

**Forschungsstelle**

**AiF-Vorhaben-Nr. / GAG**

01.02.2006 bis 30.09.2008

**Bewilligungszeitraum**

**Schlussbericht für den Zeitraum: 01.02.2006 – 30.09.2008**

**(Forschungsstelle 1 von 2)**

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWA über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

- Normalverfahren  
 Fördervariante ZUTECH

**Forschungsthema:**

**Einfluss von Ladungseffekten bei Nano-Partikeln in Hochtemperaturverfahren**

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

ist beigefügt

liegt bereits vor

wird fristgerecht nachgereicht

Duisburg,

Ort, Datum

Unterschrift des Projektleiters

---

**Forschungsstelle**

---

**AiF-Vorhaben-Nr. / GAG**

01.02.2006 bis 30.09.2008

---

**Bewilligungszeitraum**

**Schlussbericht für den Zeitraum: 01.02.2006 – 30.09.2008**

**(Forschungsstelle 2 von 2)**

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWA über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

Normalverfahren

Fördervariante ZUTECH

**Forschungsthema:**

**Einfluss von Ladungseffekten bei Nano-Partikeln in Hochtemperaturverfahren**

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

ist beigefügt

liegt bereits vor

wird fristgerecht nachgereicht

Duisburg,

---

Ort, Datum

---

Unterschrift des Projektleiters

## **Inhalt:**

1	Wissenschaftliche Problemstellung	1
2	Forschungsziel	2
3	Zusammenfassung der Ergebnisse	2
4	Lösungsweg	4
4.1	Stochastische Modelle	4
4.1.1	Partikeltransport	4
4.1.2	Partikeldynamik	6
4.1.3	Gesamtmodell	8
4.2	Deterministische Modelle	9
4.2.1	Eulersche Beschreibung der Fluidodynamik:	9
4.2.2	Fine Particle Model (FPM)	11
4.2.3	Electro-Hydrodynamics Model (EHDM)	14
4.2.4	Kombination FPM und EHDM	18
4.3	Schnittstelle zwischen den Simulationsverfahren / Visualisierung der Ergebnisse	19
4.4	Validierung der Monte Carlo Software	21
4.4.1	Partikeltransport (Konvektion + Diffusion)	22
4.4.2	Kondensation	23
4.4.3	Koagulation (CFD)	25
4.4.4	Koagulation + Partikeltransport (Vergleich MC vs. CFD)	27
4.5	Ausgewählte Prozessbeispiele	31
4.5.1	Wandbeheizter Rohrreaktor	31
4.5.2	Verbrennungsreaktor	45
5	Verhältnismäßigkeit der Ausgaben	46
6	Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)	47
7	Beabsichtigte Umsetzung der Forschungsergebnisse	48
8	Durchführende Forschungsstellen	49
9	Literatur	50

## 1 Wissenschaftliche Problemstellung

Die großtechnische Herstellung von Nano-Partikeln, wie z. B. die Pigment- und Russproduktion, erfolgt überwiegend durch Syntheseprozesse in Gasphasenreaktoren. Auch bei innovativen Syntheseverfahren für hochwertige, neuartige Produkte auf der Grundlage von Nano-Partikeln, die von neu gegründeten Unternehmen im Bereich der Nanotechnologie angeboten werden, spielt die Gasphase-Synthese eine bedeutende Rolle.

Gasphase-Verfahren werden in der Regel bei hohen Temperaturen betrieben. Bei solchen Temperaturen werden aus den vorhandenen Partikeln Ladungen freigesetzt, was zu ihrer Aufladung führt. Elektrische Ladungen können wichtige Partikelbildungsmechanismen, wie Koagulation und Keimbildung, und damit auch die resultierenden Partikeleigenschaften stark beeinflussen. Insbesondere die Koagulation spielt bei der dynamischen Entwicklung der Partikel eine wichtige Rolle. Daher beeinflussen Ladungen maßgeblich eines der wichtigsten Produktmerkmale: Die Partikelgrößenverteilung. Außerdem sind geladene Nano-Partikel über die gezielte Verwendung von elektrischen Kräften sehr leicht beeinflussbar, sodass innovative Prozessmodifikationen, effizientere Abscheideverfahren (Abscheidung bei hohen Temperaturen) und neuartige Produkte (z. B. Deposition von Partikeln in gewünschten zweidimensionalen Mustern) entwickelt werden können.

Bisher wurden keine Untersuchungen an Partikeln unter industriellen Produktionsbedingungen (hohe Temperaturen, hohe Partikelkonzentration) durchgeführt. Grundlegende, wissenschaftliche Untersuchungen fehlen ebenfalls. Es liegen jedoch erste experimentelle Hinweise vor, dass Aerosole unter den o. g. Bedingungen den Reaktor geladen verlassen.

Das weitgehende Fehlen von partikelmaterial- und partikelgrößenspezifischen Informationen über den lokalen Ladungszustand in der Hochtemperaturzone macht das Auslegen und Optimieren von Reaktoren sehr schwierig. Da der Ladungszustand der Partikel im Reaktor jedoch experimentell nicht zu ermitteln ist, kann deren Einfluss nur mittels Simulationsverfahren untersucht werden. Ein solches Verfahren erfordert die gesamte Simulation der Partikeldynamik unter Berücksichtigung von verteilten Partikeleigenschaften wie Größe, Zusammensetzung, Form und Ladungszustand.

Verteilte Eigenschaften werden bisher üblicherweise mittels Populationsbilanzen berechnet, was aber für mehrdimensionale Systeme sehr zeitaufwändig ist und ein hohes Maß an Erfahrung voraussetzt. Ein an der Universität Duisburg-Essen am Lehrstuhl Nanostrukturtechnik (NST) entwickeltes Monte-Carlo-Simulationsverfahren erlaubt eine relativ einfache und numerisch effiziente Simulation verteilter Eigenschaften.

Die Gleichungen für die Partikeldynamik beinhalten dabei keine räumliche Auflösung, d. h. es wird davon ausgegangen, dass die Partikel im gesamten Raum homogen verteilt sind. Soll berücksichtigt werden, dass die Verteilungen der Partikeleigenschaften in verschiedenen Zonen eines Reaktors voneinander abweichen und sich unterschiedlich entwickeln, muss der Raum in Zellen unterteilt und so diskretisiert werden. Mit einer solchen Diskretisierung arbeiten Computational Fluid Dynamics (CFD)-Programme, darunter das im kommerziellen Bereich weit verbreitete FLUENT, das am Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA) im Rahmen von Forschungsarbeiten vielseitig eingesetzt wird.

## **2 Forschungsziel**

Ziel dieses Vorhabens ist es, durch eine geschickte Verbindung von CFD und Partikeldynamik-Simulation industrielle Nanopartikelprozesse realistisch abbilden zu können und dabei den Einfluss von elektrischen Ladungen auf die Entstehung und Veränderung von Nano-Partikeln in Hochtemperaturprozessen zu untersuchen. Dabei soll die mögliche Ausnutzung der Ladungseffekte für spezifische Anwendungen überprüft werden.

## **3 Zusammenfassung der Ergebnisse**

Im Rahmen des Vorhabens wurde ein neuartiges Monte-Carlo (MC)-Simulationsverfahren entwickelt. Dieses erlaubt erstmals, die kombinierten Vorgänge des Nanopartikel-Transports und der Partikeldynamik zweidimensional aufgelöst in einem Nanopartikel-Reaktor zu beschreiben. Das Transport-Modell setzt dabei die zweidimensionalen Geschwindigkeits- und Temperaturprofile des Gases, die mit Hilfe einer kommerziellen CFD-Software (FLUENT) berechnet werden, in Wahrscheinlichkeiten, dass ein Simulationspartikel in die nächste Nachbarzelle transportiert wird, um. Darüber hinaus wurde eine Methode zur gekoppelten CFD/MC-Berechnung von Partikelbildungs- und Wachstumsprozessen entwickelt. Hierbei wird zusätzlich zur Strömungs- und Temperaturverteilung die Partikelbildung innerhalb der CFD-Software berechnet und an die MC-Software übergeben, die daraufhin die Partikeldynamikberechnung durchführt. Zur Sicherstellung einer gleich bleibenden Genauigkeit im kompletten Reaktorraum wurde eine Methode entwickelt, die es erlaubt, in allen Zellen die gleiche Anzahl an Simulationspartikeln beizubehalten. Dies erfordert die Verwendung einer Gewichtung der Simulationspartikeln, ein Konzept, das auch für das Beibehalten der Präzision im kompletten Partikelgrößenbereich künftig von großer Bedeutung sein wird.

Da es sich hier um eine neue Methodik handelt, wurde das Modell ausführlich getestet. Hierzu wurden Vergleichsberechnungen mit der kommerziellen CFD Software und einer integrierten partikeldynamischen Software (Fine Particle Model (FPM)) durchgeführt, die eine logarithmische Normalverteilung der Partikeln annimmt. Die Ergebnisse der Vergleiche waren zufrieden stellend, jedoch zeigt das Monte-Carlo Modul auf-

grund der noch eingeschränkten Zahl an Simulationspartikeln statistische Fluktuationen. Zur Vergrößerung der Anzahl an Simulationspartikeln ist erheblich mehr Rechenleistung erforderlich.

Ein weiteres Ziel im Rahmen des Vorhabens war die Simulation ausgewählter Prozessbeispiele. Hierzu wurden in Absprache mit dem Projektbegleitenden Ausschuss zwei Prozesse ausgewählt. Zum einen die Produktion von Indiumpartikeln in einem wandbeheizten Rohrreaktor und zum anderen die Russproduktion in einem industriellen Carbon-Black-Reaktor. Hierzu wurden zunächst beide Reaktoren mit Hilfe der CFD-Software modelliert. Zur Kopplung mit der MC-Software und zum Vergleich der Ergebnisse wurden sowohl Strömungs- und Temperaturverläufe als auch die Partikelbildung und Aufladung mit der CFD-Software betrachtet.

Die Ergebnisse zeigen für den Indiumreaktor ein hohes Maß an Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten aus der Literatur. Dabei zeigte sich, dass die entscheidenden partikeldynamischen Vorgänge homogene Nukleation und Kondensation auf bereits gebildeten Partikeln sind, die Koagulation spielt dabei keine große Rolle. Die Simulation der Partikeldynamik zeigt auch, dass die Partikelbildung bei der maximalen Ofentemperatur von 1373 K erst unterhalb von 1000 K einsetzt, während die Simulationen unterhalb einer Reaktortemperatur von etwa 1200 °K keine signifikante Partikelaufladung aufweisen. In diesem Fallbeispiel kann damit die Schlussfolgerung gezogen werden, dass bei der Bildung von metallischen Nanopartikeln in wandbeheizten Rohrreaktoren die elektrische Aufladung der Partikeln durch Thermoionisation keine Rolle spielt. Es wird aber erwartet, dass bei Reaktoren bei denen die Partikelbildung im Bereich des Temperaturmaximums stattfindet die Thermoionisation eine Rolle spielen kann. Dies ist wahrscheinlich der Fall bei Systemen in denen die Nukleation durch eine chemische Reaktion initiiert wird, zum Beispiel die Bildung von  $\text{TiO}_2$  aus  $\text{TiCl}_4$ . Da jedoch hierzu keine Literaturdaten verfügbar sind, wurde für dieses Vorhaben die Indiumbildung als Referenzbeispiel herangezogen.

Der Vergleich der CFD/FPM-Simulation mit der gekoppelten MC-Simulation zeigt bei diesem Reaktor gute Übereinstimmungen bei der Partikelanzahl und der Standardabweichung am Ausgang des Reaktors. Hingegen weicht die Breite der Partikelgrößenverteilung im Nukleationsbereich beim Momentenmodell (CFD) stark nach unten ab und es wird ein deutlich größerer mittlerer Partikeldurchmesser der Verteilung angegeben. Dieses Phänomen ist aus der Literatur bekannt. Die Ursache hierfür kann in der Vorgabe einer logarithmischen Normalverteilung bei Verwendung von Momentenmodellen liegen. Wenn diese während der partikeldynamischen Prozesse nicht erhalten bleibt, kann es zu Fehlabschätzungen kommen. Hier scheint die MC-Software das exakte Verhalten, wie es von diskret-sektionalen Modellen wiedergegeben wird, eher abzubilden, was als Erfolg gelten darf.

Bei der Simulation des zweiten Prozessbeispiels (Carbon-Black-Reaktor) mittels der CFD-Software konnte das partikeldynamische FPM-Modell nicht zusammen mit dem für diesen Reaktortyp notwendigen Verbrennungsmodul von FLUENT betrieben wer-

den. Es handelte sich nach Angaben des Herstellers des Fine Particle Models (Particle Dynamics GmbH) um eine Inkompatibilität bei der Abbildung der Gasphase in beiden Modellen. Da die Inkompatibilität nicht im Rahmen der Projektlaufzeit vom Hersteller behoben werden konnte und eigene Eingriffe in die Programmierung nicht möglich waren, konnte die Simulation des Carbon Black Reaktors nicht komplett durchgeführt werden.

Für die weitere Entwicklung der neuen Simulationsmethode ist daher die Verwendung von „offener“ Software wünschenswert. Ein entsprechender Folgeantrag, im Rahmen dessen die Methode unter ausschließlicher Verwendung von offener Software weiterentwickelt werden wird, wurde bereits bei der AIF beantragt und befürwortet.

## 4 Lösungsweg

### 4.1 Stochastische Modelle

#### 4.1.1 Partikeltransport

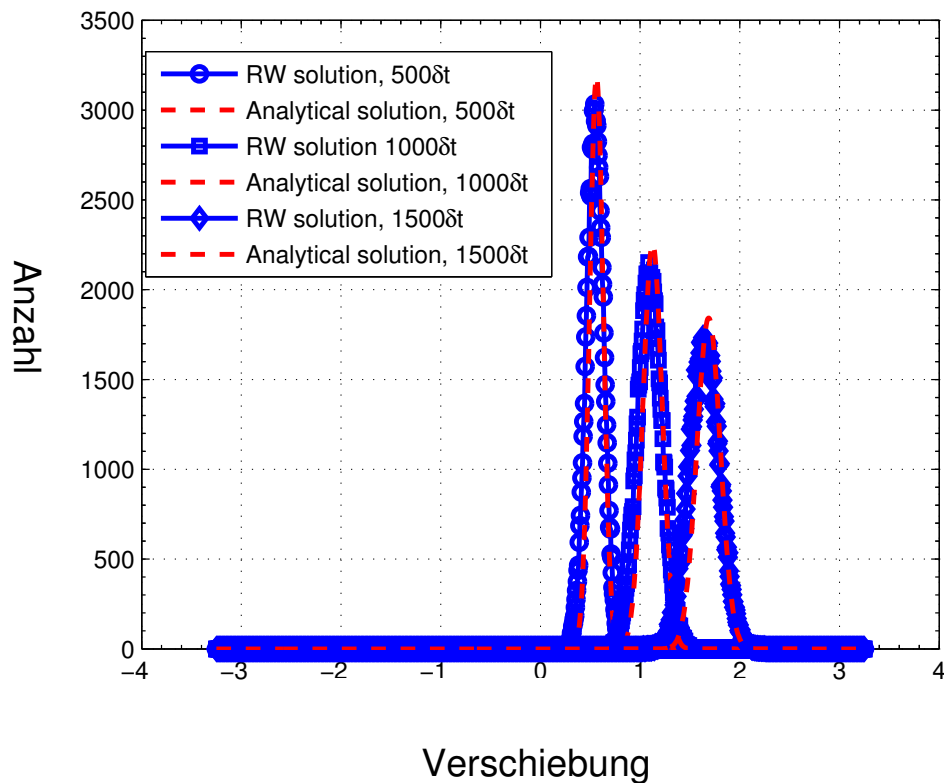
Die kinetische Monte-Carlo Simulationsmethode basiert auf der Umsetzung kinetischer Daten in Wahrscheinlichkeiten und der Auswahl bestimmter vordefinierter Ereignisse aufgrund von Zufallszahlen. Diese Zufallszahlen werden generiert auf Basis der bekannten Wahrscheinlichkeit. Die Methode ist besonders geeignet, um partikeldynamische Vorgänge wie zum Beispiel Brown'sche Koagulation abzubilden. Die Arbeitsgruppe der Universität Duisburg-Essen hat dies in vielen Veröffentlichungen gezeigt [1; 2; 3]. Der Mehrwert gegenüber herkömmlichen Verfahren wie sektionalen oder Momenten-Modellen liegt in der Möglichkeit, Partikeln einer Größe mehrere Eigenschaften zuzuordnen, wie Ladungszustand, Partikelform oder chemische Zusammensetzung. Das Verfahren basiert nicht auf die Lösung von Erhaltungsgleichungen in Form von Differentialgleichungen, so dass die Anbindung an fluiddynamische Software sich als ungelöstes Problem darstellte.

Im Rahmen dieses Projekts wurde ein Methode entwickelt, um mit Hilfe eines bekannten Strömungsfeldes den Transport der für die Partikeldynamik notwendigen Simulationsteilchen auch stochastisch zu simulieren. Berechnet wird die Wahrscheinlichkeit, dass ein Partikel aufgrund von Konvektion und Diffusion in die Nachbarzelle transportiert wird. Die Wahrscheinlichkeit dass ein Teilchen eine Entfernung  $x$  vom Anfangspunkt in einer Strömung mit Geschwindigkeit  $V$  zurücklegt ist:

$$P_d(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{(x-V)^2}{4\pi Dt}\right) \quad (1)$$

wobei  $t$  der Zeitschritt ist und  $D$  der Diffusionskoeffizient der Partikel. Diese Vorgehensweise wurde zunächst getestet für den Transport in kartesischen Koordinaten.

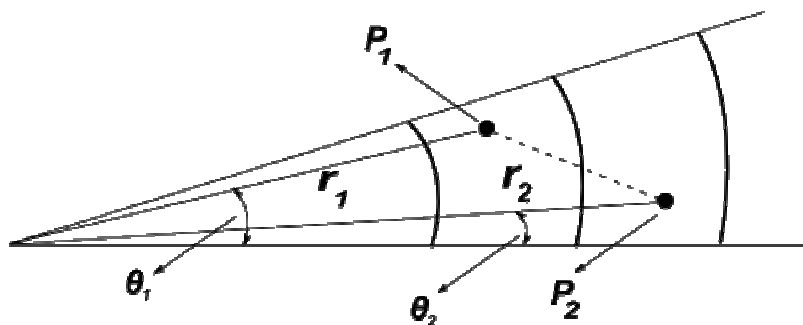
Abbildung 1 zeigt das Partikel-Konzentrationsprofil zu unterschiedlichen Zeiten. Die Übereinstimmung zu der analytischen Lösung ist sehr gut.



**Abbildung 1:** Konzentrationsprofil für den konvektiv-diffusiven Fall, die Strömung ist nach rechts gerichtet. Die MC-Simulation (RW) wird für unterschiedlichen Zeiten verglichen mit der analytischen Lösung (rote Kurve).

Der Partikeltransport muss angepasst werden, wenn nicht-kartesische Koordinaten verwendet werden. In Zylinderkoordinaten ( $r, \theta$ ) ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen von Position 1 zu Position 2 wechselt (Abbildung 2):

$$P_d = \frac{1}{4\pi Dt} \exp\left(-\frac{|P_1 P_2|^2}{4Dt}\right) = \frac{1}{4\pi Dt} \exp\left(-\frac{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\theta_1 - \theta_2)}{4Dt}\right). \quad (2)$$



**Abbildung 2:** Geometrie im Falle von Zylinderkoordinaten. Dies erlaubt die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, dass ein Partikel von P1 in Zelle 1 zu P2 in Zelle 2 transportiert wird.



Die Wahrscheinlichkeit dass ein Partikel von Zelle 1 in Zelle 2 transportiert wird, wird durch folgendes Integral gegeben:

$$P = \int \int \int \int P_d r_1 r_2 dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 \quad (3)$$

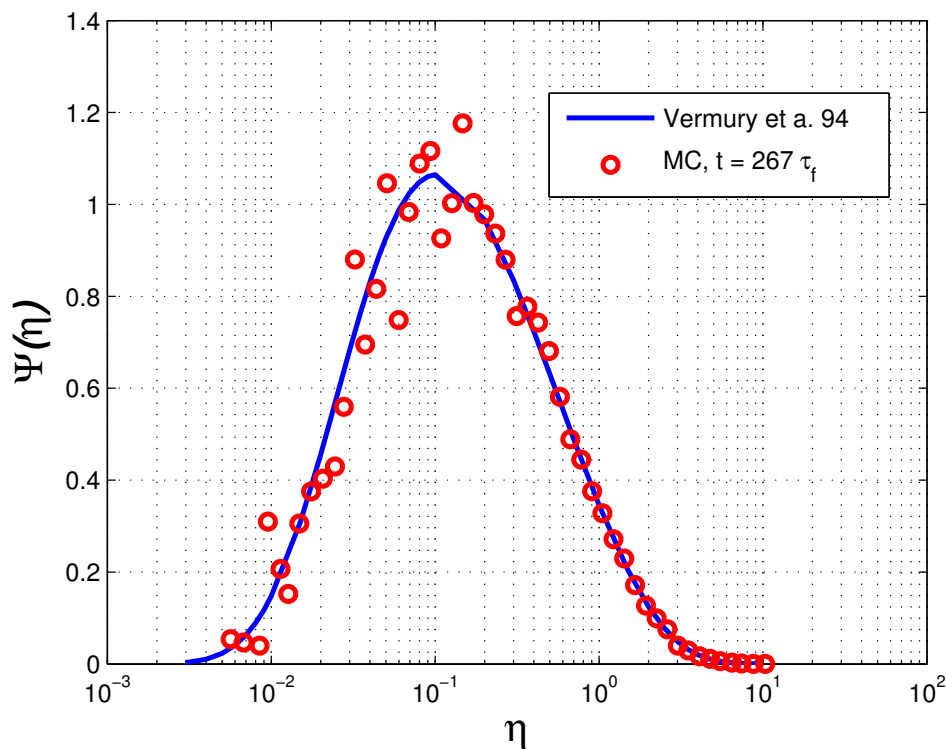
Diese Integrale werden für alle nächste-Nachbar-Kombinationen berechnet.

