = 1.37$ ermittelt, was die Ergebnisse aus der Spraykühlung stützt.

Mit Gegenlichtvisualisierungen wurde das Sprayverhalten beim Wand-Kontakt untersucht. An der kalten Wand zeigen Wasser und Harnstoffwasserlösung nahezu identisches Verhalten. Während die wandnormale Eindringtiefe für die kalte und die heiße Wand ähnlich groß ist, nimmt die radiale Eindringtiefe des sekundären Sprays mit steigender Wandtemperatur deutlich zu. Der Übergang von kalter zur heißer Wand findet bei Harnstoffwasserlösung im Vergleich zu Wasser bei höheren Temperaturen statt. Dies bekräftigt die Ergebnisse der Tropfenkettenvisualisierungen.

Ein für die Benzindirekteinspritzung aufgestelltes Spray/Wand-Interaktionsmodell wurde für Harnstoffwasserlösung erweitert. Die makroskopsischen Sprayeigenschaften aus den Gegenlichtvisualisierungen können mit dem Spray/Wand-Interaktionsmodell für verschiedene Auftreffwinkel und Wandtemperaturen gut wiedergegeben werden.

Abschließend wird die Modellierung der Prozesskette an einer realen Abgasgeometrie anhand der wichtigsten Kenngröße für den NO_x-Umsatz, der Reduktionsmittelvertei-

lung, bewertet. Der Vergleich zwischen Messung und Simulation zeigt, dass die Verteilung des Reduktionsmittels von der Simulation qualitativ zufriedenstellend vorhergesagt werden kann. Der Einfluss der Betriebsbedingungen des Motors auf die Gleichverteilung wird tendenziell in der Simulation bestätigt. Quantitativ ergeben sich jedoch Unterschiede zwischen Messung und Simulation. Die Ergebnisse zeigen, dass der NO_x-Umsatz alleine keine eindeutige Aussage über die Güte der Simulation zulässt. Ein direkter Zusammenhang zwischen molgewichtetem Uniformity-Index des Reduktionsmittels und dem theoretisch möglichen NO_x-Umsatz wird aufgezeigt.

Das entwickelte Berechnungsprogramm ermöglicht einen detaillierten Einblick in die einzelnen Prozesse und eine genaue Analyse der Aufbereitung und Gleichverteilung des Reduktionsmittels in beliebigen Abgasgeometrien. Für alle relevanten Teile der Prozesskette stehen Modelle zur Verfügung, welche an verschiedenen Testfällen überprüft wurden. Somit können Aussagen über die optimale Positionierung von Eindüsung, Mischerelementen und SCR-Katalysator bereits in der Auslegungsphase einer Abgasanlage getroffen werden.

Um die Genauigkeit der Simulation zu erhöhen, sind weitere Untersuchungen des Spray/Wand-Kontakts notwendig. Quantitative Messverfahren wie die Phasen-Doppler-Anemometrie (PDA) sollten eingesetzt werden, um die Größe und Geschwindigkeit sekundärer Tropfen zu bestimmen und damit die Güte der rein statistischen Modellierung der Spray/Wand-Interaktion verbessern zu können.

A Anhang Uniformity-Index

Bei einer Dosierung von $\alpha = \frac{\dot{n}_{red}}{\dot{n}_{NO_x}} = 1$ bzw. über eine bestimmte Zeitdauer aufsummiert $\alpha = \frac{n_{red}}{n_{NO_x}} = 1$ folgt

$$\bar{X}_{red} = \bar{X}_{NO_x} \tag{A.1}$$

mit

$$\bar{X}_{red} = \frac{\sum X_{red,i}\, n_i}{\sum n_i} = \frac{\sum n_{red,i}}{\sum n_i}, \tag{A.2}$$

mit $\sum = \sum_{i=1}^{i=N}$ und N Anzahl der Zellen im Querschnitt.

