

Stefan Forstinger

# **CFD Simulation eines Versuchsofens zur Bestimmung der Verzunderungsrate von Stählen**

**MASTERARBEIT**

Technische Universität Graz  
Institut für Wärmetechnik

Institutsvorstand: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Hochenauer  
Betreuer: Dr.techn. Christoph Schluckner, MSc.

Graz, Juni 2017

---

## Eidesstattliche Erklärung<sup>1</sup>

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

## Statutory decleration

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.

Graz am, \_\_\_\_\_

Datum/Date

\_\_\_\_\_  
Unterschrift/Signature

---

<sup>1</sup>Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008; Genehmigung des Senates am 1.12.2008

# Vorwort

Diese Arbeit entstand im Rahmen eines Forschungsprojektes am Institut für Wärmetechnik an der technischen Universität Graz. Besonderer Dank gilt daher Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Christoph Hochenauer der mir die Möglichkeit gab an seinem Institut meine Masterarbeit durchzuführen. Während der letzten Monate war es mir möglich Kenntnisse im Bereich von CFD-Simulationen mit Fokus auf Verbrennung anzueignen, wofür ich sehr dankbar bin.

Besonderer Dank richtet sich auch an meinen Betreuer Herrn Dr. techn. Christoph Schluckner, MSc. für die ausgezeichnete Unterstützung, insbesondere seinen wertvollen Anregungen und Diskussionen bei Problemen, während der Arbeit.

Mein größter Dank richtet sich jedoch an meine Eltern für die grenzenlose Unterstützung während meiner gesamten Ausbildung.

# Kurzfassung

Titel: CFD Simulation eines Versuchsofens zur Bestimmung der Verzunderungsrate von Stählen

Autor: Stefan Forstinger

1. Stichwort: Computational Fluid Dynamics (CFD)
2. Stichwort: Verbrennung
3. Stichwort: Zunderbildung

Stahlhersteller rund um den Globus sind daran interessiert ihre Produktqualität zu erhöhen und gleichzeitig ihre Kosten zu senken. Die Oxidation von Metallen in Wiedererwärmungsprozessen reduziert zum einen die Produktqualität und führt zum anderen zu einem erheblichen Verlust an Material. Metallurgische Betriebe streben daher danach ihre Verfahren, hinsichtlich geringerer Verzunderung des Metalls, zu optimieren. Diese neuen Methoden bedarf es durch physische Validierungen zu bestätigen. Neben diesen experimentellen Daten ist man auch interessiert Simulationsmodelle zu entwickeln, da diese in Kombination mit experimentellen Daten eine umfangreiche Prozesscharakterisierung ermöglichen. In dieser Arbeit wurden zwei für die Industrie interessante Stähle mit Ansys Fluent untersucht. Dabei handelte es sich um den Vergütungsstahl 42CrMo4 und um einen herkömmlichen Baustahl. Die einschlägige Fachliteratur bietet eine Vielzahl an Veröffentlichungen im Bereich der experimentellen Analyse von Oxidationsprozessen. Ziel war es jedoch, basierend auf experimentellen Daten, ein Simulationsmodell zu entwickeln um mittels numerischer Verfahren auf die Zunderate des Stahls schließen zu können. Dieses Modell soll in der Lage sein, das Materialverhalten für die herkömmliche Luftverbrennung als auch für eine mit Sauerstoff angereicherte Verbrennung vorherzusagen. Es stellte sich heraus, dass mit Hilfe des im Zuge dieser Arbeit generierten Ansatzes, eine ausgezeichnete Nachbildung der experimentellen Daten unter identen atmosphärischen Bedingungen realisiert werden konnte. Basierend auf dieser Erkenntnis wurden transiente Wiedererwärmungssimulationen durchgeführt, welche wiederum eine Bestätigung des Modells ergaben. Das generierte Modell erlaubt der Stahlindustrie mit vergleichsweise geringem Aufwand das Verzunderungsverhalten von Stahl vorherzusagen und somit etwaige Schwachstellen in ihren Produktionsabläufen aufzuzeigen. Abschließend wurden Methoden untersucht, welche eine kostengünstige Möglichkeit bieten, um die Zunderate zu reduzieren. Dazu wurde in Ansys Fluent ein bestehender Versuchsofen durch eine zusätzliche Düse, mit deren Hilfe lokales Inertgas (Stickstoff) in den Ofen geleitet werden konnte, erweitert. Durch diese Applikation konnte eine deutliche Reduktion des Zunders realisiert werden.

# Abstract

Title: CFD Simulation of a lab-scale furnace for the determination of the steel oxidation rate

Author: Stefan Forstinger

1<sup>st</sup> Keyword: Computational Fluid Dynamics (CFD)

2<sup>nd</sup> Keyword: Combustion

3<sup>rd</sup> Keyword: Scale formation

Steel producers around the world are interested in increasing their product quality while reducing their costs. The oxidation of metals in reheating processes reduces product quality and leads to a considerable loss of material. Metallurgical plants are therefore striving to optimize their processes with regard to lower scale formation. These new methods need to be confirmed by physical validation. In addition to these experimental data, it is also of interest to develop simulation models due to increased computing power, since these allow a detailed and thorough insight into the occurring process on a temporal and spartial scale. In this work, two steels which are of interest to the industry were investigated with the simulation software Ansys Fluent. These are the 42CrMo4 tempering steel and a conventional mild steel. The relevant literature offers numerous publications in the field of experimental analysis of oxidation processes. The aim, however, was to develop a model based on experimental data, in order to be able to determine the scale formation rates of steel by numerical methods. This model is thought to be able to predict the material behavior for conventional air combustion as well as for an oxygen-enriched combustion. It turned out that with the help of the approach developed in the course of this thesis, an excellent accordance between the experimental and numerical data could be realized. Based on these findings, transient reheating simulations were performed, which also confirmed the generated model. The findings of this work in combination with the developed model allow the steel industry to predict the oxidation behavior of steel at comparatively low cost and thus to show any weak points in their production processes. Finally, an investigation of methods which offer a cost-effective way to reduce the scale rate was realized. For this purpose, an existing test furnace was expanded in Ansys Fluent by means of an additional nozzle, with that local inert gas (nitrogen) could be passed into the furnace. By this application, significantly lower scale formation rates were predicted.

# Nomenklatur

Zeichen	Bezeichnung	Einheit
<i>Latainische Symbole</i>		
$A$	Fläche	$m^2$
$a$	Reaktionsexponent	–
$b$	Reaktionsexponent	–
$Bo$	Boltzmannzahl	–
$c$	Stoffmengenkonzentration	$mol/m^3$
$c_p$	Spezifische Wärmekapazität	$J/kgK$
$C_d$	Modellkonstante Flamelet Gleichungen	–
$C_g$	Modellkonstante Flamelet Gleichungen	–
$D$	Diffusionskoeffizient	$m^2/s$
$E$	Energie	$J$
$e$	Spezifische innere Energie	$J/kg$
$E_{al}$	Aktivierungsenergie der lin. Oxidation	$J$
$E_{ap}$	Aktivierungsenergie der par. Oxidation	$J$
$f$	Mischungsbruch	–
$f$	Volumenkraft	$N$
$G$	Freie Enthalpie	$J$
$h$	Spezifische Enthalpie	$J/kg$
$H$	Enthalpie	$J$
$I$	Strahlungsintensität	$W/sr$
$j$	Diffusionsmassenstromdichte	$1/m^2s$
$k$	Geschwindigkeitskonstante	–
$k^*$	Konstante für parabolische Oxidation	$m^2/s$
$k_a$	Konstante für katastrophale Oxidation	$kg/m^2s$
$k_l$	Konstante für lineare Oxidation	$kg/m^2s$
$k_p$	Konstante für parabolische Oxidation	$kg^2/m^4s$
$k'_p$	Konstante für parabolische Oxidation	$m^2/s$
$k_{0l}$	Vorfaktor lineare Oxidationskonstante	$kg/m^2s$
$K_c$	Gleichgewichtskonstante Konz.	–
$K_p$	Gleichgewichtskonstante Drücke	–
$L$	Tatsächliche molare Luftmenge	$mol_L/mol_B$
$L_{min}$	Stöchiometrische molare Luftmenge	$mol_L/mol_B$

Zeichen	Bezeichnung	Einheit
$\Delta m$	Änderung der Masse	kg
$\dot{m}$	Massenstrom	kg/s
$m$	Masse	kg
$M$	Molare Masse	g/mol
$N$	Anzahl der diffundierenden Atome	–
$n$	Stoffmenge	mol
$p$	Druck	Pa
$p_{O_2}$	Sauerstoffpartialdruck	Pa
$\dot{q}$	Wärmestrom	W/m <sup>2</sup>
$Q$	Leistung	W
$R_m$	Allgemeine Gaskonstante	J/molK
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit	kmol/m <sup>3</sup> s
$r_{parabolisch}$	Reaktionsrate der par. Verzunderung	kg <sup>2</sup> /m <sup>4</sup>
$r_{linear}$	Reaktionsrate der lin. Verzunderung	kg/m <sup>2</sup>
$s$	Dicke der Oxidschicht	m
$S$	Entropie	J/K
$S_\alpha$	Quellterm der Spezies $\alpha$	–
$S_r$	Strahlungsquellterm	–
$S_{user}$	Quellterm Flamelet Gleichungen	–
$S_m$	Quellterm Flamelet Gleichungen	–
$T$	Temperatur	°C
$T$	Temperatur	K
$T_H$	Homologe Temperatur	–
$T_S$	Schmelztemperatur	°C
$T_S$	Schmelztemperatur	K
$t$	Zeit	s
$u$	Geschwindigkeit	m/s
$V$	Volumen	m <sup>3</sup>
$x$	Charakteristische Länge	m
$X$	Molenbruch	–
$Y$	Massenbruch	–
$Z$	Elementmassenbruch	–
<i>Griechische Symbole</i>		
$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient	W/m <sup>2</sup> K
$\alpha$	Absorptionsgrad	–
$\alpha$	Absorptionskoeffizient	1/m
$\alpha - Eisen$	Eisen in kubisch raumzentrierter Form	–
$\gamma - Eisen$	Eisen in kubisch flächenzentrierter Form	–

Zeichen	Bezeichnung	Einheit
$\alpha - Fe_2O_3$	Hämatit in rhomboedrischer Struktur	—
$\gamma - Fe_2O_3$	Hämatit in kubischer Struktur	—
$\epsilon$	Emissionsverhältnis	—
$\lambda$	Luftverhältnis	—
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	$W/mK$
$\rho$	Dichte	$kg/m^3$
$\rho$	Reflexionsgrad	—
$\tau$	Transmissionsgrad	—
$\tau$	Spannungstensor	—
$\sigma$	Planck'sche Konstante	$W/m^2K^4$
$\sigma_s$	Streuungskoeffizient	$1/m$
$\Phi$	Allgemeine skalare Größe	—
$\bar{\Phi}$	Mittelwert einer allg. skalaren Größe	—
$\Phi'$	Fluktuation einer allg. skalaren Größe	—
$\Gamma$	Diffusionskoeffizient	$m^2/s$
$\nu$	Stöchiometrischer Koeffizient	—
$\Theta$	Winkel	°
$\chi$	Skalare Dissipationsgeschwindigkeit	—
$\delta$	Dirac Funktion	—
$\mu_l$	Laminare Viskosität	$Pa s$
$\mu_t$	Turbulente Viskosität	$Pa s$
$\sigma_t$	Modellkonstante Flamelet Gleichungen	—

*Indizes*

<i>black body</i>	Schwarzer Körper
<i>grey body</i>	Grauer Körper
<i>g</i>	Zustand im Gas
<i>w</i>	Zustand an der Wand
<i>0</i>	Standardzustand
<i>(f)</i>	Vorwärtsreaktion
<i>(r)</i>	Rückwärtsreaktion
<i>R</i>	Reaktion
<i>k</i>	Komponente
<i>i</i>	Element
<i>Oxid</i>	Eigenschaften der Deckschicht
<i>Metall</i>	Eigenschaften des Metalls
<i>Brennstoff</i>	Eigenschaften des Brennstoffs
<i>Oxidator</i>	Eigenschaften des Oxidators
<i>max</i>	Maximalwert einer Größe

<b>Zeichen</b>	<b>Bezeichnung</b>	<b>Einheit</b>
<i>min</i>	Minimalwert einer Größe	
<i>Akronyme</i>		
<i>PBR</i>	Pilling-Bedworth Ratio	
<i>CFD</i>	Computational Fluid Dynamics	
<i>KV</i>	Kontrollvolumen	
<i>Q<sub>EAS</sub></i>	EquiAngle Skew	
<i>Q<sub>EVS</sub></i>	EquiSize Skew	
<i>AS</i>	Aspect Ratio	
<i>S2S</i>	Surface to Surface Modell	
<i>DOM</i>	Discrete Ordinates Modell	
<i>DTRM</i>	Discrete Transfer Radiation Modell	
<i>DNS</i>	Direkte numerische Simulation	
<i>LES</i>	Large Eddy Simulation	
<i>RANS</i>	Reynolds Averaged Navier Stokes Equations	
<i>RSM</i>	Reynolds Stress Modell	
<i>VO<sub>2</sub></i>	Versuchsofen	
<i>EDM</i>	Eddy Dissipations Modell	
<i>EDC</i>	Eddy Dissipations Concept	
<i>PDF</i>	Probability Density Function	
<i>SFM</i>	Steady Flamelet Modell	
<i>TCI</i>	Turbulenz Chemie Interaktion	
<i>kfz</i>	Kubisch flächenzentrierte Zelle	
<i>krz</i>	Kubisch raumzentrierte Zelle	
<i>Ac</i>	Chauffage	
<i>Ar</i>	Refroidissement	
<i>UDF</i>	User Defined Function	
<i>HL</i>	Halbleiter	

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>iii</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>iv</b>
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>Nomenklatur</b>	<b>vi</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation . . . . .	2
1.2 Allgemeines zur Sauerstoffanreicherung . . . . .	3
1.3 Aufgabenstellung . . . . .	3
<b>2 Theoretische Grundlagen der Verzunderung</b>	<b>5</b>
2.1 Thermodynamik der Oxidation . . . . .	7
2.2 Kinetik der Oxiddeckschichtbildung . . . . .	9
2.2.1 Logarithmisches Oxidationsgesetz . . . . .	9
2.2.2 Durchbruchoxidation . . . . .	10
2.2.3 Massenabnahme durch Oxidation . . . . .	10
2.2.4 Lineares Oxidationsgesetz . . . . .	10
2.2.5 Parabolisches Oxidationsgesetz . . . . .	11
2.3 Reale Verläufe . . . . .	15
2.4 Pilling-Bedworth Ratio (PBR) . . . . .	16
2.5 Oxidation von Eisen . . . . .	17
2.5.1 Eisenoxide . . . . .	19
2.5.2 Heterogener Ansatz der Oxidation . . . . .	19
<b>3 Theoretische Grundlagen der Verbrennung</b>	<b>22</b>
3.1 Verbrennung in der Gasphase . . . . .	22
3.1.1 Chemische Reaktionen . . . . .	23
3.1.2 Luftverhältnis $\lambda$ . . . . .	25
3.1.3 Adiabate Verbrennungstemperatur . . . . .	25
3.1.4 Chemisches Gleichgewicht . . . . .	27
3.1.5 Reaktionskinetik . . . . .	28
3.1.6 Nicht vorgemischte Verbrennung . . . . .	31
3.2 Wärmetransportmechanismen . . . . .	33
3.2.1 Wärmeleitung . . . . .	33
3.2.2 Konvektion . . . . .	33
3.2.3 Strahlung . . . . .	34

<b>4</b>	<b>Numerische Verfahren</b>	<b>37</b>
4.1	Allgemeines . . . . .	37
4.2	Grundgleichungen chemisch reaktiver Strömungen . . . . .	38
4.3	Netzgittergenerierung . . . . .	40
4.3.1	Netzgitterqualität . . . . .	40
4.4	Strahlungsmodelle . . . . .	41
4.4.1	Discrete Ordinates Modell . . . . .	43
4.5	Turbulenzmodelle . . . . .	43
4.5.1	Realizable $k - \epsilon$ Modell . . . . .	45
4.6	Verbrennungsmodelle . . . . .	45
4.6.1	Steady Flamelet Modell . . . . .	45
4.6.2	Probability Density Function (PDF) . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Thermische Eigenschaften der zu untersuchenden Stähle</b>	<b>49</b>
5.1	System Eisen . . . . .	49
5.2	Temperaturabhängige Eigenschaften der Stähle . . . . .	50
5.2.1	Baustahl . . . . .	52
5.2.2	Vergütungsstahl 42CrMo4 . . . . .	53
<b>6</b>	<b>Modellierung und Validierung der Verzunderung</b>	<b>55</b>
6.1	Versuchsgrundlagen . . . . .	56
6.2	Untersuchte Öfen . . . . .	57
6.2.1	Laborofen NETZSCH STA 449 F3 . . . . .	57
6.2.2	Versuchsofen VO <sub>2</sub> . . . . .	60
6.3	Modellansatz . . . . .	62
6.3.1	User Defined Function (UDF) . . . . .	62
6.3.2	Modellierung der Verzunderungskinetik . . . . .	64
6.3.3	Baustahl . . . . .	65
6.3.4	Vergütungsstahl 42CrMo4 . . . . .	69
<b>7</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>74</b>
7.1	Eingesetzter Brennstoff . . . . .	75
7.2	Einfluss der Gasgeschwindigkeit . . . . .	76
7.3	Ergebnisse der Verzunderungssimulationen bei Verbrennung mit 21% O <sub>2</sub> . . . . .	77
7.3.1	Analyse der Spezieskonzentrationen bei Verbrennung mit 21% O <sub>2</sub> . . . . .	77
7.3.2	Ergebnisse 42CrMo4 . . . . .	80
7.3.3	Ergebnisse Baustahl . . . . .	81
7.4	Ergebnisse der Verzunderungssimulationen bei Verbrennung mit 23% O <sub>2</sub> . . . . .	82
7.4.1	Analyse der Spezieskonzentrationen bei Verbrennung mit 23% O <sub>2</sub> . . . . .	82
7.4.2	Ergebnisse 42CrMo4 . . . . .	84
7.4.3	Ergebnisse Baustahl . . . . .	85
7.5	Ergebnisse der Verzunderungssimulationen bei Verbrennung mit 30% O <sub>2</sub> . . . . .	86
7.5.1	Analyse der Spezieskonzentrationen bei Verbrennung mit 30% O <sub>2</sub> . . . . .	86

7.5.2	Ergebnisse 42CrMo4 . . . . .	89
7.5.3	Ergebnisse Baustahl . . . . .	91
7.6	Ergebnisse der Verzunderungssimulationen bei Verbrennung mit 100% O <sub>2</sub> . . . . .	92
7.6.1	Analyse der Spezieskonzentrationen bei Verbrennung mit 100% O <sub>2</sub> . . . . .	92
7.6.2	Ergebnisse 42CrMo4 . . . . .	94
7.6.3	Ergebnisse Baustahl . . . . .	96
7.7	Gegenüberstellung der unterschiedlichen O <sub>2</sub> -Anreicherungen . . .	97
7.7.1	Ergebnisse 42CrMo4 . . . . .	97
7.7.2	Ergebnisse Baustahl . . . . .	98
7.8	Stickstoffstudie . . . . .	100
7.8.1	Analyse der Spezieskonzentrationen bei Verbrennung mit 21% O <sub>2</sub> und lokaler N <sub>2</sub> Eindüsung . . . . .	101
7.8.2	Ergebnisse 42CrMo4 . . . . .	103
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick</b>	<b>106</b>
8.1	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	106
8.2	Ausblick . . . . .	107
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>108</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>111</b>
	<b>Literatur</b>	<b>112</b>

# 1 Einleitung

Stahl ist der wohl bedeutendste Werkstoff des letzten Jahrtausends. Bereits in der Antike wurde mittels Holzkohle befeuerten Öfen Eisenerz erwärmt und zu Konsumgütern oder Waffen verarbeitet. Erste Aufzeichnungen über die Herstellung von Stahl fand man im Nahen Osten und datieren auf ca. 1400 Jahre vor Christus. Im europäischen Raum begann man ca. um 800 vor Christus mit der Verarbeitung von Eisen, wodurch diese Epoche auch Eisenzeit genannt wird. Ab der ersten industriellen Revolution in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts wurde Stahl, aufgrund neuer Technologien wie dem Siemens-Martin-Verfahren, zur Massenware. In der heutigen Zeit sieht sich vor allem die westliche Stahlindustrie mit einem Überangebot aus dem asiatischen Raum konfrontiert. Laut Worldsteel wurden 2016 weltweit 1.6296 Mrd. Tonnen Stahl produziert [1]. Wie aus Abbildung 1.1 zu erkennen ist, stagniert die europäische Stahlindustrie bei steigender globaler Produktion. So betrug der prozentuale Anteil im Jahr 1996 noch 23% der Gesamtproduktion, liegt er heute nur mehr bei 9%.

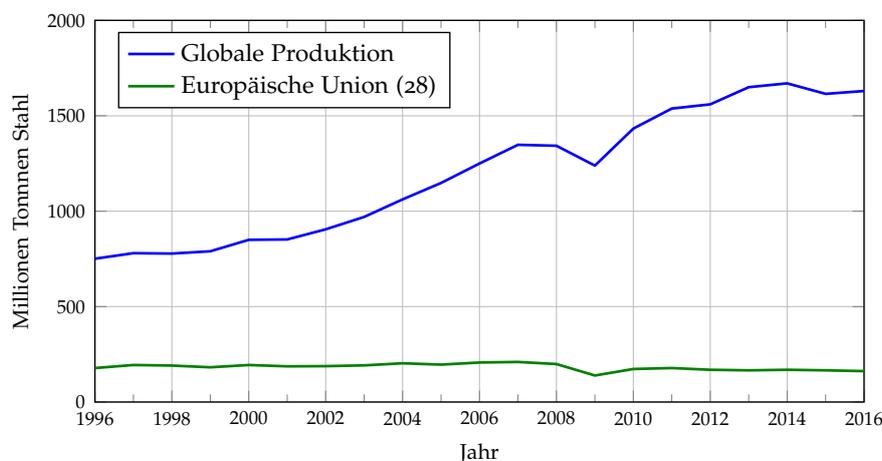


Abbildung 1.1: Rohstahlproduktion [1]

Um wettbewerbsfähig zu bleiben, können die Kosten nicht nur durch geringeren Energieverbrauch, höhere Produktqualität und Produktivität, sondern auch durch Verringerung des Massenverlusts des Materials beim Erwärmen erreicht werden. Deshalb ist man in der Stahlindustrie daran interessiert, neue Verfahren zu entwickeln bzw. bestehende Technologien zu verbessern, um die Formation von Oxidschichten weitgehend zu vermeiden. [2]

Um die Performance neuer Verfahren beurteilen zu können werden sie meist einer physischen Validierung unterzogen. Neben diesen experimentellen Daten ist man zudem interessiert, Simulationsmodelle zu verwirklichen, da diese eine

kostengünstige und akkurate Möglichkeit bieten um ein Systemverhalten zu charakterisieren.

### 1.1 Motivation

Aufgrund des hohen Wettbewerbes stehen metallurgische Betriebe zunehmend unter Druck die Qualität, Kapazität und Prozessflexibilität zu erhöhen und die Kosten zu senken. Eine kostengünstige Möglichkeit stellt dabei die Steigerung des Wirkungsgrades bei Verbrennungsprozessen wie sie etwa bei Wärmebehandlungs-, Schmiede- und Wiedererwärmungsöfen vorkommt dar. Eine einfache Methode bietet dabei die sauerstoffangereicherte Verbrennung. Metallurgische Prozesse wie Schmieden, Wiedererwärmung und Wärmebehandlung können von dieser Technologie profitieren. Eine Veranschaulichung eines solchen Prozesses ist in Abbildung 1.2 gegeben. Ein wesentlicher Vorteil der sauerstoffangereicherten Verbrennung beruht auf der Tatsache, dass ein Wechsel von Luftbrennersystemen zu einem Sauerstoffbrennersystemen mit vergleichsweise geringen Investitionskosten erfolgen kann. Meist besteht die Möglichkeit ein bereits vorhandenes metallurgisches System zu adaptieren, wodurch kein gesamter Systemwechsel erfolgen muss um die geforderten Ziele zu erreichen. Wird die Luft mit Sauerstoff angereichert oder gar durch reinen Sauerstoff ersetzt, man spricht hier von oxy-fuel, wird gleichzeitig der prozentuale Anteil des Luftstickstoffs reduziert. Diese Reduktion des Stickstoffs führt zu einem geringeren Abgasmassenstrom was zu einer Verkleinerung von Anlagenkomponenten wie Kompressoren, Brenner und Gebläse führt. Die Kosten für die Abgasreinigung können zudem auch stark reduziert werden. Zudem führt eine Reduktion des Stickstoffanteils zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten und Verbrennungstemperaturen. Ein weiterer positiver Effekt beruht auf der Tatsache, dass aufgrund der Reduktion des Stickstoffes die Bildung von Stickoxiden reduziert, beziehungsweise komplett vermieden werden kann. Jedoch besteht die Gefahr, dass aufgrund des erhöhten Anteils an oxidierenden Gasen, die Produktqualität leidet. Um das Oxidationsverhalten von Stahl vorhersagen zu können ist man daher interessiert basierend auf empirischen Daten Simulationsmodelle zu entwickeln. [3]



Abbildung 1.2: Verzunderter Bauteil [4]

## 1.2 Allgemeines zur Sauerstoffanreicherung

Trockene Luft besteht vorwiegend aus den zwei Komponenten, Sauerstoff (21 vol.-%) und Stickstoff (79 vol.-%). Wird Brennstoff mit dem Oxidator Luft verbrannt fungiert der Stickstoff als Ballast, da er einen Teil der Wärme die während der chemischen Reaktion in der Flamme freigesetzt wird, absorbiert. Zusätzlich entstehen unerwünschte Nebenprodukte ( $NO_x$ ), welche die Kosten der Abgasnachbehandlung erhöhen. [3]

Bei hohen Temperaturen erfolgt der Großteil der Wärmeübertragung auf das Werkstück und die Ofenwände durch Strahlung. Eine höhere Flammentemperatur führt zu einer höheren Strahlungsintensität und somit zu einer verbesserten Wärmeübertragung. Auch wird die Strahlungseigenschaft des Rauchgases durch den erhöhten Gehalt an  $H_2O$  und  $CO_2$  positiv beeinflusst. Da bei der sauerstoffangereicherten Verbrennung eine höhere Wärmeübertragung aufgrund Strahlung erreicht wird, kann mehr Wärme aus dem Verbrennungsprozess auf das zu erwärmende Gut übertragen werden. Die folgenden Effekte sind die Grundlage für den Einsatz einer sauerstoffangereicherten Verbrennung [5]:

- **Steigerung der Produktivität:** Aufgrund einer höheren Flammentemperatur und des daraus resultieren gesteigerten Wärmeeintrags auf das zu erwärmende Gut, können größere Durchsatzraten realisiert werden.
- **Steigerung der Effizienz:** Wärmeverluste durch das Rauchgas werden durch eine Reduzierung von  $N_2$  und somit mit einem reduzierten Rauchgasmassenstrom realisiert.
- **Geringere Investitionskosten:** Aufgrund eines verringerten Rauchgasvolumenstrom können Geräte wie Gebläse, Kompressoren, Brenner, etc. kostengünstiger ausgeführt werden.
- **Verbesserte Produktqualität:** Direkte Flammwirkung auf das zu erwärmende Gut kann durch kürzere Oxy-fuel-Flammen im Vergleich zur herkömmlichen Luft-Kraftstoff-Verbrennung vermieden werden, was zu einer Steigerung der Produktqualität führen kann.
- **Höhere Flexibilität:** Die Menge an Sauerstoff im Oxidationsmittel kann für unterschiedliche Betriebsbedingungen angepasst werden.

## 1.3 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Zunderbildungsrate für verschiedene Stähle mittels numerischer Verfahren berechnen zu können. Diese ist im Wesentlichen eine Funktion aus der lokalen Temperatur und Spezieskonzentration der oxidierenden Gase an der Stahloberfläche. Da kommerzielle CFD Programme keine Modelle für Zunderraten hinterlegt haben, soll im ersten Schritt ein Modell erstellt werden, welches die Vorhersage der Zunderbildung von Stahl in Wiedererwärmungsprozessen ermöglicht. Dieses Modell soll über einen weiten Bereich der

Abgaszusammensetzung Gültigkeit aufweisen, da neben der herkömmlichen Luftverbrennung auch Simulationen für sauerstoffangereicherte Verbrennungsverhältnisse, bis hin zur Reinsauerstoffverbrennung realisiert werden sollen. Zudem sollen die temperaturabhängigen Stahlparameter Dichte  $\rho$ , spezifische Wärmekapazität  $c_p$  und Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  ebenfalls in die Berechnung mit einfließen.

In einem nächsten Schritt soll das Modell einer Validierung unterzogen werden. Dazu stehen Messdaten zweier, in der Industrie gefragter Stähle, zur Verfügung.

Nach erfolgreicher Validierung des Modells soll das Verzunderungsverhalten anhand transienter Simulationen wiedergegeben werden. Dazu werden Stahlscheiben für einen Zeitraum von einer Stunde in einem auf 1200°C vorgeheizten Versuchsofen erwärmt. Während dieses transienten Aufheizvorganges soll dabei eine kontinuierliche Aufzeichnung der gebildeten Zundermasse durchgeführt werden.

Abschließend soll untersucht werden ob ein gezielter Einsatz von Inertgas eine Reduktion der Zunderschicht ermöglicht, bzw. energetisch und wirtschaftlich für die Stahlindustrie von Interesse ist.

## 2 Theoretische Grundlagen der Verzunderung

Dieses Kapitel beschreibt die Prinzipien der Oxidation von Metallen mit dem Oxidator Sauerstoff. In der folgenden Arbeit wird vor allem auf die Hochtemperaturoxidation von Stahl in Industrieöfen eingegangen. Der Begriff Hochtemperaturoxidation erfordert eine Definition, denn im Gegensatz zur atmosphärischen Korrosion sind die Temperaturen hoch genug, sodass Wasser nur in der gasförmigen Phase vorliegt. Meist spricht man von Hochtemperaturoxidation ab Temperaturen von 500°C. Solche Bedingungen führen zu schnelleren Reaktionsmechanismen und steigender Metaldiffusion, was zu einem rapiden Oxidschichtwachstum führt. Dünnere Oxidfilme werden oft als Anlaufschichten bezeichnet, sie treten oft bei niedrigen Temperaturen oder kurzen Verweilzeiten auf. Die Reaktion kann sowohl in reinem Sauerstoff O<sub>2</sub> als auch in kombinierten Formationen wie CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und CO stattfinden. [6] [7]

Manche Metalle bilden eine schützende Oxidschicht, welche das Metall von der oxidierenden Atmosphäre trennt (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, etc.). Der Transport der Reaktanden durch die gebildete Oxidationsschicht limitiert die Geschwindigkeit der weiteren Reaktion. Werkstoffe bzw. Metallegierungen welche in Hochtemperaturumgebung zum Einsatz kommen werden aufgrund ihrer Korrosionsbeständigkeit in folgende Kategorien eingeteilt: [7]

- Niedrig legierter Baustahl - Anwendung bis ca. 500°C, Bildung von Me<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Me=Fe, Cr)
- Titanbasislegierungen - Anwendung bis ca. 600°C, Bildung von TiO<sub>2</sub>
- Ferritische nichtrostende Stähle - Anwendung bis ca. 650°C (Temperaturlimit meist aufgrund der Kriechrate und nicht aufgrund der Oxidationsrate), Bildung von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schichten
- Austenitische Fe-Ni-Cr Legierungen - Anwendung bis ca. 850°C, Bildung von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schichten, höhere Kriechbeständigkeit als ferritische Stähle
- Austenitische Ni-Cr Legierungen - Anwendung bis ca. 950°C (Grenzwert für den Oxidationsschutz durch Chromoxidbildung), Bildung von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schichten
- Austenitische Ni-Cr-Al Legierungen, Aluminid und MeCrAlY Beschichtungen (Me=Ni, Co oder Fe) - Anwendung bis ca. 1100°C, Bildung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schichten
- Keramische Werkstoffe mit oxidationsresistenten Beschichtungen - Anwendung über 1100°C, Meist Bildung von SiO<sub>2</sub>

Der Arbeitsbereich eines Materials ist jedoch nur einer von mehreren Aspekten welcher betrachtet werden muss. Neben des Einsatzbereichs sind vor allem die

Temperaturen während des Herstellungsprozesses von großem Interesse. Wenn zum Beispiel ein Metall nicht für den Einsatz unter erhöhten Temperaturen geeignet ist, bedeutet dies nicht, dass während des Herstellungsprozesses (z.B.: Schmieden, Wärmebehandlung) solche Temperaturen auftreten können. Daraus folgt, dass für eine vollständige Charakterisierung eines Metalls, neben den Anwendungstemperaturen auch die Produktionstemperaturen berücksichtigt werden müssen. Tabelle 2.1 zeigt Arbeitstemperaturen für ausgewählte metallurgische Prozesse.