Es hat sich nach den ersten Simulationen dieser Art herausgestellt, dass die größte Herausforderung ist, eine gleiche Genauigkeit in allen Zellen zu erreichen. Wenn Simulationspartikel sich durch Diffusion in den Simulationsbereich ausbreiten, ist die lokale Partikelkonzentration proportional zu der Anzahl der Simulationspartikel. Dies führt aber dazu, dass sich in Bereichen mit geringer Konzentration nur sehr wenige Simulationspartikel befinden oder sogar keine. Eine hinreichende statistische Sicherheit ist damit nicht gegeben. Das Problem wurde durch die Verwendung einer festen Zahl an Simulationspartikeln pro Zelle gelöst. Dies hat auch den Vorteil, dass der Speicherbedarf der Software genau definiert ist. Das Konzept erfordert die Einführung einer Gewichtung für jede Zelle. Dies bedeutet, dass ein Simulationspartikel in einer Zelle eine andere Anzahl an realen Partikeln darstellt als in einer anderen Zelle.

#### **4.1.2 Partikeldynamik**

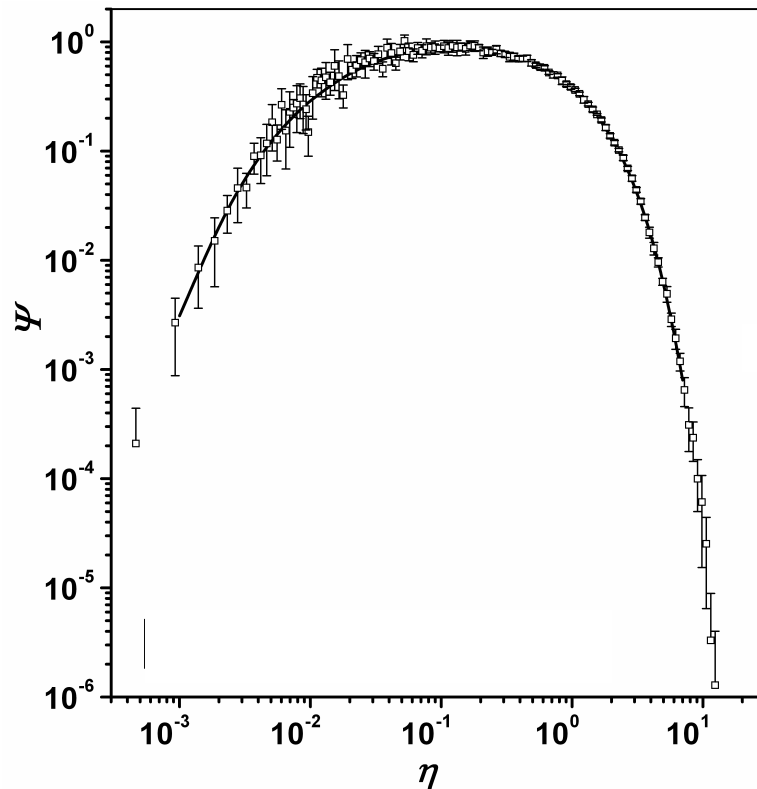
Die hier betrachteten partikeldynamischen Vorgänge sind homogene Nukleation, Kondensation und Brown'sche Koagulation. Die verwendeten kinetischen Raten werden im Abschnitt (4.2) quantitativ beschrieben. Diese kinetischen Raten werden im stochastischen Model in Wahrscheinlichkeiten umgesetzt. Dies ist für Nukleation und Kondensation relativ einfach und eindeutig, die Brown'sche Koagulation ist komplizierter da ein Koagulationsereignis immer zwei Simulationspartikel benötigt. Die stochastische Beschreibung dieses Vorgangs wurde von der Arbeitsgruppe in Duisburg in den letzten acht Jahren ausführlich untersucht [1; 2; 3], eine Veröffentlichung wird mittlerweile in der Literatur als ‚benchmark solution‘ verwendet [1 in 4]. Für die Einbindung an das Transportmodel wurde die Methode von Matsoukas [5] ausgewählt, da diese besonders einfach und effizient ist und wenig Speicherplatz benötigt. Dies ist wesentlich, da die große Zahl der Simulationspartikel es unmöglich macht, binäre Koagulationskoeffizienten zu speichern.

Das Koagulationsmodul wurde durch Vergleiche mit bekannten Lösungen validiert, u. a. mit der selbst-erhaltenden Größenverteilung [6]. Die Ergebnisse (Abbildung 3) sind zufrieden stellend. Aufgrund des vorhandenen Speicherplatzes können maximal 1000 Simulationspartikel pro Zelle verwendet werden, so dass keine sehr große Präzision erreicht werden kann.



**Abbildung 3:** Die selbst-erhaltende Größenverteilung für den Kontinuumsbereich: Vergleich zwischen dem verwendeten Monte-Carlo Modul und der numerischen Lösung [6] mit  $\eta$  als dimensionslosem Partikelvolumen und  $\psi$  als dimensionsloser Partikelanzahlverteilung [12]

In der Abbildung 3 wird zudem ein charakteristisches Problem der Monte-Carlo Simulation sichtbar, und zwar die geringe Präzision in Bereichen der Größenverteilung wo aus statistischen Gründen wenig Simulationspartikel anwesend sind. Auf den ersten Blick scheint dies ein grundlegendes Problem einer stochastischen Methode zu sein. In einer Kooperation mit Dr. H. Zhao (zur Zeit Humboldt-Stipendiat an der Universität Duisburg) wurde eine Methode entwickelt, die die geringe Präzision in Bereichen mit wenigen Simulationspartikeln durch eine Gewichtung der Simulationspartikel erhöht. Der Größenbereich wird in Sektionen aufgeteilt, und die Simulation wird so durchgeführt, dass in allen Sektionen immer eine minimale Anzahl an Simulationspartikeln anwesend ist. Abbildung 4 zeigt, dass damit auch an den extremen Rändern der Verteilung eine ausreichende Präzision erreicht werden kann. Da die Methode die inverse MC-Methode verwendet [1] braucht sie zur Zeit noch zu viel Speicherplatz für die Anbindung an Transportmodelle, aber es zeigt das künftige Potential der MC-Methode [7].



**Abbildung 4:** Die selbst-erhaltende Größenverteilung für den Kontinuumsbereich: Vergleich zwischen einem neu entwickelten Monte-Carlo Methode basierend auf gewichteten Simulationspartikeln [7] und der numerischen Lösung (Vemury et al., 1994) mit  $\eta$  als dimensionslosem Partikelvolumen und  $\psi$  als dimensionsloser Partikelanzahlverteilung [12]

#### 4.1.3 Gesamtmodell

Das stochastische Transportmodell und die partikeldynamischen Module wurden kombiniert in ein Simulationsmodell. Abbildung 5 zeigt das Ablaufschema der entwickelten Software. Zunächst werden die benötigten Daten über die Gasgeschwindigkeit, die Temperatur sowie die zur Berechnung der Nukleation und Kondensation benötigten Daten aus einer Fluent-Datei eingelesen. Nach einer Initialisierung wird für jede Zelle der Zeitschritt berechnet, der dazu führt, dass nur ein Transport in die nächste Nachbarzelle möglich ist. Dann wird der kleinste aller Zeitschritte als aktueller Zeitschritt ausgewählt. Danach werden für alle Simulationspartikel die Wahrscheinlichkeiten berechnet, in die nächste Nachbarzelle zu wechseln oder in der aktuellen Zelle zu bleiben. Mittels Zufallszahlen wird dann ausgewählt, welcher Vorgang stattfindet. Nachdem dieser Vorgang abgeschlossen wurde, gibt es aufgrund der Stochastik Abweichungen von der gewählten Anzahl an Simulationspartikeln pro Zelle. Das Programm sorgt daraufhin dafür, dass diese Zahl in jeder Zelle wieder hergestellt wird. Danach finden die partikeldynamischen Vorgänge statt. Auch hierbei wurde die Software so eingerichtet, dass am Ende des Vorgangs die gewählte Anzahl der Simulationspartikel erhalten bleibt.

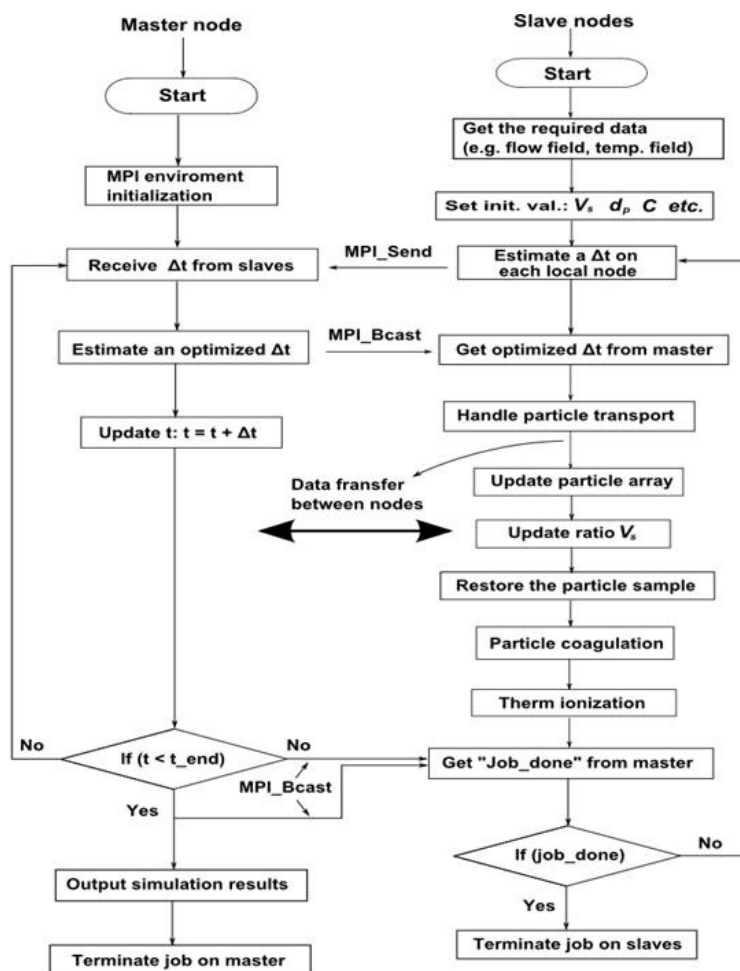


Abbildung 5: Ablaufschema der entwickelten Monte-Carlo-Software

Voraussetzung für die Durchführung der Berechnungen war eine ausreichende Rechnerleistung, so dass sehr viele Partikel gleichzeitig simuliert werden können. Um dies zu realisieren, wurden die Berechnungen auf einem Rechnercluster durchgeführt, bestehend aus elf PCs. Alle Rechner des Clusters arbeiten unter dem Betriebssystem Red-Hat-Linux 7.2. Die Software wurde entwickelt unter GNU C++ und MPI-1. MPI ist ein Standard, der den Nachrichtenaustausch bei parallelen Berechnungen auf verteilten Computersystemen beschreibt.

## 4.2 Deterministische Modelle

### 4.2.1 Eulersche Beschreibung der Fluidodynamik:

Die Grundlage für die Berechnung von Strömungen ist die Bilanzierung der Erhaltungsgleichungen für Masse und Impuls. Bei der deterministischen Betrachtungsweise wird durch näherungsweise Lösung des entstehenden Gleichungssystems mit Hilfe iterativer Verfahren an jeder Stelle des Rechengebiets (in Abhängigkeit von der örtli-

chen Diskretisierung) eine eindeutige Lösung für die gesuchten physikalischen Größen ermittelt.

Das Gleichungssystem erweitert sich dabei mit jeder zusätzlich gesuchten Größe um mindestens eine Erhaltungsgleichung. In dieser Vorgehensweise liegt sowohl der große Vorteil der deterministischen Verfahren wie auch ihr größter Nachteil.

Im folgenden sind die Erhaltungsgleichungen für Masse und Impuls für eine laminare Strömung erläutert.

### Massenerhaltungsgleichung:

Die Massenerhaltungsgleichung lässt sich wie folgt darstellen [8]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = S_m \quad (4)$$

mit:  $\rho$  Dichte des Fluids  
 $v$  örtliche Geschwindigkeit  
 $S_m$  Massenquelle (z.B. Tropfenverdampfung)

### Impulserhaltungsgleichung:

Die Impulserhaltungsgleichung lässt sich wie folgt darstellen [8]:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\vec{\tau}) + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad (5)$$

mit:  $p$  statischer Druck  
 $\vec{\tau}$  Drucktensor  
 $\rho \vec{g}$  Gravitationskraft  
 $\vec{F}$  externe Kräfte (z.B. Auftrieb etc.)

Der Drucktensor ist gegeben durch:

$$\vec{\tau} = \mu \left[ (\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} I \right] \quad (6)$$

mit:  $\mu$  Viskosität  
 $I$  Einheitstensor

#### 4.2.2 Fine Particle Model (FPM)

Zur Abbildung von Partikelgrößenverteilungen und deren Änderung durch partikeldynamische Prozesse wird häufig die modale Betrachtungsweise verwendet. Hierbei wird die Größenverteilung eines Aerosols anhand von drei charakteristischen Parametern beschrieben: Die Anzahldichte  $N$ , den mittleren Partikeldurchmesser  $d_{gn}$  und die Standardabweichung  $\sigma_g$ .

Hierzu wird die Partikelgrößenverteilung  $n(d_p)$  über eine endliche Anzahl ihrer Momente  $M_k$  beschrieben:

$$M_k = \int_0^{\infty} d_p^k n(d_p) d(d_p). \quad (7)$$

Häufig führt die Momenten-GDE nur zu einer geschlossenen Lösung, wenn für die Partikelgrößenverteilung  $n(d_p)$  ein fester funktionaler Verlauf, z. B. die logarithmische Normalverteilung, vorgegeben wird und dieser während der ablaufenden aerosoldynamischen Prozesse erhalten bleibt. Dann geht die Momenten-GDE in die als "Modal Dynamics Equation" (MDE) bezeichnete Gleichung über:

$$\underbrace{\frac{dM_k}{dt}}_{\text{instationär}} + \underbrace{\nabla \cdot (\bar{u} M_k)}_{\text{Konvektion}} = \underbrace{\nabla \cdot (D_k \nabla M_k)}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{\nabla \cdot (\bar{c}_k M_k)}_{\text{externe Kräfte}} + \underbrace{(S_{\text{int}})_k}_{\text{Quellen/Senken}}. \quad (8)$$

Dies hat den Vorteil, dass die drei charakteristischen Größen der Partikelgrößenverteilung durch die Lösung der Erhaltungsgleichungen für drei Momente ermittelt werden können, was den numerischen Aufwand zwar erhöht, aber die Änderung der Partikelgrößenverteilung durch dynamische Prozesse beschreibbar macht [9, 10].

Diese Methode wird auch als modale Aerosoldynamik-Modellierungstechnik (MAD-Technik) bezeichnet. Zur Modellierung partikeldynamischer Vorgänge nach der MAD-Technik stehen am IUTA das Fine-Particle-Model (FPM) als Erweiterung der genutzten CFD-Software FLUENT zu Verfügung. Mithilfe dieses Modells können Nukleations-, Kondensations- und Koagulationsprozesse berechnet werden [11].

#### Homogene Nukleation:

Bei der homogenen Nukleation werden aufgrund von örtlichen Übersättigungen aus der Gasphase stabile Partikel gebildet. Das FPM ermöglicht die Auswahl dreier Ansätze zur Berechnung der homogenen Nukleation [11]:

$$J_{\text{frenkel}} = \frac{(\rho_g \xi_i)^2}{\rho_i w_i} \sqrt{\frac{2\sigma_i}{\pi w_i}} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (9)$$

$$J_{\text{becker}} = J_{\text{frenkel}} \cdot \left( \frac{m_p^*}{w_i} \right)^{2/3} \quad (10)$$

$$J_{\text{girshick}} = J_{\text{frenkel}} \cdot \frac{1}{S_i} \exp \frac{\sigma_i (36\pi(w_i / \rho_i)^2)^{1/3}}{k_B T}. \quad (11)$$

Hierin sind:

- $\rho_{g/i}$  Dichte des Gases und der Flüssigkeit,
- $w_i$  Molekülgewicht,
- $\xi_i$  Massenanteil in der Gasphase,
- $\sigma_i$  Oberflächenspannung,
- $\Delta G^*$  Gibbsche freie Enthalpie,
- $k_B$  Boltzmann Konstante,
- $T$  Temperatur,
- $S_i$  Sättigung in der Gasphase,
- $m_p^*$  kritische Masse des Nukleationskeims.

### Kondensation und Verdampfung:

Bei der Kondensation handelt es sich um Gas-Partikel Wechselwirkungen, wobei sowohl der Masse- als auch Energietransfer bilanziert werden muss.

Die Wachstumsrate ist wie folgt definiert [11]:

$$g_i = 2\pi d_p \frac{w_i p_i^o}{k_B T} \frac{S_i - S_i^*}{\frac{1 - \xi_i w_g / w_i}{f_{\text{mass},i} (m_p) D_i} + \left( \frac{L_i w_i}{k_B T} \right)^2 \frac{p_i^o}{f_{\text{heat}} (m_p) T \kappa_g}}. \quad (12)$$

- mit:  $p_i^o$  Gleichgewichtsdampfdruck
- $S_i^*$  Sättigung an der Partikeloberfläche
- $L_i$  latente Wärme

Für ein flüssiges Partikel oder ein Partikel mit einer flüssigen Grenzschicht gilt:

$$S_i^* = a_i \exp \left( \frac{4v_i \sigma_p}{d_p R_G T} \right). \quad (13)$$

mit:  $a_i$       Aktivität der Spezies  $i$   
 $v_i$       molares Volumen  
 $\sigma_p$       Oberflächenspannung  
 $R_G$       universelle Gaskonstante

Die Übergangsfunktion, die das Verhalten im Übergangsbereich zwischen Kontinuum und freimolekularem Bereich beschreibt, ergibt sich zu:

$$f_{trans} = \frac{1 + AKn}{1 + Kn(B_1 + (B_2 + CKn)/\alpha)} \quad (14)$$

mit:  $Kn$               Knudsenzahl  
 $A, B_{1/2}, C$       Konstanten (hier:  $A = 1, B_1 = 0,377, B_2 = C = 4/3$ )  
 $\alpha$                   Haftwahrscheinlichkeit

### Brownsche (thermische) Koagulation

Die thermische Koagulation wird im Kontinuumsbereich durch die Diffusion kontrolliert und kann somit aus der Diffusionstheorie abgeleitet werden [12].

$$\beta_K(d_{p1}, d_{p2}) = 2\pi \cdot (D_1 + D_2) \cdot (d_{p1} + d_{p2}) \quad (15)$$

mit:  $D_{1,2}$       Diffusionskoeffizient  
 $d_{p1,p2}$       Partikeldurchmesser

Um diesen Ansatz über den Kontinuumsbereich hinaus anwenden zu können, bedarf es einer Erweiterung der Betrachtung. Weite Verbreitung hat der Ansatz nach Fuchs gefunden [13].

Der Koagulationskoeffizient nach Fuchs hat die Form:

$$\beta_K(d_{p1}, d_{p2}) = 2\pi \cdot (D_1 + D_2) \cdot (d_{p1} + d_{p2}) \beta \quad (16)$$

mit:  $\beta$               Korrekturfunktion

$$\beta = \left( \frac{d_{p1} + d_{p2}}{d_{p1} + d_{p2} + 2\delta(d_{p1}, d_{p2})} + \frac{8(D(d_{p1}) + D(d_{p2}))}{v_{th}(d_{p1}, d_{p2}) \cdot (d_{p1} + d_{p2})} \right)^{-1} \quad (17)$$



mit:  $\delta$  Fuchssche Distanz  
 $v_{th}$  thermische Partikelgeschwindigkeit

Die Größe des Brownschen Koagulationskoeffizienten hängt maßgeblich von den Partikelgrößen der koagulierenden Partikeln ab, wobei die Kollisionswahrscheinlichkeit um so höher wird, je unterschiedlicher die Partikeldurchmesser der beteiligten Partikeln sind.

### 4.2.3 Electro-Hydrodynamics Model (EHDM)

Zur Beschreibung des Verhaltens elektrisch leitfähiger Gase unter dem Einfluss elektrischer Felder bei hohen Temperaturen wurde am IUTA ein Modell entwickelt, das an der Schnittstelle von FLUENT™ die Berechnung der Ionen- und Partikeldynamik gekoppelt mit der Lösung des elektrischen Potenzialfeldes und der Aufladungskinetik der Partikeln ermöglicht [14, 15].

Dieses Modell wurde im Rahmen des Projekts eingesetzt, um die resultierende Partikelladung für monodisperse Aerosole zu berechnen. Die Modellbildung erlaubt die gekoppelte Berechnung von Fluid-, Partikel- und Ionendynamik, inhomogenen elektrischen Feldern und der Aufladungskinetik der Partikeln.

Abbildung 6 zeigt den schematischen Aufbau des Modells.