Mit der Annahme, dass die NO_x-Konzentration innerhalb eines Querschnitts konstant ist, gilt

$$X_{NO_x,i} = \frac{n_{NO_x,i}}{n_i} = \bar{X}_{NO_x}. \tag{A.3}$$

Ausgehend von Gleichung (6.5) erhält man

$$\begin{aligned} \gamma_{red} &= 1 - \frac{1}{2}\frac{\sum |X_{red,i} - \bar{X}_{red}|\, n_i}{\sum X_{red,i}\, n_i} && \text{(A.4)} \\ &= 1 - \frac{1}{2}\frac{\sum |X_{red,i} - \bar{X}_{NO_x}|\, n_i}{\frac{\sum (X_{red,i}\, n_i)\, \sum n_i}{\sum n_i}} \\ &= \frac{\bar{X}_{NO_x} \sum n_i - \frac{1}{2}\sum |X_{red,i} - \bar{X}_{NO_x}|\, n_i}{\bar{X}_{NO_x} \sum n_i}. && \text{(A.5)} \end{aligned}$$

Mit $n_{NO_x} = \bar{X}_{NO_x} \sum n_i$ und $X_{red,i} = n_{red,i}/n_i$ resultiert

$$\begin{aligned} \gamma_{red} &= \frac{n_{NO_x} - \frac{1}{2}\sum |n_{NO_x,i} - n_{red,i}|}{n_{NO_x}} \\ &= \frac{n_{NO_x} - \frac{1}{2}\sum |1 - \alpha_i| n_{NO_x,i}}{n_{NO_x}}. && \text{(A.6)} \end{aligned}$$

Im rechten Term des Zählers geht im Vergleich zu einem idealen SCR-Katalysator (siehe unten) auch $\alpha_i > 1$ mit ein. Bei $\alpha = 1$ ist die Summe von $n_{NO_x,i}$ und $n_{red,i}$ identisch, woraus der Faktor 1/2 resultiert. Demnach gilt

$$\frac{1}{2}\sum |n_{NO_x,i} - n_{red,i}| = n_{NO_x,nachSCR} \tag{A.7}$$

und Gleichung (A.6) wird gleich der Berechnungsformel für den Umsatz

$$U_{NO_x} = \frac{n_{NO_x,vorSCR} - n_{NO_x,nachSCR}}{n_{NO_x,vorSCR}}. \tag{A.8}$$

Für den idealen Katalysator gilt

$$U_{NO_x} = \begin{cases} \alpha & \text{für } \alpha \leq 1 \\ 1 & \text{für } \alpha > 1 \end{cases} \tag{A.9}$$

bzw. für jede Zelle

$$U_{NO_x,i} = \begin{cases} \alpha_i & \text{für } \alpha_i \leq 1 \\ 1 & \text{für } \alpha_i > 1 \end{cases}. \tag{A.10}$$

Literaturverzeichnis

[1] Aamir, M. A. und Watkins, A. P. *Modelling of spray impingement heat transfer.* In *Proc. ILASS-Europe'2000, Darmstadt, Germany.* ILASS, 2000.

[2] Abramzon, B. und Sirignano, W. A. *Droplet vaporization model for spray combustion calculations.* Int. J. Heat Mass Transfer, 32 (9):1605–1618, 1989.

[3] Ackermann, G. *Wärmeübergang und molekulare Stoffübertragung im gleichen Feld bei großen Temperatur- und Partialdruckdifferenzen.* VDI-Forschungsheft Nr. 382, Seiten 1–16, 1937.

[4] Aggarwal, S. K. *Modeling of a dilute vaporizing multicomponent fuel spray.* Int. J. Heat Mass Transfer, 30 (9):1949–1961, 1987.

[5] Aggarwal, S. K., Tong, A. Y. und Sirignano, W. A. *A Comparison of Vaporization Models in Spray Calculations.* AIAA Journal, 22 (10):1448–1457, 1984.

[6] Akao, F., Araki, K., Mori, S. und Moriyama, A. *Deformation Behaviors of a Liquid Droplet Impinging onto Hot Metal Surface.* Trans. Iron and Steel Institute of Japan, 20:737–743, 1980.

[7] Akhtar, S. W. und Yule, A. J. *Droplet Impaction on a Heated Surface at High Weber Numbers.* In *Proc. ILASS-2001.* ILASS-Europe, Zürich, 2001.

[8] Ashida, K., Takahashi, T., Tanaka, T., Yeom, J., Senda, J. und Fujimoto, H. *Spray-Wall Interaction Model Considering Superheating Degree of the Wall Surface.* In *Proc. ICLASS-2000, Pasadena, CA, USA.* ICLASS, 2000.

[9] AVL LIST GmbH, A-8020 Graz, Austria, www.avl.com. *FIRE 8.4*, 2005.