Tabelle 2.1: Prozesstemperaturen in Industrieöfen [8]

Material	Prozess	Temperatur in °C
Stahlbrammen	Warmumformung	1200 – 1280
Stahlband, kalt gewalzt	Rekristallisationsglühen	
Normalstahl		680 – 760
austenitischer rostfreier Stahl		960 – 1230
ferritischer rostfreier Stahl		650 – 830
martensitischer rostfreier Stahl		830 – 900
Stahl	Schmelzen	1450 – 1650
	Einsatzhärten	870 – 930
	Carbonitrieren	500 – 900
	Aufkohlen	800 – 950
	Nitrieren	800 – 950

Eine wichtige Rolle spielt die homologe Temperatur  $T_H$  eines Metalls, welche in Gleichung (2.1) angeführt ist. Sie beschreibt das Verhältnis der Einsatztemperatur zur Schmelztemperatur und sollte möglichst gering sein [6]. In Tabelle 2.2 sind die homologen Temperaturen einiger Werkstoffe angeführt. Prinzipiell sollte  $T_H$  nicht größer als 0.3 - 0.4 sein.

$$T_H = \frac{T}{T_S} \quad (2.1)$$

Tabelle 2.2: Homologe Temperaturen einiger Elemente

Metall	Schmelzpunkt in °C	Homologe Temperatur für 500°C
Magnesium	649	0.84
Kupfer	1083	0.57
Eisen	1538	0.43
Chrom	1863	0.36
Wolfram	3422	0.21

## 2.1 Thermodynamik der Oxidation

Die Reaktion von Metall mit Sauerstoff hängt von der Thermodynamik und Kinetik der Oxidation ab. Die Thermodynamik gibt an, ob eine Reaktion energetisch möglich ist und sie beschreibt die Stabilität von Phasen im Gleichgewicht. Die Bildung von Eisenoxiden läuft bei extrem niedrigen Drücken ab, sodass die Oxidation nicht vollständig vermieden werden kann. Bei Sauerstoffpartialdrücken über dem Formationsdruck  $p_{O_2}$ , wie er in Gleichung (2.2) angeführt ist, erfolgt die Oxidation des Metalls. Die Gibbs'sche freie Energie  $\Delta G_R^0$  wird mit der Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H_R^0$  und der Standardreaktionsentropie nach Gleichung (2.3) berechnet. [6]

$$p_{O_2} = \exp\left(\frac{\Delta G_R^0}{R_m \cdot T}\right) \quad (2.2)$$

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T \cdot \Delta S_R^0 \quad (2.3)$$

Die Gleichgewichtskonstante ist mit der freien Standardreaktionsenthalpie folgendermaßen verbunden (2.4):

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_R^0}{R_m \cdot T} \quad (2.4)$$

$K_p$  kann auch über die Aktivitäten der nicht gasförmigen Komponenten und den Partialdrücken der gasförmigen Komponenten berechnet werden. In Gleichung (2.5) ist die Reaktionsgleichung eines Oxidationsprozesses in ihrer allgemeinen Form angeführt. [6]



Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes ist es möglich die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  zu bestimmen.

$$K_p = \frac{a_{M_aO_b}^{2/b}}{a_M^{2a/b} \cdot p_{O_2}} \quad (2.6)$$

Mit Gleichung (2.8) erhält man das in Abbildung 2.1 dargestellte Richardson-Ellingham-Diagramm. Die Kurven stellen die Gleichgewichtszustände der jeweiligen Metallreaktionen dar. Je negativer die Gibbs'sche freie Energie ist, desto stabiler ist das Oxid. Oberhalb der Kurve ist das Oxid stabil und unterhalb das Metall. Die Aktivität im Standardzustand von reinen Komponenten wird mit  $a = 1$  definiert, daraus folgt, dass nur der Druck des jeweiligen Gases eine Rolle spielt. Für eine Oxidationsreaktion berechnet sich die Gleichgewichtskonstante nach Gleichung (2.7).

$$K_p = \frac{1}{p_{O_2}} \quad (2.7)$$

$$\ln p_{O_2} = \frac{\Delta G_R^0}{R_m \cdot T} - \frac{\Delta S_R^0}{R_m} \quad (2.8)$$

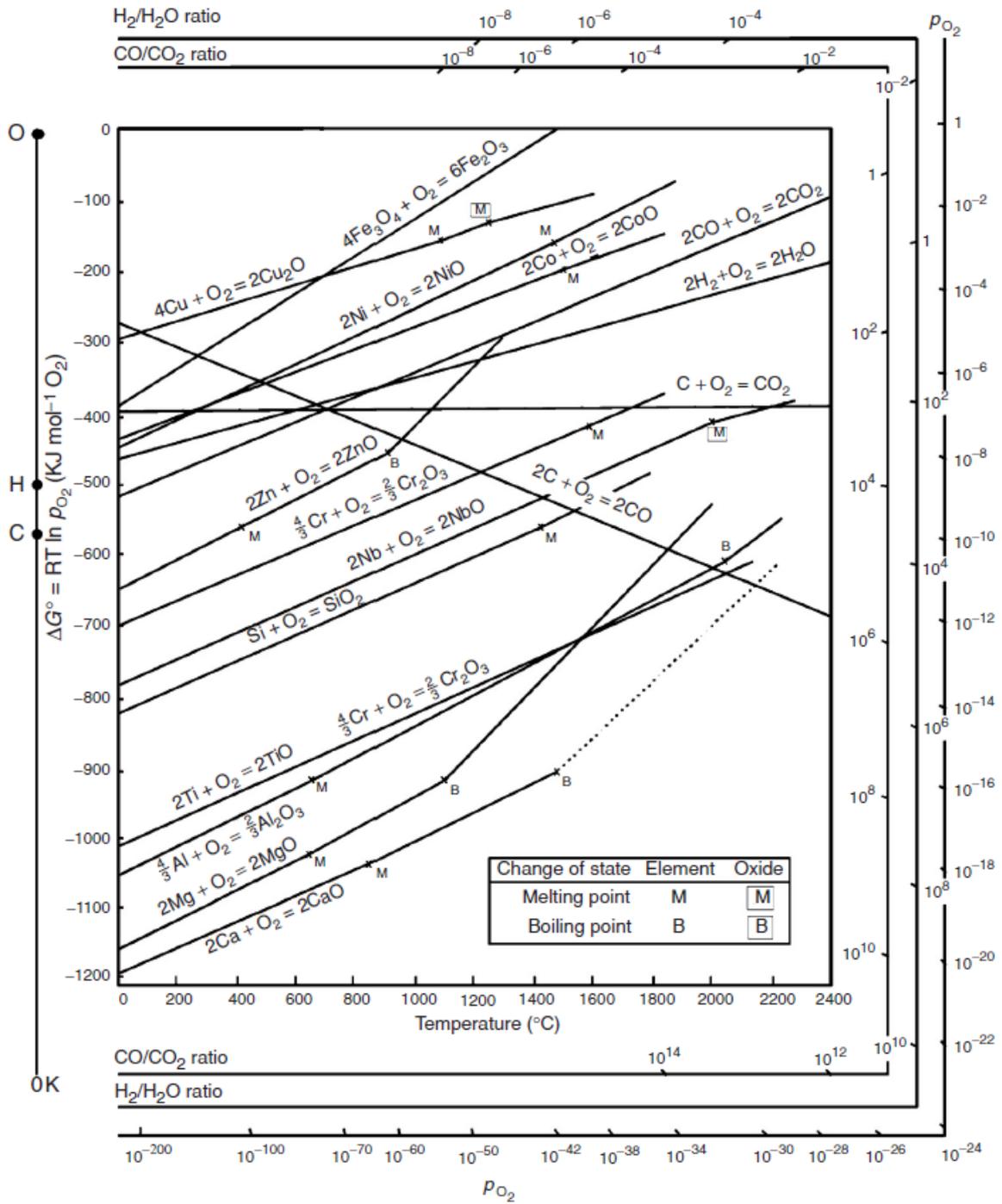


Abbildung 2.1: Richardson Ellingham Diagramm [9]

Es kann jedoch nicht vorhergesagt werden ob sich eine geschlossene Deckschicht bilden kann, bzw. wie dick sie ist, hängt vor allem von der Kinetik ab und weniger von der Thermodynamik. In Analogie zur elektrochemischen Spannungsreihe werden Elemente mit einem höheren  $O_2$  Dissoziationsdruck als edlere Metalle bezeichnet als jene mit vergleichsweise niedrigerem. [6]

## 2.2 Kinetik der Oxiddeckschichtbildung

Die Kinetik der Verzunderung wird meist gravimetrisch gemessen. Dabei wird die Änderung der Probenmasse aufgrund der Reaktion des Sauerstoffs mit dem Versuchsobjekt bestimmt. Stand der Technik sind Messungen unter isothermer Atmosphäre mittels Thermowaage. Die Änderung der Probenmasse wird üblicherweise auf die Ausgangsoberfläche bezogen, für die es jedoch keine genormten Abmessungen gibt. [6] [2]

Die Massenänderung während der Verzunderung kann dabei unterschiedlichen Gesetzen folgen. Siehe dazu Abbildung 2.2. Im Folgenden werden die bei der Verzunderung von Stahl auftretenden Gesetze genauer beschrieben.

- Logarithmische Massenzunahme
- Durchbruchoxidation (Breakaway-Oxidation)
- Massenabnahme
- Parabolische Massenzunahme
- Lineare Massenzunahme

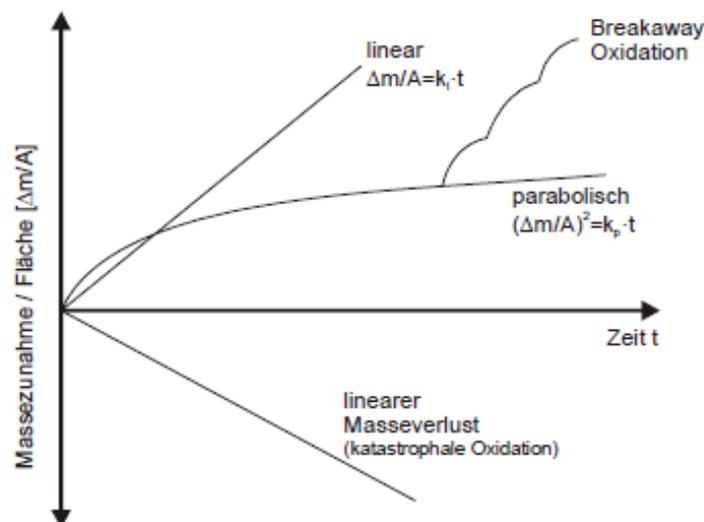


Abbildung 2.2: Oxidationsgesetze [10]

### 2.2.1 Logarithmisches Oxidationsgesetz

Diese Art der Oxidation stellt man am häufigsten bei Metallen und Legierungen bei Temperaturen unter  $500^\circ\text{C}$  fest [6]. Bei der Hochtemperaturoxidation wird

logarithmisches Oxidwachstum nicht auftreten, daher wird in diesem Punkt auch nicht weiter darauf eingegangen.

### 2.2.2 Durchbruchoxidation

Die Durchbruchoxidation (Breakaway-Oxidation) kann nach dem Übergang von schützender auf eine nicht schützende Oxidschicht auftreten. Es ist darauf zu achten, dass in Abbildung 2.2 die Brutto-Massenzunahme eingetragen ist, das heißt es wird die gesamte gebildete Oxidschicht angegeben. In Wirklichkeit stellt sich durch das Abplatzen der Deckschicht ein Massenverlust ein.

### 2.2.3 Massenabnahme durch Oxidation

Die bereits beschriebenen Oxidationsvorgänge gehen immer mit einer Erhöhung der Masse einher. Bei der Bildung von flüchtigen oder flüssigen Oxiden besteht jedoch auch die Möglichkeit der Massenabnahme. Diese Form der Verzunderung, auch als katastrophale Oxidation bezeichnet, folgt dabei meist dem linearen Gesetz. Katastrophale Oxidation tritt des öfteren bei Stählen mit einem hohen Anteil an Legierungselementen auf. Beispiele dafür sind Stähle mit einem hohen Molybdän- oder Vanadiumgehalt. [6] [11]

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right) = k_a \cdot t \quad (2.9)$$

### 2.2.4 Lineares Oxidationsgesetz

Das lineare Oxidationsgesetz weist auf eine geschwindigkeitsbestimmende Phasengrenzreaktion hin, welche meist mit der Bildung von porösen Deckschichten einhergeht. Ein Auftreten des linearen Zeitgesetzes ist auch bei porenfreien Deckschichten möglich, sofern die Deckschicht sehr stark fehlgeordnet ist, wie dies des Öfteren bei FeO zutrifft, sodass bei einer gewissen Temperatur (900°C) die Aktivierungsenergie der Ionenwanderung geringer ist als die der Phasengrenzvorgänge. Die lineare Oxidationskonstante  $k_l$  kann mit Hilfe von Gleichung (2.10) bestimmt werden. Eine weitere Möglichkeit sie zu berechnen bietet die Arrheniusgleichung (2.11) [6]. Zu Beginn der Verzunderung bildet sich oft ein parabolisch anwachsender Oxidfilm, da hier die Diffusion der Sauerstoffionen den Prozess lenkt. Diese Oxidschicht bricht jedoch in kurzen Intervallen immer wieder auf und somit entsteht ein ständiger Kontakt zwischen frischem Metall und dem Sauerstoff aus der Atmosphäre [11].

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right) = k_l \cdot t \quad (2.10)$$

$$k_l = k_{0l} \cdot \exp\left(\frac{-E_{al}}{R_m \cdot T}\right) \quad (2.11)$$

### 2.2.5 Parabolisches Oxidationsgesetz

Da sich die Oxidationsrate mit der Zeit kontinuierlich verlangsamt sollte das betreffende Metall bzw. die Metalllegierung für den Einsatz unter hohen Temperaturen nach dem parabolischen Gesetz verzundern. Die weitere Oxidation wird demnach durch die Bildung der Oxidschicht erschwert. Die Verzunderungskonstante kann dabei entweder auf die Masse (Gleichung (2.12)) oder auf die Schichtdicke (Gleichung (2.13)) bezogen werden. Die auf die Schichtdicke bezogene Oxidationskonstante wird auch nach ihrem Entdecker G. Tammann als das *Tammann'sche Zundergesetz* bezeichnet. [6]

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p \cdot t \quad (2.12)$$

$$s^2 = k'_p \cdot t \quad (2.13)$$

Für das parabolische Oxidationswachstum ist vor allem die Diffusion maßgeblich, daher kann es mit Hilfe des 1. Fick'schen Gesetzes hergeleitet werden. Dieses ist in Gleichung (2.14) angeführt. Aus dem Fick'schen Gesetz folgt, dass sich das zeitliche Anwachsen der Schichtdicke proportional zum Materialfluss  $j$  pro Zeit und Fläche verhält. Wobei  $N$  die Anzahl der diffundierten Atome und  $A$  die betrachtete Diffusionsfläche beschreibt. Das Konzentrationsgefälle  $dc$  der maßgeblichen Ionenart über der Oxidschichtdicke bestimmt die Richtung des Diffusionstransportes.  $D$  ist der effektive Diffusionskoeffizient im Oxid. [6]

$$j = \frac{N}{A \cdot t} = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.14)$$

$$\frac{ds}{dt} \sim j = -D \frac{\Delta c}{s} \quad \text{oder} \quad \frac{ds}{dt} = \frac{k^*}{s} \quad (2.15)$$

Unter der Bedingung  $s(t = 0) = 0$  ist es möglich das parabolische Verzunderungsgesetz zu bestimmen, wobei  $s$  die Dicke der Zunderschicht repräsentiert. Die schichtbezogenen und massenbezogenen Verzunderungskonstanten lassen sich ineinander umrechnen. Dabei ist  $A$  die noch nicht oxidierte Fläche zum Zeitpunkt  $t = 0$ ,  $\Delta m$  die durch den Vorgang aufgenommene Masse an  $O_2$ ,  $V_{Oxid}$  das Volumen der Deckschicht und  $\rho_{Oxid}$  die Dichte der Zunderschicht. Es sei an dieser Stelle jedoch angemerkt, dass es sich in diesem Fall um ein vereinfachtes Modell handelt bei dem die Annahme getroffen wurde, dass die Zunderschicht nur in eine Richtung wächst.

$$k'_p = k_p \cdot \left(\frac{s \cdot A}{\Delta m}\right)^2 = k_p \cdot \left(\frac{V_{Oxid}}{\Delta m}\right)^2 = k_p \cdot \left(\frac{m_{Oxid}}{\rho_{Oxid} \cdot \Delta m}\right)^2 \quad (2.16)$$

Mit Hilfe der Masse des aufgenommenen Sauerstoffs  $\Delta m$  und der Kenntnis über die stöchiometrische Zusammensetzung des Oxides  $M_a O_b$  ist es möglich die äquivalente Schichtdicke der Oxidschicht zu berechnen. Dabei ist  $M_{Oxid}$  die

relative Molmasse des Oxids,  $M_O$  die relative Atommasse des Sauerstoffs und  $b$  die Anzahl Sauerstoffatome pro Mol  $M_aO_b$ . In Tabelle 2.3 sind die Dichten  $\rho$ , Schmelzpunkte  $T_S$  und molare Massen  $M$  einiger Oxide angeführt. [6]

$$\frac{m_{Oxid}}{\Delta m} = \frac{M_{Oxid}}{b \cdot M_O} \quad (2.17)$$

$$k'_p = k_p \cdot \left( \frac{M_{Oxid}}{\rho_{Oxid} \cdot b \cdot M_O} \right)^2 \quad (2.18)$$

Tabelle 2.3: Dichten, Schmelzpunkte und molare Massen einiger Oxide [6]

Oxid	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
$\rho$ in $g/cm^3$	5.2	3.9	6.4	2.4	5.9	7.2	5.2	3.4
$T_S$ in $^\circ C$	2435	2053	1935	1725	1420	1597	1564	658
$M$ in $g/mol$	152	102	75	60	72	232	160	182

Wie in Abbildung 2.2 ersichtlich ist eignen sich für einen Einsatz unter erhöhten Temperaturen in oxidierender Atmosphäre nur Werkstoffe mit annähernd parabolischen Oxidwachstum und möglichst geringem  $k_p$ -Wert.

Die parabolische Oxidationskonstante lässt sich in Analogie zur linearen nach einer Arrhenius-Funktion beschreiben. Jedoch ist die Aktivierungsenergie in der Regel bedeutend höher als es bei der linearen Verzunderung der Fall ist.

$$k_p = k_{0p} \cdot \exp\left(\frac{-E_{ap}}{R_m \cdot T}\right) \quad (2.19)$$

In Abbildung 2.3 ist ein Arrhenius Plot dieser Abhängigkeit für einige Metalloxide die sich genau nach dem parabolischen Oxidationsgesetz beschreiben lassen dargestellt. Messungen von [2] und [12] zeigten, dass die Aktivierungsenergie bei parabolischem Oxidwachstum in feuchter Atmosphäre ca.  $150 kJ/mol$  beträgt. In Kapitel 6 wird ein detaillierter Überblick über solche Arrhenius-Auftragungen gegeben und die aus Simulationen gewonnen Daten kritisch analysiert.

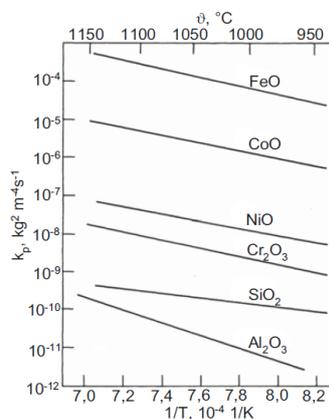


Abbildung 2.3: Arrheniusauftrag [6]

Die Idee des parabolischen Oxidwachstums geht auf C. Wagner [6] zurück. Es beruht auf der Annahme, dass sich bei Oxidationsbeginn ein rissfreier und optimal haftender Oxidfilm bildet. Die freie Bildungsenthalpie des Oxids ist dabei die treibende Kraft. Für den Fall schützender Deckschichten ist der Diffusions-transport durch die Oxidschicht der geschwindigkeitsbestimmende Term. Bei den Oxiden handelt es sich vorwiegend um ionengebundene Kristallgitter, daher ist der Transport der beiden Ionenarten sowie der Elektronen zu berücksichtigen. In Abbildung 2.4 sind die Fälle für ein zweiwertiges Metall, also für ein MO-Oxid angeführt. [6] [13] [14]

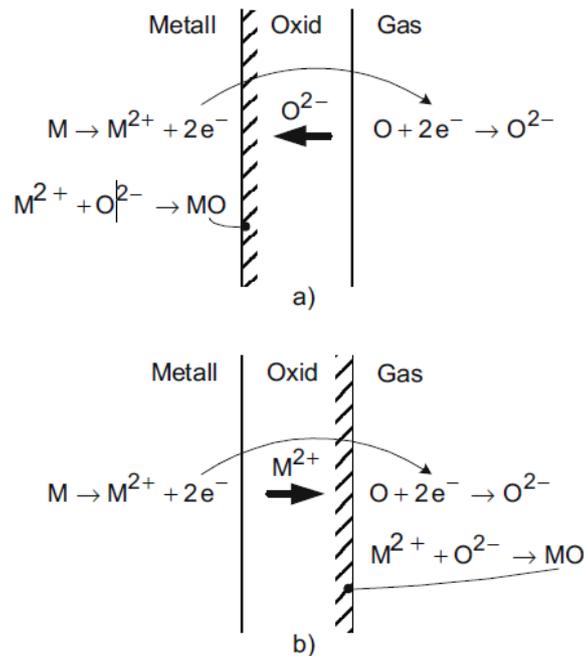


Abbildung 2.4: Parabolisches Deckschichtwachstum nach Wagner's Modell [6]

- Die Sauerstoffanionen diffundieren schneller durch das Oxid als die Metallkationen, als Resultat wächst die Schicht an der Metall/Oxid-Grenzfläche ( $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $UO_2$ ,  $ZrO_2$ )
- Die Metallkationen diffundieren schneller durch das Oxid als die Sauerstoffanionen, daher wächst die Schicht an der Oxid/Gas-Grenzfläche ( $CoO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Cu_2O$ ,  $FeO$ ,  $NiO$ )

Die Diffusionsgeschwindigkeit der Sauerstoff- bzw. Metallionen im Oxid ist in der Regel nicht ident. Neben dieser Tatsache kann auch die Beweglichkeit der Elektronen zum geschwindigkeitsbestimmenden Faktor werden. [6] [13] [15]

An der Phasengrenze Metall/Oxid liegt der  $O_2$  Gleichgewichtsdruck vor, der mit Hilfe von Gleichung (2.2) berechnet, bzw. aus dem Richardson Ellingham Diagramm (Abbildung 2.1) abgelesen werden kann. Die Differenz des  $O_2$  Gleichgewichtsdrucks und des  $O_2$  Partialdrucks führen zu einem Gefälle in der Oxidschicht. Der Konzentrationsunterschied zwischen der Metall/Oxid-Grenzfläche und der Oxid/Gas-Oberfläche stellt hier die treibende Kraft für den gerichteten Diffusionstransport durch die Schicht dar. Die Diffusion in Ionengittern ist ebenso ein thermisch aktivierter Vorgang wie die Diffusion in Metallgittern, daher folgt

die Temperaturabhängigkeit laut Gleichung (2.19).

Um die Diffusionsvorgänge beurteilen zu können ist es auch wichtig die Defektstrukturen des Oxids zu kennen, hierzu zählen bei Ionenkristallen sämtliche punktförmigen Gitterfehler, sowie elektronische Defekte (zusätzliche Elektronen bzw. Defektelektronen). Eine Vielzahl der ionischen Oxide bestehen entweder aus einer hexagonalen- (hdP) oder kubisch flächenzentrierter- (kfz) Anordnung der größeren Sauerstoffionen, in der die kleineren Metallionen an interstitielle Plätze angeordnet sind. Diese Gitter können folgende Punktfehler haben [6]:

- a) Metallionen (=Kationen) - Leerstellen
- b) Sauerstoff (=Anionen) - Leerstellen
- c) Metallionen-Zwischengitterionen: Hier werden interstitielle Plätze durch zusätzliche Kationen besetzt
- d) Sauerstoff-Zwischengitterionen: Hier werden interstitielle Plätze durch zusätzliche Anionen besetzt

Das Auftreten von Fehlstellen im Oxidgitter weist zwangsweise auf eine Abweichung der Stöchiometrie im behandelten Oxid hin. Tabelle 2.4 liefert einen Überblick über die möglichen Arten von nichtstöchiometrischen Oxiden.

Tabelle 2.4: Oxide und deren Eigenschaften [6]

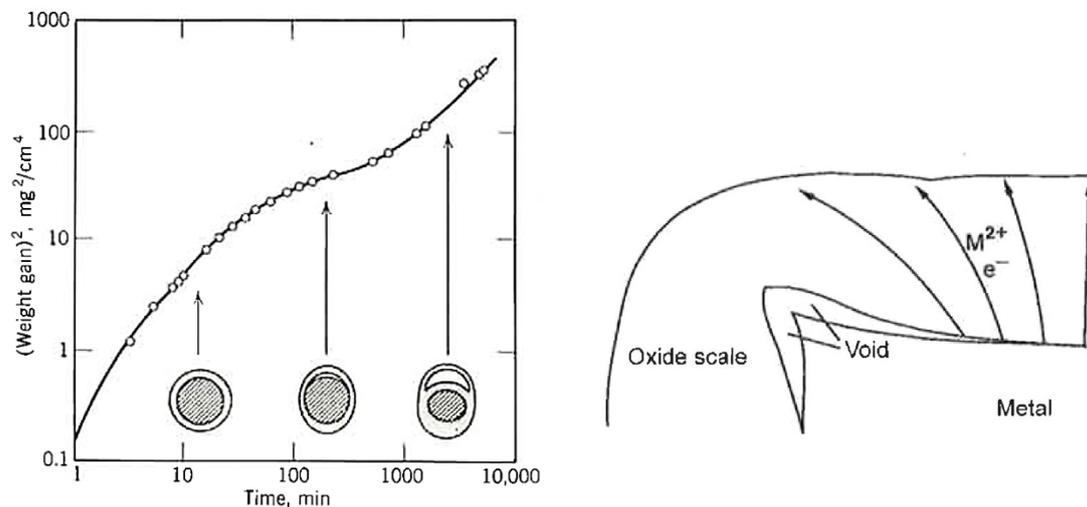
Art der Nichtstöchiometrie	Schreibweise	Defekte	HL-Typ	Wachstum	Bsp.
O-Defizit	$M_aO_{b-y}$	Anionen-leerstellen	n	Sauerstoffdiffusion	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub>
O-Überschuss	$M_aO_{b+y}$	interstitielle Anionen	p	Sauerstoffdiffusion	/
M-Defizit	$M_{a-x}O_b$	Kationen-leerstellen	p	Metalldiffusion	FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NiO
M-Überschuss	$M_{a+x}O_b$	interstitielle Kationen	n	Metalldiffusion	ZnO

Der geschwindigkeitsbestimmende Diffusionsvorgang wird durch die vorliegende Defektart bestimmt, daraus ist zu schließen, dass sich der einstellende  $k_p$  Wert proportional zur Konzentration der Defekte und zur Nichtstöchiometrie verhält. Diffusionsraten nahezu stöchiometrischer Oxide sind daher als eher gering anzusehen (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). [6] [2]

## 2.3 Reale Verläufe

In Abbildung 2.2 sind die möglichen Oxidationsgesetze dargestellt. In der Praxis treten hingegen oft Abweichungen zu diesen idealisierten Verläufen auf, welche im folgenden Abschnitt behandelt werden.

Abbildung 2.5 zeigt die Auswirkungen des Verlustes der Adhäsion der Zunderschicht auf die parabolische Oxidationskonstante und den Diffusionsabstand für Kationen. In thermogravimetrischen Analysen führt diese Hohlrumbildung zu einer Änderung der Steigung. Während der Oxidation kann der Kontakt zwischen Zunderschicht und Metall an Kanten und Ecken verloren gehen, was zu einer Verringerung der Versorgung der Kationen führt. Die Kationen haben einen längeren Diffusionsweg um die Grenzfläche Oxid/Gas zu erreichen. Als Ergebnis fällt die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Ein Kontaktverlust kann die Bildung einer porösen Zone in der Zunderschicht an der Grenzfläche Metall/Oxid bewirken. [7] [2]



(a) Einfluss auf die Kinetik der Oxidation    (b) Längere Diffusionsweg für Kationen

Abbildung 2.5: Adhäsionsverlust der Zunderschicht [2]

Wenn die Hohlrumbildung zu Rissen in der Oxidschicht führt kann das Metall wieder direkt mit der Atmosphäre reagieren, was zu einer Erhöhung der Oxidation führt. Abbildung 2.6 zeigt die hypothetische Kurve der Verzunderung im Vergleich mit der real auftretenden. Diese Diskrepanz sollte bei der Interpretation der Ergebnisse stets berücksichtigt werden [7]. An dieser Stelle sei festgehalten, dass für die Modellbildung der Verzunderungsrate für die CFD-Simulationen mit idealisierten Verläufen, wie sie in Abbildung 2.2 dargestellt sind, gearbeitet wurde.

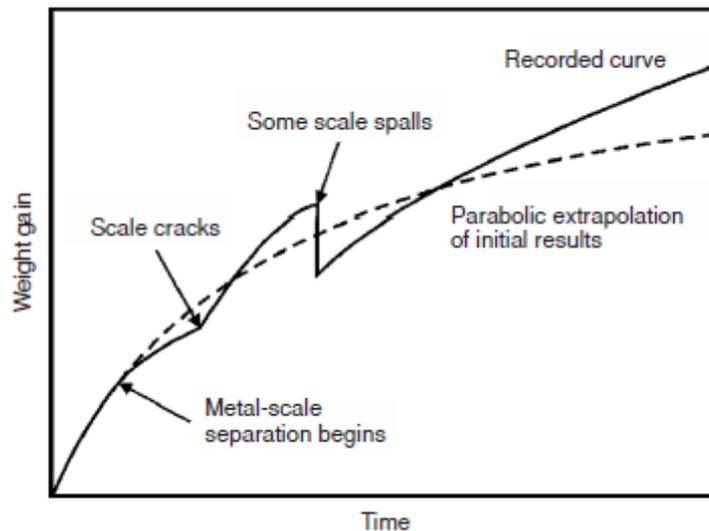


Abbildung 2.6: Hypothetische Massenzunahme im Vergleich zur Realität (überzeichnet dargestellt) [7]

## 2.4 Pilling-Bedworth Ratio (PBR)

Parabolisches Wachstum weist darauf hin, dass es sich um einen verlangsamten Oxidationsvorgang handelt und hier eine Diffusionsbarriere zwischen Metall und der sauerstoffhaltigen Atmosphäre aufgebaut wird. Eine lineare Massenzunahme weist darauf hin, dass die Zunderschicht nicht dicht ist und somit ständig Kontakt zwischen Metall und oxidierender Atmosphäre vorherrscht. Um Aussagen über die Bildung von Schutzschichten treffen zu können haben Pilling und Bedworth 1923 eine Regel gefunden. Während der Verzunderung entstehen Spannungen, die aus Volumenunterschieden zwischen dem gebildeten Oxid und dem verbrauchten Metallsubstrat entstehen. Diese Beziehung wird durch das in Gleichung (2.20) dargestellte Pilling- und Bedworth-Verhältnis, das sogenannte PBR, beschrieben. Pilling und Bedworth vermuteten, dass die Oxidation durch die Einwärtsdiffusion von Sauerstoff durch die Zunderschicht verursacht wird und an der Grenzfläche Metall/Oxid stattfindet. In Tabelle 2.5 sind die PBW-Werte einiger Oxide angeführt. [7] [2] [16] [17]

$$PBR = \frac{\text{Volumen des gebildeten Oxids}}{\text{Volumen des verbrauchten Metalls}} = \frac{M_{\text{Oxid}} \cdot \rho_{\text{Metall}}}{M_{\text{Metall}} \cdot n \cdot \rho_{\text{Oxid}}} \quad (2.20)$$

Tabelle 2.5: Pilling-Bedworth-Werte einiger Oxide [6]

Oxid	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	NiO	FeO	TiO <sub>2</sub>	CoO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
PBW	0.81	1.28	1.56	1.65	1.7	1.73	1.83	2.05	2.15

In Abbildung 2.7 sind die Modelle der Bildung von nicht schützenden Oxidschichten angeführt.

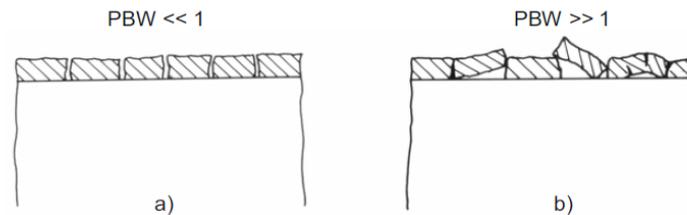


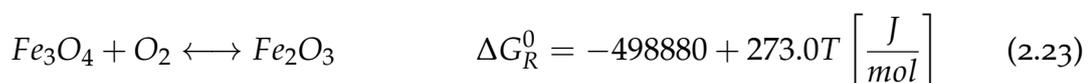
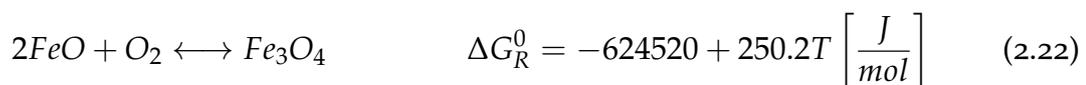
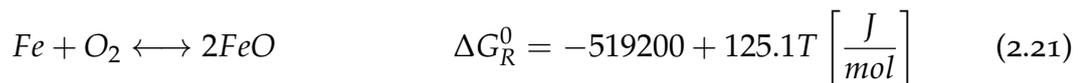
Abbildung 2.7: Nicht schützende Oxidschichten nach Pilling-Bedworth [6]

- a) Bei PBW-Werten  $< 1$  kommt es zur Rissbildung; keine Schutzwirkung
- b) Bei PBW-Werten von  $1 - 2$  bildet sich eine durchgehende passivierende Oxidschicht
- c) Bei PBW-Werten  $> 2$  kommt es zum Abheben, Einreißen und eventuellen Abplatzen der Oxidschicht

Für den Einsatz unter erhöhten Temperaturen sollten nur Metalle mit PBW-Werten  $> 1$  eingesetzt werden. Diese sind in der Lage schützende Schichten zu bilden, jedoch entstehen Druck-Wachstumsspannungen parallel zur Oberfläche wenn die Zunderschicht von innen wächst. Diese Schicht haftet und ist dicht, solange die generierten Spannungen gering sind. Steigen die Druckspannungen stark an, kommt es zum Lösen und Wegreißen kleiner Oxidplatten und somit zu einem direkten Zugang des Sauerstoffs zum Metall. Als Resultat geht das parabolische Deckschichtwachstum in das lineare über.

## 2.5 Oxidation von Eisen

Die Oxidation von Eisen liefert ein gutes Beispiel für die Bildung von Oxidschichten unterschiedlicher Zusammensetzung, bestehend aus  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Die Oxidationsvorgänge von Eisen sind weitreichend bekannt und in einer Vielzahl an Literatur niedergeschrieben. Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Oxidationsgrundsätze. Abbildung 2.8 zeigt das Phasendiagramm des Fe-O-Systems. Der Sauerstoffgehalt der Eisenoxide nimmt von Wüstit ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) auf Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) zu Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) zu. Wüstit ist bei Temperaturen unterhalb von  $570^\circ\text{C}$  thermisch nicht stabil. Basierend auf Gleichungen (2.2) bis (2.4) folgt die Bildung von Eisenoxid nach Gleichungen (2.21) bis (2.23), wobei  $\Delta G_R^0$  für die Gibbs'sche freie Enthalpie steht. Die Daten für  $\Delta G_R^0$  können aus dem Richardson Ellingham Diagramm (Abbildung 2.1) entnommen werden. [2] [18]



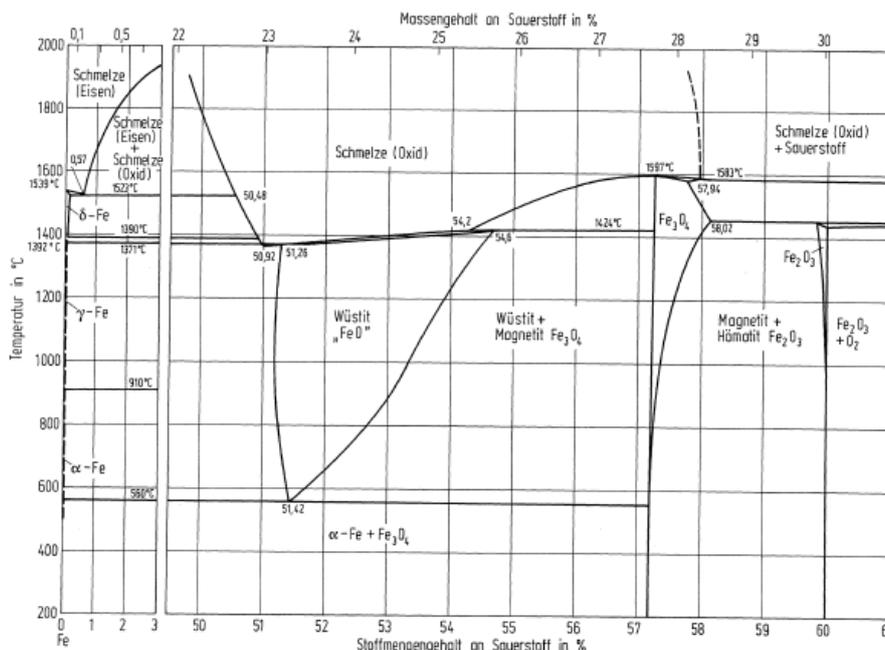


Abbildung 2.8: Phasendiagramm Eisen-Sauerstoff [19]

Tabelle 2.6 zeigt die Formationsdrücke von Wüstit, Magnetit und Hämatit bei 800, 1000 und 1200°C. Unter diesen Bedingungen bildet sich vorwiegend Wüstit, da es in diesem Bereich am thermodynamisch stabilsten ist. Betrachtet man die geringen Formationsdrücke erkennt man sofort, dass eine Oxidation in technischen Atmosphären nicht vermieden werden kann.