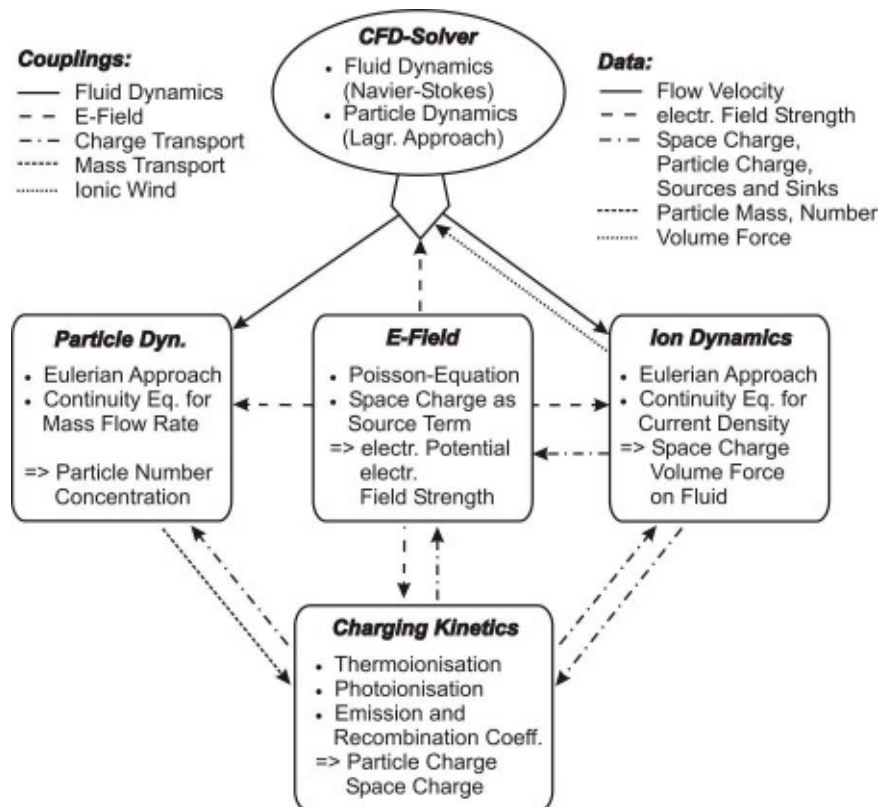
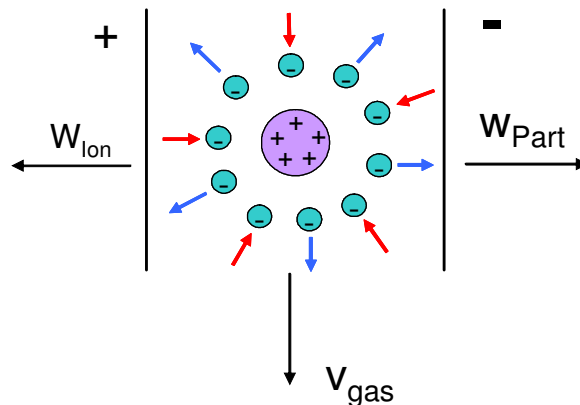


Abbildung 6: Schematischer Aufbau des Electro-Hydrodynamics Model (EHDM)

Bei Hochtemperaturprozessen werden die Partikeln im Gas durch Elektronenabgabe positiv aufgeladen. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist der Elektronenstrom den die Partikel über ihre Oberfläche abgibt genau so groß, wie der Rekombinationsstrom der die Partikel umgebenden Ionenwolke. Dieses Verhalten ist charakteristisch für den Prozess der Thermo-Diffusionsaufladung.

Abbildung 7 verdeutlicht die Modellvorstellungen.



**Abbildung 7:** Grundlegende Modellvorstellung bei der numerischen Simulation der Aufladungskinetik

Die von den Partikeln emittierten Elektronen führen dabei zur Bildung von einfach negativ geladenen Gasionen. Daraus resultiert ein Netzwerk von elektrohydrodynamischen Wechselwirkungen zwischen dem elektrischen Potenzialfeld, den elektrisch aufgeladenen Partikeln, den Gasionen und der neutralen Fluidströmung.

Dabei beruht der Modellansatz auf der Bilanzierung der Ladungsströme an der Partikeloberfläche, woraus eine resultierende Partikelladung berechnet wird. Hierbei stellt die Elektronenemission von der Partikeloberfläche die Quelle für die Ausbildung der Partikelladung und die Ionenrekombination die entsprechende Senke dar. Die Partikelladung im thermodynamischen Gleichgewicht der Ströme ist konstant.

Um den Transport der geladenen Ionen und Partikeln im elektrischen Feld zu erfassen, muss die Aufladungskinetik gekoppelt mit der Berechnung der Elektrohydrodynamik gelöst werden.

Die Bestimmung der Emissions- und Rekombinationskoeffizienten zur Bilanzierung der Ladungsströme wurde wie folgt umgesetzt. Die Formulierung des Emissionskoeffizienten wurde in der folgenden Form verwendet [16]:

$$\alpha^{q \rightarrow q+1} = \pi d_p^2 A T^2 e^{-\frac{W_A}{k_B T}} \quad (18)$$

mit:	$\alpha^{q \rightarrow q+1}$	Emissionskoeffizient
	$d_P$	Partikeldurchmesser
	$A$	Richardsonkonstante
	$T$	Temperatur
	$W_A$	Elektronenaustrittsarbeit eines sphärischen Partikels
	$k_B$	Boltzmannkonstante

Die Elektronenaustrittsarbeit eines sphärischen Partikels ist definiert zu [17]:

$$W_A = W_{A_0} + \frac{e^2(q_{P,e} + 1)}{2\pi\epsilon_0 d_P} - \frac{5}{8} \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 d_P}. \quad (19)$$

mit:	$W_{A_0}$	Elektronenaustrittsarbeit einer ebenen Oberfläche
	$q_{P,e}$	Partikelladung
	$e$	Elementarladung
	$\epsilon_0$	Permittivität

Als Rekombinationsmodell wird das Field-Modified Diffusion (FMD) –Modell nach Lawless benutzt [18; 19]. Dieses Modell erlaubt die Berechnung von Feld- und Diffusionsaufladung und wurde für den Einsatz als Rekombinationsmodell bei der Thermionisation geringfügig modifiziert.

Der Rekombinationskoeffizient wird für drei unterschiedliche Bereiche der Partikelladung definiert:

$$1.) \quad -q_{P,F\infty} \leq q_P \leq q_{P,F\infty}$$

$$\rho_{lon} \beta^{q \rightarrow q-1} = \frac{q_{P,F\infty}}{\tau_q} \cdot \left(1 + \frac{q_P}{q_{P,F\infty}}\right)^2 + a(\tilde{E}) \frac{8\pi\epsilon_0 k_B T}{e} \frac{d_P}{\tau_q} \quad (20)$$

$$2.) \quad q_P < -q_{P,F\infty}$$

$$\rho_{lon} \beta^{q \rightarrow q-1} = \frac{4a(\tilde{E})}{\tau_q} \cdot \frac{-q_{P,F\infty} - q_P}{\exp\left\{\frac{(-q_{P,F\infty} - q_P)e}{2\pi\epsilon_0 k_B T d_P}\right\} - 1} \quad (21)$$

3.)  $q_P > q_{P,F\infty}$

$$\rho_{lon} \beta^{q \rightarrow q-1} = \frac{4}{\tau_q} \cdot \left( q_P + a(\tilde{E}) \frac{q_P - q_{P,F\infty}}{\exp\left\{\frac{(q_P - q_{P,F\infty})e}{2\pi\epsilon_0 k_B T d_p}\right\} - 1} \right). \quad (22)$$

mit:  $\rho_{lon} \beta^{q \rightarrow q-1}$  Rekombinationskoeffizient  
 $q_P$  Partikelladung  
 $q_{P,F\infty}$  Sättigungsladung für reine Feldaufladung  
 $a(\tilde{E})$  Oberflächenfaktor  
 $\tau_q$  charakteristische Zeitkonstante

Die charakteristische Zeitkonstante  $\tau_q$  des Aufladungsprozesses ergibt sich aus:

$$\tau_q = \frac{4\epsilon_0}{\rho_{lon} b_{lon}}. \quad (23)$$

mit:  $\rho_{lon}$  Ionenraumladung  
 $b_{lon}$  Ionenmobilität

Der Faktor  $a(\tilde{E})$  definiert den Anteil der Partikeloberfläche, der für die Rekombination von Ionen zur Verfügung steht. Er hängt von der dimensionslosen elektrischen Feldstärke  $\tilde{E}$  ab.

$$a(\tilde{E}) = 1 \quad \text{für: } \tilde{E} < 0,525 \quad (24)$$

$$a(\tilde{E}) = \frac{1}{(\tilde{E} + 0,457)^{0,575}} \quad \text{für: } \tilde{E} \geq 0,525$$

Die dimensionslose elektrische Feldstärke  $\tilde{E}$  wiederum hängt von der Temperatur, der Partikelgröße und der lokalen elektrischen Feldstärke  $E$  ab und berechnet sich wie folgt:

$$\tilde{E} = \frac{d_p \cdot E}{2k_B T / e} \quad (25)$$

Die Sättigungsladung einer Partikel für reine Felddaufladung ( $Kn \rightarrow 0$ ) ergibt sich zu:

$$q_{P,F\infty} = 3\pi\epsilon_0 \frac{\epsilon_r}{\epsilon_r + 2} d_p^2 E \quad (26)$$

mit:  $\epsilon_r$ : Dielektrizitätskonstante.

#### 4.2.4 Kombination FPM und EHDM

Um im Rahmen dieses Projekts sowohl die Partikelbildung und das Wachstum, als auch die elektrische Aufladung der Partikeln berechnen zu können, wurden die beiden Modelle miteinander gekoppelt.

Dabei wurde das Modul zur Beschreibung der Partikeldynamik im EHDM durch das FPM ersetzt. Damit steht nun die Funktionalität beider Modelle gleichzeitig zur Verfügung. Abbildung 8 zeigt die weiterentwickelte Modellstruktur.

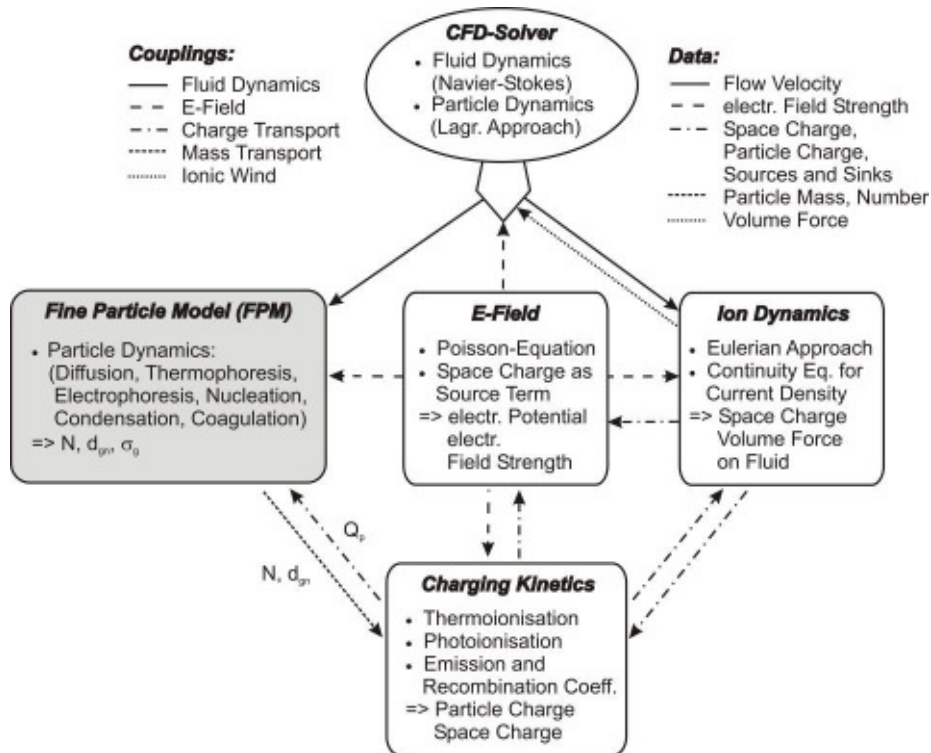


Abbildung 8: Schematischer Aufbau des gekoppelten EHDM/FPM-Modells

Mit Hilfe dieser Modellbildung ist es nun möglich die Aufladung der Nanopartikeln direkt bei der Entstehung zu berücksichtigen. Es besteht aber gegenüber der kompletten Monte Carlo-Simulation die Einschränkung, dass keine Ladungsverteilung parallel zu Größenverteilung abgebildet werden kann. Es wird lediglich eine mittlere Partikelladung generiert, die eine exakte Lösung nur für ein monodisperses Aerosol erlaubt. Der Einfluss der elektrischen Aufladung auf das Koagulationsverhalten wird dabei nicht berücksichtigt.

Hieran lassen sich deutlich die Grenzen der deterministischen Modellbildung erkennen. Es handelt sich um einen stark vereinfachten Ansatz, der lediglich eine grobe Abschätzung der örtlichen Ladungsverteilung im Reaktor erlaubt. Ein Vergleich mit der komplett gekoppelten MC-Simulation wird Aussagen über die Genauigkeit der Betrachtung liefern.

#### **4.3 Schnittstelle zwischen den Simulationsverfahren / Visualisierung der Ergebnisse**

Die von Forschungsstelle 1 im Rahmen des Projekts entwickelte Monte Carlo Simulationssoftware benötigt als Eingabematrix die Zellposition, den Geschwindigkeitsvektor und die Temperaturwerte jeweils an den Centerpositionen der Finite Elemente und die Knotenpunkte an den Domaingrenzen.

Zur Weiterverarbeitung der mit Hilfe der CFD-Software berechneten Strömungs- und Temperaturprofile (und sonstiger benötigter Daten) können die Daten in verschiedenen Formaten exportiert werden. Hier wird der ASCII-Standard verwendet. Die exportierten Daten werden als Matrix in die Monte-Carlo Simulationssoftware eingelesen.

Diese Vorgehensweise stellt die Minimalanforderung für eine einseitige Kopplung dar. Im Rahmen der Untersuchungen wurde die Definition der Schnittstelle sukzessive herausgearbeitet. Es werden nun neben den Ortskoordinaten, den Strömungs- und Temperaturverteilungen vor allem auch die für die Partikelbildung relevanten Parameter wie Dampfdruck, Sättigung und Nukleationsrate übertragen.

Die sinnvolle Schnittstelle zwischen deterministischer und statistischer Methode befindet sich demnach nach erfolgtem Transfer des Partikelmaterials aus der Gasphase in die Flüssigphase, so dass von der Monte Carlo Software die Berechnung der Populationsbilanzen aufgrund Brownscher und elektrischer Koagulation und die elektrische Ladungsverteilung im Aerosol berechnet werden kann.

Abbildung 9 zeigt die derzeitige Definition der Schnittstelle zwischen den beiden numerischen Verfahren.

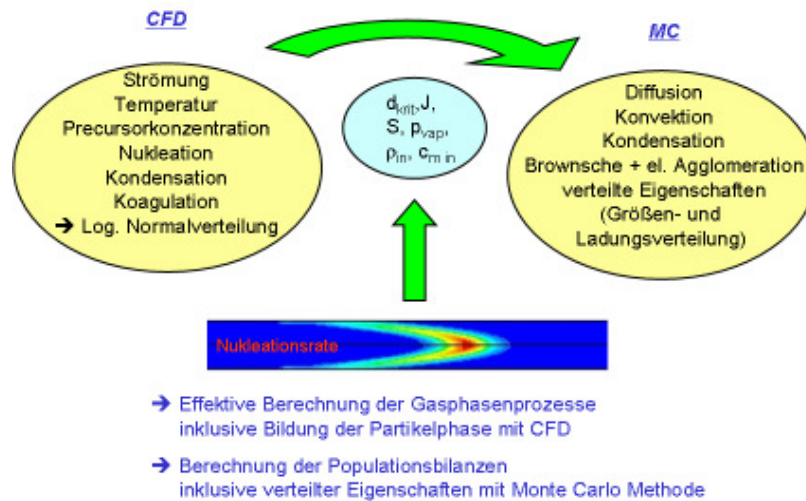


Abbildung 9: Definition der Schnittstelle zwischen CFD- und MC-Methode

Um eine geschlossene Berechnung der Partikeldynamik inklusive der Rückwirkung der Partikelpopulationen auf Strömungs- und Temperaturverläufe der deterministischen Berechnung in FLUENT zu ermöglichen, müssen zusätzlich entsprechende Quellen und Senkenterme in die Erhaltungsgleichungen für Massen-, Impuls- und Energiebilanzen an FLUENT zurück übergeben werden. Die Kommunikation zwischen den beiden numerischen Codes soll im Rahmen eines Folgeprojekts, das bereits befürwortet ist, sukzessive ausgebaut werden.

Abbildung 10 zeigt das Ablaufschema der realisierten Modellbildung.

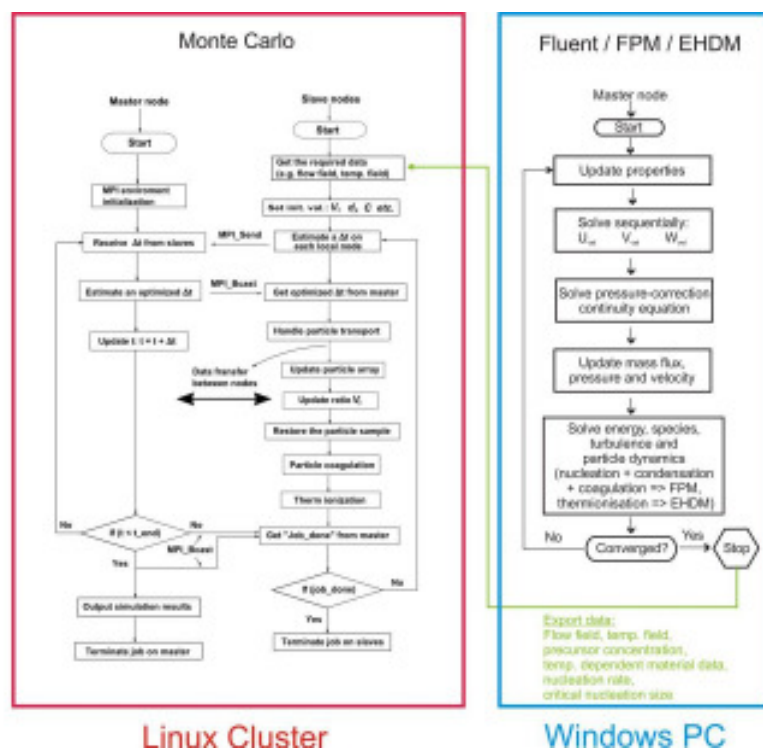


Abbildung 10: Ablaufschema der realisierten gekoppelten CFD/MC-Methode

#### 4.4 Validierung der Monte Carlo Software

Zur Validierung der neu entwickelten MC-Methode wurden spezifische Testfälle entwickelt, die es erlauben die verschiedenen vom Modell abgebildeten physikalischen Vorgänge wie Konvektion, Diffusion, Kondensation und Koagulation getrennt voneinander und gekoppelt zu überprüfen. Dabei wurden die Ergebnisse der CFD-Berechnungen (wobei die Partikeldynamik durch das lognormale FPM Model simuliert wird) als ‚Benchmark‘ verwendet. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass ein lognormales Model die Wirklichkeit stark vereinfacht, da es die Größenverteilung mit nur drei Parametern darstellt. Die wirkliche Benchmark-Lösung für die Partikeldynamik wird normalerweise mittels diskret-sektionalen Modellen dargestellt, allerdings gibt es zur Zeit noch keine kommerziell erhältliche Modelle, die an einem CFD-Model gekoppelt sind, da dafür mindestens hundert Differentialgleichungen gelöst werden müssen.

Es wurden sechs verschiedene Fälle berechnet, die in ihrer Komplexität gestaffelt sind:

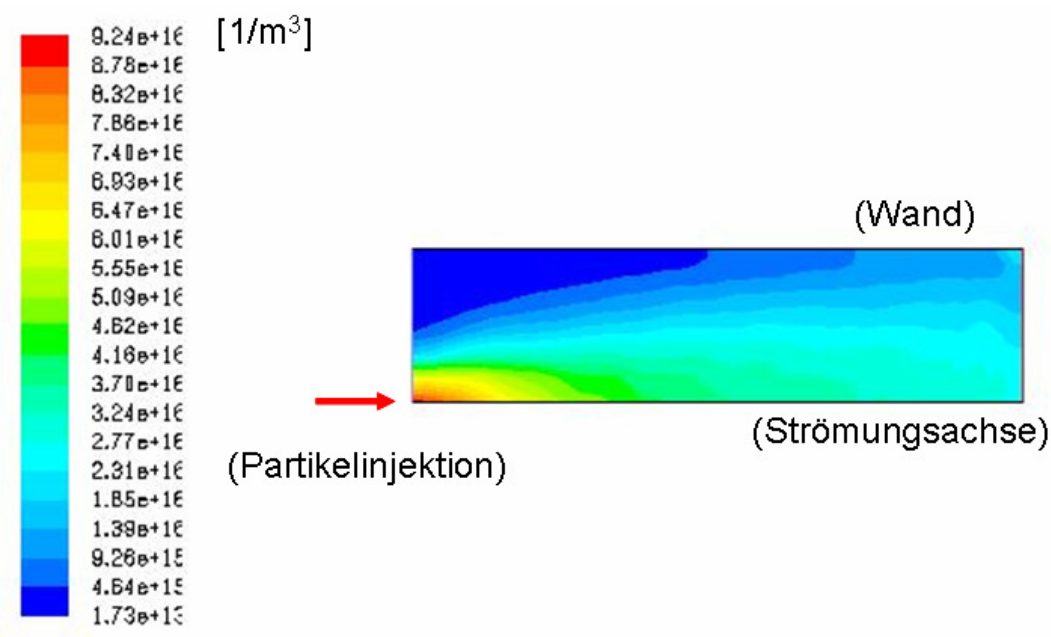
1. *Plugflow,  $T = 300\text{ K}$  mit Iso-Surface Injection*
  - *Konvektion konst. Dichte!*
  - *Koagulation!*
2. *Plugflow, Temperaturprofil, Iso-Surface Injection*
  - *Konvektion ideales Gas!*
3. *Plugflow,  $T = 773\text{ K}$  mit Iso-Surface Injection*
  - *Kondensation konst. Dichte!*
4. *Parabolisches Strömungsprofil,  $T = 300\text{ K}$  mit Iso-Surface Injection*
  - *Konvektion + Diffusion konst. Dichte!*
  - *Koagulation!*
5. *Parabolisches Strömungsprofil,  $T = 300\text{ K}$  mit Center Injection*
  - *Konvektion + Diffusion konst. Dichte!*
  - *mit und ohne Koagulation!*
6. *Berechnete Strömungs- und Temperaturprofile mit Center Injection.*
  - *Konvektion + Diffusion ideales Gas!*
  - *Koagulation!*

In den folgenden Abschnitten werden ausgewählte Fälle dargestellt. Die MC-Simulationen wurden mit 500 Simulationspartikeln pro Zelle und 400 Zellen durchgeführt, so dass insgesamt 200000 Simulationspartikel betrachtet werden.