[10] Baehr, H. D. und Stephan, K. *Wärme- und Stoffübertragung.* Springer-Verlag, 3. Auflage, 1998. ISBN 3-540-64458-X.

[11] Bai, C. und Gosman, A. D. *Development of Methodology for Spray Impingement Simulation.* SAE, 950283, 1995.

[12] Bai, C. und Gosman, A. D. *Mathematical Modeling of Wall Films Formed by Impining Sprays.* SAE, 960626, 1996.

[13] Birkhold, F., Meingast, U., Wassermann, P. und Deutschmann, O. *Analysis of the Injection of Urea-water-solution for automotive SCR DeNOx-Systems: Modeling of Two-phase Flow and Spray/Wall-Interaction.* SAE, 2006-01-0643, 2006.

[14] Birkhold, F., Meingast, U., Wassermann, P. und Deutschmann, O. *Modeling and simulation of the injection of urea-water-solution for automotive SCR DeNOx-systems.* Applied Catalysis B: Environmental, 70:119–127, 2007.

[15] Bolle, L. und Moureau, J. C. *Spray Cooling of Hot Surfaces.* In Hewitt, G. F., Delhaye, J. M. und N., Z. (Herausgeber), *Multiphase Science and Technology*, Band 1, Seiten 1–97. McCraw-Hill, New York, 1982.

[16] Bosch. *Abgastechnik für Ottomotoren.* Robert Bosch GmbH, Stuttgart, 6. Auflage, 2002. ISBN 3-7782-2020-9.

[17] Bosch. *Abgastechnik für Dieselmotoren.* Robert Bosch GmbH, Stuttgart, 2004. ISBN 3-7782-2061-6.

[18] Braun, J. und Lehnen, R. *Modelling Urea Distributions in SCR-Exhaust Aftertreatment Systems. A Simple Approach.* In *Proc. 1st European Automotive CFD Conference EACC, Bingen, Deutschland.* 2003.

[19] Brenn, G., Durst, F. und Tropea, C. *Monodisperse Sprays for Various Purposes-Their Production and Charakteristics.* Part. Part. Syst. Charact., 13:179–185, 1996.

[20] Brinkmeier, C., Opferkuch, F., Tuttlies, U., Schmeißer, V., Bernnat, J. und Eigenberger, G. *Autoabgasreinigung - eine Herausforderung für die Verfahrenstechnik.* Chemie Ingenieur Technik, 77 (9):1333–1355, 2005.

[21] Buchholz, F. *Einsatz von festem Harnstoff als Reduktionsmittel für die NO_x-Minderung nach dem SCR-Verfahren.* Dissertation, Fakultät für Chemie, Universität Karlsruhe (TH), 2000.

[22] Burger, M. *Gemischbildung in Hochdruckbrennkammern: Numerische Ansätze zur Berechnung instationärer Zweiphasenströmung.* Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH), 2005.

[23] Burger, M., Schmehl, R., Prommersberger, P., Schaefer, O., Koch, R. und Wittig, S. *A Multi-Component Droplet Evaporation Model for Real Aviation Fuels at Elevated Pressures.* In *Proc. ILASS-2002.* ILASS-Europe, 2002.

[24] Burger, M., Schmehl, R., Prommersberger, P., Schaefer, O., Koch, R. und Wittig, S. *Droplet evaporation modeling by the distillation curve model: accounting for kerosine fuel and elevated pressures.* Int. J. Heat Mass Transfer, 46:4403–4412, 2003.

[25] Campolo, M., Salvetti, M. V. und Soldati, A. *Mechanisms for Microparticle Dispersion in a Jet in Crossflow.* AIChE Journal, 51 (1):28–43, 2005.

[26] Chaves, H., Kubitzek, A. M. und Obermeier, F. *Dynamic process occurring during the spreading of thin liquid films produced by drop impact on hot walls.* Int. J. Heat and Fluid Flow, 20:470–476, 1999.

[27] Chen, M. und Williams, S. *Modelling and Optimization of SCR-Exhaust Aftertreatment Systems.* SAE, 2005-01-0969, 2005.

[28] Chin, J. S. *An Engineering Calculation Method for Multi-Component Stagnant Droplet Evaporation with Finite Diffusivity.* ASME 94-GT-440, 1994.

[29] Coghe, A., Cossali, G. E. und Marengo, M. *A First Study about Single Drop Impingement on Thin Liquid Film in a Low Laplace Number Range.* In *Proc. 11th European Conf. of ILASS Europe'1995, Nürnberg, Germany*, Seiten 285–293. ILASS, 1995.