Tabelle 2.6: Formationsdrücke der Eisenoxide bei 800, 1000 und 1200°C in bar [2]

Temperatur in °C	Wüstit	Magnetit	Hämatit
800	$1.78 \cdot 10^{-19}$	$4.55 \cdot 10^{-18}$	$9.31 \cdot 10^{-11}$
1000	$1.67 \cdot 10^{-15}$	$2.73 \cdot 10^{-13}$	$6.21 \cdot 10^{-7}$
1200	$1.31 \cdot 10^{-12}$	$8.28 \cdot 10^{-10}$	$3.69 \cdot 10^{-4}$

Während des Oxidationsvorgangs werden in Abhängigkeit des vorhandenen Sauerstoffpartialdrucks und der Temperatur alle drei Oxide gebildet, jedoch in stark unterschiedlichen Schichtdicken. In Abbildung 2.9 sind die Massenanteile von Wüstit, Magnetit und Hämatit über der Oxidationstemperatur aufgetragen. Unterhalb von 570°C bildet sich fast ausschließlich Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mit einer dünnen Schicht Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Steigt die Temperatur jedoch über 570°C verliert die Bildung von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> an Bedeutung, hingegen steigt das Wachstum von FeO enorm. Ab Temperaturen über 750°C bildet sich fast ausschließlich FeO [20]. Andere Quellen gehen einen Schritt weiter und nehmen bei Simulationen von Verzunderungen an, dass ab einer Temperatur von 600°C der prozentuale Anteil von Wüstit, Magnetit und Hämatit gleich 95%, 4%, 1% ist [21].

Wie aus dem Eisen-Sauerstoff Phasendiagramm zu sehen ist, ist FeO nur oberhalb von 570°C stabil. FeO neigt beim Abkühlen gemäß Gleichung (2.24) zu

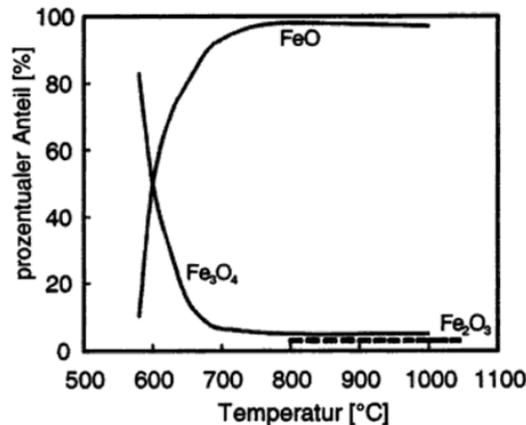


Abbildung 2.9: Massenanteile der Eisenoxide [20]

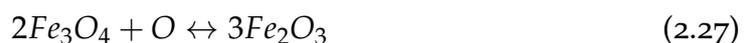
disproportionieren. Wird das verzunderte Werkstück jedoch sehr rasch auf Raumtemperatur abgekühlt bleibt das Wüstit als metastabiles Oxid erhalten.



### 2.5.1 Eisenoxide

Das Eisenoxid Wüstit kann bei 1000°C über einem Stöchiometriebereich von  $\text{Fe}_{0,88}\text{O}$  bis  $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$  existieren. Die hohe Anzahl der Kationenleerstellen führt zu einer hohen Mobilität von Kationen und Elektronen. Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hat eine inverse Spinell-Struktur, wo zweiwertige  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen Oktaederlücken und dreiwertige  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen tetraedrische Lücken besetzen. Erst bei hohen Temperaturen kann eine leichte Variation der Stöchiometrie gefunden werden.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kann in zwei Formen, wie  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (rhomboedrische Struktur) und  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (kubische Struktur) vorliegen. Oberhalb von 400°C oxidiert  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nur zu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Abbildung 2.10 zeigt die Oxidationsmechanismen von reinem Eisen. [2] [13] [18] [22] [23] [24]



### 2.5.2 Heterogener Ansatz der Oxidation

Im Folgenden wird auf die Einzelreaktionen der Oxidschichtbildung eingegangen. [7] [2] [23] [24]

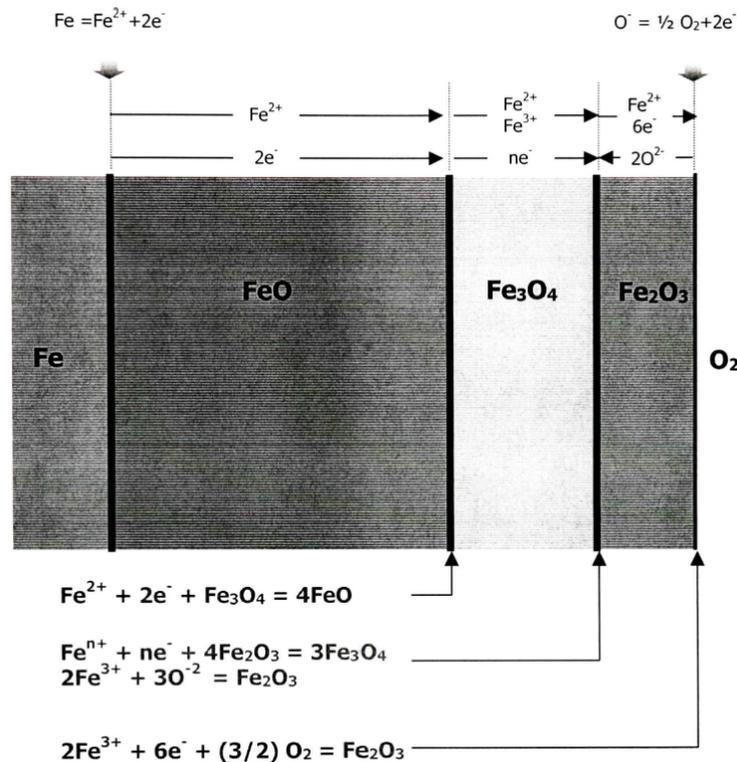


Abbildung 2.10: Oxidschichten FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Temperaturen über 570°C [24]

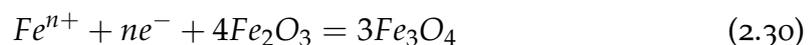
Eisen oxidiert nach Gleichung (2.28) an der Eisen/Wüstit Grenzfläche.



Eine Wanderung von  $Fe^{2+}$  und Elektronenmigration durch die FeO-Schicht über Eisenionenleerstellen und Defektelektronen findet statt. Magnetit wird durch  $Fe^{2+}$  und Elektronen an der Wüstit/Magnetit-Grenzfläche nach Gleichung (2.29) reduziert. [7] [2] [23] [24]

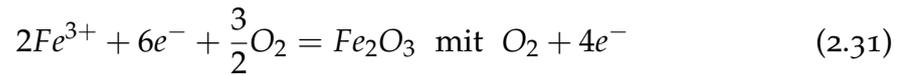


Der Überschuss an  $Fe^{2+}$  und Elektronen aus Gleichung (2.29) wandert über Eisenionenleerstellen, Defektelektronen und überschüssigen Elektronen durch die Magnetitschicht weiter nach außen. Magnetit wird an der Magnetit/Hämatit-Grenzfläche nach Gleichung (2.30) durch die Reduktion von Hämatit gebildet. Der Wert  $n$  ist 2 für  $Fe^{2+}$  und 3 für  $Fe^{3+}$ . [7] [2] [23][24]



Der Bildung von Hämatit tritt auf sofern [7] [2] [23] [24]:

- a) Die Kationen in der Hämatitschicht an der Oxid/Sauerstoff-Grenzfläche beweglich sind.



b) Die Anionen an der Magnetit/Hämatit-Grenzfläche beweglich sind.



An der äußeren Grenzfläche reagiert Sauerstoff wie folgt:



Wenn in der Hämatitschicht überschüssige Eisenionen und Elektronen aus Gleichung (2.30) vorhanden sind und die  $O^{2-}$  in der Hämatitschicht beweglich sind, diffundieren sie über Sauerstoffleerstellen nach innen durch die  $Fe_2O_3$ -Schicht, was die Bildung von neuem  $Fe_2O_3$  zur Folge hat [7] [2] [23] [24] :

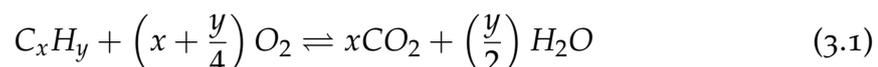


# 3 Theoretische Grundlagen der Verbrennung

In diesem Kapitel wird auf die Verbrennung von gasförmigen fossilen Brennstoffen (Erdgas), die bereits in einer Vielzahl an Literatur von Joos [25], Modest [26], Gerlinger [27] oder Warnatz [28] niedergeschrieben wurde, eingegangen.

## 3.1 Verbrennung in der Gasphase

Als Verbrennung versteht man die rasche Oxidation eines Brennstoffes. Diese beginnt sobald die Bindung zwischen den C- und H-Atomen gebrochen wird und dadurch Radikale wie  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OH}$ , usw. gebildet werden. Dieser Vorgang wird als Zündung bezeichnet und läuft ab, sobald eine dafür nötige Aktivierungsenergie überwunden wird. Unter der Annahme einer unendlich schnellen Chemie und einer vollständigen unmittelbaren Umwandlung der Edukte in Produkte kann eine globale Betrachtung der Reaktion angenommen werden. Ein solcher Fall ist in Gleichung (3.1) angeführt. Dabei werden die Edukte auf der linken Seite (Kohlenwasserstoff und Sauerstoff) durch eine exotherme, chemische Reaktion in die Produkte der rechten Seite umgeordnet.



Um die Spezies in der Gasphase beschreiben zu können gibt es unterschiedliche Darstellungsweisen. Eine Möglichkeit, diese Komponenten in homogenen Gemischen darzustellen, ist der Molenbruch  $X_k$ . In Gleichung (3.2) ist dieser für eine Komponente  $k$  angeführt. Er wird für jede Spezies  $k$  aufgestellt und für deren Summe gilt die Kontinuitätsgleichung (3.3).

$$X_k = \frac{n_k}{n_{total}} \quad (3.2)$$

$$n_{gesamt} = \sum_k^N n_k \quad (3.3)$$

Eine Alternative, um den Anteil einer Komponente einer Mischphase zu erhalten, besteht in der Einführung des Massenbruchs  $Y_k$ . Die Berechnung erfolgt analog zu jenem des Molenbruchs, indem der Quotient aus dem Anteil einer Komponente

$k$  und der Summe aller in der Phase vorhandenen Komponenten, gebildet wird. Siehe Gleichungen (3.4) und (3.5).

$$Y_k = \frac{m_k}{m_{total}} \quad (3.4)$$

$$m_{gesamt} = \sum_k^N m_k \quad (3.5)$$

Molenbruch  $X_k$  und Massenbruch  $Y_k$  sind über Gleichung (3.6) verknüpft. Das heißt unter Miteinbeziehung der molaren Masse  $M_k$  einer Komponente  $k$  kann die Umrechnung von Molanteilen in Massenanteile erfolgen.

$$m_k = n_k M_k \quad (3.6)$$

Während der Verbrennung ist die Molzahl und somit auch die Masse einer Spezies nicht konstant, daher wird letztendlich der sogenannte Elementmassenbruch eingeführt. Dieser hat während der Verbrennung stets den gleichen Wert, da die Masse jedes Elements über den gesamten Prozess konstant bleibt. Der elementare Massenbruch eines Elements  $i$  ist in Gleichung (3.7) angeführt, wobei  $m_i$  die gesamte Masse eines Elements  $i$  im Gasgemisch und  $m_{gesamt}$  die Summe der Massen aller Elemente beschreibt.

$$Z_i = \frac{m_i}{m_{total}} \quad (3.7)$$

Die Definition des Molenbruchs, Massenbruchs und des elementaren Massenbruchs lassen darauf schließen, dass ihre jeweilige Summe eins ergeben muss.

$$\sum_k^N X_k = 1 \quad (3.8)$$

$$\sum_k^N Y_k = 1 \quad (3.9)$$

$$\sum_i^L Z_i = 1 \quad (3.10)$$

### 3.1.1 Chemische Reaktionen

Bei realen Verbrennungsprozessen erfolgt die Oxidation des Brennstoffes nicht vollständig durch nur eine Reaktion wie in Gleichung (3.1) dargestellt, sondern aus vielen Zwischenreaktionen welche Atome, Moleküle und Radikale betreffen. Um eine detaillierte Vorstellung des realen Verbrennungsprozesses zu erhalten

müssen diese Zwischenreaktionen berücksichtigt werden. Prinzipiell unterscheidet man zwischen Elementarreaktion und Bruttoreaktion.

- **Elementarreaktion**

Eine elementare Reaktion betrachtet den Reaktionsfortschritt auf molekularer und atomarer Ebene und beschreibt die Bildung neuer Spezies durch die Kollision von Molekülen und Atomen. Die Reaktionsordnung, oder Molekularität, entspricht der Anzahl an reagierenden Edukte. Es wird zwischen drei Molekularitäten unterschieden[25]:

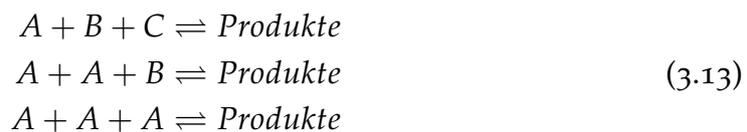
**Unimolekulare Reaktionen** haben ein Zeitgesetz 1. Ordnung und beschreiben die Umlagerung oder den Zerfall eines Moleküls. Eine Verdoppelung der Ausgangskonzentration führt zu einer verdoppelten Reaktionsgeschwindigkeit. [25]



**Bimolekulare Reaktionen** sind die wichtigste Art von Elementarreaktionen und beinhalten zwei Reaktanden, wodurch sich auf ein Zeitgesetz 2. Ordnung schließen lässt. Das heißt eine Verdoppelung der Konzentration jedes einzelnen Partners führt zu einer Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit. [25] [29]



**Trimolekulare Reaktionen** beschreiben Zeitgesetze 3. Ordnung und sind meist Rekombinationsreaktionen. [25] [29]



Elementarreaktionen höherer Ordnung kommen in der Praxis aufgrund ihrer technischen Irrelevanz nicht zum Einsatz. [29] [30]

- **Bruttoreaktion**

Gleichungen welche den globalen Umsatz von Edukten zu Produkten beschreiben werden als Brutto- oder Globalreaktionen bezeichnet. Dabei wird dem zeitlichen Verlauf der Reaktion keine Bedeutung beigemessen [31]. Die Bruttoreaktion ist also eine Zusammenfassung mehrerer Elementarreaktionen bei denen die Zwischenprodukte wegfallen. Als Beispiel für eine Globalreaktion sei hier in Gleichung (3.14) die Oxidation von Methan angeführt.



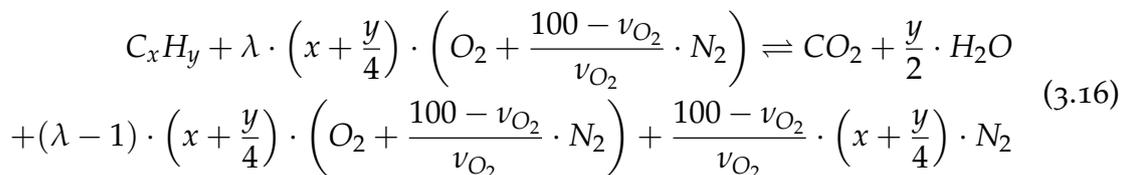
### 3.1.2 Luftverhältnis $\lambda$

Damit sich eine vollständige Verbrennung des Brennstoffes einstellt muss eine ausreichende Menge an Oxidationsmittel vorhanden sein. Das Luftverhältnis  $\lambda$  bildet dabei den Quotienten aus der tatsächlich vorhandenen zur mindestens notwendigen (stöchiometrischen) Luftmenge. Betreibt man also eine Feuerung mit  $\lambda = 1$  spricht man von einer stöchiometrischen Verbrennung. In Gleichung (3.15) ist die Berechnung für  $\lambda$  angeführt.

$$\lambda = \frac{L}{L_{min}} \quad (3.15)$$

Eine Verbrennung unter Luftüberschuss ( $\lambda > 1$ ) wird als mager bezeichnet. Als Ergebnis findet man im Rauchgas eine Restmenge an Sauerstoff. Erfolgt die Verbrennung unter Luftmangel ( $\lambda < 1$ ) steht zu wenig Sauerstoff für den Oxidationsvorgang zur Verfügung und der Kraftstoff wird nicht vollständig in die Verbrennungsprodukte umgesetzt. Als Resultat können Rauchgasbestandteile wie CO im Abgas gemessen werden.

Die Bruttoreaktionsgleichung kann in Abhängigkeit des Luftverhältnis  $\lambda$  angeschrieben werden. In Gleichung (3.16) ist die Verbrennung von Kohlenwasserstoff angeführt, wobei die molaren stöchiometrischen Koeffizienten daraus abgelesen werden können.



### 3.1.3 Adiabate Verbrennungstemperatur

Um die maximale Flammentemperatur aufgrund der chemischen Reaktionen berechnen zu können legt man ein adiabates System ( $dQ = 0$ ) ohne zu oder abgeführter Arbeit ( $dW = 0$ ), zugrunde. Prinzipiell wird zwischen Gleichdruck- ( $p = konst.$ ) und Gleichraumverbrennung ( $V = konst.$ ) unterschieden. Im Folgenden wird ausschließlich auf die Gleichdruckverbrennung eingegangen. Während des Verbrennungsvorganges bleibt die Gesamtmasse des Systems konstant und die Enthalpieströme von Frischgas und Abgas sind gleich groß. Die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  liegt im Frischgas in chemisch gebundener Form vor, hingegen wurde sie im Abgas bereits chemisch freigesetzt.

Die zugeführten Energien folgen Gleichung (3.17), wobei sich der Index  $u$  auf den unverbrannten Zustand bezieht:

$$H^{(u)} = H_{Brennstoff} + H_{Oxidator} + \Delta_R H \quad (3.17)$$

Die abgeführte Energie ist in Gleichung (3.18) niedergeschrieben, wobei der Index  $v$  für den verbrannten Zustand steht:

$$H^{(v)} = \sum_{i=1}^N \left( \int_{T_u}^{T_v} c_{pj} \cdot dT \right) \quad (3.18)$$

Stellt man den ersten Hauptsatz der Thermodynamik auf ergibt sich für ein offenes stationäres System:

$$H^{(u)} = H_{Brennstoff} + H_{Oxidator} + \Delta_R H = H^{(v)} = \sum_{i=1}^N \left( \int_{T_u}^{T_v} c_{pj} \cdot dT \right) \quad (3.19)$$

Aufgrund der temperaturabhängigen spezifischen Wärmekapazitäten  $c_{pj}$  kann über einen iterativen Vorgang die adiabate Verbrennungstemperatur berechnet werden. Diese wandert mit steigenden Sauerstoffkonzentrationen zu höheren Werten. Abbildung 3.1 zeigt den Verlauf der adiabaten Flammentemperatur über dem prozentualen Anteil des Sauerstoffs im Oxidator. Die Eintrittstemperatur von Brennstoff und Oxidator wurde mit  $25^\circ\text{C}$  festgelegt. Beginnend bei 21%  $\text{O}_2$  und  $1960^\circ\text{C}$  steigt sie bis  $2600^\circ\text{C}$  bei 100%  $\text{O}_2$  [3]. Es ist zu erkennen, dass vor allem geringe Anreicherungsstufen große Auswirkung auf die adiabate Flammentemperatur haben. In der darunter folgenden Abbildung 3.2 ist die Verbrennung mit Luft und reinem Sauerstoff schematisch dargestellt.

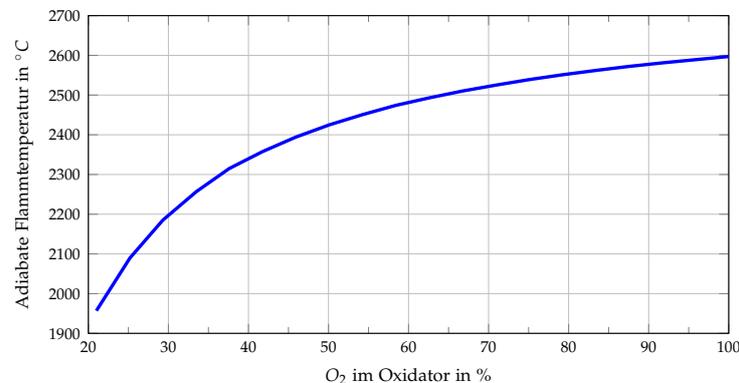


Abbildung 3.1: Adiabate Verbrennungstemperatur von Methan bei verschiedenen  $\text{O}_2/\text{N}_2$ -Verhältnissen

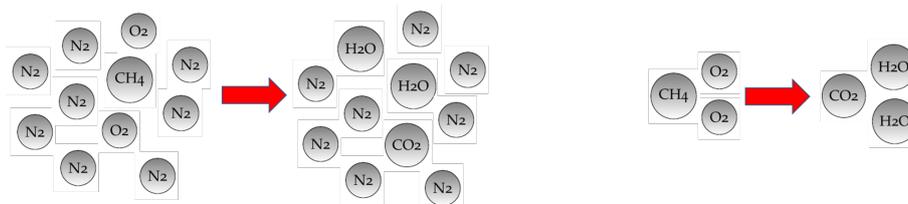


Abbildung 3.2: Verbrennung mit Luft (links) und Reinsauerstoff (rechts)

### 3.1.4 Chemisches Gleichgewicht

Eine chemische Reaktion kann prinzipiell in beide Richtungen ablaufen. Das Reaktionsgemisch realer Reaktionen besteht immer aus allen Komponenten der Edukte und Produkte. Befindet sich ein System im chemischen Gleichgewicht, so sind die Stoffkonzentrationen über der Zeit konstant. Im Reaktionsgemisch befinden sich auch zusätzliche Produkte die einen Einfluss auf das chemische Gleichgewicht haben, wie etwa Bestandteile aus einer unvollständigen Verbrennung. Aus dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik folgt, dass die Entropie eines abgeschlossenen System solange zunimmt bis sie ein Maximum erreicht. Ist dies der Fall, ändert sich die Entropie nicht mehr und der thermodynamische Gleichgewichtszustand stellt sich ein [32]:

$$dS = 0 \quad \text{und} \quad d^2S < 0 \quad (3.20)$$

Aus den Gibbs'schen Fundamentalgleichungen folgt für chemisch reaktive Systeme, dass bei einem Maximum der Gesamtentropie ein Minimum der freien Enthalpie vorliegt. [32]

$$\Delta_R G_m(T, p) = 0 \quad (3.21)$$

Um die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G_m(T, p)$  berechnen zu können benötigt man die freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R G_m^0(T, p^0)$  welche die Änderung der freien Standardenthalpien der reinen, getrennt im Standardzustand befindenden Edukte und Produkte einer chemischen Reaktion beschreibt. Für die freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R G_m^0(T, p^0)$  gilt Gleichung (3.22): [32]

$$\Delta_R G_m^0(T, p^0) = \Delta_R H_m^0(T) - T \Delta_R S_m^0(T, p^0) \quad (3.22)$$

Die freie Reaktionsenthalpie für ein System mit  $k$  Komponenten folgt dabei Gleichung (3.23):

$$\Delta_R G_m(T, p) = \Delta_R G_m^0(T, p^0) + R_m T \sum_{i=1}^k \nu_{st,i} \ln \left( \frac{p_i}{p^0} \right) = 0 \quad (3.23)$$

Verwendet man die stöchiometrischen Koeffizienten als Hochzahlen der Druckverhältnisse und den Logarithmus der Summe aus den Produkten anstatt der Summe der Logarithmen der Druckverhältnisse folgt Gleichung (3.24) [32]:

$$\Delta_R G_m(T, p) = \Delta_R G_m^0(T, p^0) + R_m T \ln \prod_{i=1}^k \left( \frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_{st,i}} \quad (3.24)$$

Wird  $\Delta_R G_m(T, p) = 0$  folgt aus Gleichung (3.24):

$$-\frac{\Delta_R G_m^0(T, p^0)}{R_m T} = \ln \prod_{i=1}^k \left( \frac{p_i}{p^0} \right)^{v_{st,i}} = \ln K_p \quad (3.25)$$

Wie aus Gleichung (3.25) zu erkennen ist, hängt die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  ausschließlich von der Temperatur ab und lässt sich aus der freien Reaktionsenthalpie bestimmen. Wird Gleichung (3.25) auf  $K_p$  umgeformt folgt für die Gleichgewichtskonstante:

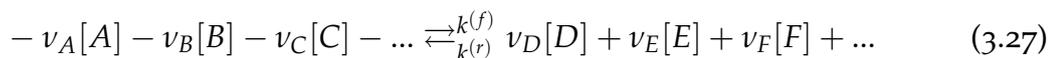
$$K_p(T) = e^{\frac{-\Delta_R G_m^0(T, p^0)}{R_m T}} = \prod_{i=1}^k \left( \frac{p_i}{p^0} \right)^{v_{st,i}} \quad (3.26)$$

Für Verbrennungssimulationen mit einem Luftverhältnis  $\lambda < 1$  liefert das chemische Gleichgewicht gute Ergebnisse.

### 3.1.5 Reaktionskinetik

Die in Abschnitt 3.1.4 beschriebene Gleichgewichtsthermodynamik beschreibt nur Endzustände thermodynamischer Abläufe. Sofern die chemischen Reaktionen sehr schnell gegenüber anderen Prozessen wie Wärmeleitung, Strömung, etc. ablaufen ist die Kenntnis über diese ausreichend um Aussagen über das System zu treffen. Ist das jedoch nicht der Fall, benötigt man Informationen über die Geschwindigkeiten der chemischen Reaktionen. Um Bewertungen treffen zu können ob ein chemisches Gleichgewicht erreicht wird, beziehungsweise wie hoch die Reaktionsgeschwindigkeiten sind, muss auf die Reaktionskinetik zurückgegriffen werden. [29]

Um einen Einblick in die Reaktionskinetik zu bekommen geht man von der allgemeinen Form der Reaktionsgleichung (3.27) aus:



Die Faktoren  $A, B, C$  beschreiben die in der Reaktion auftretenden Konzentrationen der Edukte und die Faktoren  $D, E, F$  jene der Produkte. Die Vorfaktoren  $\nu_x$  bezeichnen die stöchiometrischen Koeffizienten der Spezies über den Reaktionszeitraum. Im Allgemeinen treten Hin- und Rückreaktionen auf.

- **Die Reaktionsgeschwindigkeit**

Die Geschwindigkeit mit der ein Edukt in die Produkte umgesetzt wird, kann über einen theoretisch basierten, oder bei komplexen Vorgängen über einen empirisch beschriebenen Ansatz beschrieben werden. In Gleichung (3.28) ist die Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeit  $r$ , welche den Umsatz eines Stoffes pro Zeit und Volumen beschreibt, dargestellt.

$$r = \frac{1}{\nu_j} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_j}{dt} \quad (3.28)$$

Gleichung (3.28) lässt sich bei einer volumenerhaltenden Reaktion einer Spezies ( $n_j = V \cdot c_j$ ) zu Gleichung (3.29) vereinfachen. Als Resultat lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit aus dem zeitlichen Gradient der Konzentration bestimmen.

$$r_j = \frac{dc_j}{dt} \quad (3.29)$$

Verbrennungssysteme sind in der Regel sehr komplex und müssten über hunderte Reaktionsgleichungen beschrieben werden. Dieser Umstand macht die Herleitung sämtlicher Reaktionsgeschwindigkeiten zu einem Unding. Es werden daher nur die, für das System entscheidenden Reaktionsgeschwindigkeiten, empirisch bestimmt. Der Ansatz dafür ist in Gleichung (3.30) angeführt [25]:

$$\frac{dc_j}{dt} = -k \prod_i c_i^{a_i} \quad (3.30)$$

Der Faktor  $k$  und die Exponenten  $a_i$  müssen dabei experimentell bestimmt werden. Stellt man nun beispielsweise die Reaktionsgeschwindigkeit für den Stoff  $A$  auf, lautet diese:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k^{(f)} [A]^a [B]^b [C]^c \dots \quad (3.31)$$

Das Minuszeichen vor dem stark temperaturabhängigen Faktor  $k^{(f)}$  weist darauf hin, dass die Konzentration zeitlich abnimmt.  $A, B, C$  sind die in der Reaktion vorhandenen Stoffe und  $a, b, c$  die dazugehörigen Reaktionsordnungen [25].

Ein Sonderfall liegt vor wenn bestimmte Stoffe im Überschuss vorhanden sind und daher ihre Konzentration nahezu konstant ist. In diesem Fall ist es möglich einen Geschwindigkeitskoeffizienten gebildet aus den sich kaum variierenden Stoffen und deren Geschwindigkeitskoeffizient zu bilden [25]:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^a \quad \text{mit} \quad k = k^{(f)} [B]^b [C]^c \quad (3.32)$$

Wird Gleichung (3.32) integriert erhält man den Verlauf eines Stoffes  $A$  über der Zeit, das sogenannte Zeitgesetz. In Abbildung 3.3 sind die zeitlichen Verläufe von Konzentrationen anhand unterschiedlicher Zeitgesetze dargestellt [25].

- **Der Geschwindigkeitskoeffizient**

Neben der bereits erwähnten Vorwärtsreaktion lässt sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion aus Gleichung (3.27) mit Hilfe des folgenden Zeitgesetzes beschreiben:

$$\frac{d[A]}{dt} = k^{(r)} [D]^d [E]^e [F]^f \dots \quad (3.33)$$

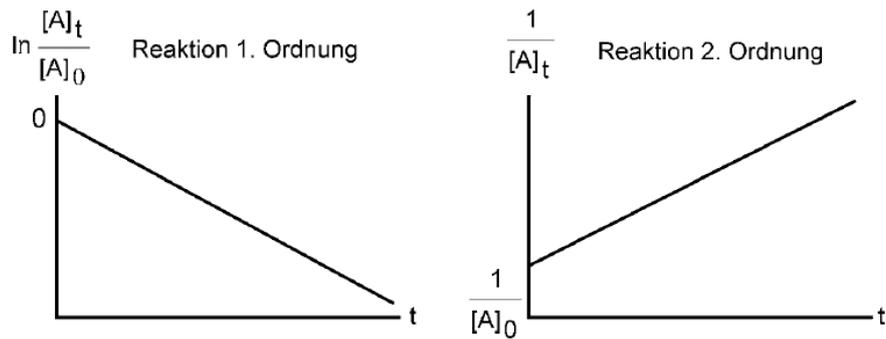


Abbildung 3.3: Verläufe der Konzentrationen über der Zeit [25]

Hin- ( $f$ ) und Rückreaktion ( $r$ ) laufen im chemischen Gleichgewicht makroskopisch gleich schnell ab. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Gleichung (3.34) angeführt.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k^{(f)}[A]^a[B]^b[C]^c \dots + k^{(r)}[D]^d[E]^e[F]^f \dots = 0 \quad (3.34)$$

Bildet man deren Quotient folgt Gleichung (3.35):

$$\frac{k^{(f)}}{k^{(r)}} = \frac{[D]^d[E]^e[F]^f \dots}{[A]^a[B]^b[C]^c \dots} \quad (3.35)$$

Der Quotient aus  $k^{(f)}$  und  $k^{(r)}$  ist dabei die Gleichgewichtskonstante, welche sich mit Hilfe thermodynamischer Daten bestimmen lässt. Als Resultat folgt Gleichung (3.36) mit der freien Energie  $\Delta_R G_m^0(T, p^0)$ :

$$K_c = \frac{k^{(f)}}{k^{(r)}} = e^{\frac{-\Delta_R G_m^0(T, p^0)}{R_m \cdot T}} \quad (3.36)$$

Im Folgenden wird näher auf den Geschwindigkeitskoeffizient  $k$  eingegangen. Dieser ist nicht konstant, sondern eine nicht lineare Funktion aus Druck und Temperatur. Der schwedische Physiker Svante Arrhenius formulierte bereits 1889 die Temperaturabhängigkeit in der nach ihm benannten Arrhenius-Gleichung (3.37).

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R_m \cdot T}\right) \quad (3.37)$$

Die Aktivierungsenergie  $E_a$  entspricht dabei jener Energiebarriere die überwunden werden muss damit die Reaktion abläuft.

Durch genaue Messungen erkannte man auch eine Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors  $A$ . Aus dieser Tatsache kann Gleichung (3.37) modifiziert werden und es folgt Gleichung (3.38).

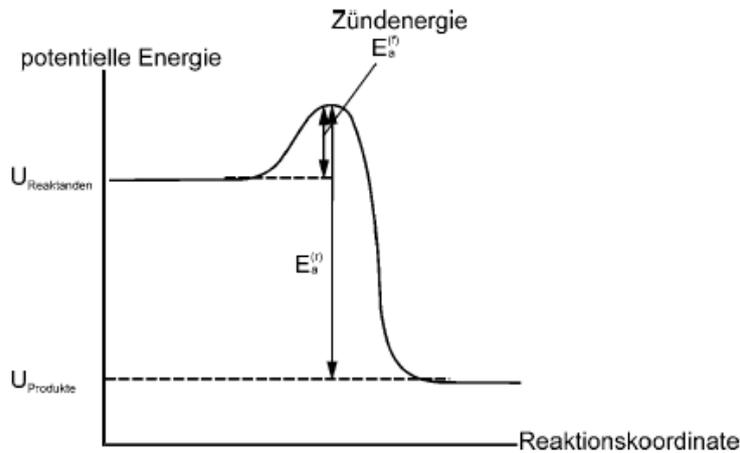


Abbildung 3.4: Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion[25]

$$k = A' \cdot T^b \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R_m \cdot T}\right) \quad (3.38)$$

### 3.1.6 Nicht vorgemischte Verbrennung

Im folgenden Abschnitt wird auf die Eigenschaften der nicht vorgemischten Verbrennung eingegangen. Im Allgemeinen werden Brennstoff und Oxidationsmittel durch eine gezielte Strömungsführungen zusammengebracht. Die Vermischung ist ein dreidimensionaler Vorgang, der in laminaren Flammen durch Diffusionsvorgänge erfolgt. Bei turbulenten Flammen tritt zusätzlich zu den Diffusionsvorgängen auch Stofftransport aufgrund turbulenter Wirbel auf. Die freigesetzte Wärme, der parallel ablaufenden Verbrennung, hängt im großen Maße von der Durchmischung ab. In Abbildung 3.5 ist die Reaktionszone der nicht vorgemischten Verbrennung dargestellt.