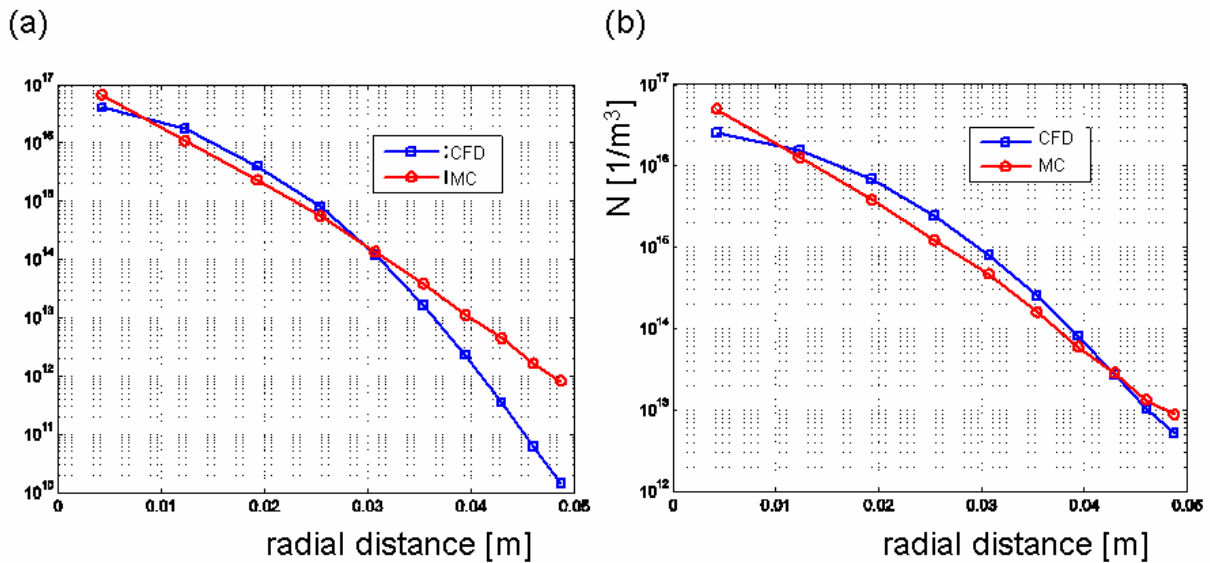
#### 4.4.1 Partikeltransport (Konvektion + Diffusion)

Beispielhaft sind die Ergebnisse von Fall 5 (Parabolisches Strömungsprofil,  $T = 300$  K mit Center Injection) dargestellt, da für diesen Fall die Gradienten sowohl in dem Geschwindigkeitsfeld als auch dem Konzentrationsfeld am größten sind. Der Fall beschreibt den axialen und radialen Transport von monodispersen Partikeln mit einem Durchmesser von 3 nm, Abbildung 11 zeigt das Konzentrationsfeld. Die Partikelgröße ändert sich nicht, da es keine partikeldynamischen Vorgänge gibt. Sie ist daher hier nicht dargestellt.



**Abbildung 11:** Visualisierung der MC-Simulation mit Hilfe von FLUENT, Fall 5 ( $\bar{v} = 0,02$  m/s,  $T = 300$  K), zentrale Partikelinjektion ( $N = 1e17$   $1/m^3$ ,  $d_{gn} = 3$  nm,  $\sigma_g = 1,0001$ )

Ein quantitativer Vergleich zwischen CFD/FPM- und MC-Methode wird in Abbildung 12 gezeigt. Die Übereinstimmung ist gut. Eine exakte Übereinstimmung wird aufgrund der fundamental anderen Vorgehensweise bei der Simulation nicht erwartet (Lagrange bei MC vs. Euler bei CFD/FPM).

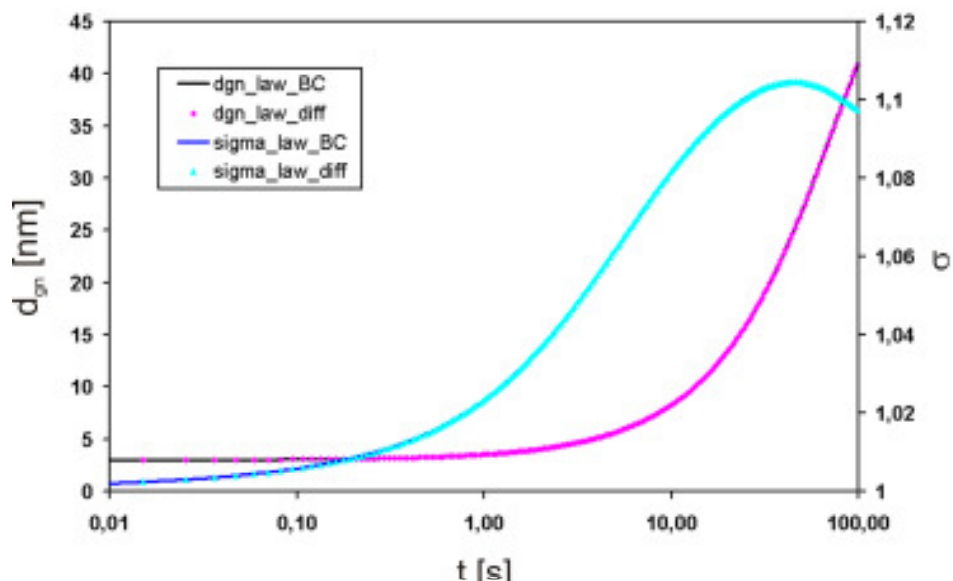


**Abbildung 12:** Vergleich zwischen MC-Simulation und CFD/FPM, Fall 5 ( $\bar{v} = 0,02$  m/s,  $T = 300$  K), zentrale Partikelinjektion ( $N = 1e17$  1/m<sup>3</sup>,  $d_{gn} = 3$  nm,  $\sigma_g = 1,0001$ ), für zwei axiale Positionen: a)  $z=0.1$  m, und b)  $z=0.18$  m. (Fall 5)

#### 4.4.2 Kondensation

Zur Validierung der Kondensation wurde eine Plugflow-Betrachtung durchgeführt (Fall 3). Es wurde ebenfalls keine Koagulation berechnet, sondern nur die Kondensation von dampfförmigem Indium auf den bereits vorhandenen Primärpartikeln.

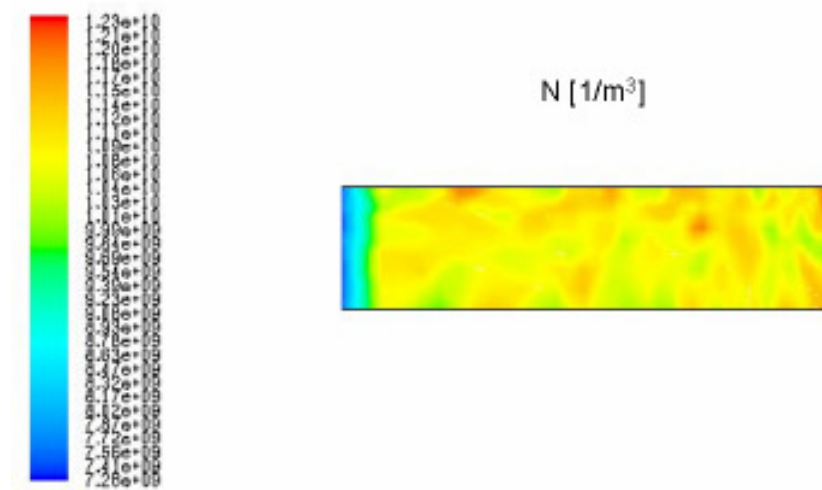
Abbildung 13 zeigt den zeitlichen Verlauf des mittleren Partikeldurchmessers und der Standardabweichung, ermittelt durch die CFD-Simulation.



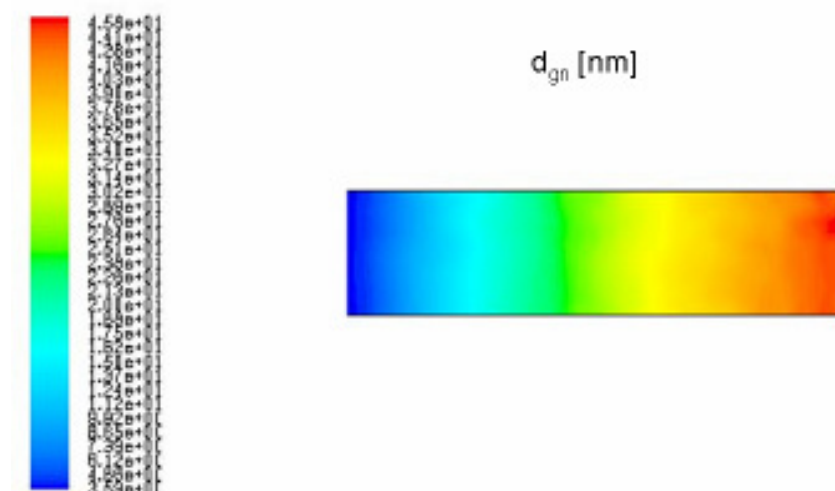
**Abbildung 13:** CFD-Simulation,  $d_{gn}$  und Standardabweichung Plugflow ( $v = 0,02$  m/s  $\rightarrow t = 10$  s;  $T = 773$  K), Partikelinjektion ( $N = 1e10$  1/m<sup>3</sup>,  $d_{gn} = 3$  nm,  $\sigma_g = 1,0001$ )

Die Abbildung 14 zeigt die MC-Ergebnisse für diesen Fall. Durch Vergleich mit den CFD-Ergebnissen wird klar, dass der Partikeldurchmesser (Abb. 14 b) am Ausgang (~43 nm) gut überstimmt. Die geometrische Standardabweichung  $\sigma_g$  zeigt allerdings in den MC-Simulationen eine Zunahme bis auf etwa 1.4, bis sie am Ende wieder auf ~1.15 absenkt. In der CFD-Simulation gibt es auch ein Maximum, allerdings nur etwas über 1.10. Die Ursache für diesen Unterschied ist unklar, ein möglicher Grund ist dass sie Zahl der Simulationspartikel noch zu gering ist. Kleine stochastische Abweichungen (die gut ersichtlich sind in der Partikelkonzentration) führen schnell zu einer Verbreiterung der Größenverteilung.

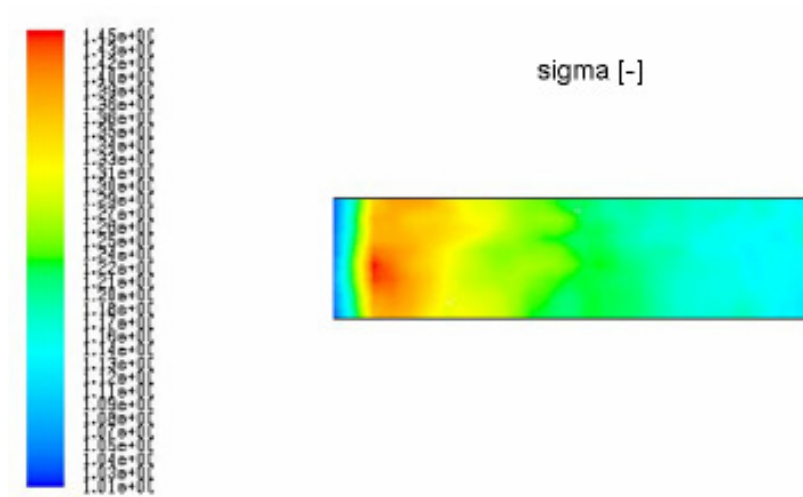
a)



b)



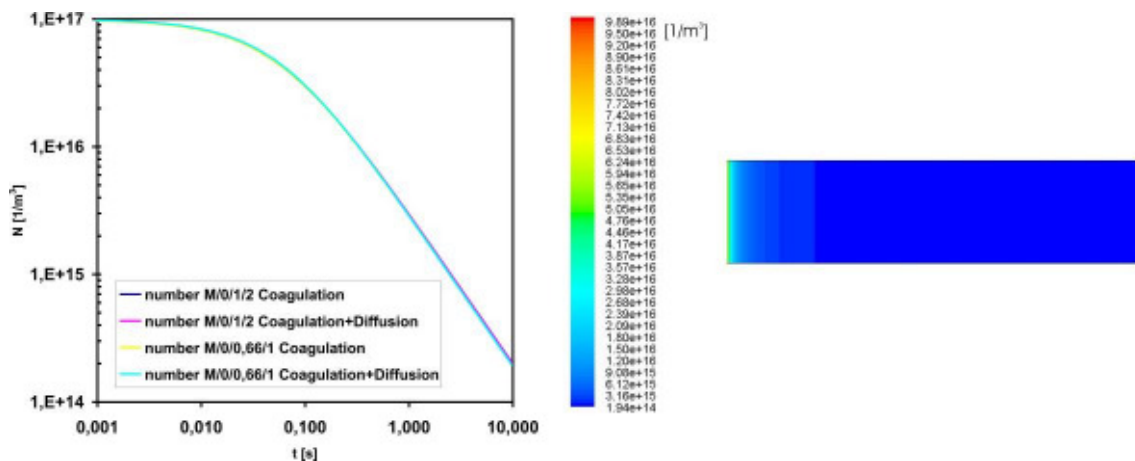
c)



**Abbildung 14:** MC-Simulation für Kondensation und Transport bei Plugflow und iso-Partikelinjektion ( $N = 1e10 \text{ 1/m}^3$ ,  $d_{gn} = 3 \text{ nm}$ ,  $\sigma_g = 1,0001$ ): a) Partikelkonzentration  $N$ , b) geometrischer Partikeldurchmesser  $d_{gn}$  und c) Standardabweichung. (Fall 3)

#### 4.4.3 Koagulation (CFD)

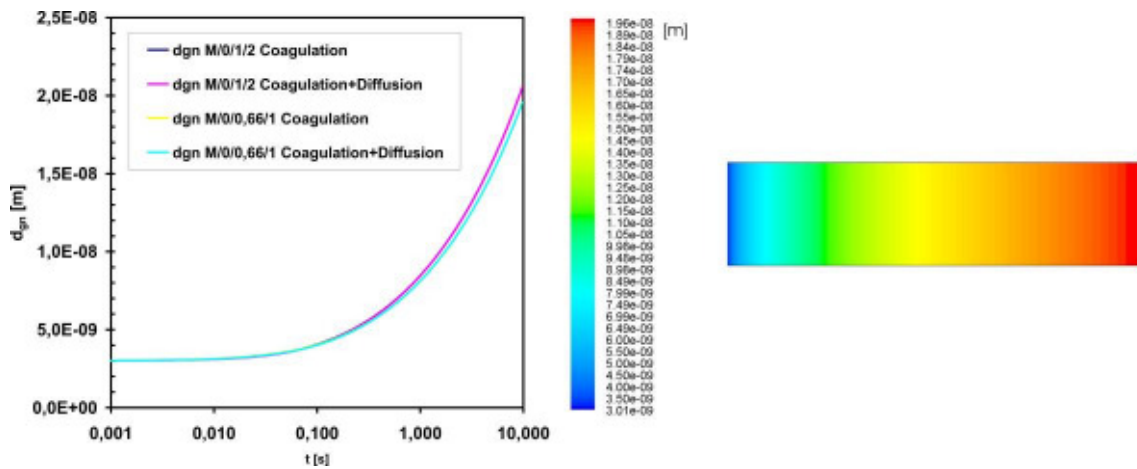
Im folgenden sind die CFD-Ergebnisse für den Fall 1 dargestellt. Durch die konstante Strömungsgeschwindigkeit und die konstante Temperatur sind diese Betrachtungen auch analytisch nachvollziehbar.



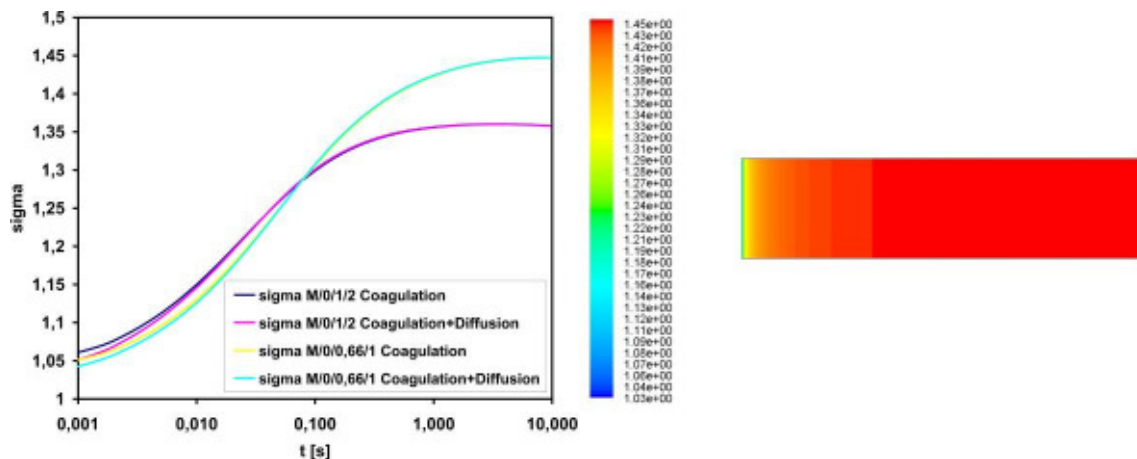
**Abbildung 15:** CFD-Simulation, Partikelanzahlkonzentration Plugflow ( $v = 0,02 \text{ m/s} \rightarrow t = 10 \text{ s}$ ;  $T = 300 \text{ K}$ ), Partikelinjektion ( $N = 1e17 \text{ 1/m}^3$ ,  $d_{gn} = 3 \text{ nm}$ ,  $\sigma_g = 1,0001$ )

Abbildung 15 zeigt den zeitlichen Verlauf der Partikelanzahlkonzentration aufgrund von Koagulation für zwei verwendete Momentensätze (Diagramm) und das Konturplot für den Momentensatz  $M_0$ ,  $M_{2/3}$  und  $M_1$ . Der Momentensatz  $M_0$ ,  $M_{2/3}$  und  $M_1$  entspricht dabei der Standardeinstellung des Fine Particle Models (FPM), wohingegen der Momentensatz  $M_0$ ,  $M_1$  und  $M_2$  eher der „klassischen“ Einstellung von Momentenmodellen entspricht. Es zeigt sich deutlich, dass der verwendete Momentensatz keinen großen

Einfluss auf die zeitliche Entwicklung der Partikelanzahl besitzt. Abbildung 16 und Abbildung 17 zeigen die zugehörigen mittleren Durchmesser und die Standardabweichung.



**Abbildung 16:** CFD-Simulation, Partikeldurchmesser Plugflow ( $v = 0,02 \text{ m/s} \rightarrow t = 10 \text{ s}$ ;  $T = 300 \text{ K}$ ), Partikelinjektion ( $N = 1e17 \text{ 1/m}^3$ ,  $d_{gn} = 3 \text{ nm}$ ,  $\sigma_g = 1,0001$ )



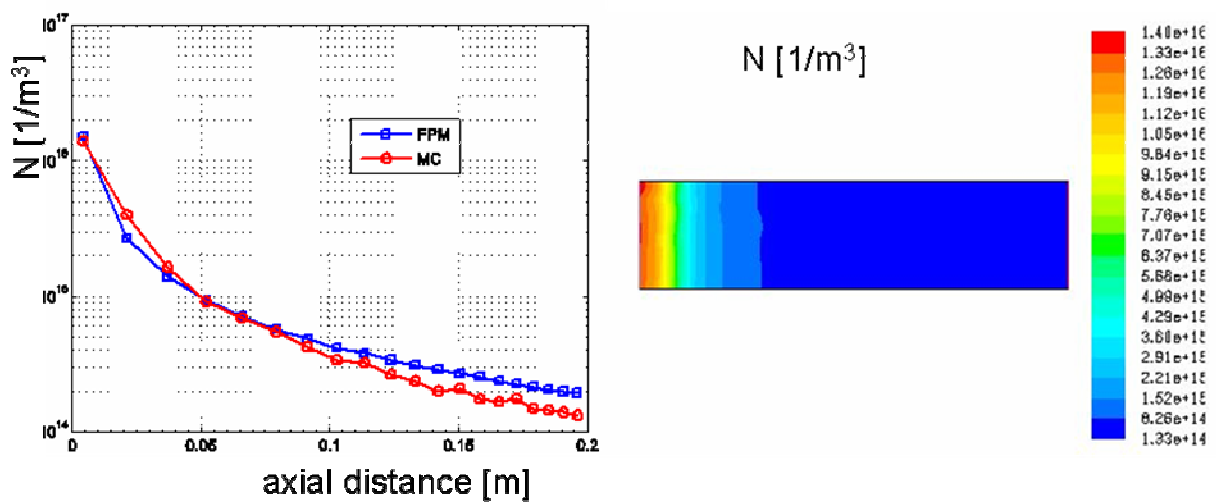
**Abbildung 17:** CFD-Simulation, Standardabweichung Plugflow ( $v = 0,02 \text{ m/s} \rightarrow t = 10 \text{ s}$ ;  $T = 300 \text{ K}$ ), Partikelinjektion ( $N = 1e17 \text{ 1/m}^3$ ,  $d_{gn} = 3 \text{ nm}$ ,  $\sigma_g = 1,0001$ )

Es wird deutlich, dass abhängig vom verwendeten Momentensatz die Standardabweichung und somit die Breite der Verteilung variiert. Dies liegt an der Gewichtung verschiedener physikalischer Eigenschaften durch die Momente. Dabei ergibt sich bei Verwendung des Momentensatz  $M_0$ ,  $M_{2/3}$  und  $M_1$  eine etwas breitere Verteilung. Das „self-preserving limit“ liegt mit etwa 1,45 für die Standardabweichung in der Größenordnung des für die MC-Simulation erwarteten Limits. Bei Verwendung des klassischen Momentensatzes ergibt sich das für Momentenmodelle charakteristische „self-preserving limit“ von 1,355 (freimolekular) und 1,32 (Kontinuum). Daher wird für die folgenden Vergleiche der Momentensatz  $M_0$ ,  $M_{2/3}$  und  $M_1$  verwendet.