[30] Cremer, M. A., Eddings, E., Martz, T., Muzio, L. J., Quartucy, Q., Hardman, R., Cox, J. und Stallings, J. *Assessment of SNCR Performance on Large Coal-Fired Utility Boilers.* 1998 U.S. DOE Conference on SCR and SNCR for NOx Control, Pittsburg, PA, 1998.

[31] Daubert, T. E. und Danner, R. P. *Physical and thermodynamic properties of pure chemicals: data compilation.* Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1989.

[32] Deur, J. M., Jonnavithula, S., Dhanapalan, S., Schulz, K., Raghunathan, B., Nakla, H., Meeks, E. und Chou, C. P. *Simulation of Engine Exhaust Aftertreatment with CFD using Detailed Chemistry.* In *Proc. 12th International Multidimensional Engine Modeling User's Group, Engine Research Center, Detroit, MI, USA.* 2002.

[33] Deutsche Chemische Gesellschaft (Herausgeber). *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Band C, D, 1. Verlag Chemie, 1971.

[34] Deutschmann, O. *Modellierung und Simulation chemischer Reaktoren.* Vorlesungsskript, Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, Universität Karlsruhe, 2003.

[35] Dukowicz, J. K. *A Particle-Fluid Numerical Model for Liquid Sprays.* Journal of Computational Physics, 35:229–253, 1980.

[36] DWDIE, E. P. *Droplet Wall Interaction Phenomena of Relevance to Direct Injection Gasoline Engines*, 2003. Energy Project No NNE5-1999-20015 within Framework Program 5, Contract No ENK6-CT2000-00051.

[37] Elsässer, A. *Kraftstoffaufbereitung in Verbrennungskraftmaschinen: Grundlagen der Strömung schubspannungsgetriebener Wandfilme.* Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH), 1998.

[38] Enderle, C., Breitbach, H., Paule, M. und Keppeler, B. *Selective Catalytic Reduction with Urea - The most effective Nitrous Oxide Aftertreatment for Light-Duty Diesel Engines.* In *26th International Vienna Motor symposium, April 28-29, Vienna, Austria.* 2005.

[39] ES Electronic Sensors GmbH, Heilbronn, Germany, www.electronic-sensor.de. 2006.

[40] Faeth, G. M. *Evaporation and Combustion of Sprays.* Prog. Energy Combust. Sci., 9:1–76, 1983.

[41] Fang, H. L. und DaCosta, H. F. M. *Urea thermolysis and NO_x reduction with and without SCR catalysts.* Applied Catalysis B: Environmental, 46:17–34, 2003.

[42] Frössling, N. *Über die Verdunstung fallender Tropfen.* Gerlands Beitrag zur Geophysik, 52:170–216, 1938.

[43] Ghosh, S. und Hunt, J. C. R. *Spray jets in a cross-flow.* J. Fluid Mech., 365:109–136, 1998.

[44] Godsave, G. A. E. *Studies of the Combustion of Drops in a Fuel Spray - The Burning of Single Drops of Fuel.* In *Proc. 4th Symposium (Int.) on Combustion*, Seiten 818–830. 1953.

[45] Gosman, A. D. und Ioannides, E. *Aspects of Computer Simulation of Liquid-Fueled Combusters*. J. Energy, 7 (6):482–490, 1983.

[46] Helden, R. v., Verbeek, R. und Willems, F. *Optimization of Urea SCR deNOx Systems for HD Diesel Engines*. SAE, 2004-01-0154, 2004.

[47] Himmelsbach, J. *Zweiphasenströmung mit schubspannungsgetriebenen welligen Flüssigkeitsfilmen in turbulenter Heissgasströmung-Meßtechnische Erfassung und numerische Beschreibung*. Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH), 1992.

[48] Holman, J. P. *Heat transfer*. McCraw-Hill, New York, 1989.

[49] Hubbard, G. L., Denny, V. E. und Mills, A. F. *Droplet Evaporation: Effects of Transients and Variable Properties*. Int. J. Heat Mass Transfer, 18:1003–1008, 1975.

[50] Incropera, F. P. und De Witt, D. P. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. Wiley and Sons, 5. Auflage, 2002. ISBN 0-471-38650-2.