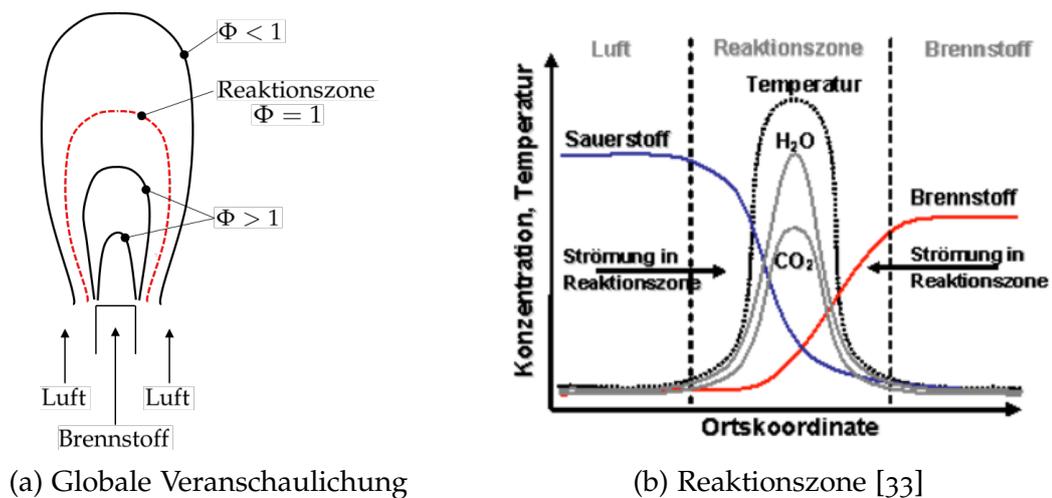


Abbildung 3.5: Nicht vorgemischte Flamme

### • Der Mischungsbruch

Der von Burke und Schumann postulierte Mischungsbruch  $f$  ist eine geeignete Formulierung um eine nicht vorgemischte Diffusionsflamme zu beschreiben. Dieser setzt eine unendlich schnelle Chemie, einen vollständigen Umsatz von Brennstoff und Oxidationsmittel, sowie eine Einschrittreaktion voraus. Wie aus Gleichung (3.39) zu erkennen ist, liegt der Mischungsbruch immer zwischen 0 und 1. Darin liegt auch sein Vorteil gegenüber etwa dem Luftverhältnis  $\lambda$  da dieses im Bereich der Oxidators theoretisch unendlich werden kann.

$$f = \frac{Z_i - Z_{i,Oxidator}}{Z_{i,Brennstoff} - Z_{i,Oxidator}} = \frac{\dot{m}_{Brennstoff}}{\dot{m}_{Brennstoff} + \dot{m}_{Oxidator}} \quad (3.39)$$

$$Z_i = \sum_{j=1}^s \mu_{i,k} Y_k \quad (3.40)$$

Dabei repräsentieren  $Z_{i,Brennstoff}$  und  $Z_{i,Oxidator}$  die Elementmassenbrüche der Brennstoff- und der Oxidatorströme und  $\mu_{i,k}$  den Massenanteil eines Elementes  $i$  im betrachteten Stoff  $k$ . Des Weiteren ist  $S$  die Anzahl der Stoffe. Wie bereits zu Beginn in Abschnitt 3.1 beschrieben, hat die Verwendung der Elementmassenbrüche den großen Vorteil, dass die Anzahl der Elemente während der Reaktion konstant bleibt und weder durch chemische oder konvektive Prozesse geändert werden. Die Gleichung des Mischungsbruches ist bei gleicher Diffusivität aller Komponenten ident und dadurch wird der Verbrennungsprozess zu einem Mischungsproblem mit unendlich kleiner Reaktionszone vereinfacht. Zwischen Mischungsbruch und den Massenbrüchen resultiert ein linearer Zusammenhang welcher in Abbildung 3.6a dargestellt ist. Erfolgt jedoch keine vollständige Reaktion zu Produkten, das heißt es liegen im chemischen Gleichgewicht einer stöchiometrischen Mischphase nicht ausschließlich Produkte vor, beziehungsweise ist die chemische Reaktion endlich schnell, gilt dieser Zusammenhang nicht mehr. Dieser Umstand ist in Abbildung 3.6b dargestellt. [34] [25] [30]

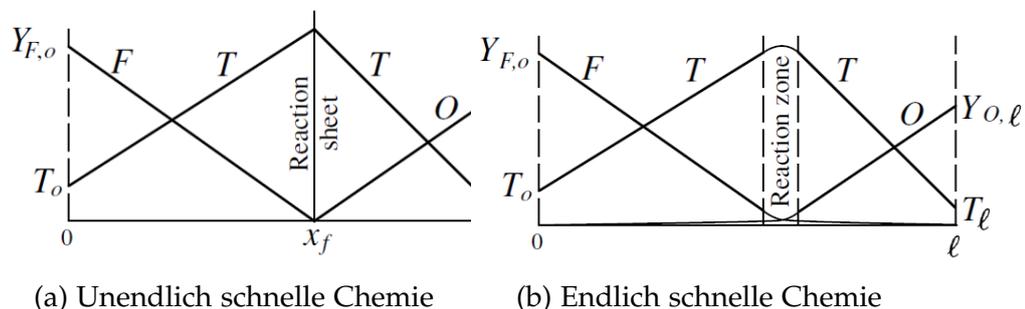


Abbildung 3.6: Konzentrations- und Temperaturprofile der nicht vorgemischten Verbrennung [34]

## 3.2 Wärmetransportmechanismen

Im folgenden Abschnitt wird auf die Mechanismen der Wärmeübertragung eingegangen. Während des Verbrennungsvorganges erfolgt die chemische Umwandlung von Brennstoff und Oxidationsmittel, dessen Resultat eine Freisetzung von Wärme mit sich bringt. Aufgrund des dadurch entstehenden Temperaturgradienten zwischen der Hauptreaktionszone der Flamme und ihrer Umgebung erfolgt eine Wärmeübertragung durch Leitung, Strahlung und Konvektion.

### 3.2.1 Wärmeleitung

Wärmeleitung erfolgt über den Energietransport der durch Kollisionen zwischen Molekülen innerhalb der Fest-, Flüssig- und der Gasphase verursacht wird. Bei Metallen kann der Transport auch durch freie Elektronen in Metallgitter erfolgen. Grundsätzlich wird die Wärmeleitung durch den Temperaturgradienten angetrieben und ist proportional zur Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ . Mit Hilfe der Fourier'schen Wärmeleitungsgleichung kann der Wärmestrom für den stationären Fall berechnet werden. [35] [36] [37]

$$\dot{q} = -\lambda \nabla T \quad (3.41)$$

### 3.2.2 Konvektion

Neben der bereits erwähnten Wärmeleitung erfolgt die Wärmeübertragung in einer Brennkammer aufgrund des sich dort befindenden Fluides auch über die Konvektion. Die Energieübertragung wird dabei durch den Transport von Teilchen hervorgerufen. Demnach tritt Konvektion ausschließlich in Fluiden oder Gasen auf, jedoch nie in einem Festkörper oder im Vakuum. Grundsätzlich kann man zwischen freier und erzwungener Konvektion unterscheiden. Die natürliche Konvektion entsteht aufgrund von Temperaturschwankungen resultierender Dichteunterschiede innerhalb der Phase. Erzwungene Konvektion wird im Gegensatz durch ein extern erzeugtes Strömungsfeld, z.B.: durch Gebläse, Ventilatoren, etc., hervorgerufen. Meist ist die Wärmeübergang infolge Konvektion von einer Flüssigkeit auf eine Oberfläche von technischer Bedeutung. Dieses Verhalten wird in hohem Maße von den Strömungsverhältnissen in der Grenzschicht beeinflusst. In der Ofenatmosphäre erfolgt dabei die Übertragung von der heißen Gasphase auf die kalten Ofenwände beziehungsweise auf das zu erwärmende Gut. Die dabei übertragende Wärme wird nach Gleichung (3.42) berechnet. Dabei ist  $\alpha$  der Wärmeübergangskoeffizient,  $T_g$  die Temperatur der Gasphase und  $T_s$  die Temperatur der Ofenwand bzw. der zu erwärmenden Last im Ofen. [36] [37]

$$\dot{q} = \alpha (T_g - T_s) \quad (3.42)$$

### 3.2.3 Strahlung

Der Transport von Wärme über elektromagnetische Wellen wird als Wärmestrahlung bezeichnet. Sofern ein Körper eine positive thermodynamische Temperatur aufweist nimmt er am Strahlungstransport teil. Ein großer Vorteil ist, dass diese Form der Wärmeübertragung nicht an ein Medium gebunden ist und somit auch im Vakuum funktioniert. Der Großteil an Wärme wird in einem Wellenlängenspektrum zwischen  $0.1\mu\text{m}$  und  $100\mu\text{m}$  übertragen. Wie in Abbildung 3.7 zu erkennen ist, spiegelt dieser Bereich das sichtbare Spektrum sowie Bereiche im Ultravioletten und Infraroten wieder. [36] [37] [38]

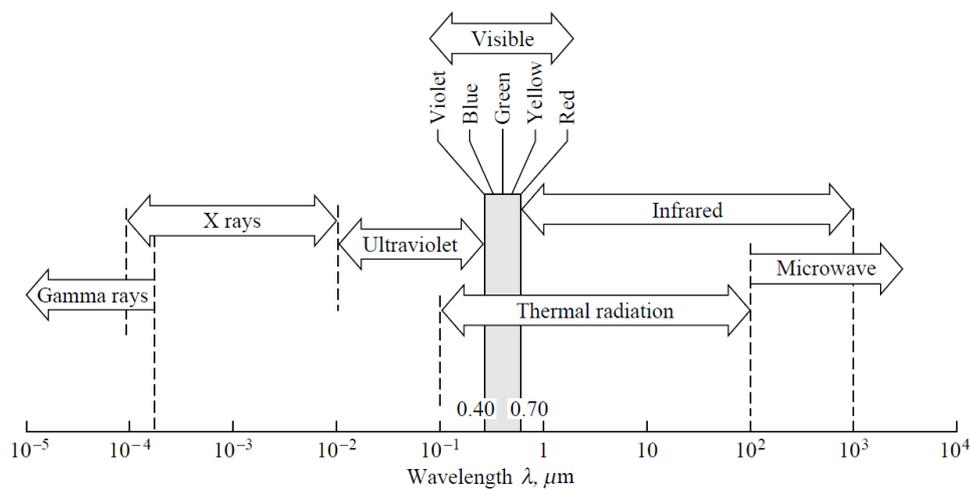


Abbildung 3.7: Elektromagnetisches Wellenlängenspektrum [26]

Elektromagnetische Wellen interagieren mit Atomen und Molekülen in der festen, flüssigen und in der gasförmigen Phase und werden dabei reflektiert ( $\rho$ ), absorbiert ( $\alpha$ ) oder transmittiert ( $\tau$ ). In welchem Maße dies geschieht hängt von der Temperatur, der Oberfläche und vom Material ab. Die Summe muss dabei stets den Wert 1 ergeben. [26] [36] [37]

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad (3.43)$$

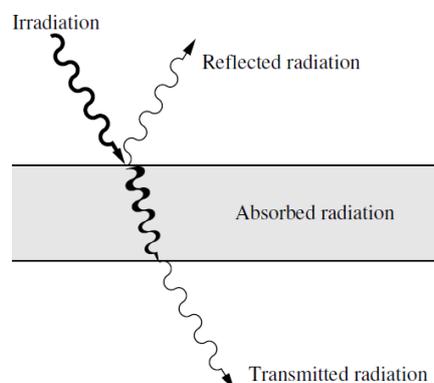


Abbildung 3.8: Absorption, Reflexion und Transmission von Strahlung [26]

- **Strahlung zwischen 2 Festkörpern**

Wie bereits erwähnt emittiert jeder Körper mit einer positiven thermodynamischen Temperatur Strahlung. Einen Sonderfall stellt dabei der schwarze Körper dar, dieser hat einen Absorptionsgrad von 1 und emittiert bei jeder Temperatur die maximale Strahlungsintensität. In Gleichung (3.44) ist die Formulierung für den Wärmestrom auf einen schwarzen Körper angeführt. Dabei steht  $\sigma$  für die Planck'sche Konstante von  $5.67 \cdot 10^{-8} \text{W}/\text{m}^2\text{K}^4$  und  $T$  für die Oberflächentemperatur.

$$\dot{q}_{black\ body} = \sigma \cdot T^4 \quad (3.44)$$

Für einen realen Körper muss Gleichung (3.44) mit dem Emissionsverhältnis  $\epsilon$  erweitert werden. Dieses gibt an, wie viel Strahlung ein grauer Körper im Verhältnis zu einem schwarzen Körper abgibt.

$$\dot{q}_{grey\ body} = \epsilon \cdot \sigma \cdot T^4 \quad (3.45)$$

- **Strahlung von Gasen**

Bei der Gasstrahlung ist darauf zu achten, dass Moleküle nicht über das gesamte Wellenlängenspektrum absorbieren und emittieren, sondern nur in einem abgegrenzten Wellenlängenbereich. Diese Bereiche werden auch Bänder genannt, wodurch sich die Bezeichnung Bandstrahler ableitet. Im Gegensatz zu Festkörpern kann also hier nicht die Annahme eines grauen Gases getroffen werden. Grundsätzlich sind nur Gase mit drei oder mehr Atomen in der Lage Strahlung zu emittieren und zu absorbieren ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , etc.). Moleküle wie  $\text{N}_2$  oder  $\text{O}_2$  werden als diatherm bezeichnet und sind für Strahlung durchlässig. Gleichung (3.46) beschreibt den Wärmestrom eines Gases auf eine Wand. Dabei stehen  $\epsilon_g$  und  $\epsilon_w$  für die Emissionsgrade des Gasgemisches und der Ofenwände und  $\alpha_g$  für das Absorptionsvermögen des Gases. [36]

$$Q = \frac{A \cdot \sigma \cdot \epsilon_w}{1 - (1 - \alpha_g) \cdot (1 - \epsilon_w)} \cdot \left[ \epsilon_g \cdot \left( \frac{T_g^4}{100} \right) - \alpha_g \cdot \left( \frac{T_w^4}{100} \right) \right] \quad (3.46)$$

Bei Verbrennungsprozessen ist die Wärmeübertragung durch Strahlung in der Regel viel höher als jene durch Konvektion. In Abbildung 3.9 sind der konvektive Wärmestrom und jener durch Strahlung für unterschiedliche Temperaturen aufgetragen. Wie zu erkennen ist, dominiert unter  $600^\circ\text{C}$  der konvektive Wärmestrom, jedoch steigt die Strahlungsintensität für höhere Temperaturen stark an ( $Q \propto T^4$ ). [36]

Um abschätzen zu können ob für CFD Simulationen die sehr rechenintensive Strahlung berücksichtigt werden muss, wird oft die Boltzmann-Zahl als Referenz herangezogen. Boltzmann bildete den Quotient des Wärmestroms infolge

Konvektion und Strahlung um festzustellen, wie groß der Anteil der Strahlungswärme zur gesamten Wärme ist. Unterschreitet die Boltzmann-Zahl den Wert 10, sollte der Strahlungstransport berücksichtigt werden. [36] [39] [40]

$$Bo = \frac{\rho c_p u}{\sigma T^3} \quad (3.47)$$

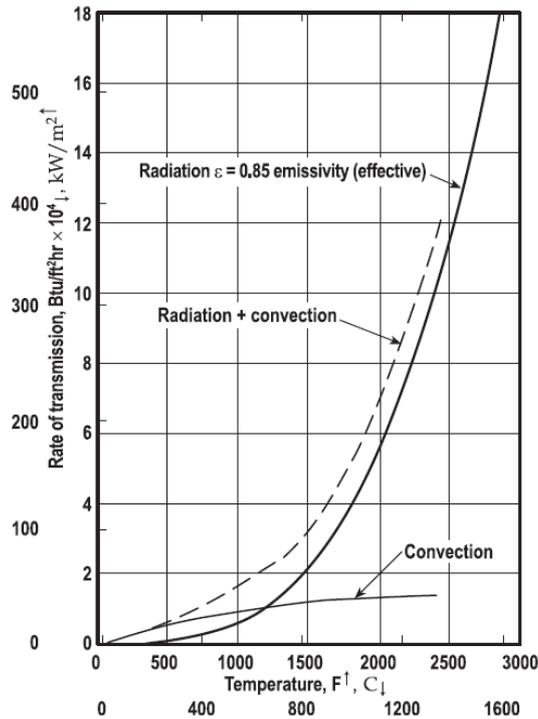


Abbildung 3.9: Gegenüberstellung des Wärmetransportes über Strahlung und Konvektion bei einem Emissionsverhältnis von 0.85 [40]

# 4 Numerische Verfahren

Diese numerischen Simulationen wurde mit der Simulationssoftware Ansys Fluent durchgeführt. In diesem Kapitel wird auf den grundsätzlichen Aufbau eines solchen Simulationsprogrammes sowie auf die eingesetzten numerischen Methoden eingegangen.

## 4.1 Allgemeines

Für die Simulation reaktiver Strömungen wird das Rechengebiet in eine endlich kleine Anzahl an Kontrollvolumina unterteilt. Dieser Vorgang wird auch Diskretisierung genannt. Jedes Kontrollvolumen hat einen Rechenpunkt im Zellzentrum und wird von Flächen umschlossen. Über die Systemgrenzen eines solchen Volumens fließen dabei die diffusen und konvektiven Ströme und im Inneren befindet sich neben den Quell- bzw. Senktermen auch der un stetige Anteil. Um eine Lösung des Problems zu erhalten wird für jede Zelle eine Transportgleichung angewandt. Gleichung (4.1) zeigt die allgemeine Transportgleichung einer skalaren Größe  $\Phi$ .

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \Phi dV}_{\text{Unstetigkeit}} + \underbrace{\oint_A \rho \Phi V dA}_{\text{Konvektion}} = \underbrace{\oint_A \Gamma \nabla \Phi dA}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\int_V S_\Phi dV}_{\text{Generation}} \quad (4.1)$$

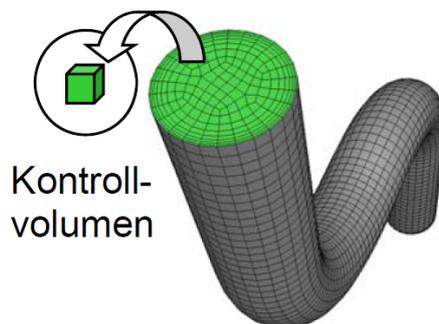


Abbildung 4.1: Diskretisierung eines Strömungsgebietes [39]

Die skalare Größe  $\Phi$  stellt dabei einen Platzhalter dar. Je nachdem welche Größe betrachtet wird nimmt  $\Phi$  unterschiedliche Werte an. Grundsätzlich werden Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls, Energie, etc. aufgestellt und in jedem Kontrollvolumen gelöst. Die Lösung entspricht dabei einem Mittelwert einer Größe im KV und wird im Rechenpunkt gespeichert. Werden nun die Gleichungen

für alle Kontrollvolumina summiert heben sich die Oberflächenintegrale an den inneren Flächen auf. [41]

Wird Gleichung (4.1) diskretisiert folgt für die allgemeine Transportgleichung in algebraischer Form:

$$\frac{(\rho\Phi_p)^{t+\Delta t} - (\rho\Phi_p)^t}{\Delta t} \Delta V + \sum_{faces} \rho_f \Phi_f V_f A_f = + \sum_{faces} \Gamma_f (\nabla\Phi)_{\perp,f} A_f + S_\Phi \Delta V \quad (4.2)$$

## 4.2 Grundgleichungen chemisch reaktiver Strömungen

Neben den Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und Energie treten bei chemisch reaktiven Strömungen zusätzliche Bilanzgleichungen der Komponentenmassen auf. Als Resultat folgt ein gekoppeltes Gleichungssystem partieller Differentialgleichungen mit dessen Hilfe es möglich ist kompressible, reibungsbehaftete Strömungen wiederzugeben. Das betrachtete Gasgemisch kann dabei aus einer weiten Anzahl an Komponenten bestehen und es können chemische Umwandlungen auftreten. Um diese Gleichungen herleiten zu können gilt die Annahme, dass das Fluid ein Kontinuum ist. Stellt man diese Gleichungen auf, folgt in Tensorschreibweise und konservativer Form[27]:

- **Gesamtmasse**

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i) = 0 \quad (4.3)$$

- **Komponentenmassen**

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_\alpha) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i Y_\alpha) + \frac{\partial j_{\alpha i}}{\partial x_i} = S_\alpha \quad (4.4)$$

- **Impuls**

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j) - \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + \frac{\partial p}{\partial x_i} = \rho f_i \quad (4.5)$$

- **Energie**

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho E) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i E + u_i p) - \frac{\partial}{\partial x_i} (u_j \tau_{ji}) + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} = \rho u_i f_i + S_r \quad (4.6)$$

Dabei bedeuten die Variablen  $\alpha = 1, 2, \dots, N_{k-1}$  die Anzahl der in System vorhandenen Komponenten und  $i, j = 1, 2, 3$ .  $u_i$  beschreibt den Geschwindigkeitsvektor

$u = (u_1, u_2, u_3)^T$  in  $x_i$ -Richtung.  $Y_\alpha$  bezieht sich auf den Massenanteil einer Komponente  $\alpha$  am Massenanteilsvektor  $Y = (Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_{N_k})^T$ ,  $p$  ist der Druck,  $E = e + u^2/2$  drückt die spezifische Gesamtenergie aus, wobei  $e$  die spezifische innere Energie ist. In der spezifischen inneren Energie ist die Bildungsenergie der Gasbestandteile bereits enthalten, wodurch in Gleichung (4.6) kein Quellterm der Reaktion auftritt. Es ist anzumerken, dass alle Variablen Funktion der Zeit  $t$  und des Raums  $x = (x_1, x_2, x_3)^T$  sind.  $u_i$  ist die mittlere Massengeschwindigkeit des Gases. Um schlussendlich das Gleichungssystem lösen zu können müssen die abhängigen Variablen:

- Wärmefluss  $q_i$  in  $x_i$ -Richtung, welcher die Wärmestromdichte gebildet aus Diffusion und Wärmeleitung beschreibt,
- Diffusionsmassenfluss  $j_{\alpha i}$  (Diffusionsmassenstromdichte) einer Komponente  $\alpha$  in  $x_i$ -Richtung,
- externe spezifische Volumenkräfte  $f_i$ ,
- Strahlungsquellterm  $S_r$ ,
- die Einträge des Spannungstensors  $\tau_{ij}$ ,
- die chemischen Produktionsterme  $S_\alpha$  der Komponente  $\alpha$ ,

bestimmt werden. [27]

Zudem besteht die Möglichkeit anstatt der Gesamtenergiegleichung (4.6) die Bilanzgleichung der gesamten Enthalpie  $H = h + u^2/2$  aufzustellen. [27]

- **Enthalpie**

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho h) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i h) - \frac{Dp}{Dt} - \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} = \rho u_i f_i + S_r \quad (4.7)$$

Die Transportgleichung der Temperatur kann in zwei unterschiedlichen Varianten vorliegen, je nachdem ob sie über der thermischen Energie oder der Enthalpie abgeleitet wurde. in Gleichung (4.8) ist die jener Fall, gebildet aus der Enthalpiegleichung dargestellt.

- **Temperatur**

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho T) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i T) - \frac{1}{c_p} \left( \frac{Dp}{Dt} + \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + \sum_{\alpha=1}^{N_k} h_\alpha \frac{\partial j_{\alpha i}}{\partial x_i} \right) = -\frac{1}{c_p} \sum_{\alpha=1}^{N_k} S_\alpha h_{f\alpha} \quad (4.8)$$

## 4.3 Netzgittergenerierung

Um bei Verbrennungssimulationen realistische Lösungen mit moderaten Rechenzeiten zu erhalten ist eine durchdachte Netzgittergenerierung unumgänglich. In Abbildung 4.2 sind die wichtigsten 3D Netzgitterzellen dargestellt. Grundsätzlich werden für Simulationen Hexaeder und Wedges bevorzugt, da diese die besten numerischen Eigenschaften haben. Sie weisen die geringste numerische Diffusion auf, jedoch ist das Vernetzen im Allgemeinen viel aufwendiger, als es für ein Tetraedernetz der Fall wäre.

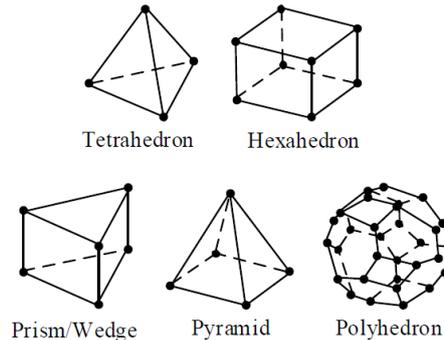


Abbildung 4.2: Netzgittertypen [39]

### 4.3.1 Netzgitterqualität

Neben der richtigen Auswahl des Gittertyps sind auch andere Eigenschaften für eine richtig wiedergegebene Lösung im CFD wichtig. Die Qualität des Gitters hat einen entscheidenden Einfluss ob die Situation richtig wiedergegeben wird. Auf die Einhaltung bestimmter Netzgitterparameter sollte daher stets geachtet werden. Im Folgenden werden zwei wichtige Parameter beschrieben.

- **Skewness**

Bei der Skewness wird zwischen der EquiAngle Skew ( $Q_{EAS}$ ) und der EquiSize Skew ( $Q_{EVS}$ ) unterschieden, wobei erstere die Schiefheit und zweitere die Verzerrtheit der Zelle beschreibt. In Gleichung (4.9) ist die Formel zur Berechnung der EquiAngle Skew angeführt.

$$Q_{EAS} = \max \left\{ \frac{\Theta_{max} - \Theta_{eq}}{180 - \Theta_{eq}}, \frac{\Theta_{eq} - \Theta_{min}}{\Theta_{eq}} \right\} \quad (4.9)$$

Dabei bedeuten  $\Theta_{max}$  und  $\Theta_{min}$  die maximalen und minimalen Winkel zwischen den Zellenkanten.  $\Theta_{eq}$  beschreibt jenen Winkel, welcher bei einer unverzerrten Zelle auftreten würde. Bei einem Elementtyp Hexaeder würde das einen Winkel von 90 Grad bedeuten. Prinzipiell sollte dieser Wert unter 0.9 liegen um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

- **Aspect Ratio (AS)**

Neben der bereits erwähnten Skewness spielt auch das Aspect Ratio (Seitenverhältnis) eine wichtige Rolle ob das Netzgitter als gut erachtet werden kann, oder nicht. Das AS beschreibt dabei die Streckung einer Zelle und definiert das Verhältnis des maximalen Abstands zwischen dem Zellenmittelpunkt und den Oberflächenmittelpunkten zum minimalen Abstand zwischen den Knoten einer Zelle. In Abbildung 4.3 ist dieser Umstand dargestellt.

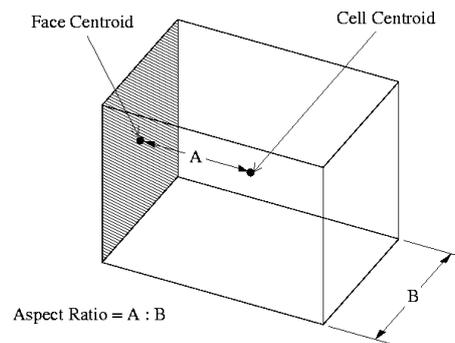


Abbildung 4.3: Aspect Ratio [42]

## 4.4 Strahlungsmodelle

Im folgenden Abschnitt werden einige Strahlungsmodelle erklärt mit welchen Ansys Fluent arbeitet. Aufgrund der hohen Ofentemperaturen und der strahlenden Gase, nimmt der Wärmeübergang aufgrund Strahlung den Großteil des gesamten Wärmestromes ein. Ein richtig gewähltes Strahlungsmodell mit moderaten Rechenzeiten ist für Verbrennungsprozesse unumgänglich. Zudem erfordert die numerische Betrachtung von Strahlung andere Lösungsmethoden als jene der Strömung. Dieser Umstand resultiert darin, dass Strahlung sofort mit Lichtgeschwindigkeit durch das Rechengebiet transportiert wird. Der daraus resultierende Informationstransport, welcher in Abbildung 4.4 dargestellt ist, unterscheidet sich daher gegenüber dem der Strömung.

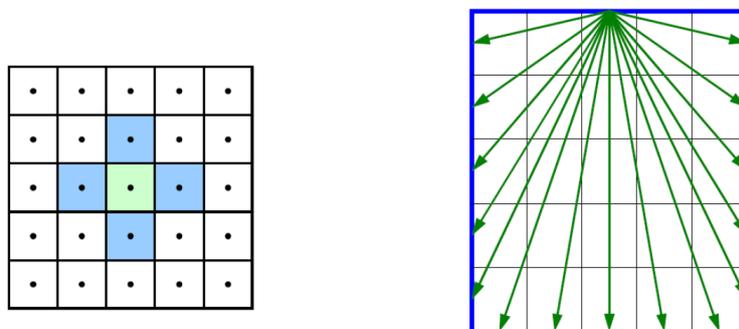


Abbildung 4.4: Gegenüberstellung des Informationstransportes von Strömung (links) und Strahlung (rechts) [39]

Die wichtigste dimensionslose Kennzahl für die Strahlungsberechnung ist die optische Dichte, welche beschreibt, wie stark die Strahlung gestreut oder absorbiert wird. Sie ist hilfreich für die richtige Wahl des Strahlungsmodelles. Wie aus Gleichung (4.10) zu erkennen ist, ist die optische Dichte eine Funktion aus dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ , dem Streukoeffizienten  $\sigma_s$  und der mittleren Strahlungslänge  $L$ . Der Streukoeffizient  $\sigma_s$  kann dabei oft vernachlässigt werden. [39]

$$\text{optische Dichte} = (\alpha + \sigma_s) L \quad (4.10)$$

In Tabelle 4.1 sind einige Strahlungsmodelle mit deren Anwendungsbereichen hinsichtlich optischer Dichte angeführt.

Tabelle 4.1: Strahlungsmodelle: Optische Dichten [39]

<b>Strahlungsmodell</b>	<b>Optische Dichte (<math>\alpha \cdot L</math>)</b>
Surface to Surface (S2S) Modell	0
Solar Load Modell	0
P-1 Modell	> 1
Discrete Ordinates (DO) Modell	alle
Discrete Transfer Radiation Modell (DTRM)	alle

Die bekannten Strahlungsmodelle wurden schon in einer Vielzahl an Anwendungen untersucht und können aufgrund ihrer Stärken und Schwächen verschiedenen Anwendungsgebieten zugeordnet werden. Tabelle 4.2 gibt einen Überblick über die bekannten Modelle und wo sie vorwiegend zum Einsatz kommen.

Tabelle 4.2: Strahlungsmodelle: Anwendung [39]

<b>Anwendung</b>	<b>Modell</b>
Motorraum	S2S, DO
Scheinwerfer	DO
Verbrennung in großen Brennkammern	DO, P-1
Verbrennung	DO, DTRM
Heizungs-, Lüftungs-, Klimatechnik	Solar Load, DO, S2S

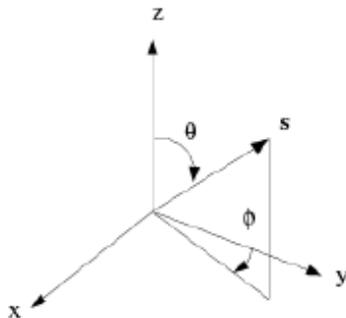
Aus Tabellen 4.1 und 4.2 resultiert, dass das Discrete Ordinates Modell ein adäquates Modell für die Simulation der Verzunderung im Versuchsofen ist. Zudem haben Prieler, Mayr, Demuth u. a. [43] gezeigt, dass sich dieses Strahlungsmodell für den betrachteten Versuchsofen VO<sub>2</sub> sehr gut eignet. Deshalb wird im folgenden Abschnitt dieses Modell kurz beschrieben.

### 4.4.1 Discrete Ordinates Modell

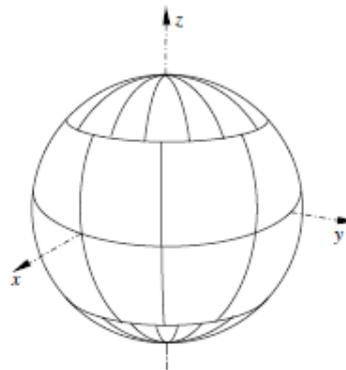
Bei diesem Modell wird die Strahlungstransportgleichung in eine finite Anzahl an Richtungen und Raumwinkel berechnet.

$$\nabla \cdot [I(r, s) \cdot s] + (a + \sigma_s)I(r, s) = a \cdot \frac{\sigma T^4}{\pi} + \frac{\sigma_s}{4\pi} \int_0^{4\pi} I(r, s') \Phi(s \cdot s') d\Omega' \quad (4.11)$$

Die Transportgleichung basiert ebenso wie die Kontinuitäts-, Navier-Stokes und Energiegleichung auf der finiten Volumen Methode. Die Strahlungstransportgleichung wird bei diesem Modell in eine diskrete Anzahl an Gleichungen aufgesplittet. Bei einem 2D Modell erfolgt dies in Quadranten und bei einem 3D Modell in Oktanten. Sie wird dabei für einen bestimmten Raumwinkel gelöst. Der Polar-Winkel  $\Theta$  läuft dabei von  $0 < \Theta < \pi/2$  und der Azimut-Winkel  $\phi$  von  $0 < \phi < 2\pi$ . In Abbildung 4.5a ist das Koordinatensystem und in Abbildung 4.5b ein Beispiel wie die Unterteilung ausschauen könnte angeführt.



(a) Koordinatensystem DO [42]



(b) Beispiel [26]

## 4.5 Turbulenzmodelle

Aufgrund des hohen Turbulenzgrades treten in Öfen vor allem im Bereich der Brenner große Schwankungen der Geschwindigkeitskomponenten auf. Diese beeinflussen im hohen Maße die Erhaltungsgleichungen von Masse-, Impuls und Energie sowie die Durchmischung in einem Mehrkomponentensystem. Diese Schwankungen entstehen durch Verwirbelungen in der turbulenten Strömung, insbesondere durch das Auftreten von Scherspannungen im Fluid selbst und zwischen Fluid und Wand. Im Allgemeinen ist der momentane Wert einer Variable  $\Phi$  durch den Mittelwert  $\bar{\Phi}$  und der Fluktuation  $\Phi'$  berechenbar. In Gleichungen (4.12) und (4.13) sind die Formulierungen für den Momentanwert und den Mittelwert einer Größe  $\Phi$  angeführt. [44]

$$\Phi = \bar{\Phi} + \Phi' \quad (4.12)$$

$$\bar{\Phi} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \Phi \cdot dt \quad (4.13)$$

Das Lösen der Transportgleichungen einer turbulenten Strömung kann einen enormen rechnerischen Aufwand bedeuten. Wird eine hohe Genauigkeit erwünscht kommt die direkte numerische Simulation (DNS) zum Einsatz, bei dieser der Momentanwert aller Navier-Stokes Gleichungen gelöst wird. Die DNS hat jedoch den Nachteil, dass sie sehr rechenintensiv ist, daher wird meist auf die Large Eddy Simulation (LES) zurückgegriffen. Hier werden nur große Wirbel betrachtet, da diese den größten Einfluss auf die Strömung haben. In Abbildung 4.6 sind die turbulente Fluidbewegungen und die zeitliche Verlauf einer Komponente in einem Punkt dargestellt. [41]

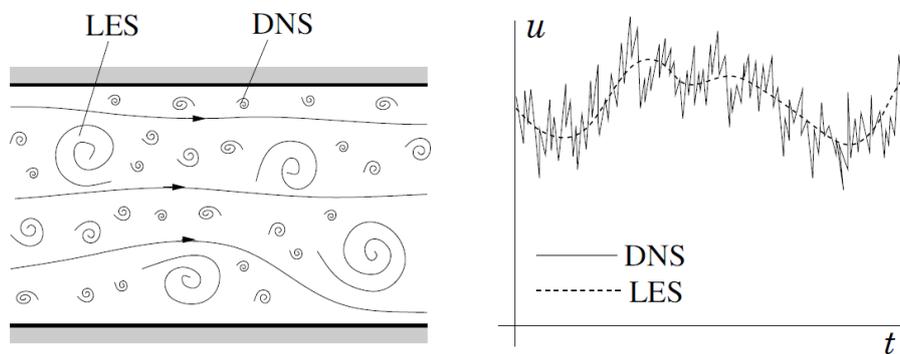


Abbildung 4.6: Gegenüberstellung DNS und LES [41]

In dieser Arbeit wurde die Modellierung der Turbulenz mittels der Reynolds-averaged Navier Stokes (RANS) Gleichungen realisiert. Dieser Ansatz modelliert die turbulenten Wirbel, jedoch werden die zeitabhängigen Fluktuationen nicht berücksichtigt. Die Reynolds-Mittelung erfolgt dabei nach Gleichung (4.12). Die RANS-Gleichungen für Masse und Impuls sind in den Gleichungen (4.14) und (4.15) für ein inkompressibles Gas angeführt. Als Folge der Mittelung entstehen in der Impulsgleichung ungeschlossene Terme (Reynolds stresses) welche modelliert werden müssen. [44]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{\vec{v}}) = 0 \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial (\rho \bar{\vec{v}})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{\vec{v} \vec{v}}) = -\nabla \bar{p} + \nabla \tau - \nabla \cdot \underbrace{(\rho \overline{\vec{v}' \vec{v}'})}_{\text{Reynolds stresses}} + \rho \vec{g} \quad (4.15)$$

Prinzipiell gibt es zwei Methoden den Spannungstensor zu schließen:

- Wirbelviskositätsansatz (Boussinesq): Null-, Ein- und Zwei-Gleichungsmodelle ( $k - \epsilon$ -Modelle)
- Reynolds Stressmodell: Modellierung der Komponenten des Spannungstensors, sehr aufwändig (RSM-Modell)

### 4.5.1 Realizable $k - \epsilon$ Modell

Das realizable  $k - \epsilon$ -Modell ist eine Weiterentwicklung des Standard  $k - \epsilon$ -Modells. Diese beiden 2-Gleichungsmodelle unterscheiden sich im Wesentlichen in zwei Punkten. Das realizable  $k - \epsilon$ -Modell besitzt eine neue Formulierung für die turbulente Viskosität, sowie eine neue Transportgleichung für die Dissipationsrate  $\epsilon$ . Dieses Modell hat eine Überlegenheit gegenüber anderen Modellen vor allem bei Strömungen mit Rotation, Grenzschichten und starken Druckgradienten. Es ist fähig, die mittleren Flüsse komplexer Strömungssituationen wiederzugeben. Zudem wurde von Prieler, Demuth, Spoljaric u. a. [45] festgestellt, dass dieses Modell für den vorhandenen Versuchsofen  $VO_2$  die besten Resultate liefert.