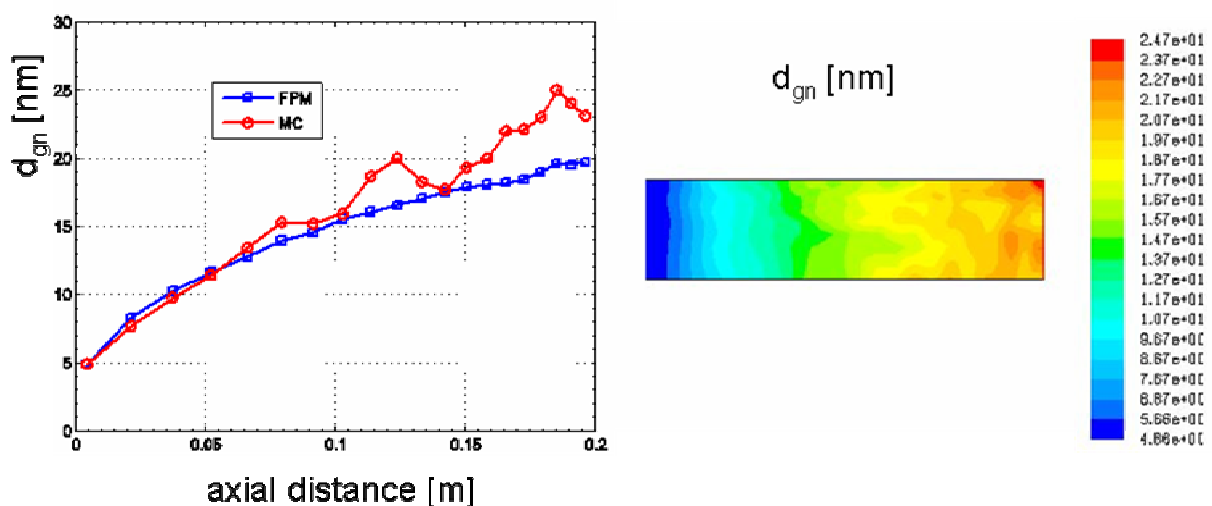
#### 4.4.4 Koagulation + Partikeltransport (Vergleich MC vs. CFD)

Die Koagulation ist von den partikeldynamischen Vorgängen am schwierigsten zu modellieren, und wurde aus dem Grund sehr ausführlich untersucht. Es werden beispielhaft zwei der vier untersuchten Fallbeispiele gezeigt. Abbildung 18 verweist auf Fall 1. Der Theorie entsprechend können unter diesen Umständen keine radialen Gradienten entstehen, und dies ist tatsächlich nicht der Fall. Die MC-Simulationen und die CFD/FPM-Berechnungen zeigen ähnliche Ergebnisse, wobei der Partikeldurchmesser und die Standardabweichung stochastische Schwankungen oberhalb der CFD/FPM Ergebnisse aufweisen.

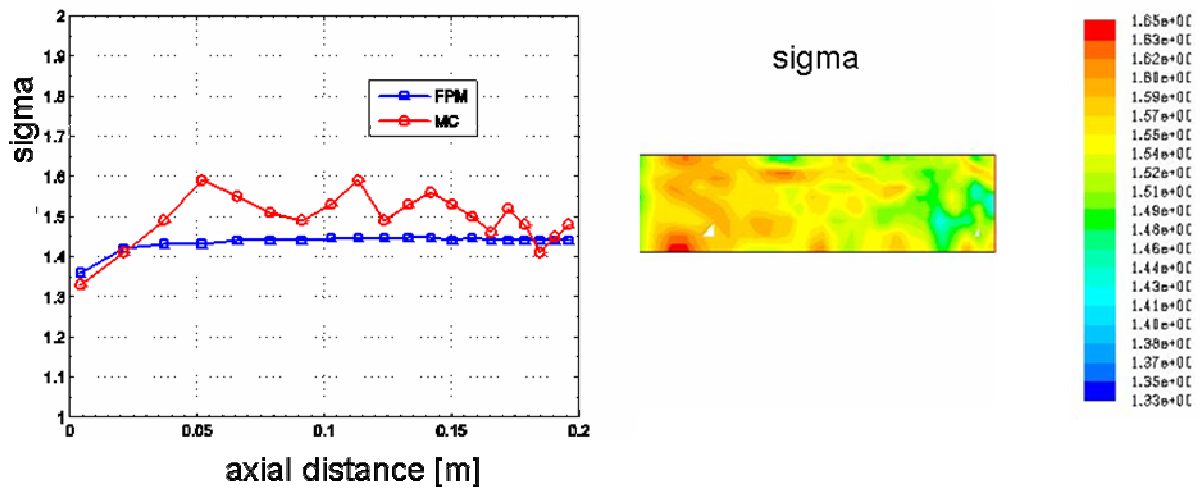
a)



b)



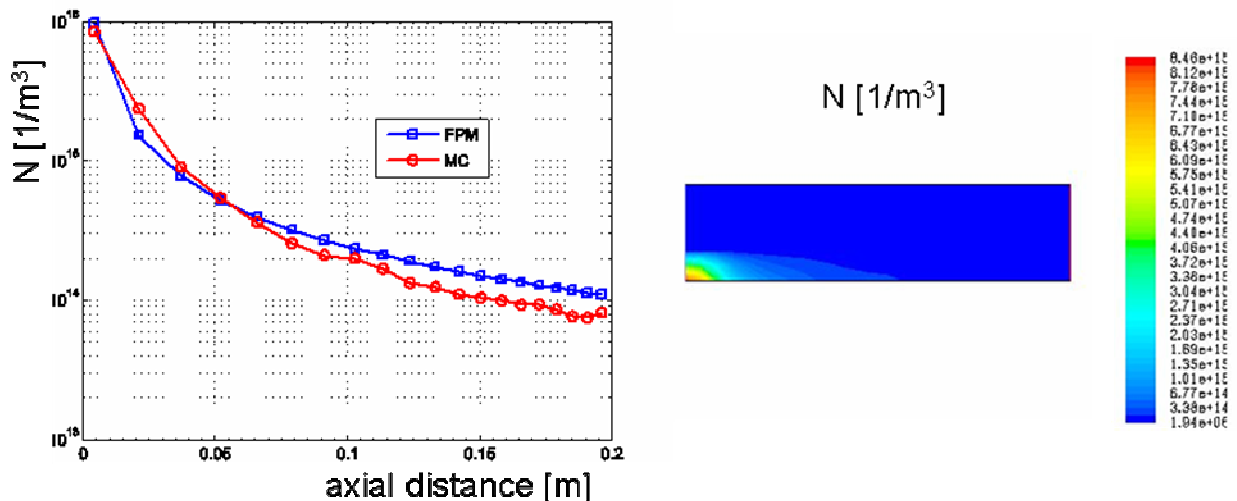
c)



**Abbildung 18:** Vergleich zwischen MC-Simulation und CFD-FPM, Fall 1: iso-Injektion und Plug-Flow, a) Anzahlkonzentration, b) geometrischer Partikeldurchmesser, c) geometrischer Standardabweichung

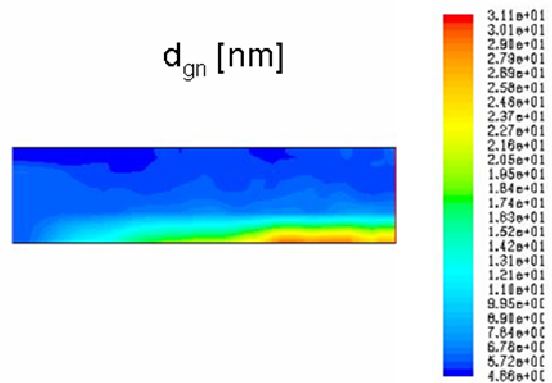
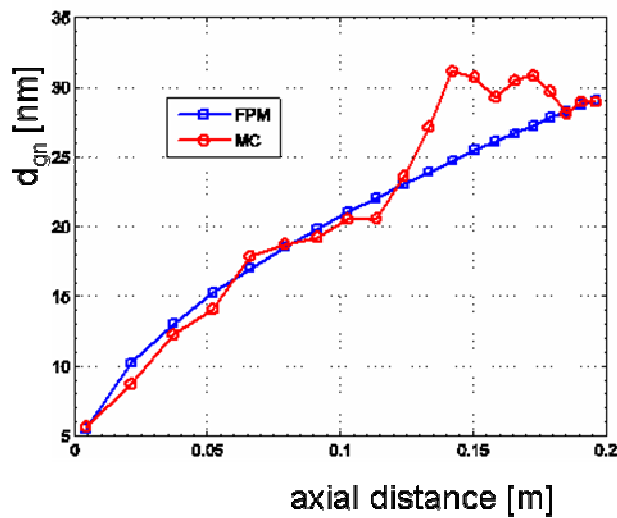
Fallbeispiel 6 ist dagegen nicht-isotherm. Dabei hat die Gasströmung ein parabolisches Profil und die Partikel werden auf der Strömungsachse zugeführt, wonach Koagulation und Konvektion/Diffusion auftritt. In Abbildung 19 sind die Ergebnisse dargestellt. Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung, wobei das MC-Model stochastische Abweichungen oberhalb den CFD/FPM Ergebnissen zeigt.

a)

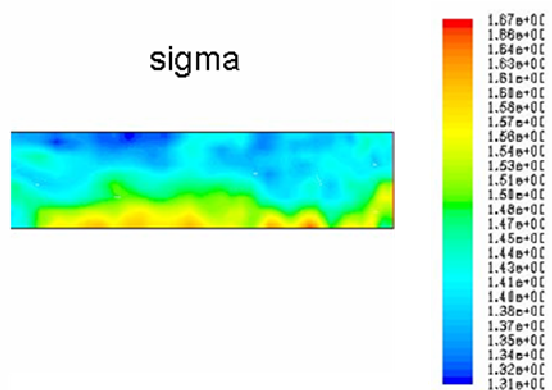
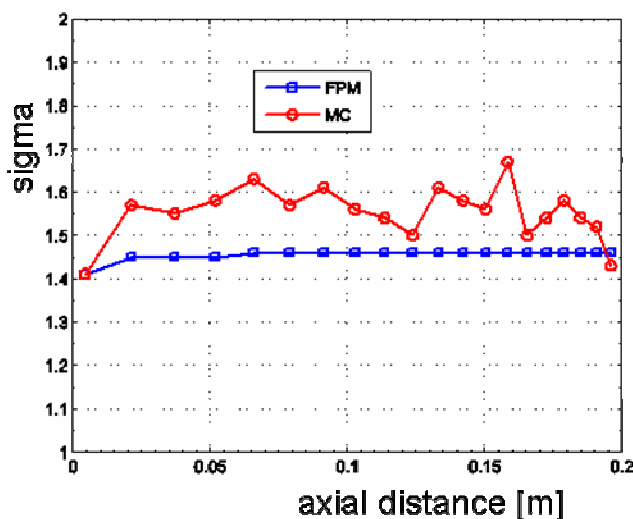




b)



c)

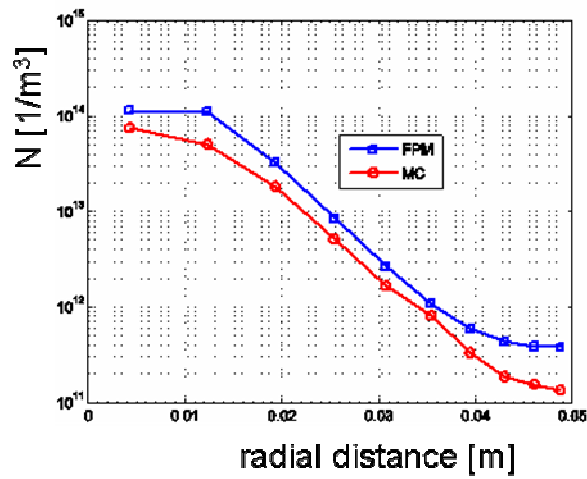


**Abbildung 19:** Vergleich zwischen MC-Simulation und CFD-FPM, Fall 6: nicht-isotherm, parabolisches Geschwindigkeitsprofil und Partikelzugabe auf der Strömungsachse, a) Anzahlkonzentration, b) geometrischer Partikeldurchmesser, c) geometrischer Standardabweichung

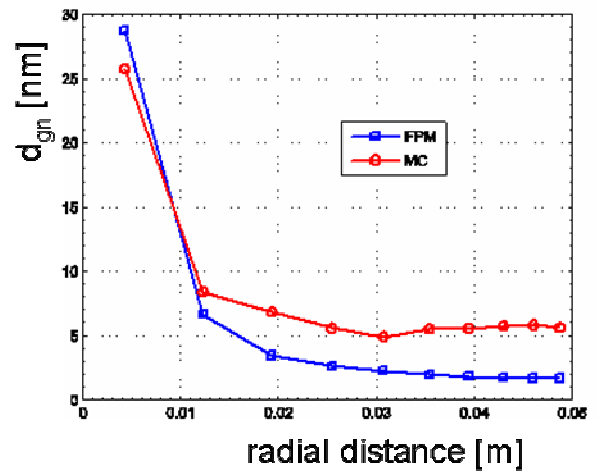
Abbildung 20 zeigt die radialen Profile kurz vor dem Reaktorende. In diesem Fall scheinen die MC-Simulationen glaubwürdiger als die CFD/FPM-Berechnungen zu sein, da keine Partikeldurchmesser unterhalb dem Anfangsgröße 3 nm auftreten und die Standardabweichung nicht unterhalb des selbst-erhaltenden Wertes von 1,45 liegt. Aber auch hier sind die Abweichungen relativ gering.



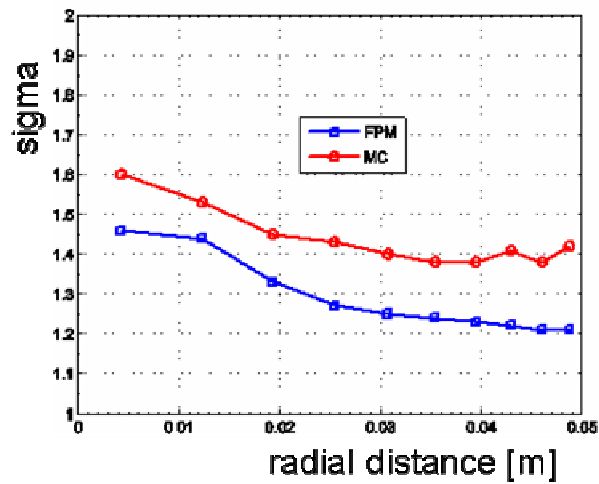
a)



b)



c)



**Abbildung 20:** Vergleich zwischen MC-Simulation und CFD-FPM, Fall 6, radiale Profile kurz vor dem Reaktorende: nicht-isotherm, parabolisches Geschwindigkeitsprofil und Partikelzugabe auf der Strömungsachse, a) Anzahlkonzentration, b) geometrischer Partikeldurchmesser, c) geometrischer Standardabweichung

## 4.5 Ausgewählte Prozessbeispiele

Im Rahmen des Projekts sollten als industrierelevante Fallbeispiele ein wandbeheizter Rohrreaktor und ein Verbrennungsreaktor simuliert werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Modellierungen zusammengestellt.

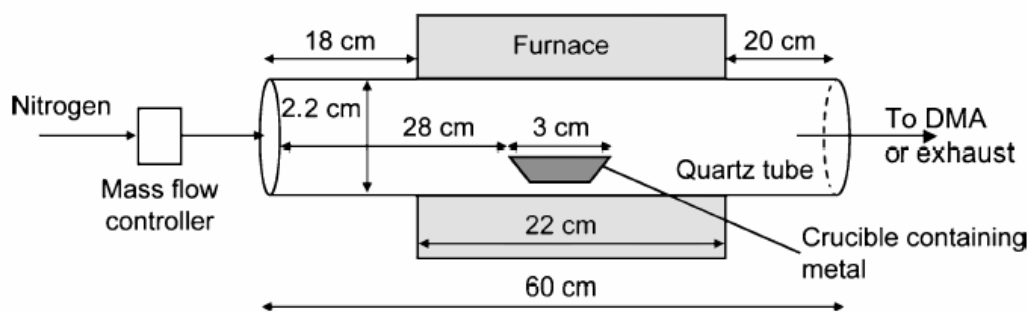
### 4.5.1 Wandbeheizter Rohrreaktor

Wandbeheizte Rohrreaktoren sind weit verbreitet, um die Entstehung und das Wachstum von Nanopartikeln zu untersuchen.

Im betrachteten Fallbeispiel wird Indium in einem Schiffchen im Rohrreaktor verdampft. Bei Abkühlung des Gases außerhalb der beheizten Zone bilden sich durch Nukleation Primärpartikeln, die durch Kondensation von gasförmigem Indium beim Passieren des Reaktors anwachsen. Ziel ist es, die resultierende Partikelgröße für den technischen Einsatz exakt „einstellen“ zu können. Da im Rahmen des Projekts keine Durchführung eigener Experimente vorgesehen war, wurde entsprechende Fachliteratur zum Vergleich herangezogen [20; 21].

Der hier betrachtete Versuchsreaktor besteht aus einem Rohr aus Quarzglas mit einer Länge von 600 mm, das in der Mitte auf einer Strecke von 220 mm durch einen elektrischen Ofen beheizt wird. Die Maximaltemperatur des Ofens beträgt 1100 °C. Als Trägergas für das verdampfte Indium wird Stickstoff verwendet. Das Schiffchen, das das Indium enthält wurde an der heißesten Stelle im Reaktor platziert. Es liegen sowohl gemessene Temperaturprofile als auch Partikelkonzentrationen in der Literatur vor.

Abbildung 21 zeigt den Versuchsaufbau.



**Abbildung 21:** Versuchsaufbau des simulierten Rohrreaktors [21]

Sowohl die Position des Schiffchens auf dem Rohrboden als auch die Auftriebseffekte in der Strömung ermöglichen eine exakte numerische Abbildung nur bei dreidimensionaler Betrachtung.

Abbildung 22 zeigt das berechnete Strömungs- und Temperaturprofil bei einer Ofentemperatur von 1100 °C.

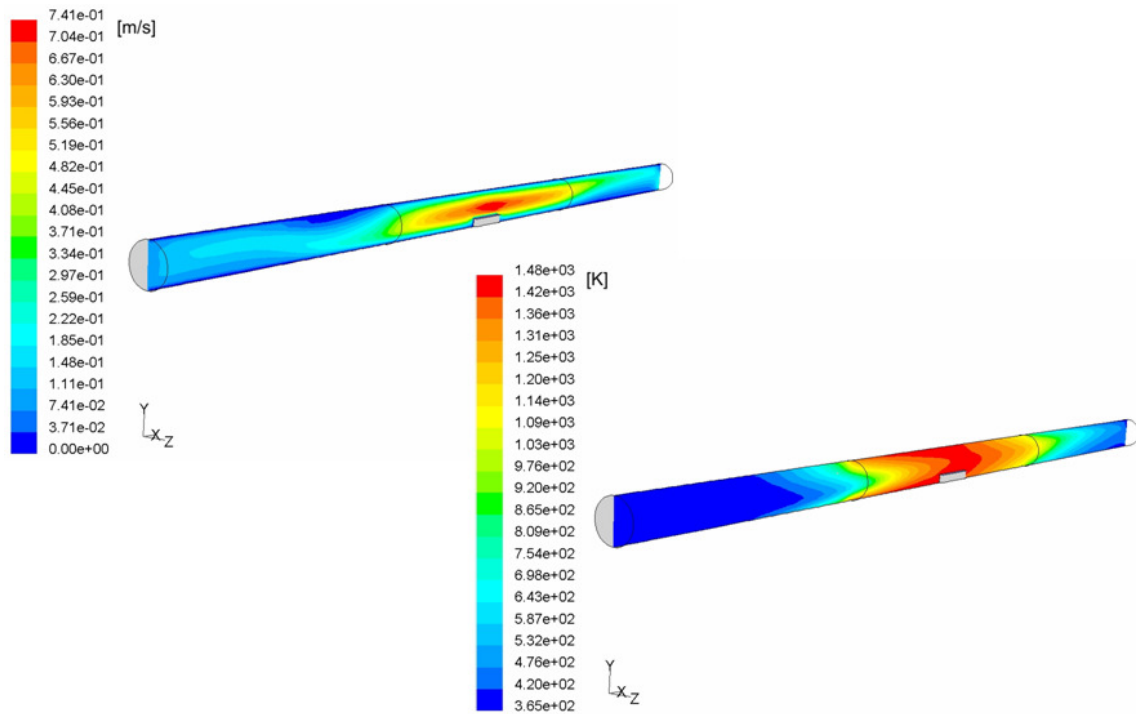


Abbildung 22: Berechnetes Strömungs- und Temperaturprofil im Referenzreaktor

Abbildung 23 zeigt die Gegenüberstellung der experimentell und durch Simulation gewonnenen Temperaturprofile.