[51] Jaeger, L., Nývlt, J., Horáĉek, S. und Gottfried, J. *Viskositäten von Harnstoff-wasserlösungen*. Collection Czech. Chem. Commun., 30:2117–2121, 1965.

[52] Jonas, T., Kubitzek, A. und Obermeier, F. *Transient heat transfer and break-up mechanisms of drops impinging on heated walls*. In *Proceeding of the 4th World Conference on Experimental Heat transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, Brussels*, Seiten 1263–1270. 1997.

[53] Karl, A. *Untersuchung der Wechselwirkung von Tropfen mit Wänden oberhalb der Leidenfrost-Temperatur*. Dissertation, Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik, Universität Stuttgart, 1997.

[54] Karl, A., Anders, K., Rieber, M. und Frohn, A. *Deformation of Liquid Droplets During Collisions with Hot Walls: Exerimental and Numerical Results*. Part. Part. Syst. Charact., 13:186–191, 1996.

[55] Kazarnovski, S. N. und Malkina, N. I. *Mechanism of the Reactions occuring during the Heat Treatment of Urea under the Pressure of the Gases formed*. J. Appl. Chem. USSR, 31:439–444, 1958.

[56] Kee, R. J., Rupley, F. M., Meeks, E. und Miller, J. A. *CHEMKIN-III: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-phase Chemical and Plasma*

Kinetics. Sandia National Laboratories, Livermore, CA, 94551-0969, 1996.

[57] Kim, J. Y., Ryu, S. H. und Ha, J. S. *Numerical prediction on the characteristics of spray-induced mixing and thermal decomposition of urea solution in SCR system*. In *Proc. 2004 Fall Technical Conference of the ASME Internal Combustion Engine Division, Long Beach, California USA*. 2004.

[58] Kleemann, M., Elsener, M., Koebel, M. und Wokaun, A. *Hydrolysis of Isocyanic Acid on SCR Catalysts*. Ind. Eng. Chem. Res., 39:4120–4126, 2000.

[59] Klingsporn, M. *Modellierung der Mehrkomponenten-Verdunstung bei der dieselmotorischen Einspritzung*. Fortschrittbericht VDI Reihe 12 Nr. 268. VDI Verlag, 1996.

[60] Kneer, R. *Grundlegende Untersuchungen zur Sprühstrahlausbreitung in hochbelasteten Brennräumen: Tropfenverdunstung und Sprühstrahlcharakterisierung*. Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Universität Karlsruhe, 1993.

[61] Kneer, R., Schneider, M., Noll, B. und Wittig, S. *Diffusion controlled evaporation of a multicomponent droplet: Theoretical studies on the importance of variable liquid properties*. Int. J. Heat Mass Transfer, 36 (9):2403–2415, 1993.

[62] Koebel, M., Elsener, M. und Kleemann, M. *Urea-SCR: a promising technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines*. Catalysis Today., 59:335–345, 2000.

[63] Koebel, M., Elsener, M. und Marti, T. *NO_x -Reduction in Diesel Exhaust Gas with Urea and Selective Catalitic Reduction*. Comb. Sci. and Techn., 121:85–102, 1996.

[64] Koebel, M., Madia, G. und Elsener, M. *Selective catalytic reduction of NO and NO_x at low temperatures*. Catalysis Today, 73:239–247, 2002.

[65] Kolke, R., Schrewe, K., Steigert, S. und Fränkle, G. *Particulate Emission Filters and their Contribution to Diesel Emission Control*. In *Proc. 3rd AVL International Exhaust Gas and particulate Emissions Forum, 14.-15. September 2004, Sinsheim, Germany*, Seiten 244–257. 2004.

[66] Koop, J. und Deutschmann, O. *Modeling and Simulation of NOx Abatement with Storage/Reduction Catalysts for Lean Burn and Diesel Engines*. SAE, 2007-01-1142, 2007.

[67] Kubitzek, A. M. *Experimentelle Untersuchungen des Phasenübergangs beim Tropfenaufprall auf heiße Wände.* Forschungsbericht 97-21, DLR, 1997. ISSN 0939-2963.

[68] Kuhnke, D. *Spray/Wall-Interaction Modelling by Dimensionless Data Analysis.* Dissertation, Fachbereich Mathematik, Universität Darmstadt, 2004.