## 4.6 Verbrennungsmodelle

Der positive sicherheitstechnische Aspekt nicht vorgemischter Flammen hat dazu geführt, dass sie immer häufiger zum Einsatz kommen, daher wurde eine breite Schar an Simulationsmodellen entwickelt. In diesem Kapitel wird auf das Modell, welches in dieser Arbeit verwendet wurde, näher eingegangen. Ziel ist es durch Reduktionsmaßnahmen eine handelbare Anzahl an Reaktionsgleichungen zu finden, welche genügen, um die Flammreaktion ausreichend detailliert zu beschreiben. Es müssen dabei neben den Erhaltungsgleichungen der Spezies auch die gemittelten Navier-Stokes-Gleichungen berechnet werden. Um diese zu lösen benötigt man Schließungsmodelle. [25]

Typische Vertreter dieser Modelle sind:

- Eddy Dissipations Modell (EDM)
- Eddy Dissipations Concept (EDC)
- Steady Flamelet Modell (SFM)

In dieser Arbeit wurde mit dem SFM Modell gearbeitet, denn wie Prieler, Demuth, Spoljaric u. a. [45] gezeigt haben, liefert dieser Ansatz sehr gute Ergebnisse bei vergleichsweise geringen Rechenzeiten.

### 4.6.1 Steady Flamelet Modell

Das laminare Flamelet Modell ist der am weitesten verbreitete Ansatz um turbulente Verbrennungen zu simulieren. Mit Hilfe dieser Approximation ist es möglich eine turbulente Flammenfront durch eine Anzahl an laminarer Diffusionsflammen zu modellieren. Dabei wird die Reaktionskinetik vom Strömungsfeld getrennt und separat behandelt. Diese generierten laminaren Flämmchen können nun durch einen Reaktionsmechanismus der CFD Simulation in Form einer Tabelle angehängt werden. Sie sind nur vom Mischungsbruch  $f$  und der skalaren Dissipationsgeschwindigkeit  $\chi$  abhängig. Ist die Berechnung der Flamelets abgeschlossen kann mit ihnen die PDF (Probability Density Function) gebildet werden.

Es ist anzumerken, dass das Flamelet-Modell für sehr geringe Reaktionszeiten im Vergleich zur turbulenten Mischungszeit gilt. In Gleichung (4.16) ist die Formel zur Berechnung der skalaren Dissipationsgeschwindigkeit angeführt. Diese ist ein Maß für die lokale Mischungsrate und beschreibt somit die Abweichung vom chemischen Gleichgewicht. [25]

$$\chi = 2D|\nabla f|^2 \quad (4.16)$$

Über die Flamelet Gleichungen (4.17) und (4.18) können sowohl Temperatur  $T$ , als auch Massenbruch  $Y_k$  an jedem Punkt der Flamme bestimmt werden [46].

$$\rho \frac{\partial Y_k}{\partial t} = \frac{1}{2} \rho \chi \frac{\partial^2 Y_k}{\partial f^2} + \omega_k \quad (4.17)$$

$$\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{2} \rho \chi \frac{\partial^2 T}{\partial f^2} - \frac{1}{c_p} \sum_k H_k \omega_k + \frac{1}{2c_p} \rho \chi \left[ \frac{\partial c_p}{\partial f} + \sum_k c_{p,k} \frac{\partial Y_k}{\partial f} \right] \frac{\partial T}{\partial f} \quad (4.18)$$

Mit dieser Form der Verbrennungssimulation ist es möglich aus sehr detaillierten Reaktionsmechanismen Temperaturen, Dichten und Spezieskonzentrationen zu generieren. Die Integration des vollständigen Reaktionsmechanismus kann somit vermieden werden und der Zustand in der Flamme kann durch Mischungsbruch  $f$  und skalarer Dissipationsgeschwindigkeit  $\chi$  definiert werden.

#### 4.6.2 Probability Density Function (PDF)

Um nun diese Skalare zu gemittelten Werten zusammenfassen zu können benötigt man sogenannte Turbulenz-/Chemie-Interaktionsmodelle (TCI). Im Falle einer nicht vorgemischten Verbrennung bietet sich die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (PDF) an. Dieses Modell beruht auf der Annahme, dass Brennstoff und Oxidator durch eine vernachlässigbare dünne Flammenfront voneinander getrennt sind. Das heißt, das System befindet sich aufgrund unendlich schneller Chemie, stets im chemischen Gleichgewicht. [25]

In Abbildung 4.7 ist eine PDF dargestellt. Dabei wird der zeitliche Verlauf des Mischungsbruches  $f$  an einem Punkt im Strömungsfeld (rechts) sowie die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion von  $f$  (links) angezeigt. Der fluktuierende Wert von  $f$ , der auf der rechten Seite in Abbildung 4.7 aufgetragen ist, verbringt dabei einen Bruchteil der Zeit in dem Bereich, der als  $\Delta f$  bezeichnet wird. Der Verlauf von  $p(f)$ , der auf der linken Seite in Abbildung 4.7 aufgetragen ist, nimmt Werte an, dass die Fläche unter seiner Kurve in dem angegebenen Bereich, hier als  $\Delta f$  bezeichnet, gleich dem Bruchteil der Zeit  $\tau_i$  ist, in der sich der Mischungsbruch  $f$  in diesem Bereich bewegt. Die Form dieser Funktion hängt im Allgemeinen von den auftretenden Fluktuationen ab. In Gleichung (4.19) ist dieser Zusammenhang angeführt. [42]

$$p(f) \Delta f = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_i \tau_i \quad (4.19)$$

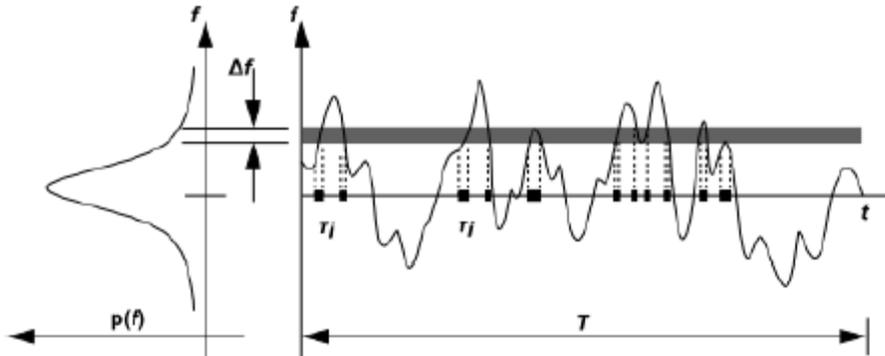


Abbildung 4.7: Grafische Darstellung einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion [42]

Gleichung (4.20) beschreibt die Momentanwerte von Dichte, Temperatur oder Spezies-Massenanteil im Strömungsfeld. Bei einem nicht adiabaten Systemen sind diese Größen eine Funktion von Enthalpie  $H$  und Mischungsbruch  $f$ . [42]

$$\Phi_i = \Phi_i(f, H) \quad (4.20)$$

Diese Abhängigkeit von mehreren Einflussgrößen verkompliziert das System in hohem Maße. Um diese Problematik zu vereinfachen wird angenommen, dass die Variablen statistisch voneinander unabhängig sind (Gleichung (4.21)). Darüber hinaus können die Enthalpiewchwankungen als unabhängig vom Enthalpielevel angesehen werden.  $\delta$  beschreibt die Dirac Funktion.

$$p(f, H) = p(f) \delta(H - \bar{H}) \quad (4.21)$$

Mittels der in Gleichung (4.21) getroffenen Annahme kann die mittlere Größe eines Skalars für den nicht adiabaten Fall nach Gleichung (4.22) berechnet werden. Liegt jedoch ein adiabater Fall vor, so sind  $p$  und  $\Phi_i$  nur vom Mischungsbruch  $f$  abhängig.

$$\bar{\Phi}_i = \int_0^1 \Phi_i(f, \bar{H}) p(f) df \quad (4.22)$$

Zusammenfassend sind also nur der Mittelwert  $f$  und dessen Varianz  $\bar{f}^2$  des Mischungsbruchs von Interesse. Unter der Annahme gleicher Diffusivität der Spezies können deren Erhaltungsgleichungen auf eine einzige Gleichung für den Mischungsbruch zusammengefasst werden. Somit folgen lediglich drei Transportgleichungen:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \bar{f}) + \nabla (\rho \vec{v} \bar{f}) = \nabla \left( \frac{\mu_l + \mu_t}{\sigma_t} \nabla \bar{f} \right) + S_m + S_{user} \quad (4.23)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \overline{f'^2}) + \nabla \cdot (\rho \overline{\vec{v} f'^2}) = \nabla \cdot \left( \frac{\mu_l + \mu_t}{\sigma_t} \nabla \overline{f'^2} \right) + C_g \mu_t (\nabla \overline{f'^2}) + C_d \rho \frac{\epsilon}{k} \overline{f'^2} + S_{user} \quad (4.24)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \overline{H}) + \nabla \cdot (\rho \overline{vH}) = \nabla \cdot \left( \frac{k_t}{c_p} \nabla \overline{H} \right) + S_h \quad (4.25)$$

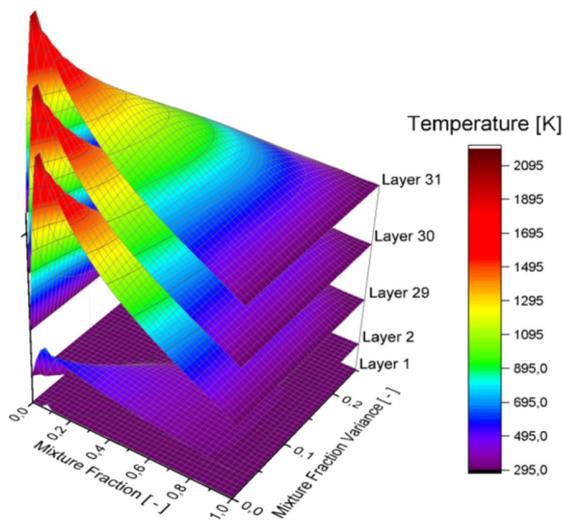
Die Variablen  $S_m$ ,  $S_{user}$  und  $S_h$  beschreiben Quellterme. Die Größen  $\mu_l$  und  $\mu_t$  stellen die laminare und turbulente Viskosität des Fluids dar.  $C_g$ ,  $C_d$  und  $\sigma_t$  sind Modellkonstanten. Um die PDF Tabelle bestimmen zu können gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:

- Transport PDF

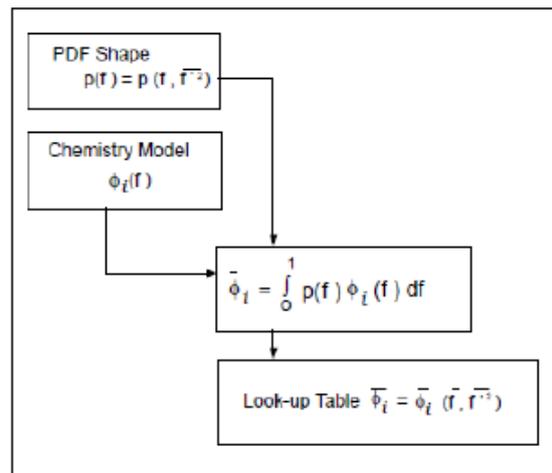
Bei dieser Art der PDF wird die Form nicht vor Beginn der Kalkulation bestimmt, sondern es wird während der Berechnung ein Gleichungssystem gelöst. Als Resultat folgt ein vergrößerter Berechnungsaufwand. In dieser Arbeit wurde daher mit der angenommenen PDF gearbeitet.

- Angenommene PDF

Hier unterscheidet man zwischen der Doppel- $\delta$ - und  $\beta$ -Funktion. Die Form der PDF wird hier vorab bestimmt und in einer Tabelle hinterlegt. Das hat den Vorteil, dass sich vergleichsweise kurze Rechenzeiten ergeben. In Abbildung 4.8a ist eine generierte PDF für die Temperatur dargestellt. Auf einer Achse ist der Mischungsbruch  $f$  und auf der anderen Achse dessen Varianz  $\overline{f'^2}$  dargestellt. Es ist dabei zu erkennen, dass vom adiabaten Fall (Layer 31) bis hin zum maximalen Verlust der Wärme (Layer 1) infolge Strahlung mehrere Ebenen abgebildet wurden. Abbildung 4.8b beschreibt die Vorgangsweise des SFM.



(a) PDF Tabelle für Verbrennung mit Luft



(b) TCI mit PDF Modell [42]

# 5 Thermische Eigenschaften der zu untersuchenden Stähle

Im folgenden Kapitel werden einige für die Simulation wichtige Eigenschaften von Eisen beschrieben. Im Späteren wird auf die stahlspezifischen Besonderheiten eingegangen. Für die Verzunderungsversuche wurden zwei Stähle gewählt, die zum einen eine hohe Verzunderungsrate aufweisen und zum anderen aufgrund ihres breiten Einsatzgebietes interessant für die Stahlindustrie sind. Es wurde ein herkömmlicher Baustahl und der Vergütungsstahl 42CrMo4 (1.7225) gewählt. In Tabelle 5.1 sind ihre chemischen Zusammensetzungen angeführt.

Tabelle 5.1: Chemische Zusammensetzung der zu untersuchenden Stähle in Prozent [2]

Anteil	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Co	N	Sn
Baustahl	97.94	0.23	0.18	0.69	0.026	0.026	0.14	0.16	0.02	0.001	0.19	0.011	0.014	0.04
42CrMo4	97.41	0.4	0.25	0.66	0.013	0.013	0.97	0.03	0.18	0.022	0.02	0.004	0.008	0.01

## 5.1 System Eisen

Der gelöste Kohlenstoff im Eisen hat einen großen Einfluss auf dessen Eigenschaften. Materialkennwerte wie Schmelzpunkt, Zugfestigkeit, Dehnung, etc. variieren im starken Maße bei einer Änderungen des Kohlenstoffgehaltes. In dieser Arbeit waren vor allem die, sich aufgrund der Legierungselemente einstellenden, Umwandlungspunkte von Interesse.

Die Änderung der Atomordnung von Metallen beim Erwärmen beziehungsweise Abkühlen wird als Allotropie bezeichnet. Diese Modifikationen des Atomgitters treten bei unendlich langsamen Temperaturänderungen bei exakt definierten Punkten auf, jedoch können sich diese Punkte bei schnellen Abkühlen bzw. Aufheizen verschieben. Die Umwandlungspunkte sind neben den bereits erwähnten Aufwärm- und Abkühlraten auch vom Reinheitsgrad und den Legierungselementen abhängig. Eisen kann sowohl in kubisch raumzentrierter (krz) als auch in kubisch flächenzentrierter (kfz) Modifikation in Erscheinung treten. Abbildung 5.1 zeigt die Abkühl- bzw. Aufheizkurven von reinem Eisen.  $Ac$  ( $c = chauffage$ ) beschreibt die Haltepunkte bei Erwärmung und  $Ar$  ( $r = refroidissement$ ) die Haltepunkte bei Abkühlung. Die Differenz zwischen diesen Punkten wird umso größer, je größer die Aufheiz- bzw. die Abkühlgeschwindigkeiten sind. [47] [48]

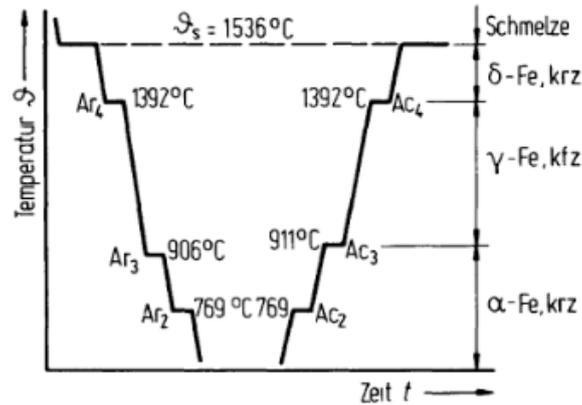


Abbildung 5.1: Abkühl- und Aufheizkurve von reinem Eisen [49]

Eisen liegt bis  $911^{\circ}\text{C}$  als kubisch raumzentriertes  $\alpha$ -Eisen (Ferrit) vor. Steigt die Temperatur über  $911^{\circ}\text{C}$  ändert sich die Modifikation in ein kubisch flächenzentriertes  $\gamma$ -Eisen (Austenit), welches bis  $1392^{\circ}\text{C}$  stabil ist. Bei weiterer Wärmezufuhr klappt das Gitter wieder in ein kubisch raumzentriertes um - man spricht hier vom  $\delta$ -Eisen. Ab Temperaturen über  $1536^{\circ}\text{C}$  geht das feste Metall in die flüssige Phase über und liegt als Schmelze vor. Erreicht die Temperatur  $768^{\circ}\text{C}$ , wechselt das krz  $\alpha$ -Eisen vom paramagnetischen in den ferromagnetischen Zustand, dieser Punkt wird auch als Curie-Punkt bezeichnet. In den Abbildungen 5.2 und 5.3 sind das krz und kfz Gitter dargestellt.

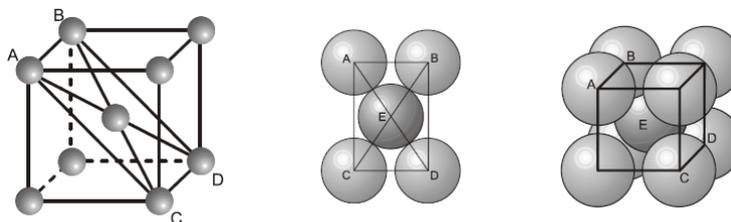


Abbildung 5.2: Kubisch raumzentriertes Gitter [47]

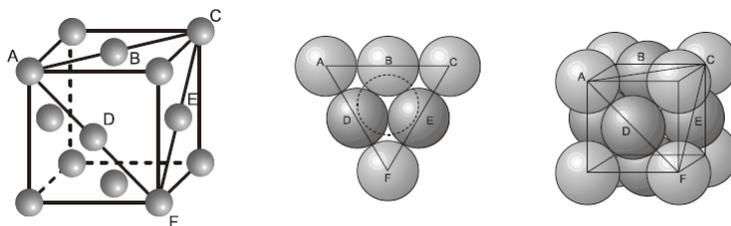


Abbildung 5.3: Kubisch flächenzentriertes Gitter [47]

## 5.2 Temperaturabhängige Eigenschaften der Stähle

Mit Hilfe der Software JMatPro wurden die spezifischen Wärmekapazitäten  $c_p$ , Wärmeleitfähigkeiten  $\lambda$  und Dichten  $\rho$  in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt.

Es wurde ein Temperaturspektrum zwischen 25°C und 1400°C gewählt, da dieser Temperaturbereich für Verzunderungssimulationen interessant ist. Dabei wurden die in Tabelle 5.1 angegebenen prozentualen Anteile der Legierungselemente in die Software eingegeben und diese liefert zu jeder Temperatur die Materialeigenschaften.

Das Anwendungsspektrum herkömmlicher CFD Software ist äußerst umfangreich, jedoch verfügen sie in der Regel über keine Modelle um Verzunderungssimulationen durchzuführen. Ansys Fluent bietet die Möglichkeit externen Quellcode in die Berechnungsroutine zu integrieren und somit das Programm auf die individuelle Bedürfnisse anzupassen. Solche externen Programme werden UDFs (User Defined Functions) genannt und können in einer C-Programmierungsumgebung verfasst werden. In dieser Arbeit wurde dafür mit C++ gearbeitet. Der Aufruf der UDFs erfolgt dabei zu genau definierten Routinen. In Abbildung 5.4 ist die Routine eines druckbasierten Löser dargestellt.

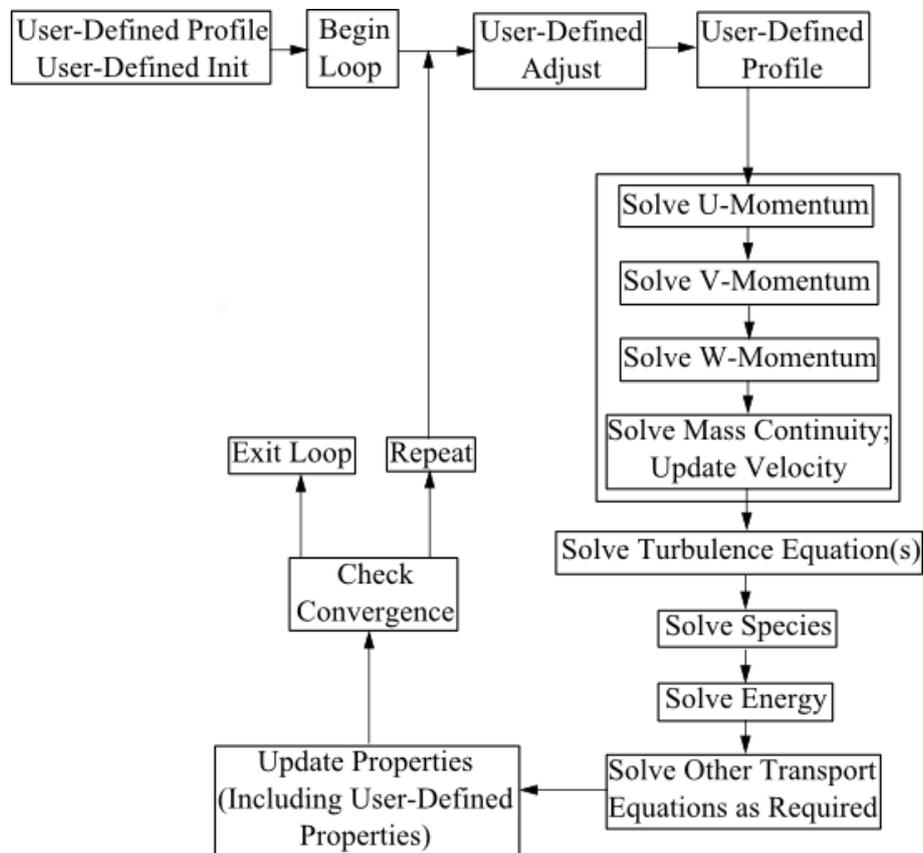


Abbildung 5.4: Lösungsprozedur für den SIMPLE Algorithmus [42]

Mit Hilfe von Microsoft Excel wurden die Verläufe von  $c_p$ ,  $\lambda$  und  $\rho$  über eine temperaturabhängige Polynomfunktionen ermittelt. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  war dabei stets über 0.97 womit ein sehr exakter Fit der Funktionen erreicht werden konnte. Die Verläufe von Dichte  $\rho$  und Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  wurden dabei in drei Bereiche unterteilt und die aus der Approximation erhaltenen Koeffizienten über eine UDF Ansys Fluent übergeben. Die Berücksichtigung der spezifischen Wärmekapazität konnte nicht über eine UDF realisiert werden, da

das "non-premixed combustion" Modell eine solche nicht zulässt. Daher wurde der Verlauf in drei Bereiche unterteilt und die Koeffizienten des Polynoms direkt über die "Materials Dialog Box" implementiert. Die UDFs für die Dichte  $\rho$  und Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  wurden mit Hilfe des Makros DEFINE PROPERTY erstellt. Wie aus Abbildung 5.4 zu erkennen ist werden nach den Konservierungsgleichungen die Materialeigenschaften aktualisiert, einschließlich der PROPERTY UDFs. Das heißt, Dichte und Wärmeleitfähigkeit werden zu diesem Zeitpunkt über die aktuelle Temperatur berechnet. Für weitere Informationen über UDFs sei an dieser Stelle auf das Ansys Fluent UDF Manual [42] und Kapitel 6 verwiesen.

### 5.2.1 Baustahl

Wie aus Abbildungen 5.5 und 5.6 zu erkennen ist, sind die Verläufe von  $c_p$ ,  $\lambda$  und  $\rho$  keineswegs konstant, sondern sind im großen Maße temperaturabhängig. Die spezifische Wärmekapazität steigt im kubisch raumzentrierten  $\alpha$ -Eisen kontinuierlich an bis sich bei  $700^\circ\text{C}$  erstes  $\gamma$ -Eisen bildet. Im Übergangsbereich von Ferrit auf Austenit sind starke Unstetigkeiten zu erkennen. Ab einer Temperatur von  $814^\circ\text{C}$  liegt ausschließlich Austenit vor und es stellt sich wieder ein stetiger Verlauf der spezifischen Wärmekapazität ein. Betrachtet man die Wärmeleitfähigkeit in Abbildung 5.5 so erkennt man, dass diese im Ferritbereich größer ist als im Austenitbereich. Bis zum Übergangsbereich ist eine kontinuierliche Abnahme der Wärmeleitfähigkeit zu erkennen, zwischen  $700^\circ\text{C}$  und  $814^\circ\text{C}$  gemischtes Verhalten und ab  $814^\circ\text{C}$  steigt die Wärmeleitfähigkeit nahezu linear an. In Abbildung 5.6 ist der Verlauf der Dichte über der Temperatur aufgetragen. Diese nimmt über den gesamten Temperaturbereich aufgrund der Wärmedehnung und des daraus resultierenden vergrößerten Volumen ab. Der Übergangsbereich von Ferrit auf Austenit weist wiederum Unstetigkeiten auf.

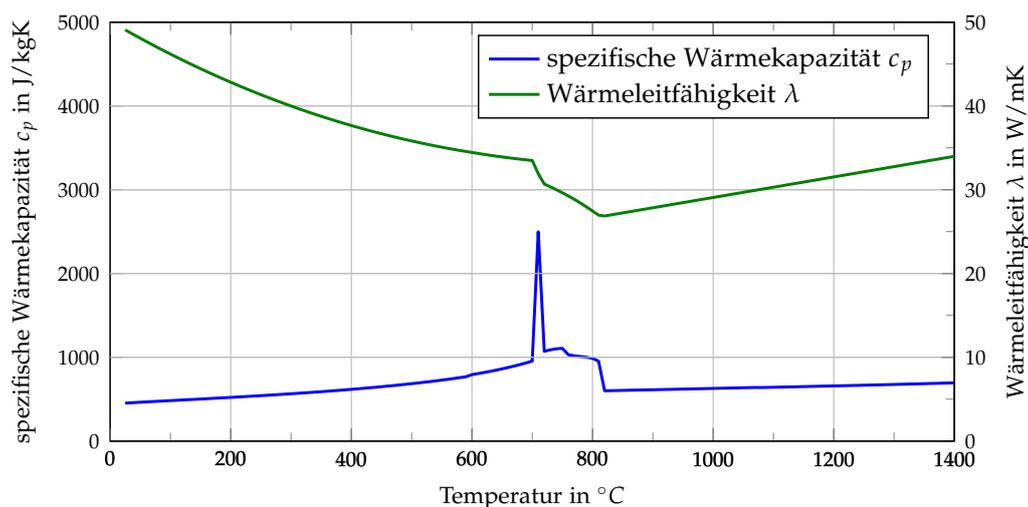
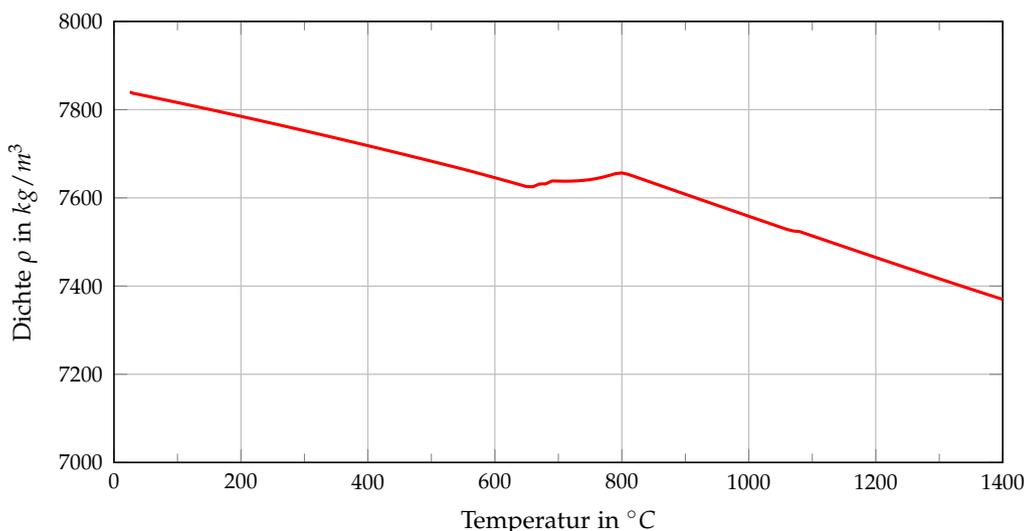
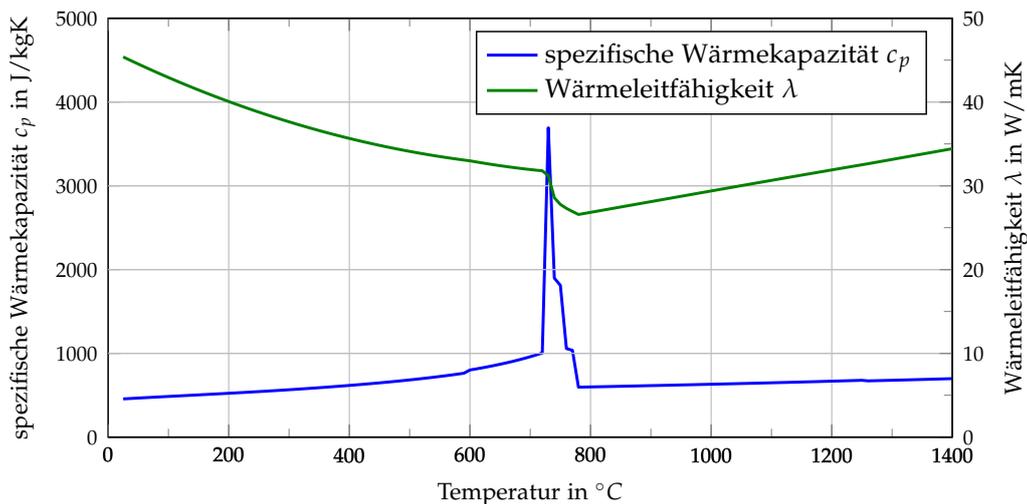


Abbildung 5.5: Verlauf der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  und Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  von Baustahl über der Temperatur

Abbildung 5.6: Verlauf der Dichte  $\rho$  von Baustahl über der Temperatur

### 5.2.2 Vergütungsstahl 42CrMo4

In den Abbildungen 5.7 und 5.8 sind die Verläufe von spezifischer Wärmekapazität  $c_p$ , Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und Dichte  $\rho$  für 42CrMo4 dargestellt. Diese zeigen ein ähnliches Verhalten als es schon für Baustahl beschrieben wurde, jedoch beginnt die Formation des Austenits erst bei 730°C, bis ab 780°C ausschließlich  $\gamma$ -Eisen vorliegt. Der Sprung der spezifischen Wärmekapazität im Übergangsbereich von  $\alpha$ -Fe auf  $\gamma$ -Fe ist jedoch wesentlich ausgeprägter als bei Baustahl.

Abbildung 5.7: Verlauf der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  und Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  von 42CrMo4 über der Temperatur

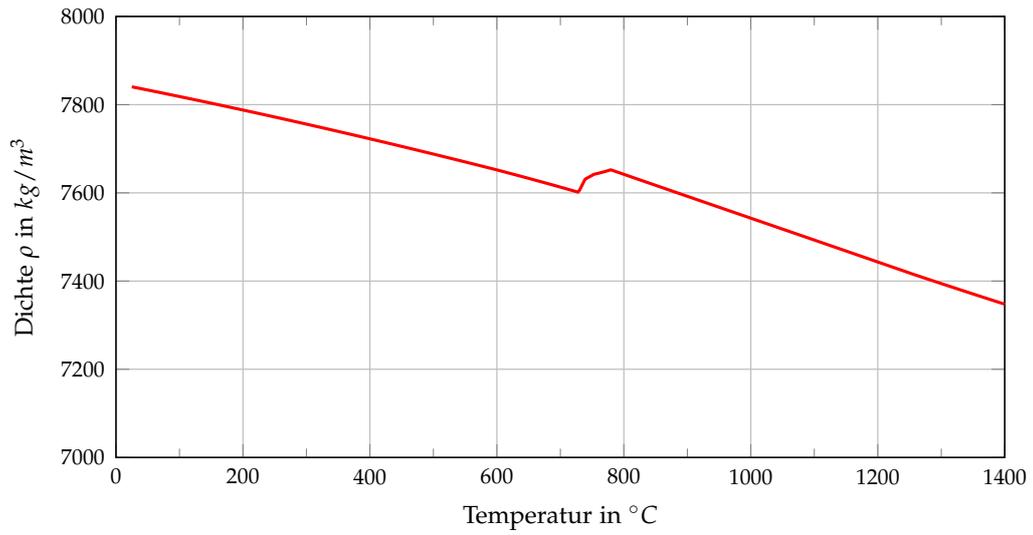


Abbildung 5.8: Verlauf der Dichte  $\rho$  von 42CrMo4 über der Temperatur

## 6 Modellierung und Validierung der Verzunderung

Im folgenden Kapitel wird darauf eingegangen wie die Zunahme der Masse infolge der Verzunderung modelliert wurde. Zudem werden die beiden untersuchten Öfen beschrieben. Zum einen handelt es sich um einen Laborofen an dem die experimentellen Daten gewonnen wurden und zum anderen um den Versuchsofen VO<sub>2</sub> der Firma Messer Austria für den die Simulationen, basierend aus den gewonnenen Daten des Laborofens, durchgeführt wurden. In Abbildung 6.1 sind die fünf entscheidenden Einflussgrößen auf die Zunderbildung angeführt. In den folgenden beiden Kapiteln wird dabei auf die Temperatur, Atmosphäre, Gasgeschwindigkeit und Zeit eingegangen. Auf die Berücksichtigung etwaiger Oberflächeneinflüsse wurde verzichtet, da dies in CFD einen zu großen zeitlichen Aspekt darstellt. Es wurden Simulationen für Baustahl und 42CrMo<sub>4</sub> durchgeführt. In Summe werden also fünf der sechs Einflussgrößen behandelt.