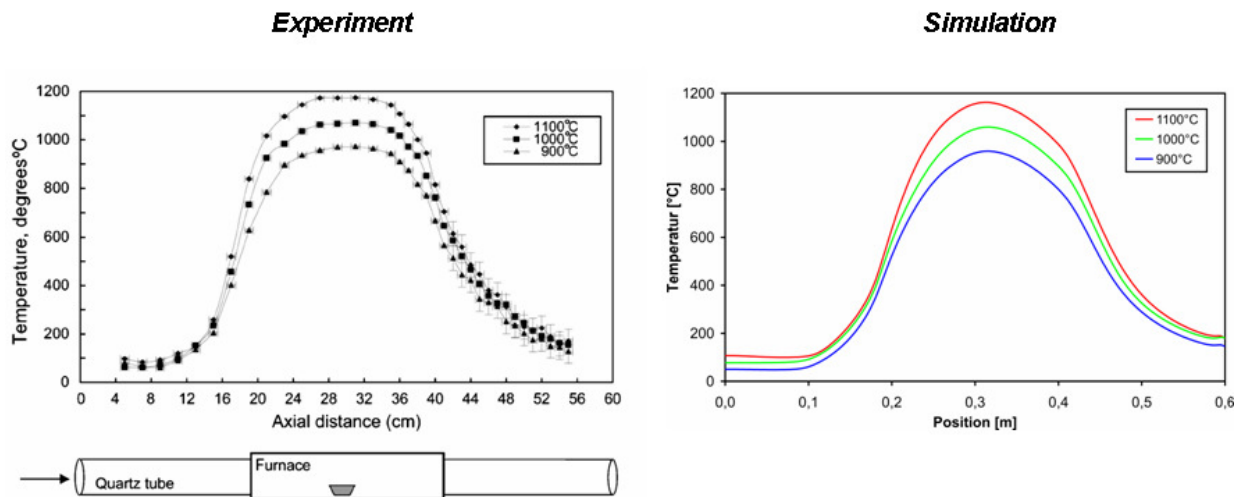


Abbildung 23: Vergleich experimentell und numerisch bestimmter Temperaturprofile im Reaktor

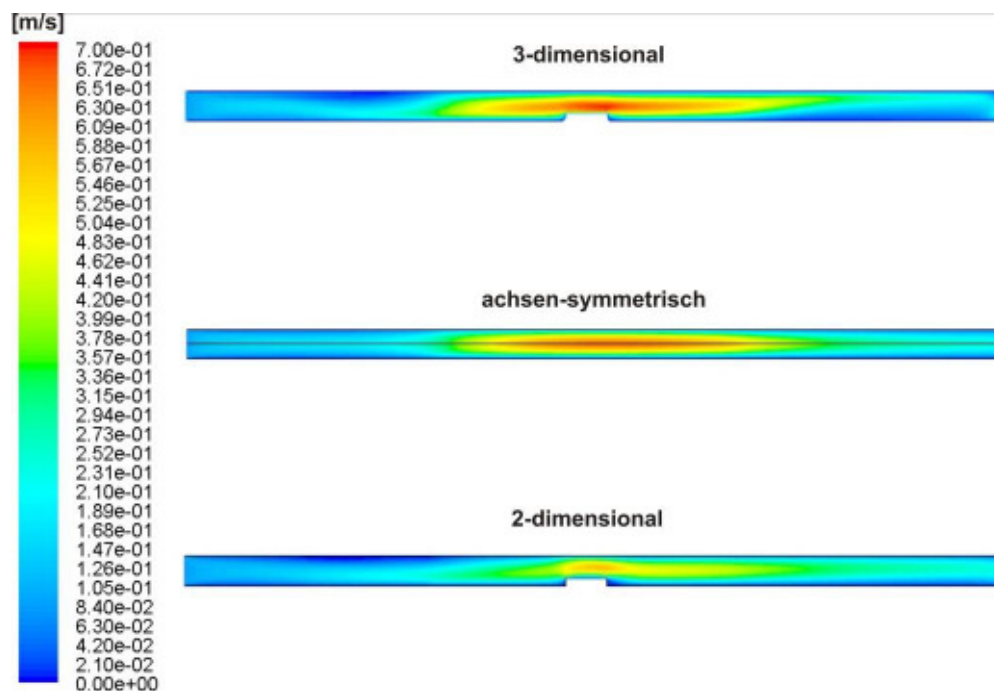
Vergleicht man die beiden Diagramme, so zeigt sich ein hohes Maß an Übereinstimmung. Dies wurde erreicht, indem in den Bereichen vor und hinter dem Ofen sowohl der konvektive als auch der Energietransport durch Strahlung modelliert wurde. Hierbei wurde der Wärmeübergang an der Rohrinneenseite mithilfe der Näherungsformel

nach Schlünder [22] bestimmt und verwendet. Darüber hinaus wurde in der Ofenzone ein Temperaturprofil hinterlegt, das den gemessenen Aufheizvorgang bestmöglich abbildet.

Aufgrund des numerischen Aufwands für die Berechnung der Populationsbilanzen mit dem Monte-Carlo-Verfahren, ist jedoch eine zweidimensionale Lösung des Problems wünschenswert. Die Rohrströmung wurde daher sowohl dreidimensional als auch zweidimensional und achsensymmetrisch abgebildet. Es wurden Vergleichsberechnungen für den dreidimensionalen und zweidimensionalen sowie achsensymmetrischen Fall durchgeführt, um bei einem Minimum an Rechenaufwand die bestmögliche Nähe zum Experiment zu liefern.

Dabei bedeutet die 2D-Betrachtung, dass die Strömung im Rohrreaktor als planparalleles Plattenpaar angenähert wird. Die Berechnung von Auftriebseffekten durch die starken Dichteunterschiede ist dabei möglich. Das Indiumschiffchen kann nur als Schlitz abgebildet werden. Die Abbildung als achsensymmetrisches Modell ermöglicht zwar die effektive Berechnung der Rohrströmung, jedoch können keine Auftriebseffekte berücksichtigt werden, und die Indiumverdampfung muss in der Rohrachse erfolgen. Darüber hinaus kann bei keiner 2D-Betrachtung die Wärmeleitung längs der Reaktorwand berücksichtigt werden.

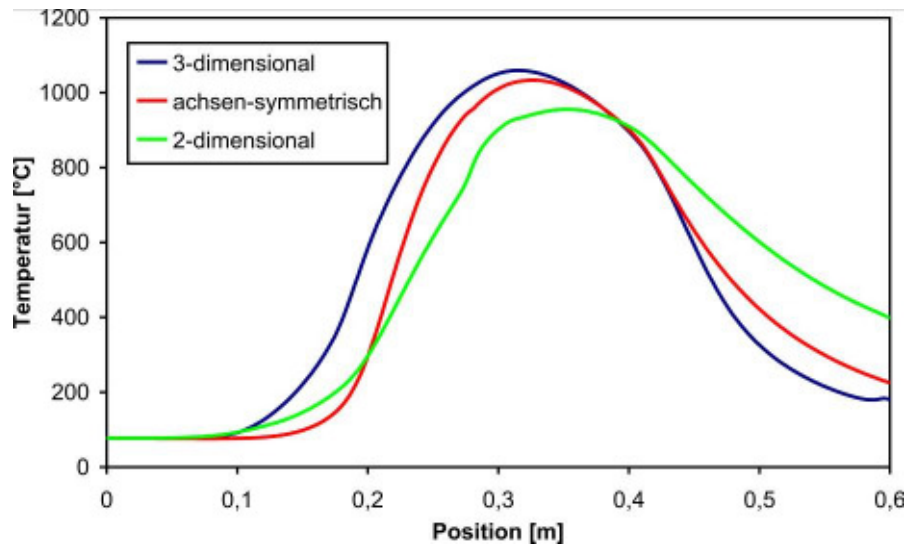
Abbildung 24 zeigt jeweils einen Querschnitt durch die drei Modelle und die Geschwindigkeitsverläufe im Querschnitt.



**Abbildung 24:** Vergleich der resultierenden Strömungsverläufe bei dreidimensionaler, zweidimensionaler und achsensymmetrischer Abbildung des Systems (Konturplots)

Es zeigt sich deutlich, dass die Form des Geschwindigkeitsprofils durch die 2-D Berechnung besser angenähert wird. Jedoch ist die Strömungsgeschwindigkeit aufgrund der geringeren Temperaturen im Reaktor deutlich niedriger.

Abbildung 25 zeigt die Temperaturverläufe im Center des Reaktors für alle drei Simulationsdomänen.



**Abbildung 25:** Diagramm der resultierenden Strömungsverläufe bei dreidimensionaler, zweidimensionaler und achsensymmetrischer Abbildung des Systems

Der Vergleich der Temperaturverläufe in der Achse des Reaktors zeigt deutlich, dass keine der zweidimensionalen Methoden die dreidimensionale Berechnung exakt annähert. Bei den Berechnungen wurden jeweils die gleichen Randbedingungen eingestellt.

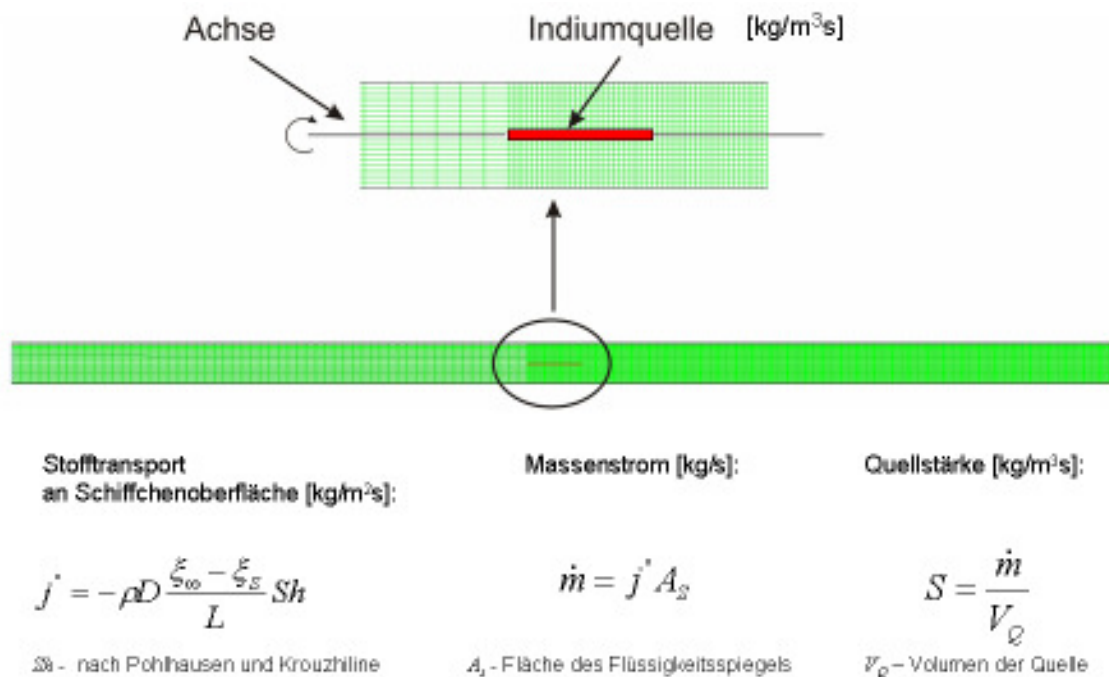
Es zeigt sich deutlich, dass die 2-D Berechnung stärker von der dreidimensionalen abweicht als die achsensymmetrische. Dies resultiert aus der Tatsache, dass das Verhältnis aus Volumen und Oberfläche bei einem Spalt nicht vergleichbar mit einem Rohr ist. Damit ist die Wärmeübertragung in das Gas stark herabgesetzt, was zu der geringeren Aufheizung des Gases führt. Die Abweichung ist zu groß, um das Strömungsproblem mit einer zweidimensionalen Berechnung anzunähern.

Bei der achsensymmetrischen Berechnung fallen die Unterschiede geringer aus. Diese liegen zum einen an dem fehlenden Auftrieb in der Strömung und zum anderen an der fehlenden Wärmeleitung längs der Reaktorwand. Dadurch erwärmt sich das Gas in der Reaktormitte langsamer als bei der dreidimensionalen Betrachtung. Da jedoch die Maximaltemperatur im Bereich des Indiumschieffchens nahezu gleich hoch ist und das Temperaturprofil in der, für die Bildung der Partikelphase entscheidenden letzten Rohrdrittel nur geringfügig abweicht, kann die achsensymmetrische Berechnung für die Bereitstellung von Daten für die MC-Software herangezogen werden. Die einzige Einschränkung liegt darin, dass das Indium im Bereich der Rohrachse zugeführt wer-

den muss und damit zwangsläufig nur symmetrische Partikelgrößenverteilungen im Reaktor modellierbar sind. Die experimentellen Daten deuten jedoch, wie zu erwarten, auf eine asymmetrische Partikelbildung hin. Diese Einschränkung wird bei der weiteren Berechnung der Partikelbildung in Kauf genommen.

### Partikelbildung:

Im folgenden wird die achsensymmetrische Simulation erläutert. Abbildung 26 zeigt die achsensymmetrische Simulationsdomäne, den Aufbau des FEM-Gitters und die Implementierung der Indiumquelle.



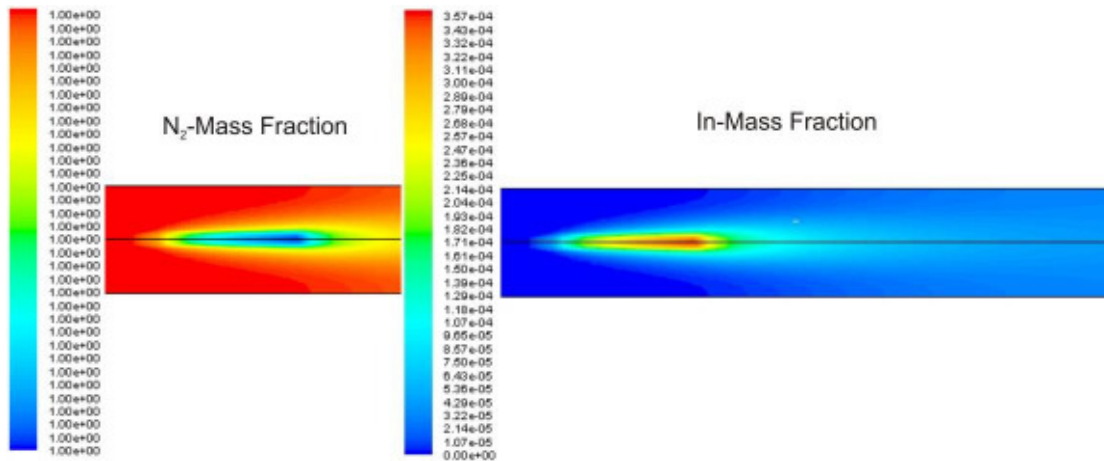
**Abbildung 26:** Simulationsdomäne zur Berechnung der Partikelbildung

Bei der Erstellung des Gitters wurde, zur Reduzierung des numerischen Aufwands, im Bereich vor dem Indiumschiffchen ein grobes Gitter verwendet und erst im Bereich der Indiumzugabe eine Verdichtung des Gitters vorgenommen, um die Partikeldynamik realistisch abbilden zu können. Die Abbildung der Gasphase wurde als Mixture vorgenommen, wobei am Reaktoreinlass 100 % Stickstoff vorliegen und im Bereich des Indiumschiffchens reines dampfförmiges Indium in die Gasphase gebracht wird.

Die Zugabe des Indiums erfolgt als Volumenquelle. Hierzu wurde der CFD-Code modifiziert und in die Erhaltungsgleichung für das Indium eine konstante Quelle im markierten Bereich (s.o.) integriert. Dies führt zu einer Anreicherung der Gasphase mit Indium in den an die Achse angrenzenden Zellen. Durch Rotation um die Achse bildet sich ein zylindrisches Volumen aus, das kontinuierlich mit Indium gefüllt wird. Die Stärke der Quelle wird unter Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts an

der Indiumoberfläche des Schiffchens ermittelt. Daraus ergibt sich ein Indiummassenstrom, der für die achsensymmetrische Betrachtung in einen Volumenstrom umgerechnet wird, so dass dieselbe Menge Indium verdampft wird, wie es unter den gegebenen Randbedingungen an der Oberseite des Schiffchens der Fall wäre.

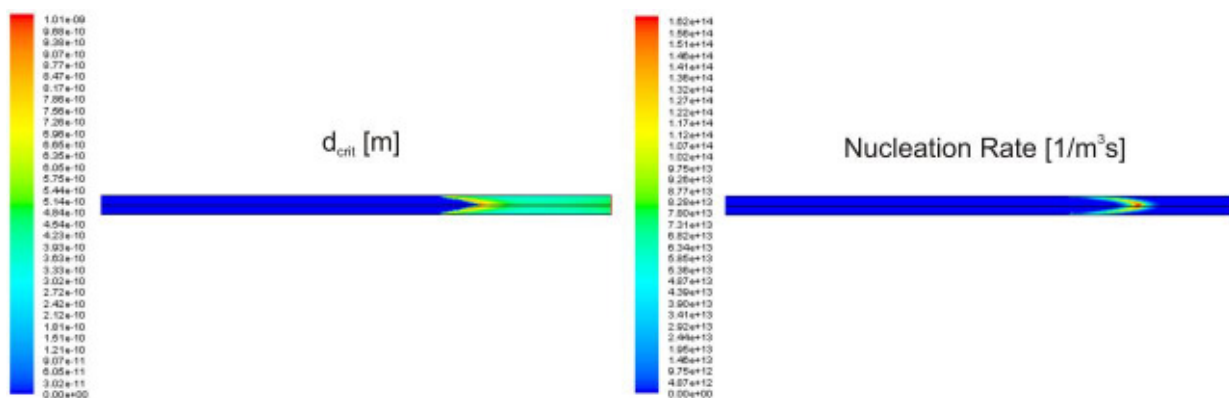
Das auf diese Weise in das Gas gebrachte Indium wird mit der Strömung im Reaktor transportiert. Abbildung 27 zeigt die resultierenden Massenkonzentrationen an Indium und Stickstoff beispielhaft für eine Ofentemperatur von 1100 °C.



**Abbildung 27:** Indium und Stickstoffmassenkonzentrationen bei einer Ofentemperatur von 1100 °C

Durch die Abkühlung im Rohrreaktor kommt es zu einem Ansteigen der Sättigung des Gases mit Indiumdampf. Bei Überschreiten der kritischen Übersättigung kommt es zu spontaner homogener Nukleation und der Bildung einer Partikelphase. Das verwendete modale Partikelmodell (Fine Particle Model (FPM)) berechnet dabei den kritischen Nukleationsdurchmesser und die Nukleationsrate.

Abbildung 28 zeigt diese beispielhaft.



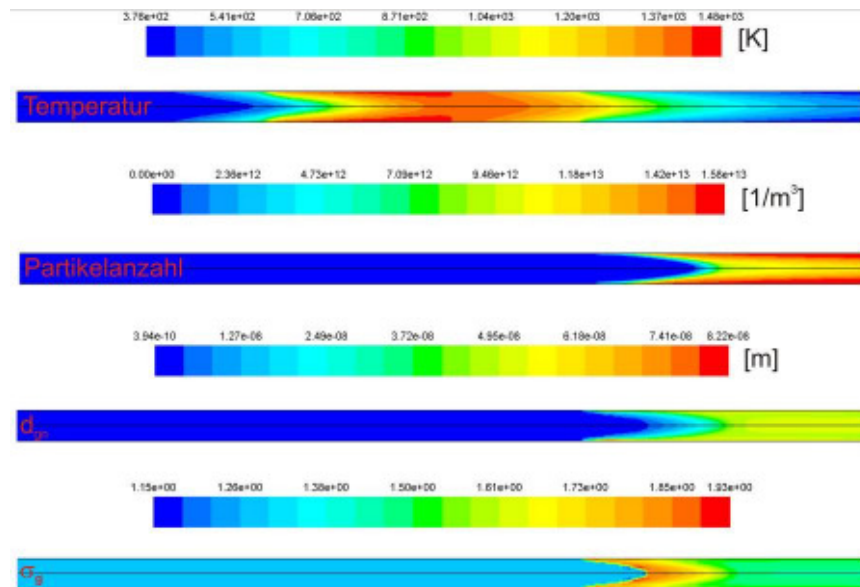
**Abbildung 28:** Kritischer Nukleationsdurchmesser und Nukleationsrate bei einer Ofentemperatur von 1100 °C



Darüber hinaus ermöglicht das FPM die Berechnung der Kondensation von Indium auf bereits entstandenen Tropfen und die Berechnung der Brownschen, thermischen Koagulation der Indiumtröpfchen.

Zur Berechnung der Partikelgrößenverteilungen wurde die Nukleation nach Frenkel, die Kondensation nach Fuchs-Sutugin und die Koagulation nach Dahneke berechnet. Als Skalierungsfaktor für die Nukleation wurde in Anlehnung an Schaber  $10^{-4}$  gewählt. Dies ist ein typischer Wert für verfahrenstechnische Nukleationsprozesse [23].

Abbildung 29 zeigt die Parameter der resultierenden logarithmischen Normalverteilung und die Temperatur im Reaktor.

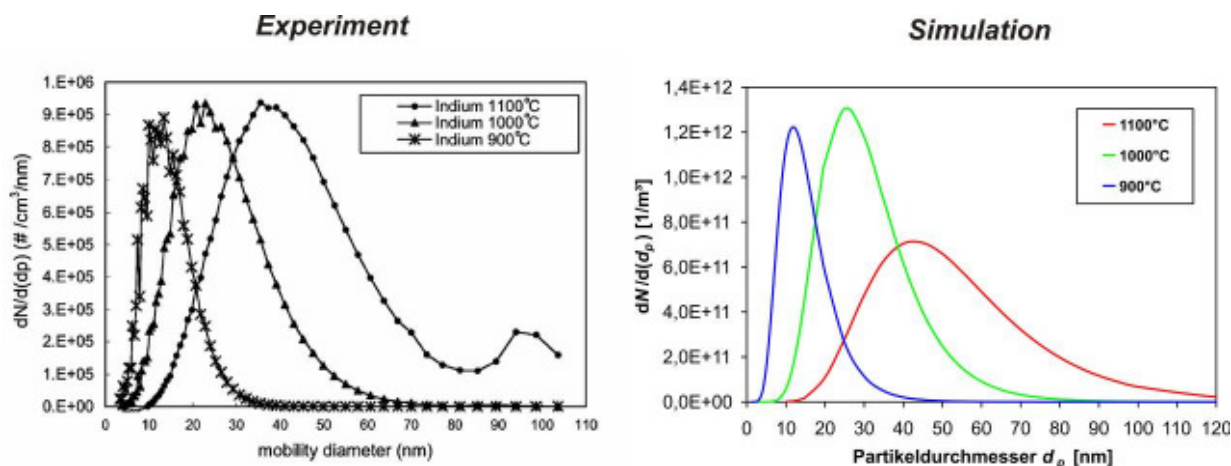


**Abbildung 29:** Parameter der logarithmischen Normalverteilung und die Temperatur im Reaktor

Deutlich zeigt sich hier die Bildung und das Wachstum der Partikeln in der Abkühlzone des Rohres. Die Ermittlung der resultierenden Partikelgrößenverteilungen erfolgt durch Bildung der „Mixing Cup Averages“ am Auslass des Rohres für jeden der drei Parameter.

Abbildung 30 zeigt die Gegenüberstellung der experimentell gewonnenen Ergebnisse zu den im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Simulationen für drei unterschiedliche Ofentemperaturen.