[69] Landis, R. B. und Mills, A. F. *Effect of Diffusional Resistance on the Evaporation of Binary Droplets.* In *Proc. 5th Int. Heat Transfer Conference, Tokyo*, Seiten 345–349. 1974.

[70] Launder, B. E. und Spalding, D. B. *The Numerical Computation of Turbulent Flows.* Comp. Meth. Appl. Mech. Engn., 3:269–289, 1974.

[71] LaVision GmbH, D-37081 Göttingen, Germany, www.lavision.de. *Davis 6.2.4*, 2002.

[72] Law, C. K. *Recent Advances in Droplet Vaporization and Combustion.* Prog. Energy Combust. Sci., 8:171–201, 1982.

[73] Lefebvre, A. H. *Atomization and Sprays.* Hemisphere Publishing Corporation, 1989. ISBN 0-89116-603-3.

[74] Lienhard, E. *Beitrag zur Kenntnis der thermischen Zersetzung von Harnstoff.* Dissertation, ETH Zürich, 1954.

[75] Longsworth, L. G. *Temperature Dependence of Diffusion in Aqueous Solutions.* J. Phys. Chem., 58:770–773, 1954.

[76] Maichle, F., Weigand, B., Wiesler, B. und Trackl, K. *Numerical Simulation of Rainwater Management in Car Climatization.* SAE, 2005-01-1882, 2005.

[77] Makino, A. und Law, C. K. *On the Controlling Parameter in Gasification Behavior of Multicomponent Droplets.* Combustion and Flame, 73:331–336, 1988.

[78] Maurer, B., Jacob, E. und Weisweiler, W. *Modellgasuntersuchungen mit NH_3 und Harnstoff als Reduktionsmittel für die katalytische NO_x -Reduktion.* MTZ Motortechnische Zeitung, 60:398–405, 1999.

[79] Maus, W. und Brück, R. *Exhaust Gas Aftertreatment for On-Road Commercial Vehicles - Technologies and Strategies for the Future.* In *Proc. 4th AVL International Commercial Powertrain Conference, Graz, Austria.* 2007.

[80] Maxey, M. R. und Riley, J. J. *Equation of motion for a small rigid sphere in a nonuniform flow.* Physics of Fluids, 26 (4):883–889, 1983.

[81] Meingast, U. *Spray/Wand-Wechselwirkung bei der dieselmotorischen Direkteinspritzung.* Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen, RWTH Aachen, 2003.

[82] Mundo, C., Sommerfeld, M. und Tropea, C. *Droplet-Wall Collisions: Experimental Studies of the Deformation and Breakup Process.* Int. J. of Multiphase Flow, 21 (2):151–173, 1995.

[83] Mundo, C., Sommerfeld, M. und Tropea, C. *On the Modelling of Liquid Sprays Impinging on Surfaces.* Atomization and Sprays, 8:625–652, 1998.

[84] Musa, S. N. A., Saito, M., Furuhata, T. und Arai, M. *Evaporation characteristics of a single aqueous urea solution droplet.* In *Proc. ICLASS-2006, Kyoto, Japan*, C1-03-195. ICLASS, 2006.

[85] Naber, J. D. und Reitz, R. D. *Modeling Engine Spray/Wall Impingement.* SAE, 880107, 1988.

[86] Nacheva, M. und Schmidt, J. *Micro Modelling of the Spray Cooling of Hot Metal Surfaces above the Leidenfrost Temperature.* In *Proc. ICLASS-2006, Kyoto, Japan*, D1-09-072. ICLASS, 2006.

[87] Nagaoka, M., Kawazoe, H. und Nomura, N. *Modeling Fuel Spray Impingement on a Hot Wall for Gasoline Engines.* SAE, 940525, 1994.

[88] Nishio, S. und Hirata, M. *Direct contact phenomenon between a liquid droplet and high temperature solid surface.* In *Proc. 6. International Heat Transfer Conference, Toronto, Canada*, Band 1, Seiten 245–250. 1978.

[89] Ostrogovich, G. und Bacaloglu, R. *Die Kinetik der Thermolyse von Harnstoff und der darauffolgenden Umwandlungen. III.* Rev. Roumaine Chim., 10:1125–1135, 1965.

[90] Paschedag, A. R. *CFD in der Verfahrenstechnik.* WILEY-VCH, Weinheim, 2004. ISBN 3-527-30994-2.