Abbildung 6.1: Einflussgrößen der Zunderbildung

## 6.1 Versuchsgrundlagen

Grundlage aller Simulationen ist eine Dissertation von Frau Dr. Sobotka [2], durchgeführt am Institut für Nischeisenmetallurgie an der Monatanuniversität Leoben. Sie untersuchte das Verzunderungsverhalten unterschiedlicher Werkstoffe und charakterisierte ihr Verhalten bei erhöhten Temperaturen. Zusätzlich zur herkömmlichen Verbrennung des Brennstoffes mit Luft wurde die Zunderbildung bei sauerstoffangereicherter Verbrennung untersucht. Das Versuchsobjekt wurde dabei in unterschiedlichen Oxidationsatmosphären für eine Dauer von 180 Minuten gehalten und der daraus resultierende Massengewinn aufgezeichnet. Anschließend wurde mit Hilfe einfacher Statistik festgestellt ob parabolische oder lineare Verzunderungscharakteristik vorliegt. Dabei zeigte die Reinsauerstoffverbrennung über den gesamten Temperaturbereich parabolisches Verhalten. Für die Verbrennung mit Luft bis hin zu einer Anreicherung von 30% O<sub>2</sub> galt bis zu einer Temperatur von 950°C parabolische Verzunderung, diese ging jedoch ab einer Temperatur von 1050°C in lineares Verhalten über. In den Tabellen 6.1 bis 6.4 sind die nach 180 Minuten gewonnenen spezifischen Massenerhöhungen angeführt. Mittels dieser Daten konnte über die in Kapitel 1 angeführten Zundergesetze auf die Zunderaten geschlossen werden. Die idealisierten Verläufe sind in Abbildung 6.2 für Baustahl und 6.3 für 42CrMo<sub>4</sub> dargestellt.

Tabelle 6.1: Massengewinn bei Verbrennung mit Luft nach 180 Minuten in  $kg/m^2$  [2]

Temperatur	750°C	850°C	950°C	1050°C	1150°C	1200°C
Baustahl	0.186	0.234	0.620	1.269	1.927	2.187
42CrMo <sub>4</sub>	0.168	0.294	0.427	0.948	2.219	2.873

Tabelle 6.2: Massengewinn für 23% O<sub>2</sub>-Anreicherung nach 180 Minuten in  $kg/m^2$  [2]

Temperatur	750°C	850°C	950°C	1050°C	1150°C	1200°C
Baustahl	0.175	0.335	0.728	1.380	1.836	1.945
42CrMo <sub>4</sub>	0.181	0.330	0.568	1.200	2.397	2.779

Tabelle 6.3: Massengewinn für 30% O<sub>2</sub>-Anreicherung nach 180 Minuten in  $kg/m^2$  [2]

Temperatur	750°C	850°C	950°C	1050°C	1150°C	1200°C
Baustahl	0.182	0.253	0.765	1.378	2.066	2.233
42CrMo <sub>4</sub>	0.191	0.349	0.587	1.116	2.307	2.760

Tabelle 6.4: Massengewinn für 100% O<sub>2</sub>-Anreicherung nach 180 Minuten in  $kg/m^2$  [2]

Temperatur	750°C	850°C	950°C	1050°C	1150°C	1200°C
Baustahl	0.221	0.435	0.757	1.310	2.491	3.120
42CrMo <sub>4</sub>	0.185	0.464	0.799	1.416	2.691	3.146

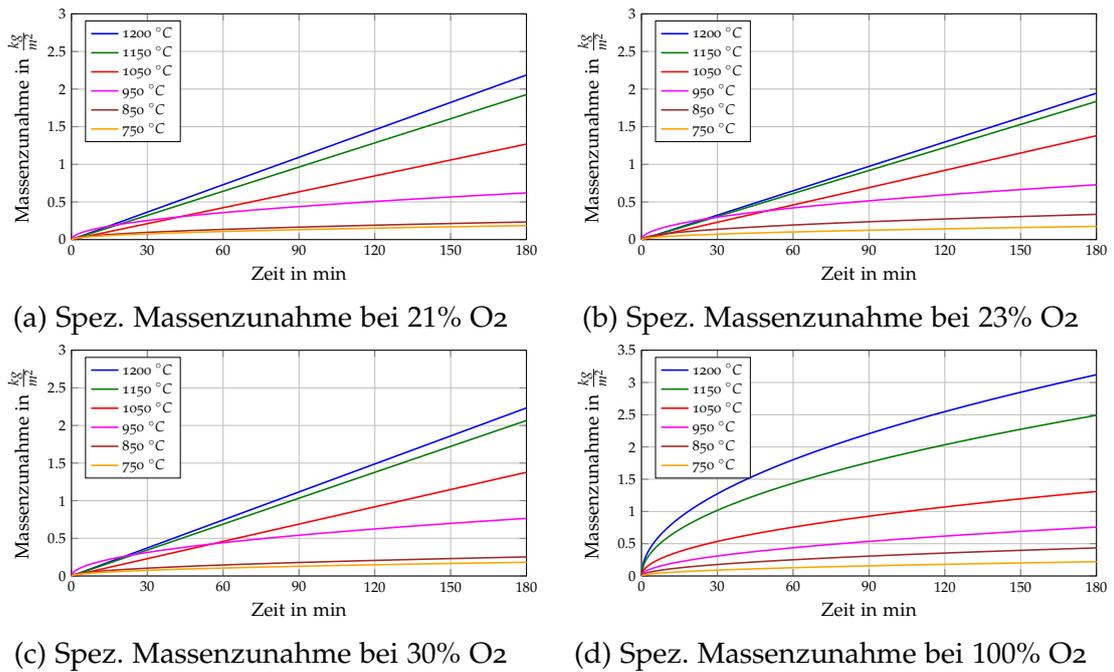


Abbildung 6.2: Zeitliche Verläufe der Massenzunahme von Baustahl [2]

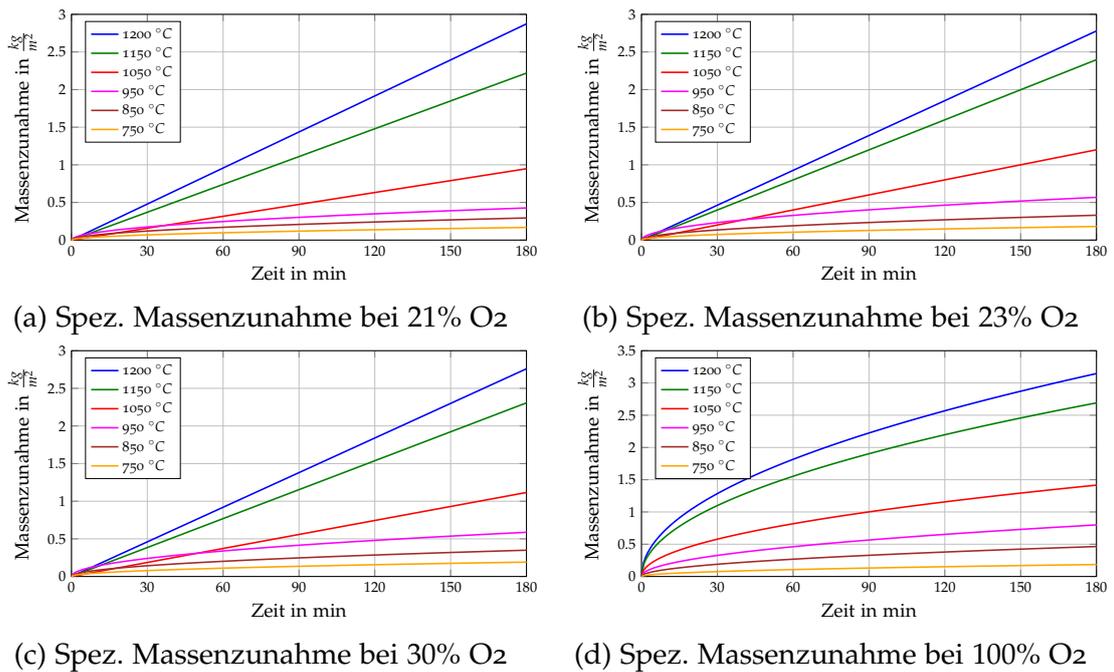


Abbildung 6.3: Zeitliche Verläufe der Massenzunahme von 42CrMo4 [2]

## 6.2 Untersuchte Öfen

### 6.2.1 Laborofen NETZSCH STA 449 F3

Die Versuche erfolgten mittels eines thermogravimetrischen Laborofens des Typs STA 449 F3, der Firma Netzsch. Dabei wurde das sich bei einer Verbrennung

einstellende Rauchgas über eine externe Versorgung bereitgestellt. Die Rauchgas-komponenten können somit beliebig eingestellt werden. Mit diesem Gerät ist es möglich, äußerst exakte Untersuchungen ( $\Delta m = 1\mu g$ ) zu realisieren, zudem ist es in der Lage, Versuche bis zu einer Temperatur von  $1250^{\circ}\text{C}$  durchzuführen. In Abbildung 6.4 ist eine Schnittzeichnung des Ofens dargestellt.

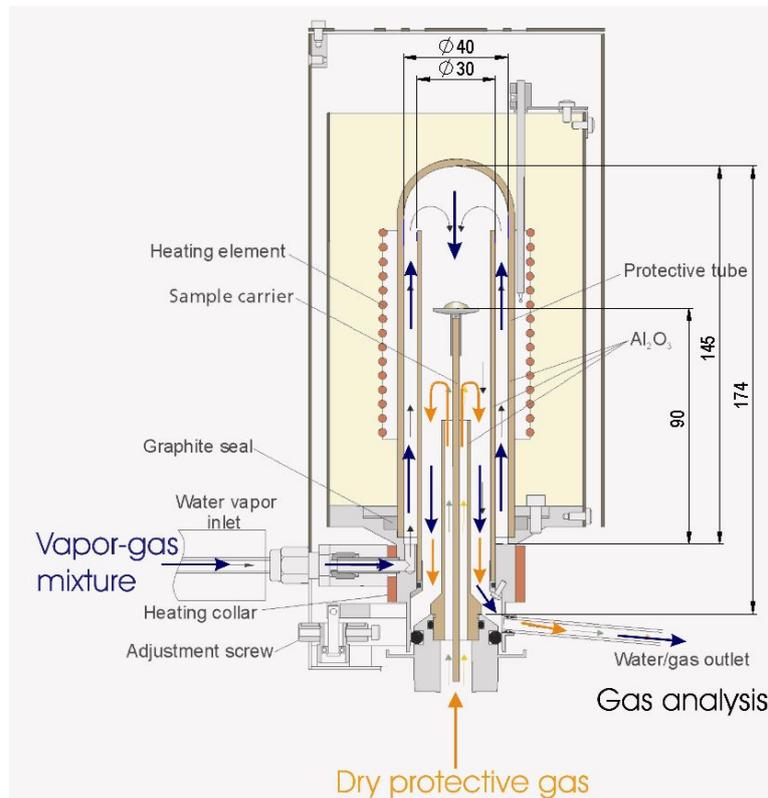


Abbildung 6.4: Labormessgerät STA 449 F3 [50]

Das feuchte Testgas tritt dabei durch ein erhitztes Rohr in die Ofenkammer ein und wird über einen Ringspalt nach oben in die Testkammer geführt. Dort wird es an der halbkugelförmigen Kuppel abgelenkt sodass das Versuchsobjekt optimal angeströmt wird. Anschließend fließt es nach unten bis es schließlich an der Unterseite des Ofens wieder abgesaugt wird. Der Versuchsablauf bestand dabei aus einer Erwärmungsphase in der das zu untersuchende Probenstück, in inerter Atmosphäre, auf das gewünschte Temperaturniveau gebracht wird. Anschließend strömen die Rauchgase in die Versuchskammer, sodass isotherme Verzunderungsanalysen durchgeführt werden können. Sind diese abgeschlossen, folgt wiederum ein Abkühlvorgang in inerter Atmosphäre. Heizraten, Volumenstrom, etc. können dabei über das zugehörige Softwarepaket auf die individuellen Bedürfnisse abgestimmt werden.

- **Verifizierung des Strömungsfeldes**

Um die Strömungseinflüsse wie Geschwindigkeitsverteilung bzw. die Reynoldszahlen im Bereich der Scheibe abschätzen zu können wurde eine Studie des Labormessgerätes STA 449 F3 verwirklicht. Für diesen Zweck wurde die Ofenkammer modelliert und CFD Simulationen durchgeführt. In Abbildung 6.5 sind

das generierte Netz, sowie eine CFD Simulation der Geschwindigkeitsvektoren dargestellt. In Tabelle 6.5 wird eine Zusammenfassung der wichtigsten Netzparameter gegeben.

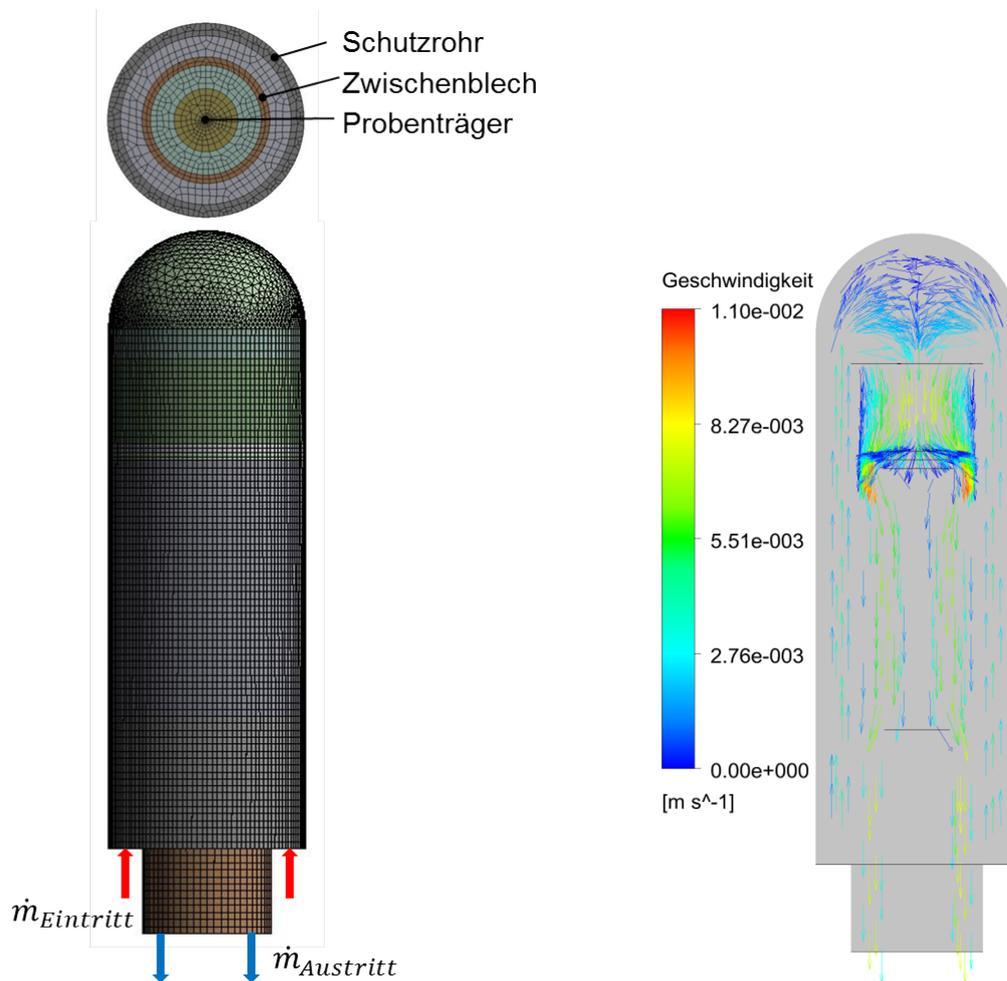


Abbildung 6.5: Netz des Laborofens (links) und Strömungssituation im Ofen (rechts)

Tabelle 6.5: Netzdaten Versuchsofen VO2

Zellenanzahl	Max. Skewness	Max. Aspect Ratio
326476	0.82	17

Der Volumenstrom für die Experimente betrug dabei stets  $100 \text{ ml/min}$ . Um auf die kinetischen Eigenschaften des Gases im Bereich der Scheibe schließen zu können wurde für jede Temperatur eine CFD Simulation durchgeführt und diese analysiert. Die daraus gewonnenen Ergebnisse werden in Kapitel 7 zusammengefasst.

### 6.2.2 Versuchsofen $VO_2$

Sämtliche Verzunderungssimulationen betrafen den Versuchsofen  $VO_2$ , dessen Abmessungen der Brennkammer  $0.99m \times 0.77m \times 0.75m$  betragen. An der Vorderseite kann der Ofen durch eine Türe geschlossen werden. Die heißen Rauchgase verlassen die Brennkammer über einen halbkreisförmigen Kanal dessen Durchmesser  $0.33m$  beträgt. Der Ofen wird mit einem  $0.2m$  dicken keramischen Isolationsstoff umschlossen. Die Stahlplättchen werden direkt auf den Ziegelboden positioniert. Die Befuerung erfolgt über 3 Erdgasbrenner die jeweils mit einer Feuerleistung von maximal  $33kW$  betrieben werden können. Das Erdgas wird über ein Rohr mit einem Durchmesser von  $3.5mm$  und das Oxidationsmittel über einen Kreisring mit einem Innen- und Außendurchmesser von  $10.5mm$  beziehungsweise  $15mm$  in den Brennraum geführt. Die Brenner sind dabei symmetrisch zur  $x$ -Achse angeordnet. Wie in Abbildung 6.6 zu erkennen ist, sind zwei Brenner auf der linken Seite und einer auf der rechten Seite angeordnet. Sie befinden sich  $0.5m$  über dem Ziegelboden und sind jeweils  $0.25m$  horizontal versetzt.

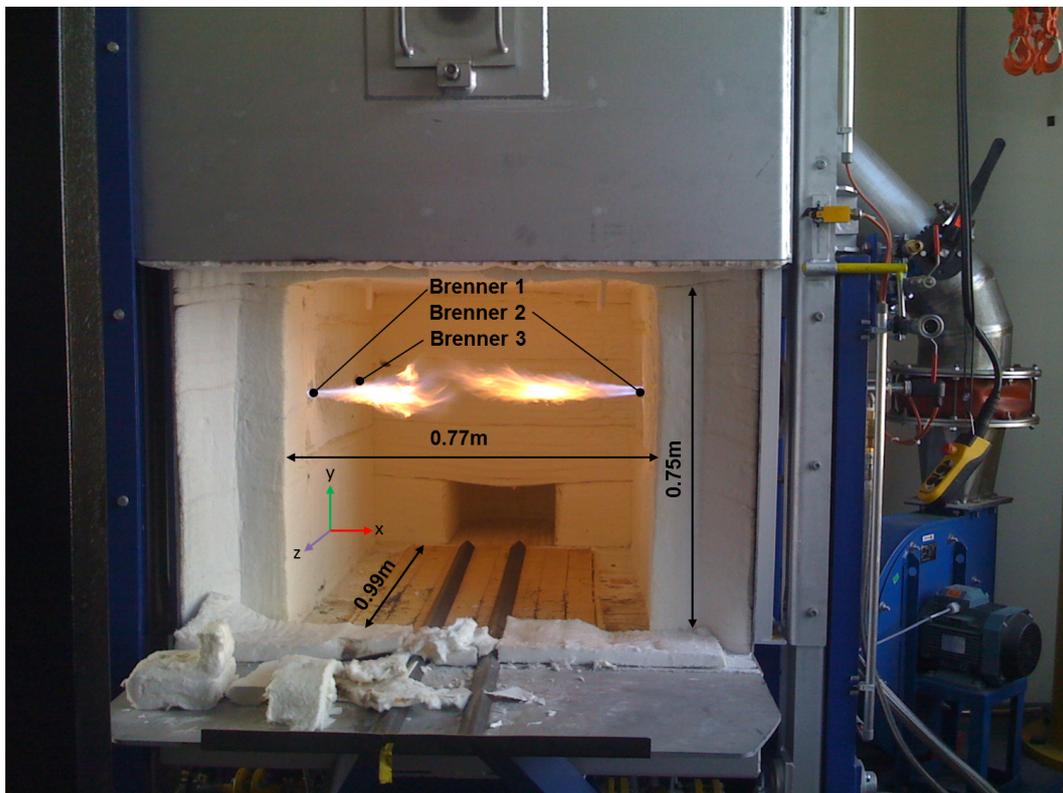
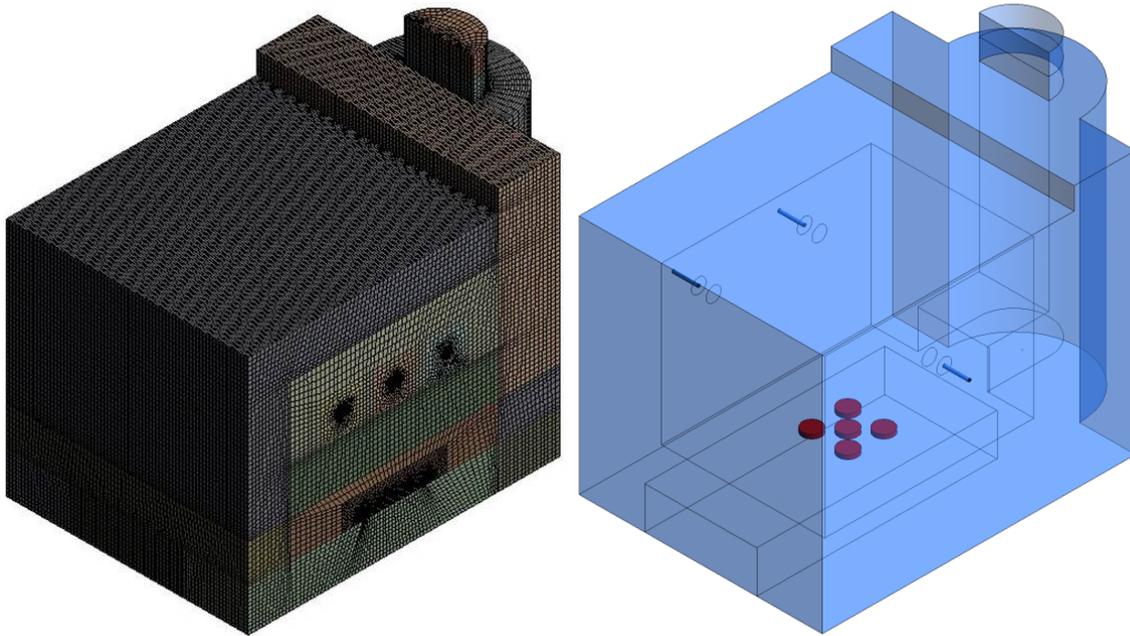


Abbildung 6.6: Versuchsofen  $VO_2$

Insgesamt wurden fünf Scheiben an unterschiedlichen Positionen im Ofen positioniert. Die mittlere Scheibe mit der Nummer 1 wurde dabei exakt in der Ofenmitte auf den Ziegelboden gelegt. Daraus folgt, dass sie exakt unter Brenner 2 angeordnet ist. Die weiteren Versuchsobjekte wurden dabei jeweils um  $85mm$  versetzt zu Scheibe 1 angeordnet. Die Stahlscheiben haben einen Durchmesser von  $89.3mm$  bei einer Höhe von  $20mm$ . Wie bereits Frau Dr. Sobotka [2] in ihrer Dissertation festgehalten hat, eignen sich flache Scheiben am besten für Verzunderungsversuche. In Abbildung 6.7 ist die Scheibenanordnung dargestellt.



Abbildung 6.8: Netz  $VO_2$  (links) und Gesamtansicht inkl. Scheiben (rechts)Tabelle 6.6: Netzdaten Versuchsofen  $VO_2$ 

Zellenanzahl	Max. Skewness	Max. Aspect Ratio
1471464	0.80	46

## 6.3 Modellansatz

In diesem Unterkapitel wird beschrieben wie die Zundertrate modelliert wurde. Da es sich um ein eigens entwickeltes Modell handelt, wird neben den Modellgrundlagen eine zusätzliche Validierung des Ansatzes gegeben.

### 6.3.1 User Defined Function (UDF)

Herkömmliche CFD-Pakete verfügen in der Regel nicht über Modelle um Zunderraten vorherzusagen. Deshalb musste ein Berechnungsprogramm in der Programmiersprache C++ verfasst werden. Diese UDF (User Defined Function), wird vor der Berechnung in Ansys Fluent integriert um das CFD-Programm entsprechend zu erweitern.

Die Simulation der Zunderbildung wurde dabei mittels einem DEFINE EXECUTE AT END Makro, welches die eigentliche Berechnungsroutine beinhaltet und einem DEFINE EXECUTE ON LOADING Makro, welches temporäre Speicher aufruft in dem die Ergebnisse gespeichert werden, realisiert. Dabei werden die Größen

- Parabolische Zunderkonstante  $k_p$  in  $kg^2/m^4s$

- Lineare Zunderkonstante  $k_l$  in  $kg/m^2s$
- Massenänderung zwischen zwei Zeitschritten  $\Delta m_1 / A$  in  $kg/m^2$
- Massenänderung über den gesamten Zeitraum in  $\Delta m / A$  in  $kg/m^2$
- Totale Massenänderung  $m$  in  $kg$

kontinuierlich aufgezeichnet.

Prinzipiell werden UDFs zu vorgegebenen Zeiten über den Ansys Solver aufgerufen. Das Makro DEFINE EXECUTE ON LOADING wird geladen, sobald eine kompilierte UDF-Bibliothek in ANSYS Fluent übergeben wird. Für die Verzunderungssimulation heißt das, dass nach dem Kompilieren für jede Scheibe, temporäre Speicher für die oben angegebenen Größen bereitgestellt werden. Das EXECUTE AT END Makro wird für den stationären Fall immer am Ende der Simulationen aufgerufen. In Analogie dazu erfolgt die calling sequence für instationäre Simulationen immer am Ende des Zeitschritts. Das Programm wurde so aufgebaut, dass Verzunderungssimulationen für jede beliebige Fläche durchgeführt werden können. Dabei werden die an der Oxidation beteiligten Spezies an den randnächsten Zellen abgegriffen und der UDF übergeben. Die für die Verzunderung interessante Temperatur wird in der wandnächsten Zellschicht der Scheibe abgegriffen. In Abbildung 6.9 wird dieser Umstand dargestellt. Mit Hilfe dieser Informationen kann auf die Zundertrate geschlossen werden und im Weiteren auch auf die Massenzunahme des Probekörpers. Wie bereits erwähnt und in den Tabellen 6.2 und 6.3 ersichtlich, herrscht sowohl für Baustahl als auch für  $42CrMo4$  bis zu einer Temperatur von  $950^\circ C$  für 21%, 23% und 30% Sauerstoffgehalt parabolisches Verhalten vor, das jedoch ab einer Temperatur von  $1050^\circ C$  in lineares Verhalten übergeht. Es wurde festgelegt, dass bei einer Temperatur von  $1000^\circ C$  der Übergang zwischen parabolischen und linearen Verhalten erfolgt, da die Übergangstemperatur nicht bekannt ist.

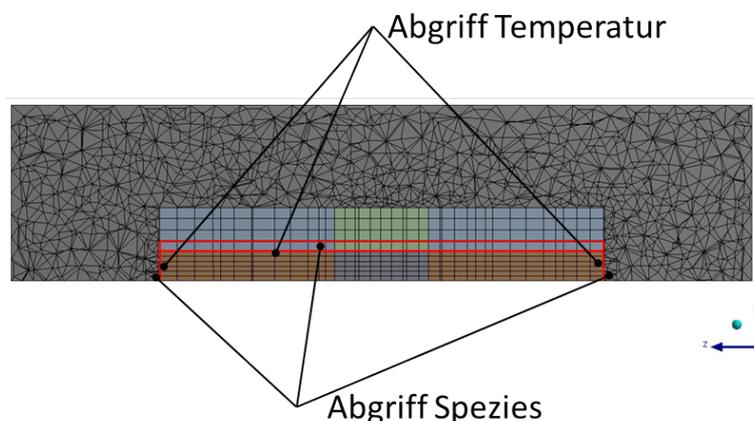


Abbildung 6.9: Abgriff der relevanten Daten für die Verzunderung

### 6.3.2 Modellierung der Verzunderungskinetik

In der Brennkammer herrscht ein konstanter Druck von  $101325 Pa$ . Aus der allgemeinen Verbrennungsrechnung für Methan wie sie bereits in Kapitel 3 beschrieben wurde, können die vol.% der Produktspezies bestimmt werden und mit Hilfe des Gesamtrucks deren Partialdrücke. In Tabelle 6.7 sind die Anteile der Produkte im Rauchgas für die untersuchten Sauerstoffanreicherungsstufen in vol.% angeführt.

Tabelle 6.7: Ofenatmosphäre für unterschiedlichen O<sub>2</sub>-Anreicherungen

Anteil O <sub>2</sub>	$\lambda$	CO <sub>2</sub> in vol.%	N <sub>2</sub> in vol.%	O <sub>2</sub> in vol.%	H <sub>2</sub> O in vol.%
21% O <sub>2</sub>	1.123	8.7	72.2	2.1	17.1
23% O <sub>2</sub>	1.110	9.6	69.7	1.9	18.8
30% O <sub>2</sub>	1.085	12.3	61.5	2.0	24.3
100% O <sub>2</sub>	1.027	33.2	0.0	1.3	65.5

Der Partialdruck einer Komponente  $K$  berechnet sich dabei wie folgt:

$$p_K = p_{ges} \cdot X_K \quad (6.1)$$

Bei Annahme eines idealen Gasgemisches können nach Gleichung (6.2) die molaren Konzentrationen  $c_K$  bestimmt werden.

$$c_K = \frac{p_K}{R_m \cdot T} \quad (6.2)$$

Das Ziel war es ein Modell für die Verzunderung von Stahl, welches die Temperatur und Spezieskonzentration an der Probenkörperoberfläche berücksichtigt, zu entwickeln. Die einschlägige Literatur bietet jedoch nur temperaturabhängige Modelle, deshalb musste ein neuer, innovativer Ansatz für die Zunderbildung erforscht werden. Es wurde ein allgemeiner Reaktionsansatz gewählt, wie er schon in Kapitel 3 beschrieben wurde. In Gleichung (6.3) ist der Modellansatz angeführt. Der Einfluss der Zunderrate aufgrund CO<sub>2</sub> wurde vernachlässigt, da basierend einer stöchiometrischen Verbrennung, das Verhältnis der Produktspezies H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> gleich 2:1 ist und somit der Anteil des Kohlendioxid implizit im Wasserdampf enthalten ist. In diesem Punkt sei angemerkt, dass die Annahme getroffen wurde, dass die Massenzunahme infolge Verzunderung ab einer Oberflächentemperatur von 750°C wirksam wird.

$$r_{Modell} = k_c [c_{O_2}]^a [c_{H_2O}]^b \quad (6.3)$$

$$k_c = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R_m \cdot T}\right) \quad (6.4)$$

Der in Gleichung 6.3 beschriebene Ansatz wurde sowohl für die parabolische als auch für die lineare Verzunderung gewählt:

$$r_{\text{Experiment}} = \left( \frac{\Delta m}{A} \right)^2 = r_{\text{parabolisch}} \quad (6.5)$$

$$r_{\text{Experiment}} = \left( \frac{\Delta m}{A} \right) = r_{\text{linear}} \quad (6.6)$$

Aus den experimentellen Daten konnten mit Hilfe eines Optimierungsalgorithmus in Matlab, die Reaktionsexponenten  $a$  und  $b$ , für minimalen Fehlerquadrate der spezifischen Massenzunahme an den bekannten Punkten bestimmt werden. Daraus resultierend konnte durch einen Arrheniusauftrag von  $\ln(kc)$  die Aktivierungsenergie und der Vorfaktor  $k_0$  berechnet werden. Dabei entspricht die Steigung dieser Geraden der Aktivierungsenergie  $-E_a$  dividiert durch die allgemeine Gaskonstante  $R_m$ . Der Koeffizient nullter Ordnung ist dabei der Vorfaktor  $k_0$  in der Arrheniusgleichung.

In den folgenden Unterkapiteln 6.3.3 und 6.3.4 wird der gewählte Ansatz mit den gemessenen Werten validiert und auf Plausibilität geprüft. Dazu wird für den parabolischen und linearen Fall ein Arrheniusplot begutachtet und die sich daraus resultierenden Reaktionsraten untersucht. Zusätzlich wurden in Ansys Fluent an einem einfachen System, bestehend aus einer runden Scheibe die von einem Gasraum umschlossen wird, Simulationen durchgeführt und validiert. Die daraus gewonnenen Daten, welche in Form eines Balkendiagramms dargestellt sind, entsprechen dabei einer Verweilzeit der Scheiben von  $5\text{min}$  im Ofen. Die Indizes *Original* und *Reaktionsansatz* beziehen sich dabei auf die von Frau Dr. Sobotka [2] gewonnen, beziehungsweise die aus dem Modell generierten Verläufe. In Abbildung 6.10 ist die Scheibe mit dem umschließenden Gasraum dargestellt.

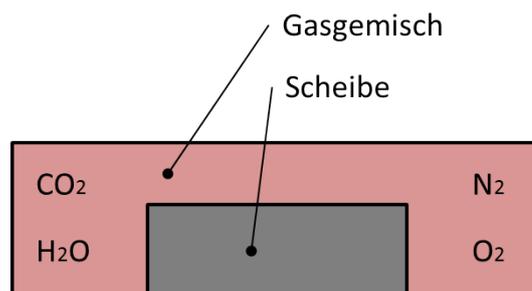


Abbildung 6.10: Scheibe mit umschließenden Gasraum

### 6.3.3 Baustahl

- **Verbrennung mit Luft**

In den Abbildungen 6.11a und 6.11b ist zu erkennen, dass der Fit der linearen Reaktionsrate eine sehr gute Näherung zu den experimentellen Daten darstellt. Betrachtet man jedoch Abbildungen 6.11c und 6.11d so ist eine deutliche Diskrepanz zwischen dem Modell und den gemessenen Werten zu detektieren. Dieser

Fehler ist auf Messungenauigkeiten des Experiments zurückzuführen, da der aus den experimentellen Daten gebildete Arrheniusauftrag eine stetige lineare Funktion ergeben müsste. In Abbildung 6.12 ist eine Gegenüberstellung der spezifischen Verzunderungsraten des Modelles und Experiments, nach einer Zeit von 5min in Form eines Balkendiagramms, dargestellt. Der maximale relative Fehler betrug bei einer Temperatur von 850°C 33%.