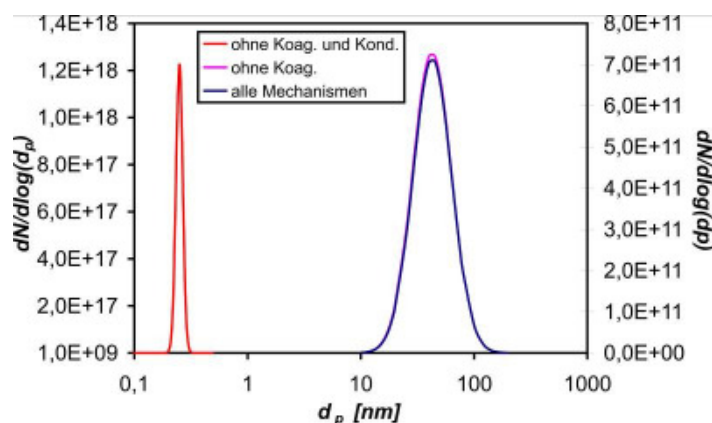


**Abbildung 30:** Vergleich experimentell [21] und numerisch ermittelter Partikelgrößenverteilungen am Auslass des Reaktors für drei Ofentemperaturen

Es zeigt sich deutlich ein hohes Maß an Übereinstimmung. Die mittleren Durchmesser und die Standardabweichungen stimmen gut überein. Bei der Gesamtanzahl der Partikeln gibt es Abweichungen. In Anbetracht der Abschätzungen (Verdampfungsmenge, Wärmeleitung, Stoffdaten) und Vereinfachungen (achsensymmetrische Betrachtung, keine Ladungsverteilung), die bei den Simulationen gemacht werden mussten und der Sensibilität des Prozesses auf geringe Temperaturschwankungen, können die erzielten Ergebnisse jedoch als sehr gut bewertet werden. Die so erzielten Daten bilden die Basis für die Monte-Carlo Berechnungen.

Um den Einfluss der einzelnen partikeldynamischen Mechanismen quantifizieren zu können und damit festlegen zu können, wie die ideale Verknüpfung zwischen CFD- und MC-Software erfolgen muss, wurden für alle Ofentemperaturen Berechnungen durchgeführt, bei denen wahlweise die Brownsche Koagulation deaktiviert wurde und zusätzlich als auch die Kondensation deaktiviert wurde, so dass als Ergebnis eine ausschließlich auf Nukleation basierende Partikelgrößenverteilung berechnet wurde.

Abbildung 31 zeigt beispielhaft die drei ermittelten Partikelgrößenverteilungen am Auslass des Reaktors für eine Ofentemperatur von 1100 °C.

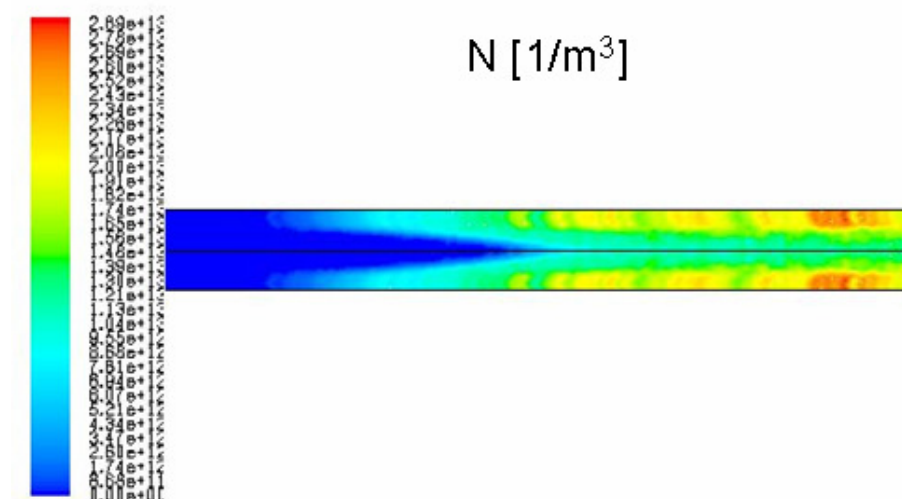


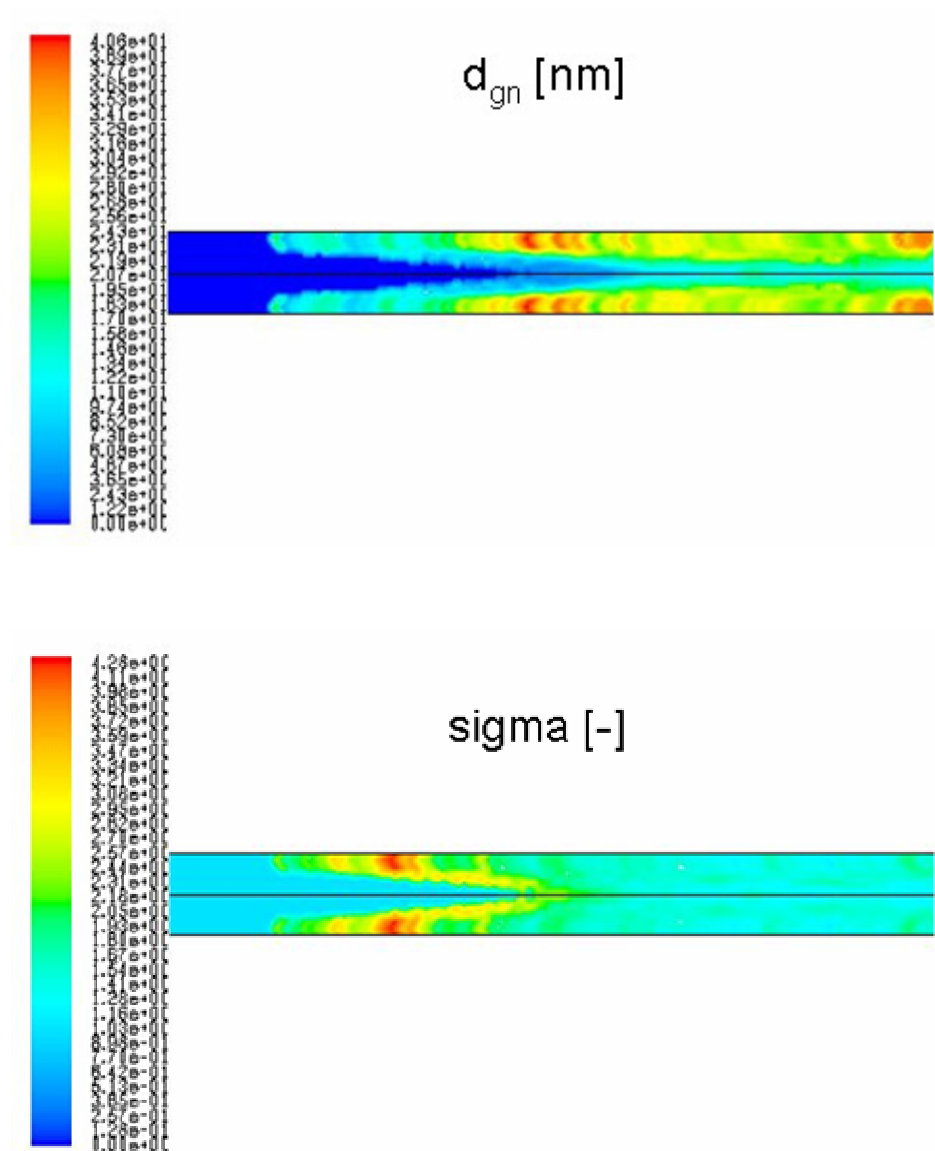
**Abbildung 31:** Resultierende Partikelgrößenverteilungen bei Deaktivierung von Koagulation und Kondensation bei einer Ofentemperatur von 1100 °C

Aus Abbildung 31 geht klar hervor, dass sich die resultierende Partikelgrößenverteilung bei Deaktivierung der Koagulation nur geringfügig ändert. Wird hingegen zusätzlich die Kondensation deaktiviert, so ändert sich die Größenverteilung drastisch. Das Ergebnis zeigt die durch Nukleation entstehenden Primärpartikeln. Diese entsprechen in ihrem Durchmesser in etwa dem kritischen Keimdurchmesser. Die Anzahl ist deutlich höher, da Nukleation und Kondensation konkurrierende Prozesse sind, die parallel ablaufen. Deaktiviert man die Kondensation, so steht das gesamte gasförmige Indium für die Bildung neuer Partikeln zur Verfügung. Die entstehenden Partikeln können weder aufkondensieren, noch koagulieren sie miteinander. Das gewonnene Ergebnis ist daher nicht aussagekräftig. Um den Partikelwachstumsprozess geschlossen mit Hilfe der Monte-Carlo-Software abbilden zu können, muss daher auch die Kondensation bei der Berechnung der Partikeldynamik innerhalb der Monte-Carlo-Simulation berücksichtigt werden.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der CFD/FPM-Partikeldynamikberechnung mit den Ergebnissen der Monte Carlo-Simulation beispielhaft für eine Ofentemperatur von 1100 °C verglichen:

Bei der Monte-Carlo-Simulation wurde in diesem Fall das gleiche FEM-Gitter wie bei den CFD-Simulationen verwendet. Daraus resultierend erhöht sich die Anzahl der betrachteten Zellen (20000), was die Reduzierung der Simulationspartikeln (100 pro Zelle) notwendig macht. Die Erhöhung der Zellenzahl ist notwendig, um die großen axialen Gradienten die bei der Nukleation auftreten, auflösen zu können. In Abbildung 32 werden zunächst die örtlichen Verteilungen in dem Partikelbildungsbereich (nach der heißen Zone) gezeigt. Die Ergebnisse wurden innerhalb der CFD-Software visualisiert.

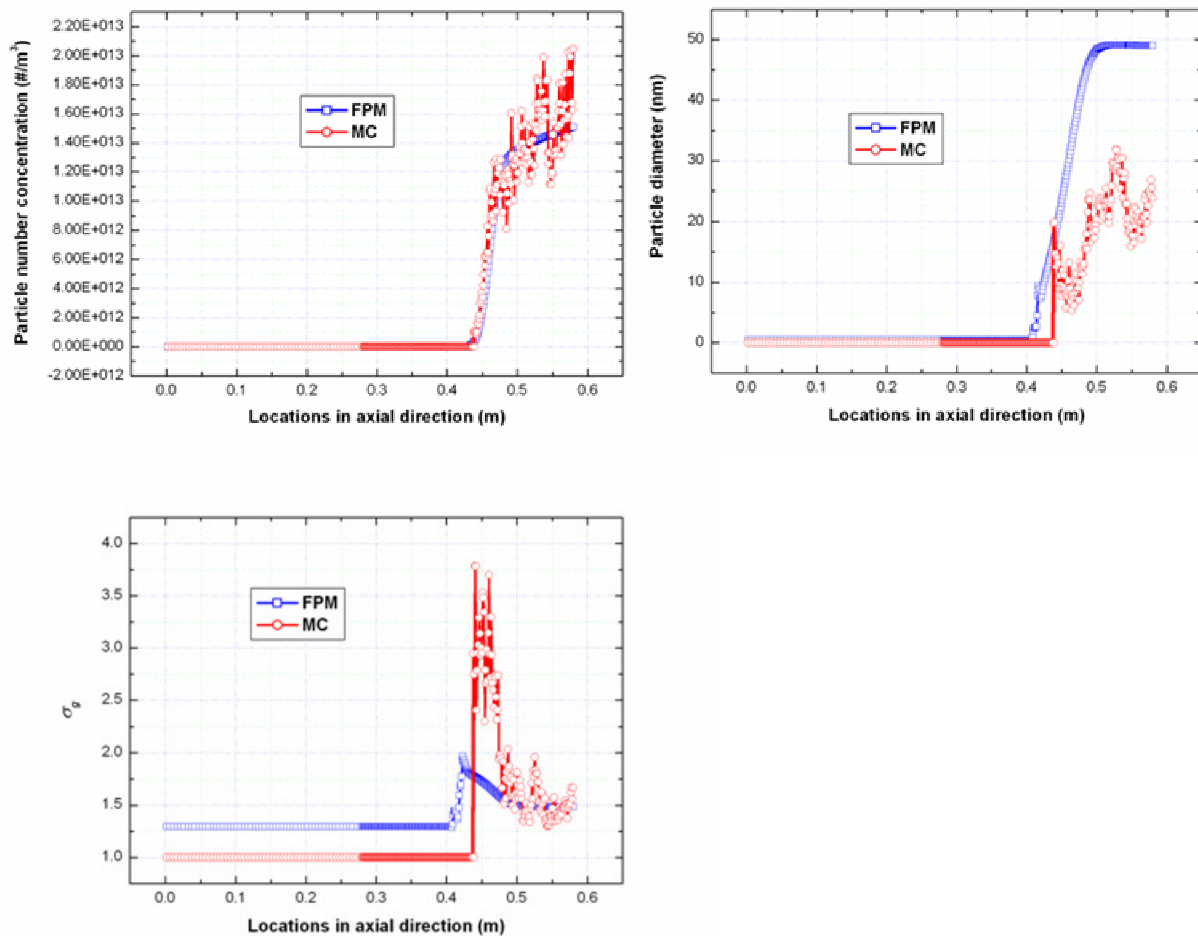




**Abbildung 32:** Parameter der Partikelgrößenverteilung in dem Partikelbildungsbereich nach der heißen Zone simuliert mit dem MC Model (Ofentemperatur 1100 °C).

Auffällig sind die recht großen Fluktuationen der Verteilungsparameter im Vergleich zu den CFD/FPM Ergebnissen (Abbildung 29), besonders in dem Bereich wo die Nukleation stattfindet. Dies liegt an der niedrigen Anzahl an Simulationspartikeln, die eine geringe statistische Sicherheit zur Folge haben. Qualitativ zeigen die Konturplots abgesehen von den starken Fluktuationen eine recht gute Übereinstimmung. Auch bei der MC-Simulation werden die meisten Partikeln im wandnahen Bereich gebildet.

Abbildung 33 zeigt einen quantitativen graphischen Vergleich beider Methoden für eine radiale Position mittig zwischen Reaktormitte und Reaktorwand.



**Abbildung 33:** Parameter der Partikelgrößenverteilung in axialer Richtung in dem Partikelbildungsbe-  
reich nach der heißen Zone: Vergleich zwischen dem MC-Modell und dem CFD-FPM-  
Modell.

Auch hier zeigt sich deutlich, dass die ermittelten Partikelkonzentrationen gut übereinstimmen, jedoch bei den MC-Ergebnissen starke Fluktuationen um den Mittelwert zu erkennen sind. Die ermittelten Partikeldurchmesser hingegen sind bei der MC-Simulation nur etwa halb so groß wie bei der CFD/FPM-Simulation. Die geometrische Standardabweichung ist im Nukleationsbereich wesentlich größer als beim CFD/FPM-Modell, aber in dem langsamen Wachstumsbereich danach liefern beide Modelle wieder vergleichbare Ergebnisse.

Aus der Literatur ist ein ähnliches Verhalten beim Vergleich eines sehr genauen diskret-sektionalen Modells mit einem Momentenmodell von Pratsinis bekannt [24]. Hieraus geht hervor, dass das Momentenmodell in dem Partikelbildungsbereich den Partikeldurchmesser um mehrere Faktoren überschätzt und anstatt einer geometrischen Standardabweichung von 8 einen Wert von 2 ermittelt. Es zeigt sich auch hier, dass Momentenmodelle Schwierigkeiten haben, homogene Nukleation zusammen mit anderen partikeldynamischen Vorgängen genau zu simulieren, da dies zu Abweichun-

gen von der lognormal-Verteilung führt, die bei Momentenmodellen auch bei Änderungen der Größenverteilung vorausgesetzt wird und erhalten bleiben muss.

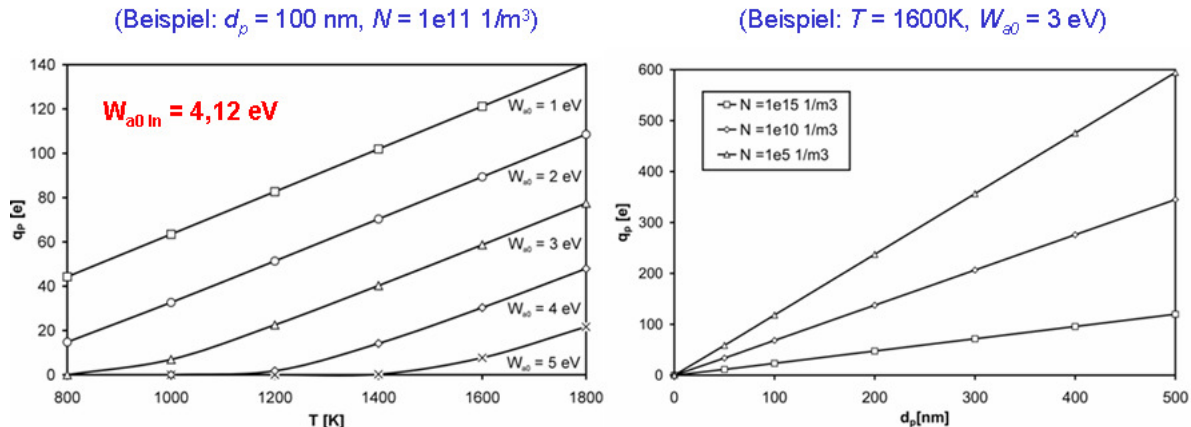
Die im Rahmen dieses Vorhabens durchgeführten MC-Simulationen scheinen also die Ergebnisse von Pratsinis trotz der geringen statistischen Sicherheit zu stützen. Dies belegt das Potenzial der neu entwickelten Methode und zeigt einmal mehr die Notwendigkeit für eine Weiterführung der Forschung auf.

### Aufladungskinetik der Partikeln:

Zur Berechnung der Aufladungskinetik wurden CFD-Berechnungen durchgeführt. Diese verwenden für Berechnung der Elektronenemission durch Thermoionisation die Formulierung nach Richardson und für die Rekombination das Modell nach Lawless (siehe 4.2.3).

Sind die Randbedingungen des Prozesses bekannt und konstant, so kann mithilfe dieser Vorgehensweise die Gleichgewichtspartikelladung berechnet werden. Aus den Gleichgewichtsbetrachtungen lassen sich sehr gut die wesentlichen Einflussfaktoren herausarbeiten.

Abbildung 34 zeigt Gleichgewichtspartikelladungen bei Variation von Temperatur und Austrittsarbeit (links) und Partikeldurchmesser und Partikelanzahlkonzentration (rechts).



**Abbildung 34:** Gleichgewichtspartikelladung bei Variation der Austrittsarbeit (links) und von Partikeldurchmesser und Partikelkonzentration (rechts)

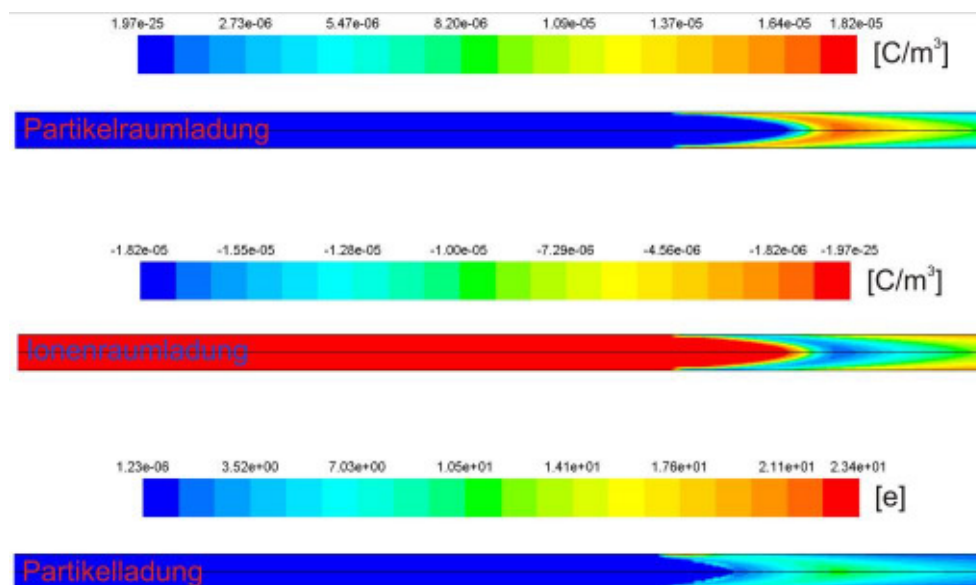
Dies sind die wesentlichen Einflussfaktoren, die bei einem wandbeheizten Rohrreaktor, wie dem betrachteten System, die örtlich bedingten Partikelladungen bestimmen.

Es zeigt sich deutlich, dass die Partikelladung linear mit der Partikelgröße zunimmt und mit steigender Partikelkonzentration durch Anstieg der Rekombination von negativen Gasionen mit den positiv geladenen Partikeln abnimmt. Die wesentliche Größe, die das generelle Aufladungsverhalten bestimmt ist jedoch die Elektronenaustrittsarbeit des Partikelmaterials. Im betrachteten Fall (Indium) liegt die Austrittsarbeit bei

4,12 eV. Damit lässt sich im linken Diagramm erkennen, dass unterhalb einer Reaktortemperatur von etwa 1200 K keine signifikante Partikelaufladung zu erwarten ist.

Betrachtet man den realen Reaktor, so werden dort ständig wechselnde Temperaturzustände durchlaufen. Die Partikelbildung setzt bei der maximalen Ofentemperatur von 1373 K erst unterhalb von 1000 K ein. Damit ist bei der aus der Literatur bekannten Austrittsarbeit von Indium nicht mit einer signifikanten Partikelaufladung zu rechnen. Die Simulationen bestätigten diese Prognose, so dass zur Visualisierung der prinzipiellen Zusammenhänge eine niedrigere Austrittsarbeit gewählt wurde, so dass die zu erwartende örtliche Verteilung der Raumladung qualitativ visualisiert werden kann. Erste signifikante Partikelladungen konnten ab einer „virtuellen“ Austrittsarbeit von 2 eV beobachtet werden.

Abbildung 35 zeigt die örtliche Verteilung der Partikel- und Ionenraumladungen und die resultierende mittlere Partikelladung im Reaktor für eine Austrittsarbeit von 1 eV.