[91] Peck, R. *Experimentelle Untersuchung und dynamische Simulation von Oxidationskatalysatoren und Diesel-Partikelfiltern.* Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Universität Stuttgart, 2007.

[92] Perman, E. P. und Lovett, T. *Vapour Pressure and Heat of Dilution of Aqueous Solutions.* Trans. Faraday Soc., 22:1–19, 1926.

[93] Prommersberger, K., Maier, G. und Wittig, S. *Validation and Application of Droplet Evaporation Model for Real Aviation Fuel.* In *RTO AVT Symp. on 'Gas Turbine Combustion, Emissions and Alternative Fuels'*, Seiten 16.1–16.12. 1998.

[94] Ranz, W. E. und Marshall, W. R., Jr. *Evaporation from Drops, Part* 1. Chemical Engineering Progress, 48 (3):141–146, 1952.

[95] Ranz, W. E. und Marshall, W. R., Jr. *Evaporation from Drops, Part* 2. Chemical Engineering Progress, 48 (4):173–180, 1952.

[96] Rosskamp, H. *Simulation von drallbehafteten Zweiphasenströmungen mit schubspannugsgetriebenen Wandfilmen.* Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH), 1998.

[97] Rosskamp, H., Elsässer, A., Samenfink, W., Meisl, J., Willmann, M. und Wittig, S. *An enhanced model for predicting the heat transfer to wavy shear-driven liquid wall films.* In *Proc. Third International Conference on Multiphase Flow, Lyon, France.* 1998.

[98] Sattelmayer, T. *Zum Einfluss der ausgebildeten turbulenten Luft-Flüssigkeitsfilm-Strömung auf den Filmzerfall und die Tropfenbildung am Austritt von Spalten geringer Höhe.* Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH), 1985.

[99] Schaber, P. M., Colson, J., Higgins, S., Thielen, D., Anspach, B. und Brauer, J. *Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel.* Thermochimica Acta, 424:131–142, 2004.

[100] Schiller, L. und Naumann, A. *Über die grundlegenden Berechnungen bei der Schwerkraftaufbereitung.* Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure, 77:318–320, 1933.

[101] Schlichting, H. und Gersten, K. *Grenzschicht-Theorie.* Springer-Verlag, 10. Auflage, 2006. ISBN 3-540-23004-1.

[102] Schmehl, R. *Tropfendeformation und Nachzerfall bei der technischen Gemischaufbereitung.* Logos Verlag, 2003. ISBN 3-8325-0707-8.

[103] Schmidt, A. *Herstellung von Melamin aus Harnstoff bei Atmosphärendruck.* Chem. Ing. Technik, 38:1140–1144, 1966.

[104] Schmidt, A. *Verfahrenstechnische Probleme bei der Herstellung von Melamin aus Harnstoff bei Atmosphärendruck.* Österr. Chemiker-Ztg., 68:175–179, 1967.

[105] Schramm, V. *Erweiterung von Modellansätzen zur numerischen Beschreibung von verdunstenden Sprühstrahlen mit mehreren Flüssigkeitskomponenten.* Diplomarbeit, Lehrstuhl und Institut für Thermische Strömungsmaschinen, Universität Karlsruhe, 1997.

[106] Schwarzenberg, M. *Untersuchung von Spraykonzepten zur Dosierung von Harnstoff-Wasser-Lösung beim Einsatz eines SCR-Verfahrens.* Diplomarbeit, Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung, RWTH Aachen, 2005.

[107] Senda, J., Kobayashi, M., Iwashita, S. und Fujimoto, H. *Modeling of Diesel Spray Impingement on a Flat Wall.* SAE, 941894, 1994.

[108] Sill, K. H. *Wärme- und Stoffübergang in turbulenten Strömungsgrenzschichten längs verdunstender welliger Wasserfilme.* Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH), 1982.

[109] Sirignano, W. A. *Fuel Droplet Vaporization and Spray Combustion Theory.* Prog. Energy Combust. Sci., 9:291–322, 1983.

[110] Sirignano, W. A. *Fluid Dynamics and Transport of Droplets and Sprays.* Cambridge University Press, 1999. ISBN 0-521-63036-3.

[111] Spalding, D. B. *The combustion of liquid fuels.* In *Proc. 4th Syposium (Int.) on Combustion*, Seiten 847–864. 1953.

[112] Sparrow, E. M. und Gregg, J. L. *The Variable Fluid-Property Problem in Free Convection.* Transactions of the ASME, 80:879–886, 1958.