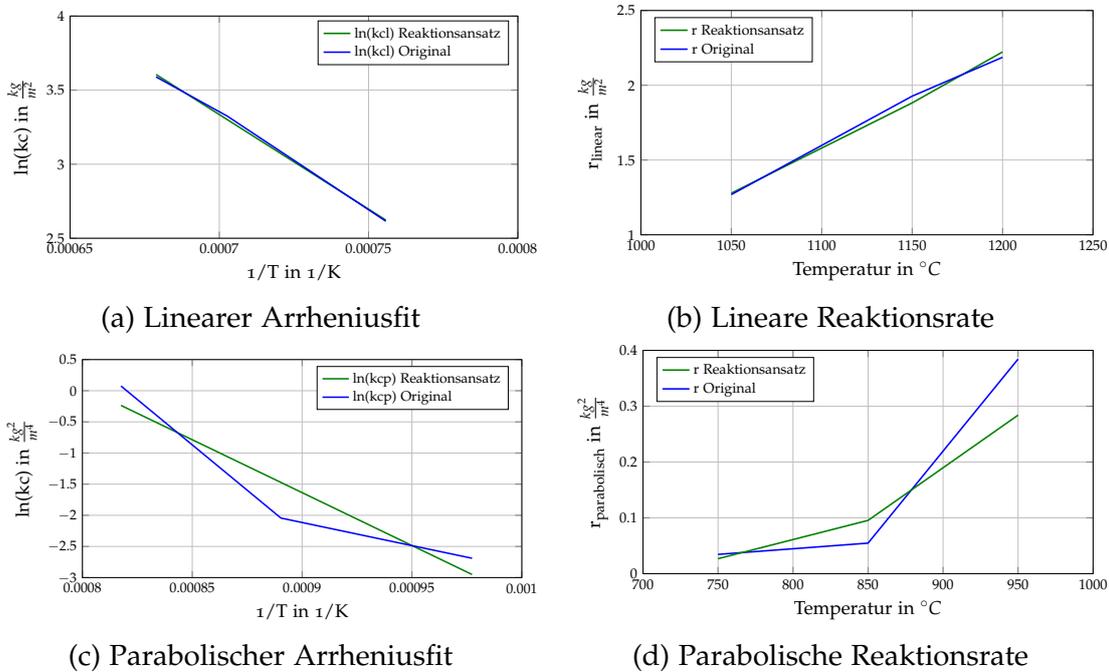


Abbildung 6.11: Ansätze bei Verbrennung mit Luft

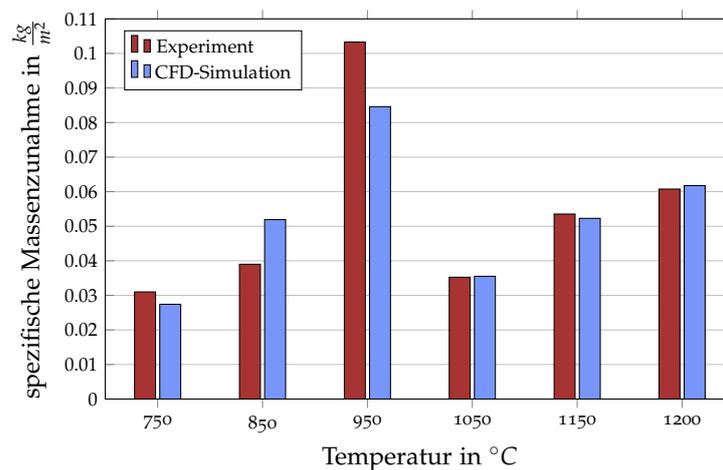


Abbildung 6.12: Validierung des Modells bei Luftverbrennung nach 5min

• **Verbrennung mit 23% O<sub>2</sub>-Anreicherung**

Die Auswertung der Simulationsergebnisse zeigten hier im Gegensatz zur Verbrennung mit Luft einen deutlich besseren Fit. Zwischen 1050°C und 1200°C, also im Bereich der linearen Verzunderung, war wie zuvor eine sehr gute Übereinstimmung zum Experiment möglich. Im Temperaturbereich zwischen 750°C

und 950°C ergaben sich Abweichungen zum Experiment, wobei dieser ebenfalls auf Messfehler zurückzuführen sind. In Abbildung 6.13 sind sowohl die linearen als auch die parabolischen Verläufe angeführt und in Abbildung 6.14 werden wiederum die Ergebnisse in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

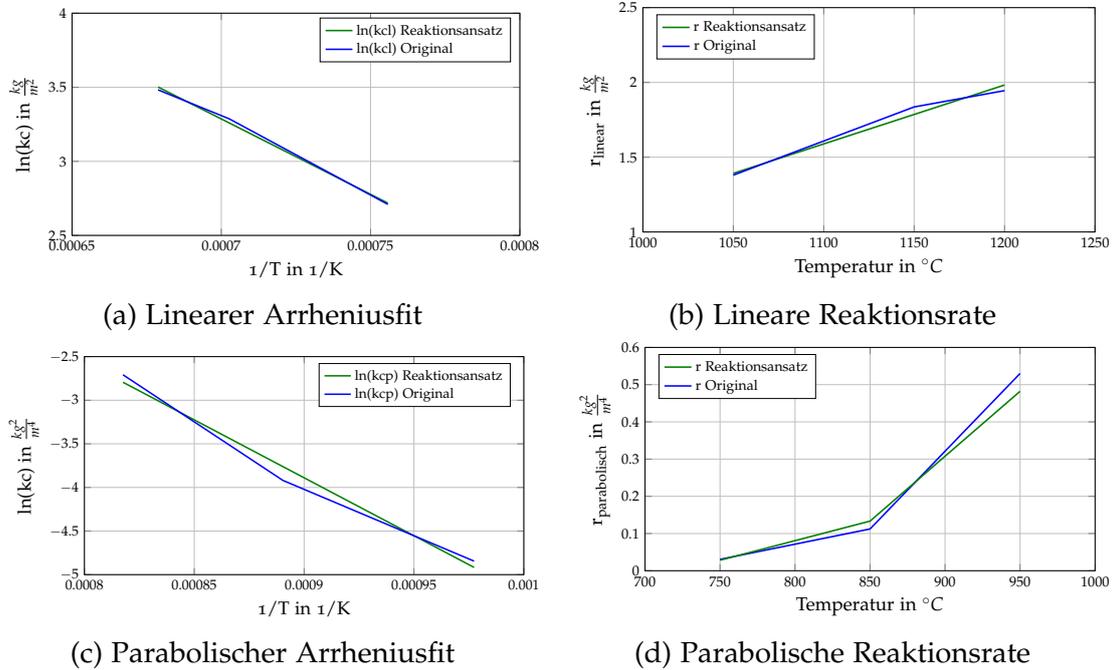


Abbildung 6.13: Ansätze bei Verbrennung mit 23% O<sub>2</sub> Anreicherung

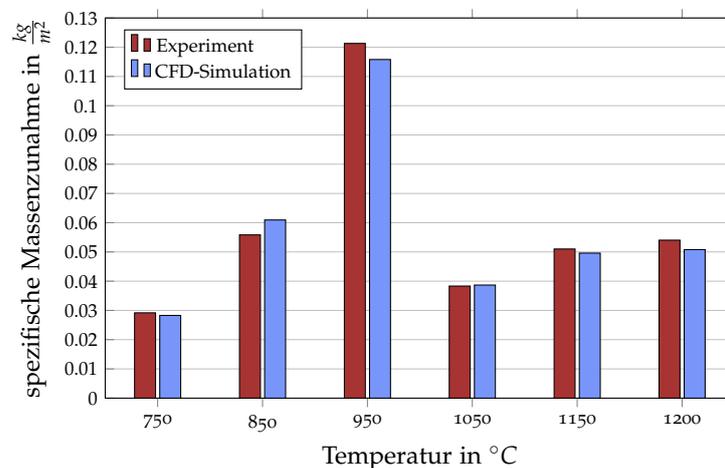


Abbildung 6.14: Validierung des Modells bei 23% Anreicherung nach 5min

• **Verbrennung mit 30% O<sub>2</sub>-Anreicherung**

In Abbildung 6.15a und 6.15b ist eine sehr gute Übereinstimmung für den linearen Fall zu erkennen. Betrachtet man jedoch den parabolischen Verlauf in den Abbildungen 6.15c und 6.15d ist ähnlich wie für die Luftverbrennung ein deutlicher Fehler zwischen Fit und Experiment zu erkennen. Dieser Umstand wird dabei ebenso wie in obigen Ergebnissen etwaigen Messungenauigkeiten des

Experiments zugeschrieben. Die Gegenüberstellung der gewonnenen Simulationsergebnisse mit den experimentellen Daten in Abbildung 6.16 zeigte dabei den größten relativen Fehler bei einer Temperatur von 850°C mit 35%.

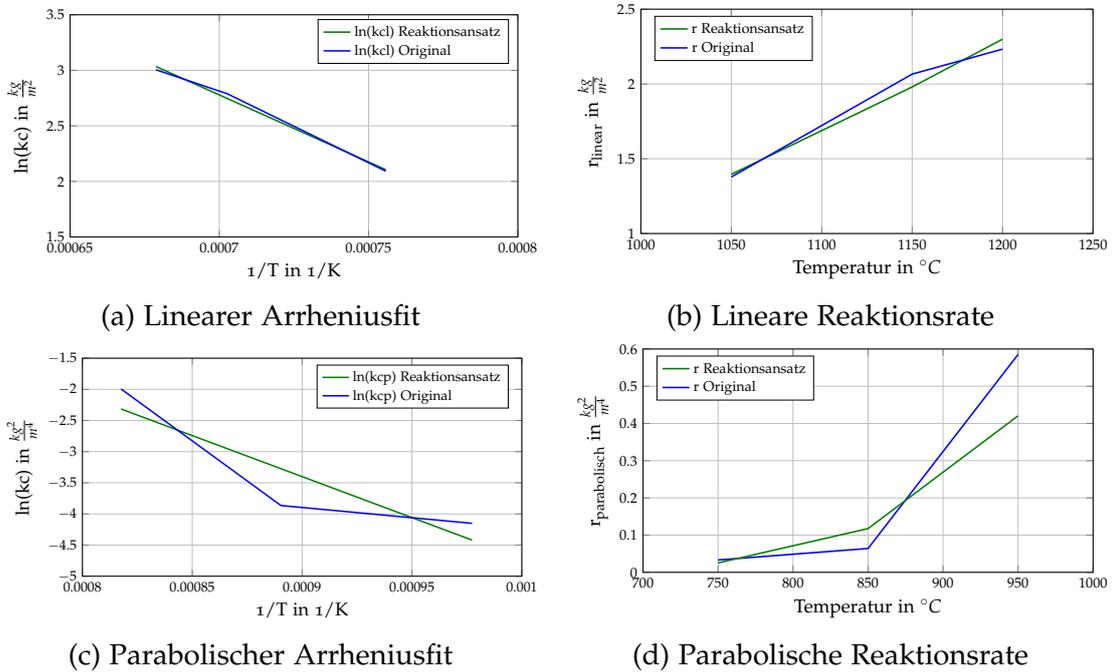


Abbildung 6.15: Ansätze bei Verbrennung mit 30% O<sub>2</sub> Anreicherung

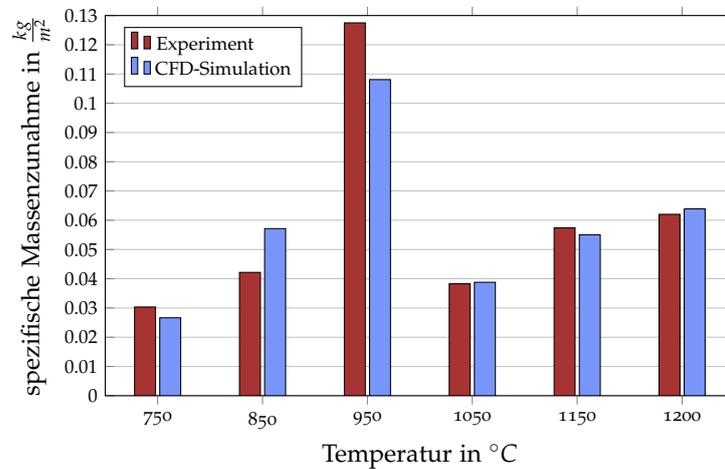


Abbildung 6.16: Validierung des Modells bei 30% Anreicherung nach 5min

• **Verbrennung mit reinem Sauerstoff**

Die Näherung zeigte dabei einen guten Fit über das gesamte Temperaturspektrum. Der maximale relative Fehler der spezifischen Massenzunahme in Abbildung 6.18 tritt bei 950°C mit 12% auf.

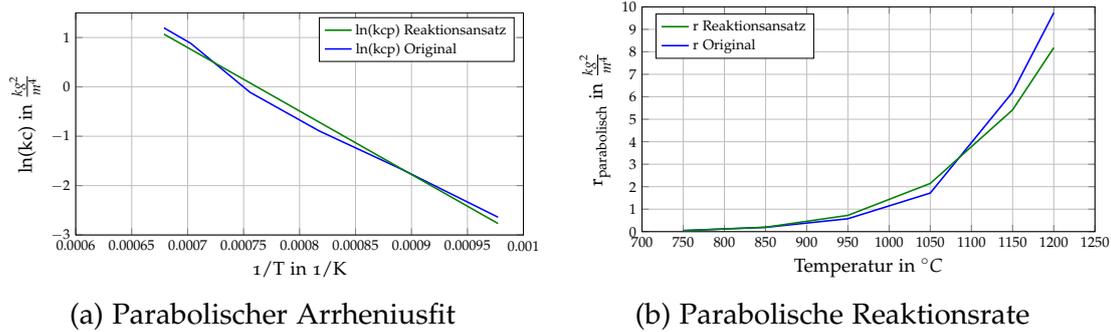


Abbildung 6.17: Ansätze bei Verbrennung mit 100% O<sub>2</sub> Anreicherung

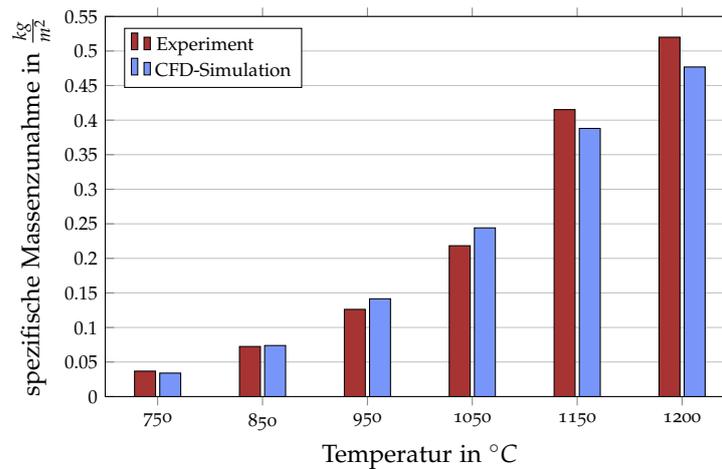


Abbildung 6.18: Validierung des Modells für oxy-fuel nach 5min

In Tabelle 6.8 sind die Aktivierungsenergien und Vorfaktoren über den gesamten Temperaturbereich für sämtliche O<sub>2</sub> Anreicherungsstufen dargestellt.

Tabelle 6.8: Aktivierungsenergien  $E_{ap}$  bzw.  $E_{al}$  und Vorfaktoren  $k_{0p}$  bzw.  $k_{0l}$  für Baustahl

Atmosphäre	$E_{ap}$ in J	$E_{al}$ in J	$k_{0p}$ in $\frac{kg^2}{m^4s}$	$k_{0l}$ in $\frac{kg}{m^2s}$
21% O <sub>2</sub>	141198	106182	846400	214280
23% O <sub>2</sub>	166091	84625	16847669	33228
30% O <sub>2</sub>	165163	100306	9859130	74897
100% O <sub>2</sub>	167908	-	12626647	-

### 6.3.4 Vergütungsstahl 42CrMo4

In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse des entwickelten Modelles für den Werkstoff 42CrMo<sub>4</sub> untersucht. Zu Beginn kann festgehalten werden, dass das Zundermodell für 42CrMo<sub>4</sub> viel bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergab. Eine Begründung sind exaktere experimentelle Daten. Die Ergebnisse der Balkendiagramme repräsentieren dabei ebenso wie für Baustahl die spezifische Massenzunahme einer Scheibe nach 5min.

• **Verbrennung mit Luft**

Wie man aus Abbildung 6.19 feststellen kann zeigt das Modell sowohl für den parabolischen als auch für den linearen Fall eine äußerst gute Übereinstimmung zur Realität. Eine Diskrepanz der parabolischen Reaktionsrate, wie sie bei Baustahl auftrat, konnte hier nicht beobachtet werden. Das Balkendiagramm in Abbildung 6.20 zeigt den größten relativen Fehler bei 1150°C von lediglich 5%.

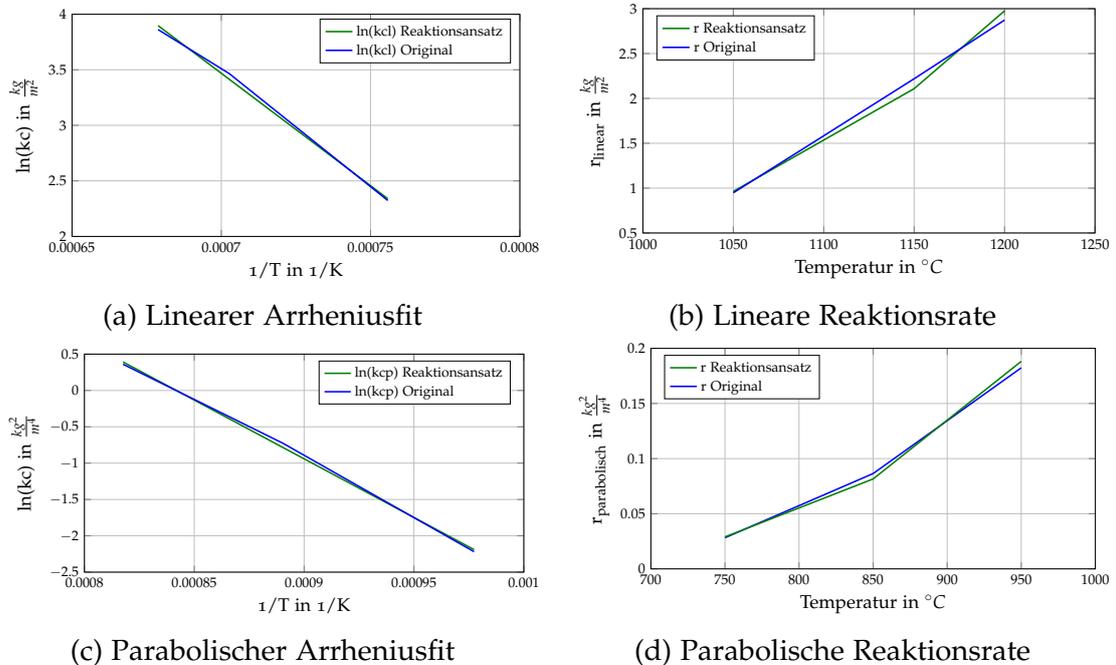


Abbildung 6.19: Ansätze bei Verbrennung mit Luft

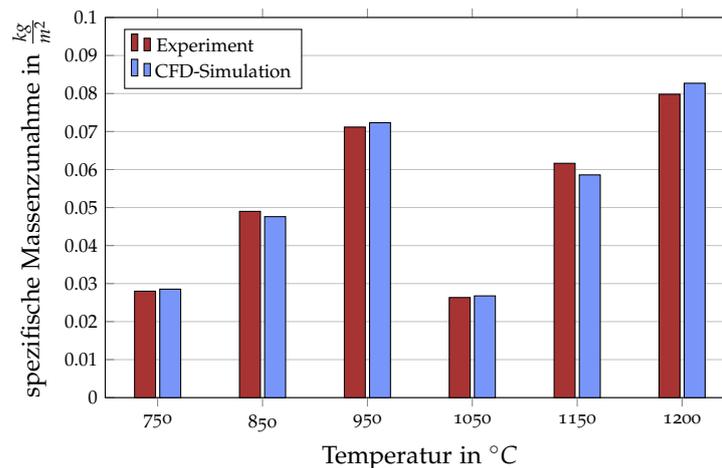


Abbildung 6.20: Validierung des Modells bei 21% Anreicherung nach 5min

• **Verbrennung mit 23% O<sub>2</sub>-Anreicherung**

Die generierte Reaktionsrate in Abbildung 6.21b zeigt bei 1150°C eine Abweichung zu den experimentellen Daten. Doch wie in Abbildung 6.22 zu erkennen

ist, beträgt der relative Fehler an diesem Punkt lediglich 6%. Für den parabolischen Fall konnte über den gesamten Temperaturbereich ein äußerst exakter Fit, mit einem maximalen relativen Fehler bei einer Temperatur von 850°C von 2% (Abbildung 6.22), realisiert werden.

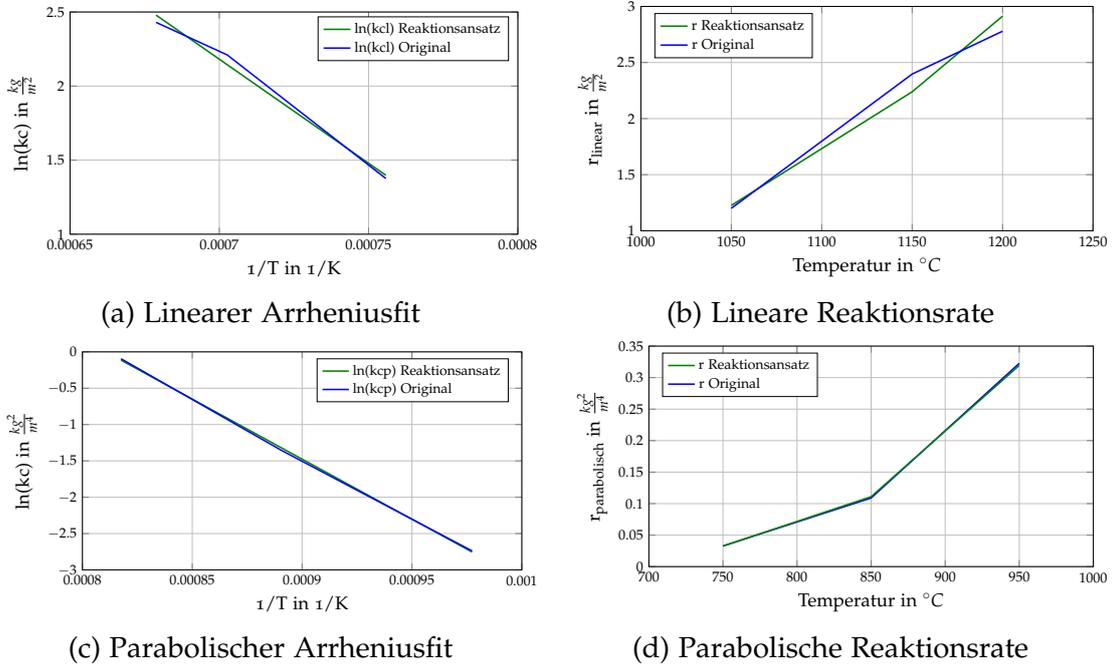


Abbildung 6.21: Ansätze bei Verbrennung mit 23% O<sub>2</sub> Anreicherung

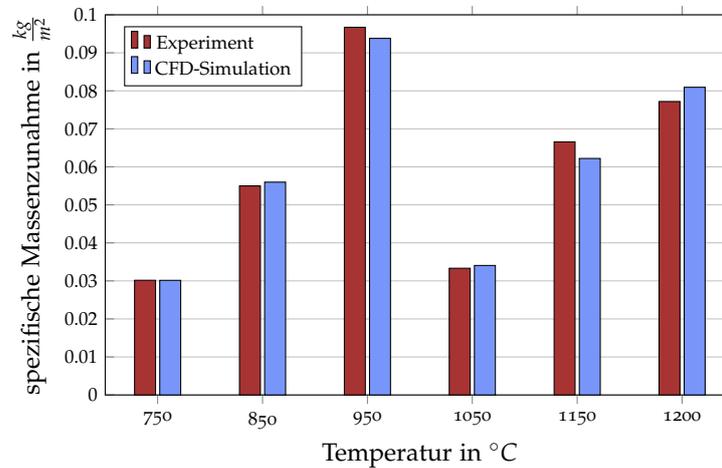


Abbildung 6.22: Validierung des Modells bei 23% Anreicherung nach 5min

• **Verbrennung mit 30% O<sub>2</sub>-Anreicherung**

Betrachtet man nun den Fall mit einer Sauerstoffanreicherung von 30% so erkennt man in Abbildung 6.23b, dass ebenso wie im Fall der 23%igen Anreicherung eine Abweichung der linearen Reaktionsrate bei einer Temperatur von 1150°C zu beobachten ist. Der aus den Simulationen erhaltene relative Fehler in Abbildung 6.24 beträgt hier ebenso 6%. Die parabolische Reaktionsrate zeigt wiederum eine äußerst exakte Näherung mit einem maximalen relativen Fehler von 2%.

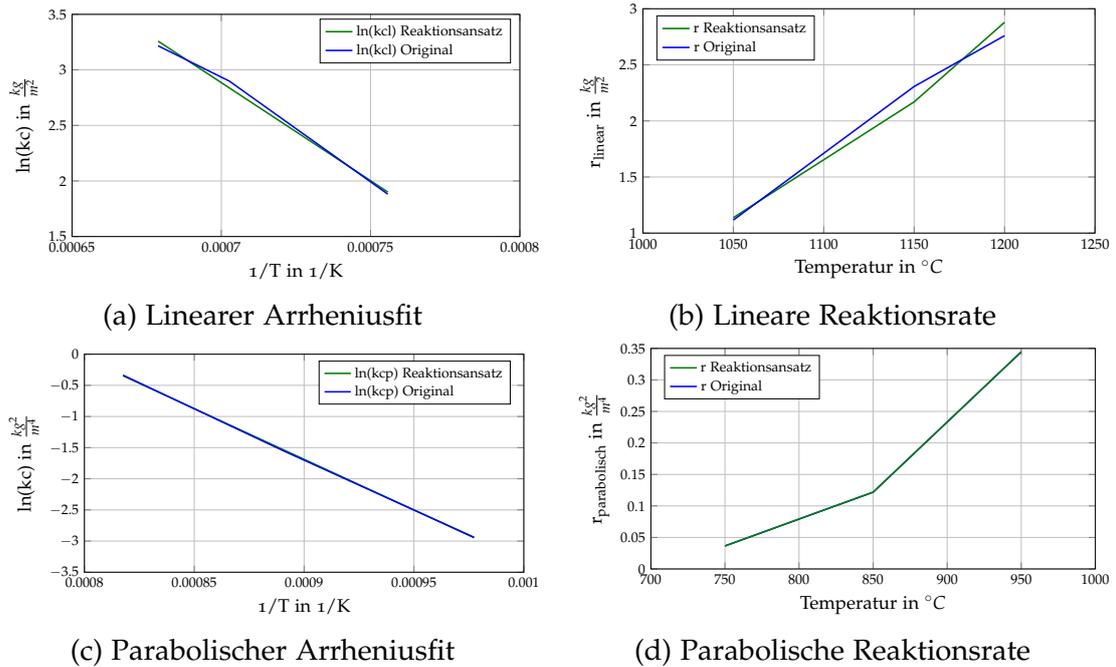


Abbildung 6.23: Ansätze bei Verbrennung mit 30% O<sub>2</sub> Anreicherung

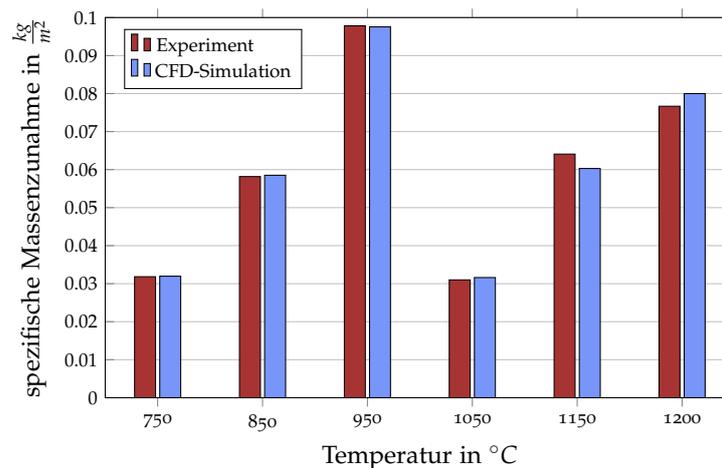


Abbildung 6.24: Validierung des Modells bei 30% Anreicherung nach 5min

- **Verbrennung mit reinem Sauerstoff**

Wie aus Abbildung 6.25 zu erkennen ist herrscht bei der Verbrennung mit reinem Sauerstoff als Oxidator über den gesamten Temperaturbereich parabolisches Verhalten vor. Die Näherung zeigte dabei einen äußerst guten Fit über den gesamten Bereich. Der maximale relative Fehler in Abbildung 6.26 tritt bei 1050°C mit 8% auf.

## 6 Modellierung und Validierung der Verzunderung

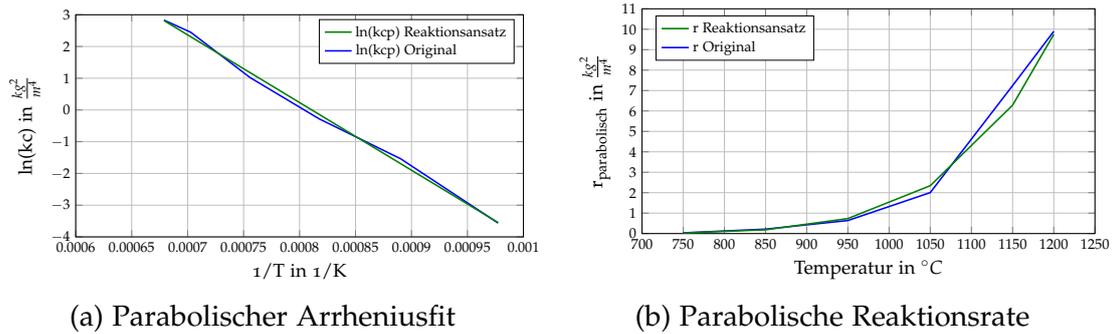


Abbildung 6.25: Ansätze bei Verbrennung mit 100% O<sub>2</sub> Anreicherung

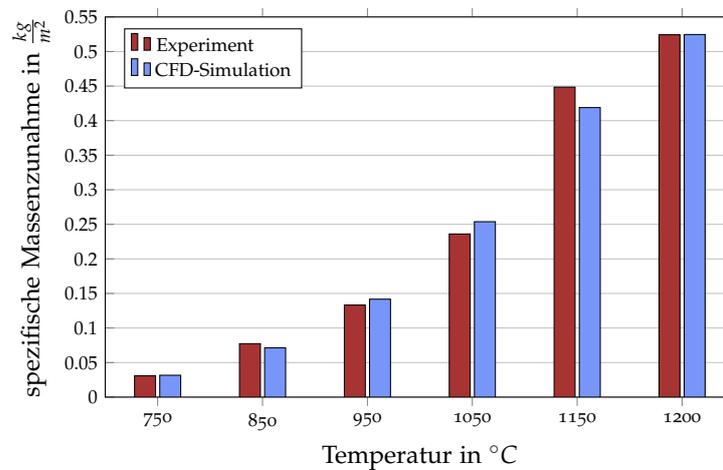


Abbildung 6.26: Validierung des Modells für oxy-fuel nach 5min

In Tabelle 6.9 sind die Aktivierungsenergien und Vorfaktoren über das gesamte Temperaturspektrum und den unterschiedlichen O<sub>2</sub> Anreicherungsstufen dargestellt.

Tabelle 6.9: Aktivierungsenergien  $E_{ap}$  bzw.  $E_{al}$  und Vorfaktoren  $k_{0p}$  bzw.  $k_{0l}$  für 42CrMo4

Atmosphäre	$E_{ap}$ in J	$E_{al}$ in J	$k_{0p}$ in $\frac{kg^2}{m^4s}$	$k_{0l}$ in $\frac{kg}{m^2s}$
21% O <sub>2</sub>	134480	168293	819708	45719343
23% O <sub>2</sub>	137407	116801	659008	165294
30% O <sub>2</sub>	135318	146750	425435	4158966
100% O <sub>2</sub>	177264	-	32296025	-

## 7 Ergebnisse

Im Folgenden werden die aus den CFD Simulationen erhaltenen Ergebnisse analysiert. Ziel war es den transienten Aufheizvorgang von Stahlscheiben, in dem bereits auf Betriebstemperatur erwärmten Versuchsofen  $VO_2$ , nachzubilden. Für diesen Zweck wurde der Ofen mit einer definierten Brennerleistung betrieben, sodass die Gastemperatur im Ofen  $1200^\circ\text{C}$  beträgt. Sobald dieser Zustand erreicht wird, werden 5 Stahlscheiben mit Raumtemperatur von  $25^\circ\text{C}$  an den in Abschnitt 6.2.2 definierten Punkten positioniert. Dort verbleiben sie für eine Zeitspanne von 60 Minuten, damit die erforderliche Temperatur für die Weiterverarbeitung gewährleistet wird. In Abbildung 7.1 ist der Simulationsablauf dargestellt. Um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten, werden Öfen in der Stahlindustrie mit einem Luftverhältnis  $\lambda > 1$  betrieben, sodass im Rauchgas definierte Anteile an Restsauerstoff gemessen werden können. Der Anteil liegt dabei in der Größenordnung von 2 vol.%. Zu Beginn mussten daher die äquivalenten Brennstoff- und Oxidatormassenströme ermittelt werden, um eine Temperatur von  $1200^\circ\text{C}$  in der Ofenkammer gewährleisten zu können. In Tabelle 7.2 sind diese für die vier untersuchten  $O_2$ -Anreicherungen angeführt.