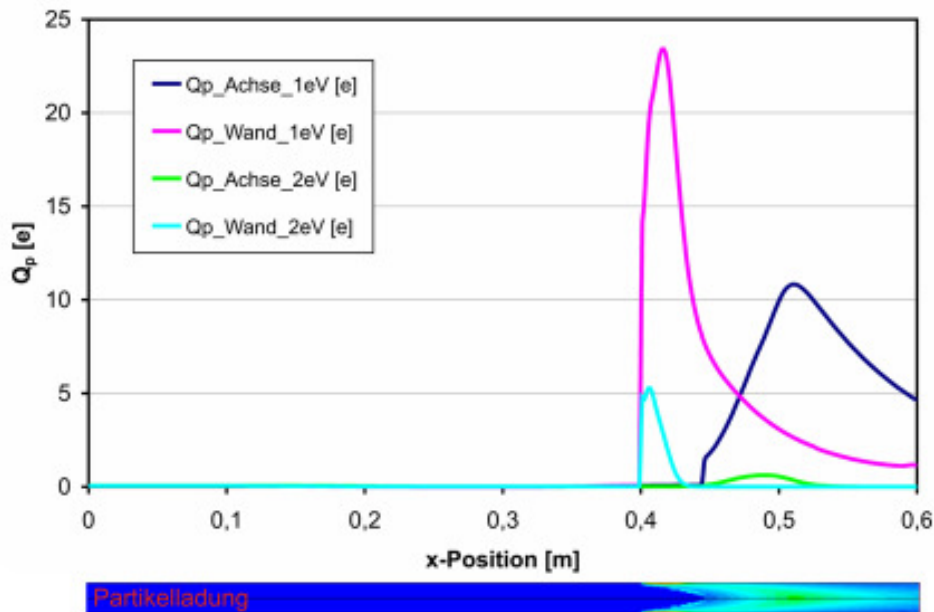
**Abbildung 35:** CFD-Simulation der Partikel- und Ionenraumladung und der resultierenden Partikelladung im Reaktor

Es fällt auf, dass die Partikelladung nach der spontanen Partikelbildung stark anwächst, ihr Maximum erreicht und dann wieder abfällt. Darüber hinaus befindet sich die Zone mit den am stärksten aufgeladenen Partikeln in der Nähe der Reaktorwand.

Deutlicher werden die Zusammenhänge, wenn die Partikelladung graphisch über der Länge des Reaktors aufgetragen wird.

Abbildung 36 zeigt die graphische Auftragung und die Kontur im Reaktor.

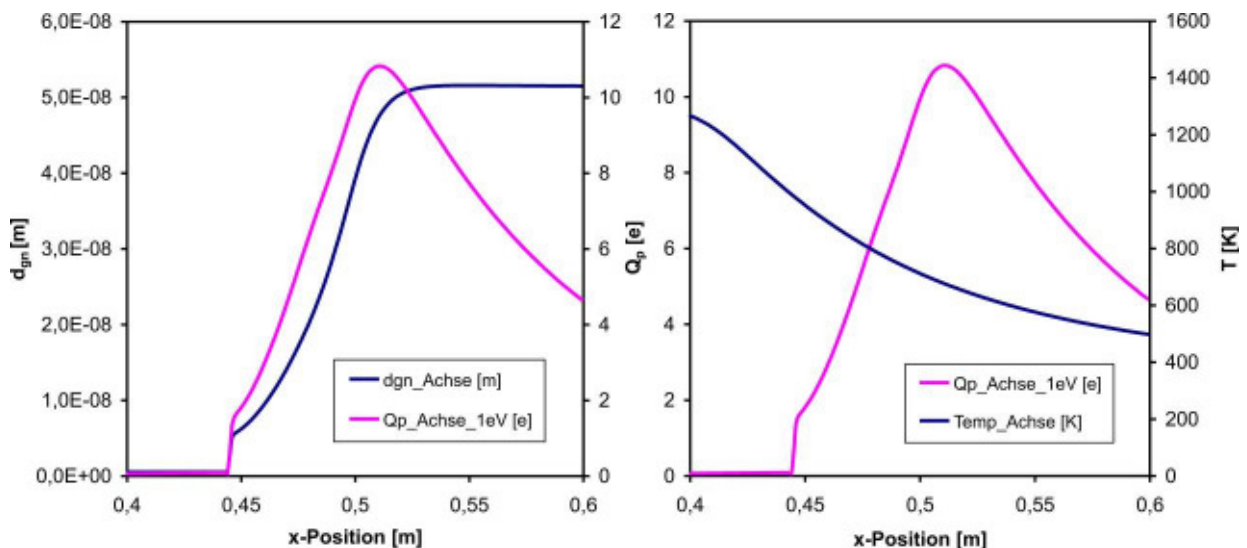




**Abbildung 36:** Verlauf der Partikelladung an der Wand und in der Achse des Reaktors bei Elektronenaustrittsarbeiten von 1 und 2 eV

Die frühe und starke Aufladung der Partikeln in der wandnahen Zone lässt sich erklären durch die geringere Partikelanzahl bei recht hoher Temperatur in dieser Zone. Am Reaktorausgang befinden sich hingegen die am stärksten aufgeladenen Partikeln in der Reaktormitte.

Zur Erklärung des Verhaltens wurde die Partikelladung sowohl zusammen mit der Partikelgröße als auch mit der Temperatur graphisch aufgetragen. Abbildung 37 zeigt die Zusammenhänge.



**Abbildung 37:** Mittlere Partikelladung in Abhängigkeit von der Temperatur (rechts) und Partikeldurchmesser (links)

Aus dieser Darstellung wird deutlich, dass der starke Anstieg in der Partikelladung im Wesentlichen durch das Wachstum der Partikeln bedingt wird. Der nachfolgende Abfall der Partikelladung wird durch das Absinken der Temperatur hervorgerufen. Die

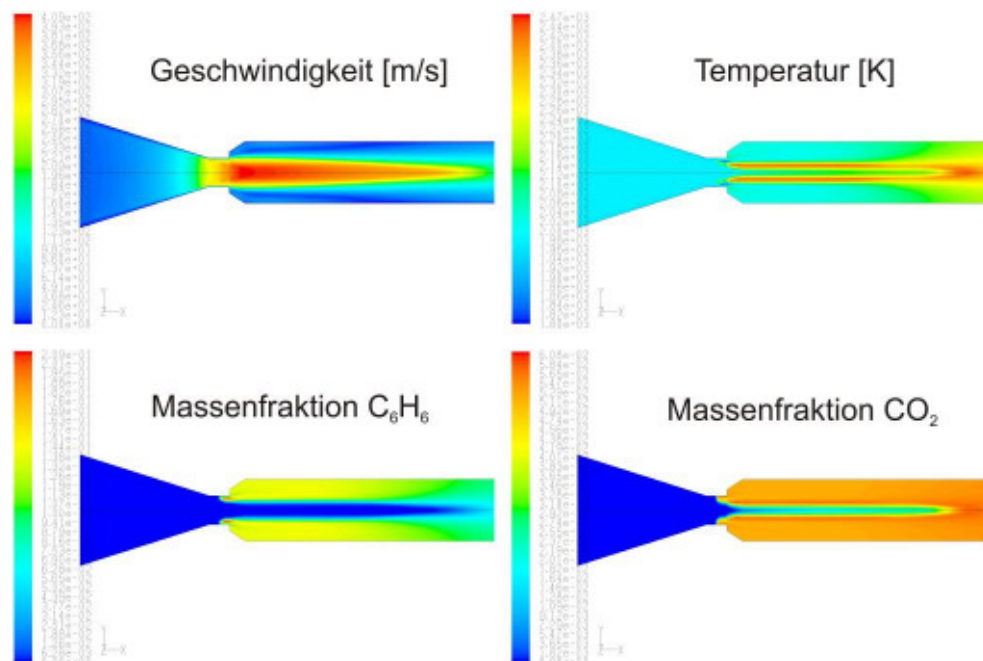
Lage des Maximums ist bestimmt durch das Ende des Wachstumsprozesses der Partikeln.

Abschließend kann also gesagt werden, dass im betrachteten Fall eines wandbeheizten Rohrreaktors, in dem die Partikelbildung rein physikalisch erfolgt, die Partikelladung keinen signifikanten Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung besitzt. Dies kann bei anderen Reaktortypen, bei denen die Partikelbildung in der heißen Zone stattfindet (z. B. Flammenreaktor etc.) ganz anders aussehen.

#### 4.5.2 Verbrennungsreaktor

In Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss wurde als zweites Fallbeispiel die Modellierung eines Carbon Black Reaktors in das Projekt einbezogen. Hierbei wurden die bislang durchgeführten Simulationen in Anlehnung an Skillas et al. durchgeführt [25].

Abweichend zu der Veröffentlichung wurde zum Test des Simulationsablaufs Benzol ( $C_6H_6$ ) im Reaktor zerstäubt und unvollständig verbrannt, so dass eine Gasphase von Precursoren für die Partikelbildung generiert werden konnte. Es wurde bei der Simulation eine Vielzahl an chemischen Spezies bis hin zu radikalen Zerfallsprodukten berücksichtigt. Beispielhaft zeigt Abbildung 38 die Geschwindigkeits- und Temperaturverteilungen im Reaktor sowie die Massenfraktionen der gasförmigen Komponenten  $C_6H_6$  und  $CO_2$ .



**Abbildung 38:** Erste Berechnungen zur Partikelbildung in einem Carbon Black Reaktor

Der Versuch die Partikelbildung mit Hilfe des FPM zu berechnen war jedoch nicht zielführend. Intensive Supportbemühungen führten zu der Erkenntnis, dass es sich um eine Inkompatibilität des FPM mit dem verwendeten „Premixed Combustion Model“ des CFD-Codes handelt. Die Nutzung beider Tools in Kombination wurde vom Her-



steller (Particle Dynamics GmbH) bislang nicht getestet. Die Behebung der Inkompatibilität kann im Rahmen der Laufzeit dieses Projektes nicht erfolgen. Somit kann die Partikelbildung in diesem Beispiel nicht mit der CFD-Software berechnet werden. Die Erweiterung der Monte-Carlo-Software um die Berechnung der Partikelbildung wäre ebenfalls sehr aufwändig. Daher wird die Berechnung des Carbon Black Reaktors im Rahmen dieses Projekts nicht weiterverfolgt.

## 5 Verhältnismäßigkeit der Ausgaben

Im Rahmen der Antragstellung wurde ein Zeit- und Personalplan erstellt (Abbildung 39), auf dessen Basis der Finanzierungsplan erarbeitet wurde.

Zeit- und Personalplan	Zeitraum																											FS			
	2006												2007												2008						
Arbeitsschritte	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	
Literatur, Bestellung Lizenzen																															
Entwicklung stochastischer Modelle zur Einbindung der Thermoionisation in die MC-Simulation auf einem Linux-Cluster																															NST
Entwicklung von Modellen zur Beschreibung des Stoff- und Energietransports zwischen benachbarten Gitterzellen der diskretisierten Reaktormodelle aufgrund von Konvektions- oder Diffusionsprozessen																															NST
Modellvalidierung mittels experimenteller Daten aus der Literatur																															NST
Simulation ausgewählter Prozessbeispiele																															NST, IUTA
Entwicklung eines Schnittstellenmoduls zur Ausgabe der Strömungsdaten an das externe stochastische Modell																															IUTA
Vorbereitung der MC-Software auf die Anwendung des Schnittstellenmoduls zwecks Verwendung der Strömungsdaten																															NST
Zusammenführung/Integration der Programmmodule/-pakete zur Kombination der statistischen und deterministischen Modelle																															NST, IUTA
Entwicklung von Modulen zur effektiven Dateninterpretation/Datenvisualisierung																															NST, IUTA
Dokumentation, Zwischen- und Abschlussberichte																															NST, IUTA
<b>Personaleinsatz</b>																															
<b>FS 1 AMT:</b>																															
1 Wiss. Mitarb.: Diplominformtiker	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	30
1 stud. Hilfskraft	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	30
<b>FS 2 IUTA:</b>																															
1 Wiss. Mitarb.: Ing. mit CFD-Kenntnissen	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	30
1 stud. Hilfskraft	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	30

Abbildung 39: Zeit- und Personalplan des Vorhabens

Im Projektzeitraum sind planmäßig folgende Arbeitspakete bearbeitet worden:

### NST

- Entwicklung stochastischer Modelle zur Einbindung der Thermoionisation in die MC-Simulation auf einem Linux-Cluster
- Entwicklung von Modellen zur Beschreibung des Stoff- und Energietransports zwischen benachbarten Gitterzellen der diskretisierten Reaktormodelle aufgrund von Konvektions- oder Diffusionsprozesse

- Simulation ausgewählter Prozessbeispiele
- Vorbereitung der MC-Software auf die Anwendung des Schnittstellenmoduls zwecks Verwendung der Strömungsdaten
- Entwicklung von Modulen zur effektiven Dateninterpretation/Datenvisualisierung

## **IUTA**

- Simulation ausgewählter Prozessbeispiele
- Entwicklung eines Schnittstellenmoduls zur Ausgabe der Strömungsdaten an das externe stochastische Modell
- Entwicklung von Modulen zur effektiven Dateninterpretation/Datenvisualisierung

Vom Arbeitsplan abweichend sind folgende Punkte bearbeitet worden:

Die Validierung der MC-Software erfolgte aufgrund nicht ausreichender verfügbarer Literaturdaten anhand Vergleichsrechnungen mit der kommerziellen CFD/FPM-Software.

Im Laufe der Bearbeitung des Projekts wurde deutlich, dass die geeignete Gestaltung der Schnittstelle zwischen den Verfahren eine Berechnung der Nukleation innerhalb der CFD-Umgebung notwendig macht. Der verwendete CFD-Code wurde für diese Anforderung modifiziert und neben der Berechnung von Strömungs- und Temperaturprofilen im Rahmen des Vorhabens auch für komplette Partikeldynamiksimulationen inklusive der Partikelaufladung eingesetzt. Im Gegenzug musste die Anzahl der betrachteten Prozessbeispiele aus Zeitgründen reduziert werden.

Hinsichtlich der Personal- und Gerätekosten ergaben sich keine signifikanten Änderungen. An beiden Forschungsstellen gibt es keine Änderung an der Qualifikationsstruktur des Personals. Resultierend aus Problemen bei der Besetzung der Stelle an der Forschungsstelle 1 mit einem wissenschaftlichen Mitarbeiter mit entsprechender Qualifikation, wurden zwei Projektverlängerungen um 6 Monate und 2 Monate beantragt. Diesen Anträgen wurde von Seiten des BMWi zugestimmt.

Das Projekt wurde wie geplant durchgeführt. Die gekoppelte CFD-MC Methode wurde erfolgreich umgesetzt, so dass z. Z ein Basismodell mit einseitiger Kopplung zur Verfügung steht. Die Methode wird in einem bereits befürworteten Folgevorhaben weiterentwickelt werden.

## **6 Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)**

Es gibt vier Arten von kmU, die von den durchgeführten Forschungsarbeiten profitieren können:

Firmen, die Nano-Partikel auf thermischem Weg herstellen und ihre Prozesse optimieren möchten.

Firmen, die auf diese Art hergestellte Nano-Partikel in neuartigen Produkten, z. B. in Hochleistungskeramik oder Funktionsschichten, einsetzen, wobei Kenntnisse über den Ladungszustand der Partikel notwendig sind (z. B. bei elektrostatischer Musterübertragung zur Dünnschichtbildung).

Firmen, die Messgeräte für Partikel im Nanometerbereich anbieten, die auf der Auswertung der elektrischen Mobilität der Partikel basieren. Dafür muss der Ladungszustand bekannt sein.

Firmen, die Geräte zur Abtrennung von Partikeln anbieten, da geladene Partikel verstärkt über elektrische Mechanismen abgeschieden werden können.

Darüber hinaus sind in Deutschland mehrere größere Unternehmen auf dem Gebiet der Herstellung und Anwendung von Nanomaterialien unter Anwendung von Nano-Partikeln tätig.

Die entwickelte Simulationsmethode kann zur Optimierung der Prozess- und Produktsteuerung einen wesentlichen Beitrag leisten und somit diesen Firmen einen erheblichen Wettbewerbsvorteil liefern.

## **7 Beabsichtigte Umsetzung der Forschungsergebnisse**

Zusätzlich zu den bestehenden Regelungen der Berichterstattung und der Einbeziehung der interessierten Praxis (Projektbegleitender Ausschuss / Schlussbericht / Veröffentlichung) werden die Forschungsergebnisse einem weiten Kreis von Entwicklern, Herstellern und potenziellen Nutzern zugänglich gemacht.

Hierzu dienen z. B.

Vorträge [26],

Einbeziehung von Multiplikatoren / neuen Medien,

Übernahme der Ergebnisse in die akademische Lehre,

unmittelbare, industrielle Anwendung der Ergebnisse.

Es wird über das Engagement im Projektbegleitenden Ausschuss hinaus Kontakt mit möglichen Interessenten aus der Industrie aufgenommen. Dies wird dadurch ermöglicht, dass die *NST* Mitglied in vielen Kompetenzfeldern (z. B. *Nanomat*) ist.

## **8 Durchführende Forschungsstellen**

### **Forschungsstelle 1:**

Universität Duisburg-Essen

Nanostrukturtechnik (NST)

Abteilung für Elektrotechnik und Informationstechnik

Fakultät für Ingenieurwissenschaften

Bismarckstr. 81

47057 Duisburg

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr. rer. nat. R. Schmechel

Projektleiter: PD Dr.-Ing. F. E. Kruis

### **Forschungsstelle 2:**

Institut für Energie- und Umwelttechnik (IUTA) e.V.

Bliersheimer Str. 60

47229 Duisburg

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr.-Ing. D. Bathen

Projektleiter Dr.-Ing. S. Haep

## 9 Literatur

- 1 F.E. Kruis, A. Maisels, H. Fissan, A Direct-Simulation Monte Carlo Method for particle coagulation and aggregation, *AIChE J.* 46 (2000) 1735
- 2 A. Maisels, F.E. Kruis, H. Fissan, Direct Simulation Monte Carlo for simultaneous nucleation, coagulation, and surface growth in dispersed systems, *Chem Eng. Sci.* 59 (2004) 2231-2239
- 3 A. Maisels, F. Jordan, F.E. Kruis, H. Fissan, A Study of Nanoparticle Aerosol Charging by Monte Carlo Simulation, *J. Nanoparticle Res.* 5 (2003) 225-235
- 4 R. Irizarry, Fast Monte Carlo methodology for multivariate particulate systems--I: Point ensemble Monte Carlo, *Chem.Eng.Sci.* 63(1) (2008) 95-110.
- 5 M. Smith, T. Matsoukas, Constant-Number Monte Carlo simulation of population balances, *Chem.Eng.Sci.* 53 (1998) 1777-1786
- 6 S. Vemury, K. A. Kusters, et al. Time-lag for attainment of the self-preserving particle size distribution by coagulation, *J. Interface Colloid Sci.* 165(1) (1994) 53-59.
- 7 H. Zhao, F.E. Kruis, C. Zheng, Reducing statistical noise by applying weighted simulation particles: the differentially weighted-MC method for coagulation, submitted to *Aerosol Sci. Technol.* (2008)
- 8 Fluent 6 Dokumentation, 2004
- 9 Stratmann, F.: Partikeltransport in einer gekühlten laminaren Rohrströmung durch gleichzeitige Konvektion, Diffusion und Thermophorese, Dissertation, Duisburg, 1991
- 10 Wilck, M.: Modal Modelling of Multicomponent Aerosols, Dissertation, Leipzig, 1998
- 11 Whitby, E., Straatmann, F., Wilck, M.: Fine Particle Model (FPM) for FLUENT, Handbuch, 7/2003
- 12 S. K. Friedlander: *Smoke, dust and haze*, *Oxford Univ. Press, Oxford*, 2000
- 13 Fuchs, N. A.: *Mechanics of Aerosols*, Mac-Millan, 1964
- 14 van der Zwaag, T., Haep, S., Schmidt, K. G., Simulation of Electrical Effects with Respect to Fine Particle Separation at Conditions of Pressurized Pulverized Coal Combustion, 6th International Symposium & Exhibition "Gas Cleaning at High Temperatures", 10/2005, Osaka
- 15 van der Zwaag, T., Haep, S., Schmidt, K. G., Simulation of Electrical Effects with Respect to Fine Particle Separation at Conditions of Pressurized Pulverized Coal Combustion, *Powder Technology*, Volume 180, 2008

- 16 Sorokin, A., Vancassel, X., Mirabel, P., Emission of ions and charged soot particles by aircraft engines, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 3, 2003
- 17 Maisels, A., Jordan, F., Fissan, H., Dynamics of the aerosol particle photocharging process, *Journal of applied Physics*, Vol. 91, 5, 2002
- 18 Lawless, P. A., Particle Charging Bounds, Symmetry Relations, and an Analytic Charging Rate Model for the Continuum Regime, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 27, 2, 1996
- 19 Schmid, H.-J. : Zum Partikeltransport in elektrischen Abscheidern, Dissertation, Karlsruhe, 1998
- 20 Singh, Y., Javier, J. R. N., Ehrmann, S., Magnusson, M. H., Deppert, K., Approaches to increasing yield in evaporation/condensation nanoparticle generation, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 33, 2002
- 21 Damour, T., Ehrmann, S., Karlsson, M. N., Karlsson, L., Deppert, K., Experimental Evidence for Nonuniform Flow in a Horizontal Evaporation/Condensation Aerosol Generator, *Aerosol Science and Technology*, 39:5, 444 – 451, 2005
- 22 Cerbe, G., Hoffmann, H. J., Einführung in die Thermodynamik, Carl Hanser Verlag, 1996
- 23 Schaber, K., Aerosolbildung durch spontane Phasenübergänge bei Absorptions- und Kondensationsprozessen, CIT, Nr. 11, Vol. 67, 1995, S. 1443 – 1452
- 24 J.D. Landgrebe and S.E. Pratsinis, A discret-sectional model for particulate production by gas-phase chemical reaction and aerosol coagulation in the free-molecular regime, *J. Colloid Interface Sci.* 139 (1988) 63-86
- 25 Skillas, G., Becker, C., Mühlenweg, H., Behnisch, J., Simulation of Particulates in a Carbon Black Reactor, *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 7, S. 15 – 27, 2005
- 26 Haep, S., van der Zwaag, T., Wei, J., Kruis, E., Fissan, H., Einsatz gekoppelter CFD- und MC-Methoden zur Beschreibung des Einflusses von Ladungseffekten auf die Eigenschaften von Nanopartikeln, hergestellt mittels thermischer Verfahren, ProcessNet, Jahrestreffen der Fachausschüsse Computational Fluid Dynamics, Gasreinigung und Mechanische Flüssigkeitsabtrennung, 18.-20. Februar 2008, Würzburg