[113] Stanton, D. W. und Rutland, J. C. *Multi-Dimensional Modeling of Thin Liquid Films and Spray-Wall Interactions Resulting from Impinging Sprays.* Int. J. Heat Mass Transfer, 41:3037–3054, 1998.

[114] Stanton, D. W. und Rutland, J. C. *Modeling Fuel Film Formation and Wall Interaction in Diesel Engines.* SAE, 960628, 1996.

[115] Stradella, L. und Argentero, M. *A study of the thermal decomposition of urea, of related compounds and thiourea using DSC and TG-EGA.* Thermochimica

Acta, 219:315–323, 1993.

[116] Suzuki, T. und Mitachi, K. *Experimental observation of liquid droplet impingement upon super-heated wall with high Weber numbers.* Proc. Int. Symp. Heat and Mass Transfer in Spray Systems, Antalya, Türkei, 2005.

[117] Toda, S. *A Study of Mist Cooling-Thermal Behaviors of Liquid Films Formed from Mist Drops on a Heated Surface at High Temperature and High Heat Fluxes.* Technology Reports, Tohuku Univ. Japan, 1971.

[118] Toda, S. *A Study of Mist Cooling (2nd Report: Theory of Mist Cooling and its Fundamental Experiments).* 3 (1):1–44, 1974.

[119] VDI-Gesellschaft (Herausgeber). *VDI-Wärmeatlas.* Springer-Verlag, 8. Auflage, 1997.

[120] von Berg, E., Edelbauer, W., Alajbegovi, A. und Tatschl, R. *Coupled Calculation of Cavitating Nozzle Flow, Primary Diesel Fuel Break-up and Spray Formation with an Eulerian Multi-fluid-model.* In *Proc. ICLASS-2003, Sorrento, Italien*, 12-02. ICLASS, 2003.

[121] Wachters, L. H. J. und Westerling, N. A. J. *The heat transfer from a hot wall to impinging water drops in the spheroidal state.* Chem. Eng. Sci., 21:1047–1056, 1966.

[122] Warnatz, J., Maas, U. und Dibble, R. W. *Verbrennung.* Springer-Verlag, 3. Auflage, 2001. ISBN 3-540-42128-9.

[123] Weltens, H., Bressler, H., Terres, F., Neumaier, H. und Rammoser, D. *Optimisation of Catalytic Converter Gas Flow Distribution by CFD prediction.* SAE, 930780, 1993.

[124] Windmann, J., Braun, J., Zacke, P., Tischer, S., Deutschmann, O. und Warnatz, J. *Impact of the inlet flow distribution on the light-off behavior of a 3-way catalytic converter.* SAE, 2003-01-0937, 2003.

[125] Wruck, N. *Transientes Sieden von Tropfen beim Wandaufprall.* Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen, RWTH Aachen, 1998.

[126] Wurzenberger, J. C. und Wanker, R. *Multi-Scale SCR Modeling, 1D Kinetic Analysis and 3D System Simulation.* SAE, 2005-01-0948, 2005.

[127] www.dieselnet.com. *Emission Standards.* 2006.

[128] Yim, S. D., Kim, S. J., Baik, J. H., Nam, I., Mok, Y. S., Lee, J., Cho, B. K. und Oh, S. H. *Decomposition of Urea into NH_3 for the SCR Process.* Ind. Eng. Chem. Res., 43 (16):4856–4863, 2004.

Lebenslauf

Felix Birkhold

geboren am 21.08.1977 in Stuttgart

verheiratet

1984 - 1988	Besuch der Konrad-Kocher-Grundschule Ditzingen
1988 - 1997	Besuch des Gymnasiums in der Glemsaue Ditzingen
1997 - 1998	Zivildienst beim Internationalen Bund in Leonberg
1998 - 2000	Universität Stuttgart - Vordiplom Umweltschutztechnik
2000 - 2003	Universität Stuttgart - Hauptdiplom Umweltschutztechnik
2003 - 2006	Doktorand bei der Robert Bosch GmbH im Zentralbereich Forschung und Vorausentwicklung und im Gechäftsbereich Diesel Systems, betreut durch Prof. Dr. Ulrich Maas und Prof. Dr. Olaf Deutschmann, Universität Karlsruhe
seit 2006	Angestellter bei der Robert Bosch GmbH im Geschäftsbereich Diesel Systems