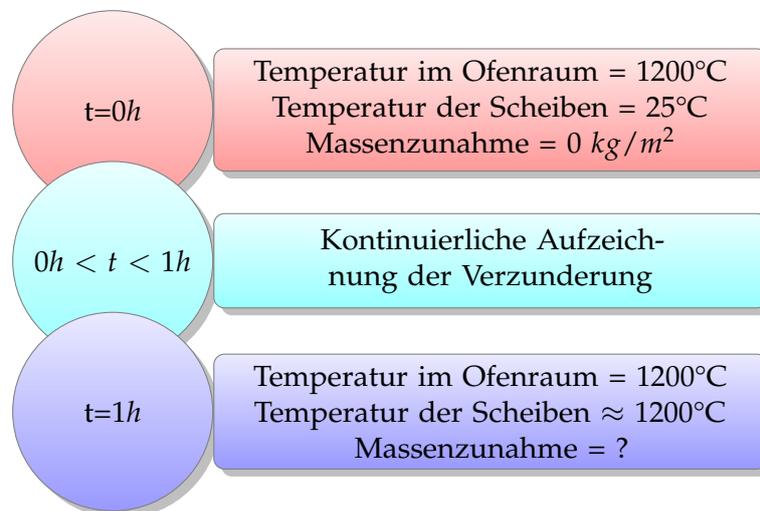


Abbildung 7.1: Simulationsablauf

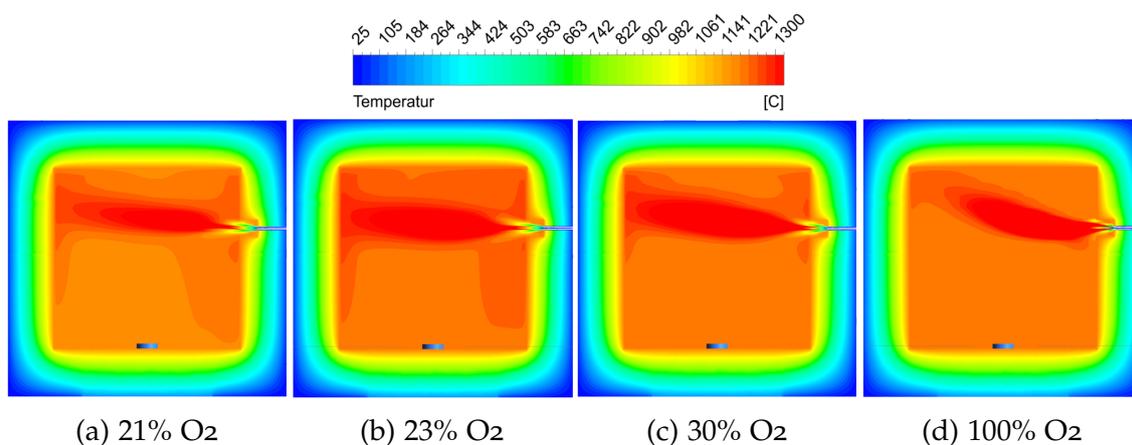
Für die Druck-Geschwindigkeitskopplung wurde der SIMPLE Algorithmus verwendet. Die Diskretisierung erfolgte für sämtliche Größen, mit Ausnahme der Strahlungstransportgleichung für die das First Order Upwind Verfahren zum Einsatz kam, mit dem Second Order Upwind Verfahren. Da es sich bei den Verzunderungssimulationen um transiente Berechnungen handelte, musste neben eines Zeitschritts auch die Anzahl der durchzuführenden Iterationen während dieses Zeitschritts festgelegt werden. Tabelle 7.1 gibt einen Überblick über die

getroffenen Einstellungen. Die Simulationsdauer für den transienten Aufheizvorgang betrug 12h (Intel Core-i7-4930K 6 x 3.40 GHz, 64 GB RAM).

Tabelle 7.1: Transiente Simulation

Zeitschritt in s	Anzahl der Iterationen	Anzahl	Gesamtzeit in s
10	25	360	3600

In Abbildung 7.2 ist die Gastemperatur für den stationären Betriebsfall für unterschiedliche O<sub>2</sub>-Anreicherungsstufen angegeben. Wie zu erkennen ist, konnte die Gastemperatur von 1200°C sehr gut erreicht werden.

Abbildung 7.2: Temperatur für sämtliche Anreicherungsstufen zum Zeitpunkt  $t = 0 \text{ min}$ 

## 7.1 Eingesetzter Brennstoff

In Tabelle 7.2 sind die gesamten eingesetzten Volumenströme des Brennstoffs und des Oxidators in Normzustand ( $T = 273.15 \text{ K}$  &  $p = 101325 \text{ Pa}$ ), sowie die daraus resultierende Leistung an Brennstoff in  $\text{kW}$  angeführt. Der Brennstoffeinsatz verringert sich bei steigendem Sauerstoffgehalt im Oxidator aufgrund einer erhöhten Freisetzung von Wärme.

Tabelle 7.2: Übersicht der eingesetzten Mengen an Brennstoff und Oxidator für eine Betriebstemperatur von 1200°C

Anteil O <sub>2</sub>	$\lambda$	$\dot{V}_{\text{CH}_4}$ in $\frac{\text{m}^3_{i.N.}}{\text{h}}$	$\dot{V}_{\text{O}_x}$ in $\frac{\text{m}^3_{i.N.}}{\text{h}}$	$\dot{Q}_{\text{CH}_4}$ in $\text{kW}$
21% O <sub>2</sub>	1.111	2.391	25.331	23.8
23% O <sub>2</sub>	1.108	2.310	22.294	23.0
30% O <sub>2</sub>	1.079	2.009	14.468	20.0
100% O <sub>2</sub>	1.044	1.858	3.884	18.5

## 7.2 Einfluss der Gasgeschwindigkeit

Um den Einfluss der Strömungsverhältnisse beurteilen zu können wurde der Laborofen *STA 449 F3* hinsichtlich der dort vorherrschenden Strömungsverhältnisse untersucht. Zu diesem Zweck wurden CFD Simulationen mit einem eintretenden Volumenstrom von  $100 \text{ ml/min}$  durchgeführt. Die atmosphärischen Bedingungen in der Testkammer entsprachen dabei jener eines herkömmlichen Luft-Brennstoff Umsatzes. Die Zusammensetzung des Testgases kann aus Tabelle 6.7 entnommen werden. Abbildung 7.3 zeigt die Ergebnisse dieser Simulationen. Wie bereits zu vermuten war, stellen sich für einen Volumenstrom von  $100 \text{ ml/min}$  sehr geringe Geschwindigkeiten ein. Wie in Abbildung 7.3 zu erkennen ist, führt eine Erhöhung der Temperatur bei konstantem Volumenstrom zu geringeren Strömungsgeschwindigkeiten. Aufgrund der Engstelle zwischen Probenträger und Zwischenblech tritt im seitlichen Bereich der Scheibe auch die höchste Strömungsgeschwindigkeit auf. Im Weiteren wurde aus den bekannten Rauchgaskomponenten nach Richtlinien des VDI-Wärmeatlas [51] die kinematische Viskosität des Gasgemischs berechnet. Mit Hilfe dieser Größe, dem Scheibendurchmesser und der Gasgeschwindigkeit war es möglich, die Reynoldszahl im Bereich der Scheiben abzuschätzen. Als Resultat konnte eine laminare Strömungscharakteristik festgestellt werden.

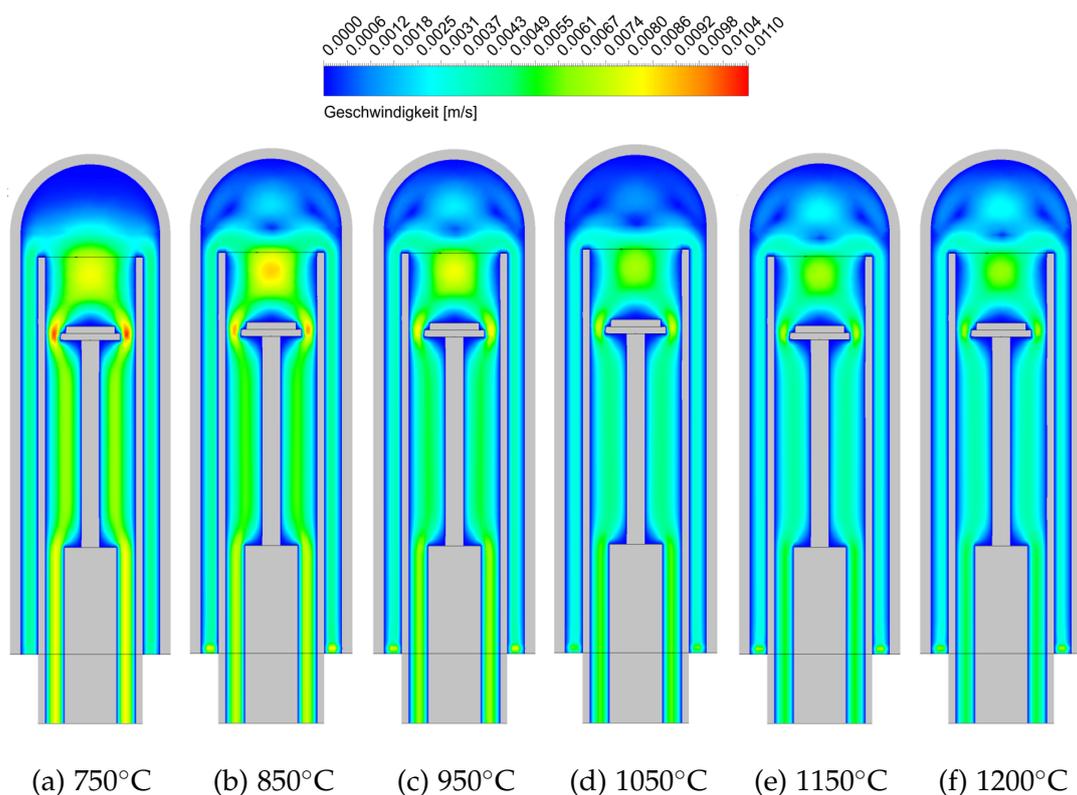


Abbildung 7.3: Geschwindigkeitsverläufe bei einem Volumenstrom von  $100 \text{ ml/min}$

In Abbildung 7.4 sind die stationären Strömungsverhältnisse im Versuchsofen  $VO_2$  für 21%, 23%, 30% und 100%  $O_2$  Anreicherung dargestellt. Wie zu erkennen ist, ist die Geschwindigkeit der Gasströmung zwar bedeutend höher als es im

Laborofen der Fall war, jedoch herrschen auch hier laminare Strömungsverhältnisse. Aufgrund dieser Tatsachen wurde der Einfluss der Gasgeschwindigkeit auf das Versuchsobjekt als gleichwertig zu jener des Laborofens bewertet. An dieser Stelle sei jedoch angemerkt, dass diese Vereinfachung durchaus eine Abweichung zu Testergebnissen am Versuchsofen  $VO_2$  führen könnte.

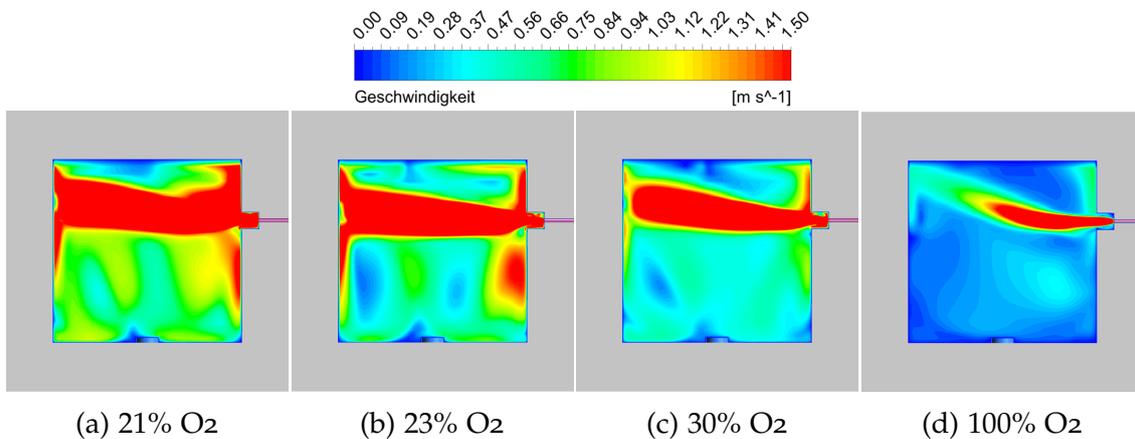


Abbildung 7.4: Gasgeschwindigkeit für alle  $O_2$  Anreicherungsstufen zum Zeitpunkt  $t = 0min$

### 7.3 Ergebnisse der Verzunderungssimulationen bei Verbrennung mit 21% $O_2$

Im Folgenden werden die aus den Simulationen gewonnenen Daten für die Verzunderung von  $42CrMo_4$  und Baustahl analysiert. Es werden dabei die Spezieskonzentrationen an und in der unmittelbaren Umgebung der Scheiben begutachtet und eine lokale Auswertung von Oberflächentemperatur sowie der gewonnenen Masse gegeben. Neben Grafiken, welche die globale Situation darstellen, werden zusätzlich Verläufe der gemittelten Werte an den Scheibenoberflächen in Diagrammform dargestellt. Die Verläufe der Spezies über der Simulationsdauer weisen vernachlässigbar geringe Unterschiede zwischen Baustahl und  $42CrMo_4$  auf, weshalb nur die aus den  $42CrMo_4$  Simulationen erhaltenen Ergebnisse gezeigt werden.

#### 7.3.1 Analyse der Spezieskonzentrationen bei Verbrennung mit 21% $O_2$

Zu Beginn werden die erhaltenen Informationen bei herkömmlicher Luftverbrennung beschrieben. Die Molanteile von Wasserdampf und Sauerstoff sind über der Versuchsdauer zwar annähernd konstant, jedoch stellen sich an lokalen Positionen Abweichungen von deren Mittelwerten ein.

- **Lokaler Einfluss des O<sub>2</sub>-Gehalts**

In Abbildung 7.5 sind die Verläufe der mittleren molaren Anteile des Sauerstoffgehalts an den untersuchten Zunderflächen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich der höchste Anteil an unverbranntem Sauerstoff im Bereich von Scheibe 4 befindet. An der Oberfläche von Scheibe 2 stellen sich im Gegensatz dazu die geringsten Werte ein. In Abbildung 7.6 sind die sich variierenden Verläufe der Molzahl O<sub>2</sub> als Grafiken dargestellt.

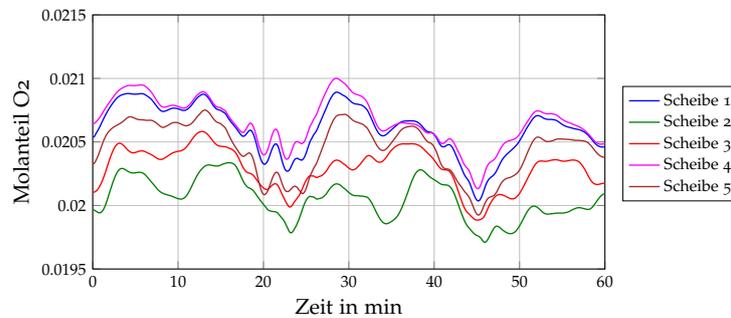


Abbildung 7.5: Verlauf von O<sub>2</sub> an den Scheibenoberflächen

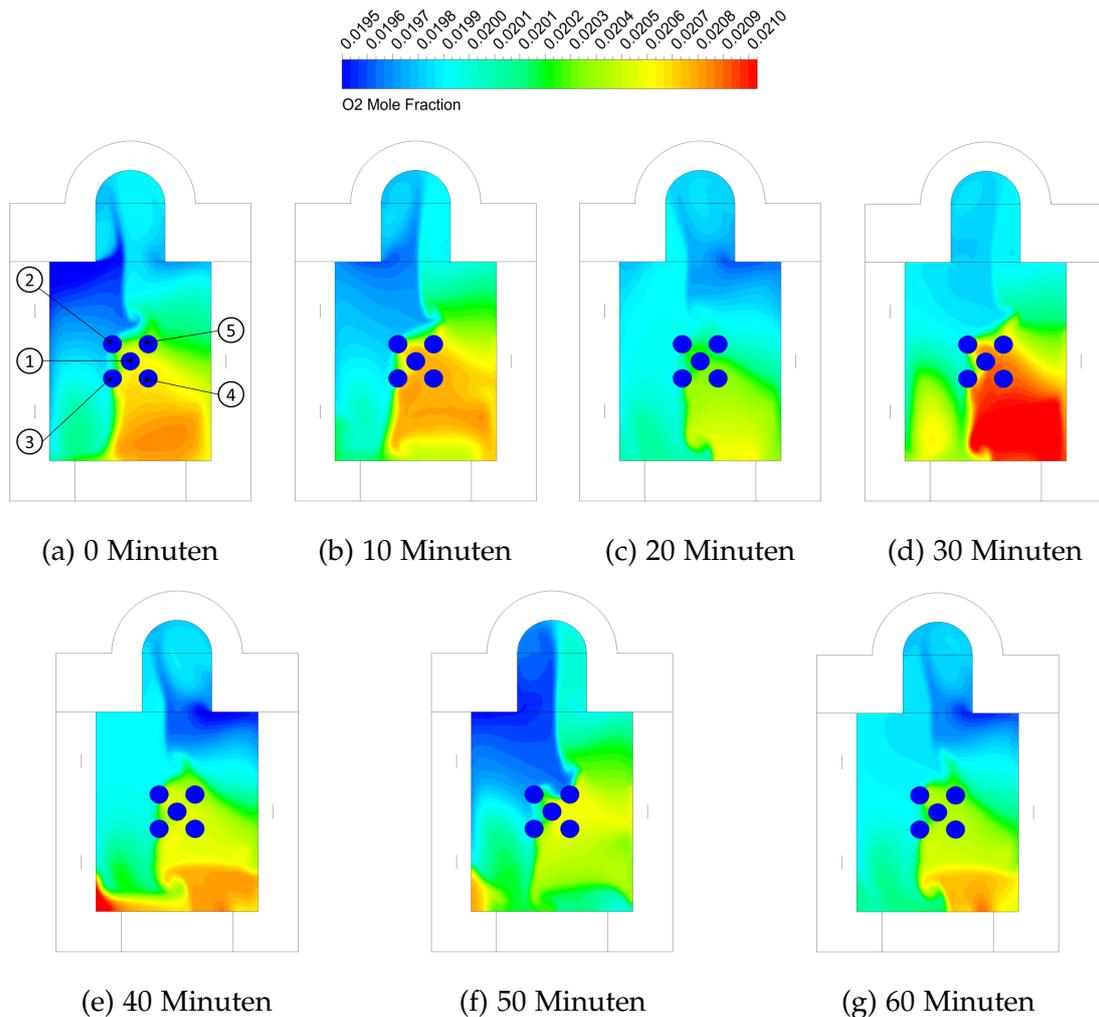


Abbildung 7.6: Molanteil von unverbranntem Sauerstoff über der Simulationsdauer

- **Lokaler Einfluss des H<sub>2</sub>O-Gehalts**

Für den Einfluss des Wasserdampfes zeigt sich ein völlig konträres Bild gegenüber jenem des Sauerstoffs. Wie zu vermuten ist, befinden sich die größten Anteile des Wasserdampfes an jenen Positionen an denen der geringste Anteil an Sauerstoff vorherrscht. In Analogie dazu ist in Abbildung 7.7 ersichtlich, dass Scheibe 2 den größten Einfluss an H<sub>2</sub>O und Scheibe 4 den geringsten zu erwarten hat. In Abbildung 7.8 sind wiederum die Verläufe in einer Auflösung von 10min dargestellt.

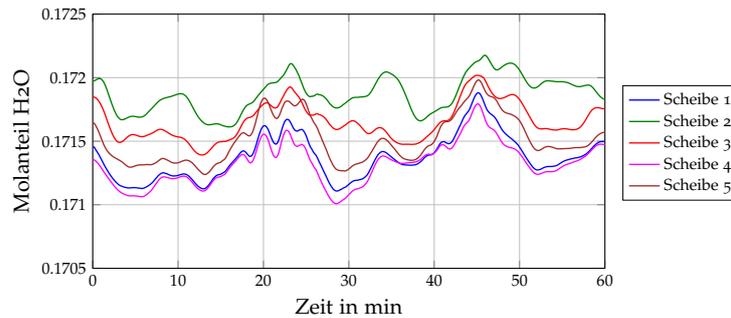


Abbildung 7.7: Verlauf von H<sub>2</sub>O an den Scheibenoberflächen

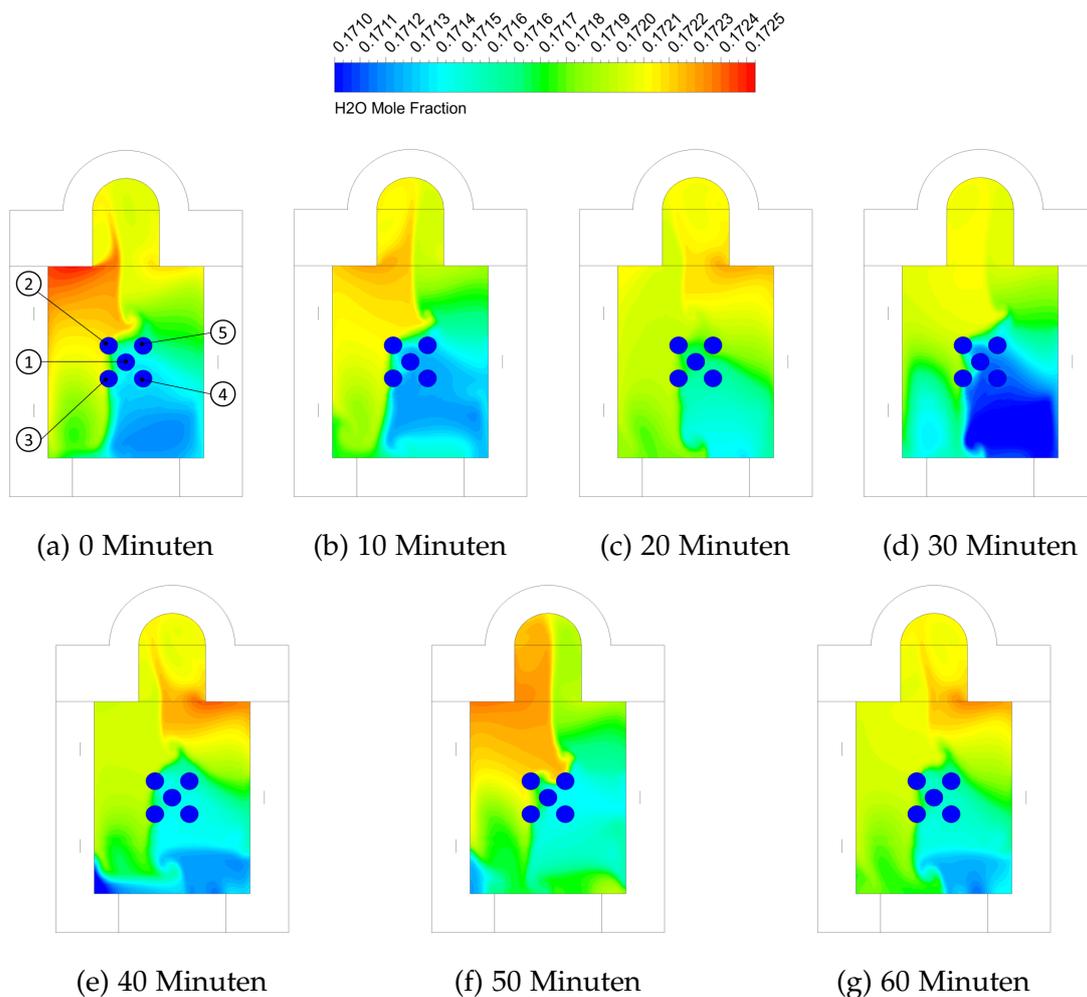


Abbildung 7.8: Molanteil von Wasserdampf über der Simulationsdauer

### 7.3.2 Ergebnisse 42CrMo4

In Abbildung 7.9a und 7.9b sind die Verläufe der Massenzunahme und der Oberflächentemperatur an den Scheiben über der Simulationsdauer aufgetragen. Wie zu erkennen ist, spielt parabolische Verzunderung eine untergeordnete Rolle, da nach etwa 4 Minuten die kritische Oberflächentemperatur erreicht wird an der eine Transformation von parabolischer auf lineare Verzunderungscharakteristik stattfindet. Wirft man einen Blick auf die Temperatur so fällt auf, dass diese nur im geringen Maße voneinander abweichen. Im Anfangsstadium der Simulation ist die Oberflächentemperatur von Scheibe 1 etwas geringer als jene der umliegenden Scheiben, jedoch gleicht sich diese über der Simulationsdauer wieder aus.

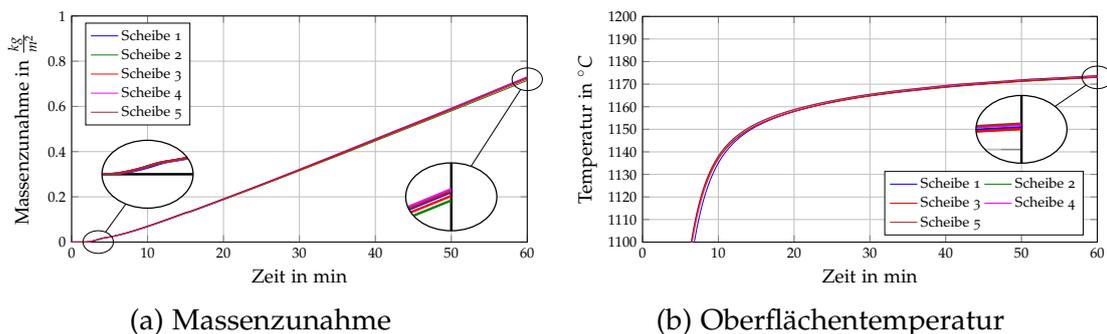


Abbildung 7.9: Verläufe von spez. Massenzunahme und Temperatur von 42CrMo4 über der Zeit

Abbildung 7.10 gibt eine Zusammenfassung der Simulationsergebnisse. Jene Scheiben, an denen über dem Zeitraum der größte Anteil an Restsauerstoff zur Verfügung stand, weisen dabei die höchsten Zunderraten auf.



Abbildung 7.10: Massenzunahme nach 60 Minuten für 42CrMo4

### 7.3.3 Ergebnisse Baustahl

In Abbildung 7.11a ist der zeitliche Verlauf der Massenzunahme dargestellt. Die lokalen Einflüsse spielen hier wieder eine untergeordnete Rolle, da sowohl die Zunderrate als auch die Oberflächentemperatur für alle Scheiben nahezu ident sind. Jedoch verzundert Scheibe 4, ebenso wie es bei 42CrMo4 der Fall war, am stärksten. Zu Beginn kann wieder parabolische Charakteristik festgestellt werden, die jedoch ab einer Oberflächentemperatur von 1000°C in lineare übergeht. Die absoluten Massenänderungen zum Zeitpunkt  $t = 60$  Minuten sind in Abbildung 7.12 in Form eines Balkendiagrammes dargestellt. Dieses postuliert, dass jene Scheiben welche über dem Verzunderungsintervall der höchsten O<sub>2</sub> Belastung ausgesetzt waren, die höchste Zunderrate liefern.

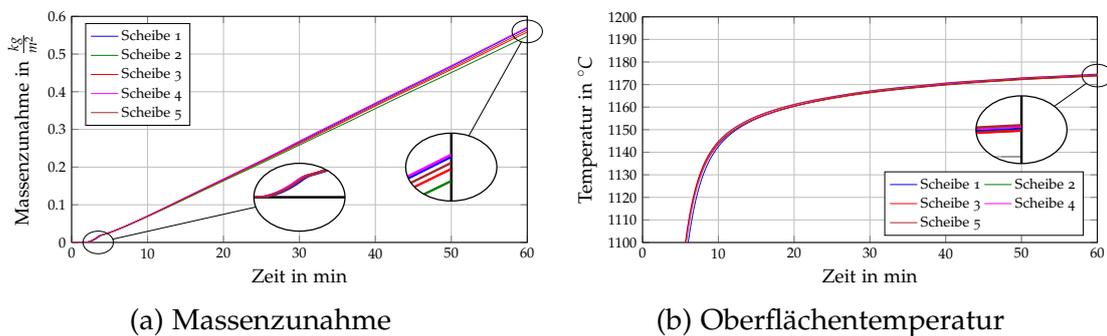


Abbildung 7.11: Verläufe von Temperatur und spez. Massenzunahme über der Zeit von Baustahl

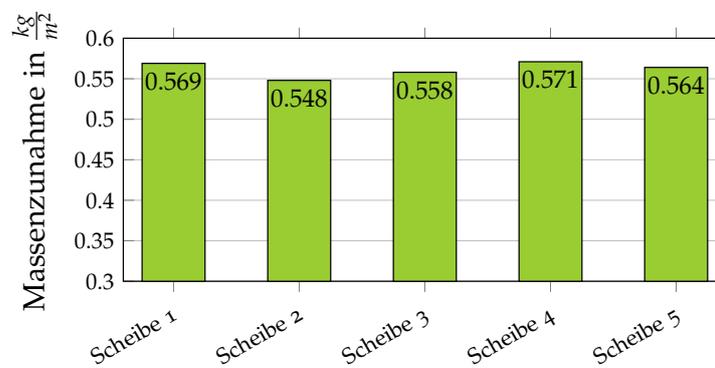


Abbildung 7.12: Massenzunahme nach 60 Minuten für Baustahl

## 7.4 Ergebnisse der Verzunderungssimulationen bei Verbrennung mit 23% $O_2$

In diesem Abschnitt werden in Analogie zu Abschnitt 7.3 die Ergebnisse für eine Anreicherung des Oxidators mit 23%  $O_2$  gezeigt. Neben den Ergebnissen der Massenzunahme werden wiederum die lokalen Maxima, der an der Oxidation beteiligten Gase  $O_2$  und  $H_2O$ , behandelt.

### 7.4.1 Analyse der Spezieskonzentrationen bei Verbrennung mit 23% $O_2$

Für die Verbrennung mit einer 23%igen Sauerstoffanreicherung ist im Gegensatz zu herkömmlichen Luft-Brennstoffumsetzung ein erhöhter Anteil an  $H_2O$  im Rauchgas zu erwarten. Der Anteil an unverbranntem Sauerstoff konnte aufgrund des reduzierten Luftverhältnis  $\lambda$  auf dem Niveau des herkömmlichen Luft-Brennstoff Umsatzes gehalten werden.

- **Lokaler Einfluss des  $O_2$ -Gehalts**

Der Verlauf des Restsauerstoffs an den Scheibenoberflächen wie er in Abbildung 7.13 dargestellt ist, weist im Gegensatz zur Verbrennung mit 21%  $O_2$  deutliche Unterschiede auf. Betrachtet man die gemittelte Molzahl  $O_2$  an Scheibe 2 so ist festzustellen, dass im Bereich von 25 und 48 Minuten Verweilzeit ein erhöhter Anteil an unverbranntem Sauerstoff an deren Oberfläche vorherrscht. Abbildung 7.14 zeigt Contour Plots des Restsauerstoffs welche den Verlauf in Abbildung 7.13 bestätigen.

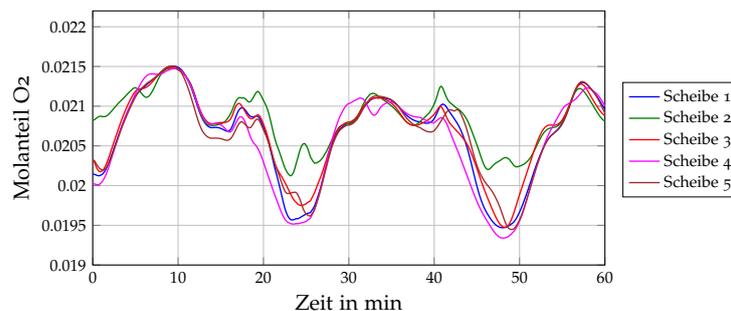


Abbildung 7.13: Verlauf von  $O_2$  an den Scheibenoberflächen

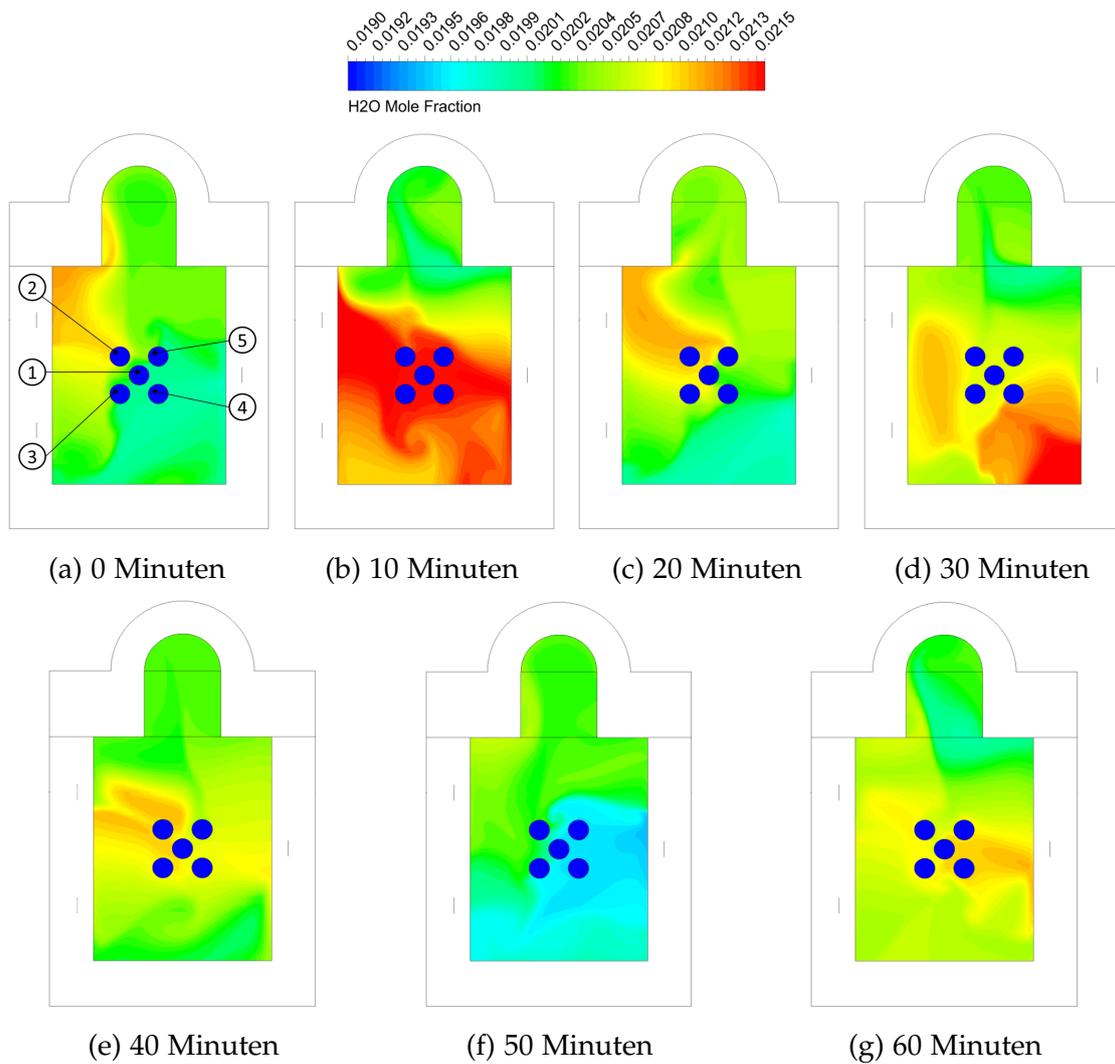


Abbildung 7.14: Molanteil von unverbranntem Sauerstoff über der Simulationsdauer

• **Lokaler Einfluss des H<sub>2</sub>O-Gehalts**

In Abbildung 7.15 wird der gemittelte Verlauf des H<sub>2</sub>O Anteils an den Scheibenoberflächen gezeigt. Scheibe 2 zeigt im Bereich von 25 und 48 Minuten einen verminderten Anteil an H<sub>2</sub>O.

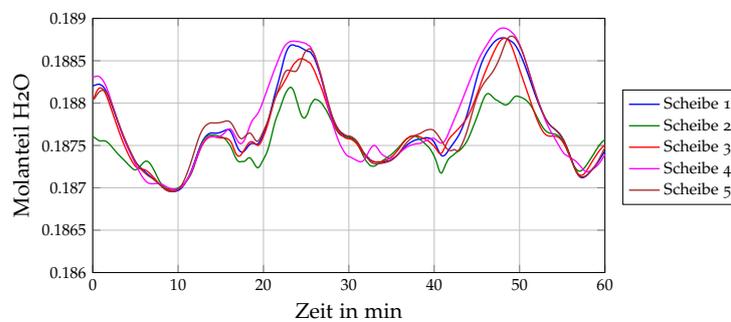


Abbildung 7.15: Verlauf von H<sub>2</sub>O an den Scheibenoberflächen

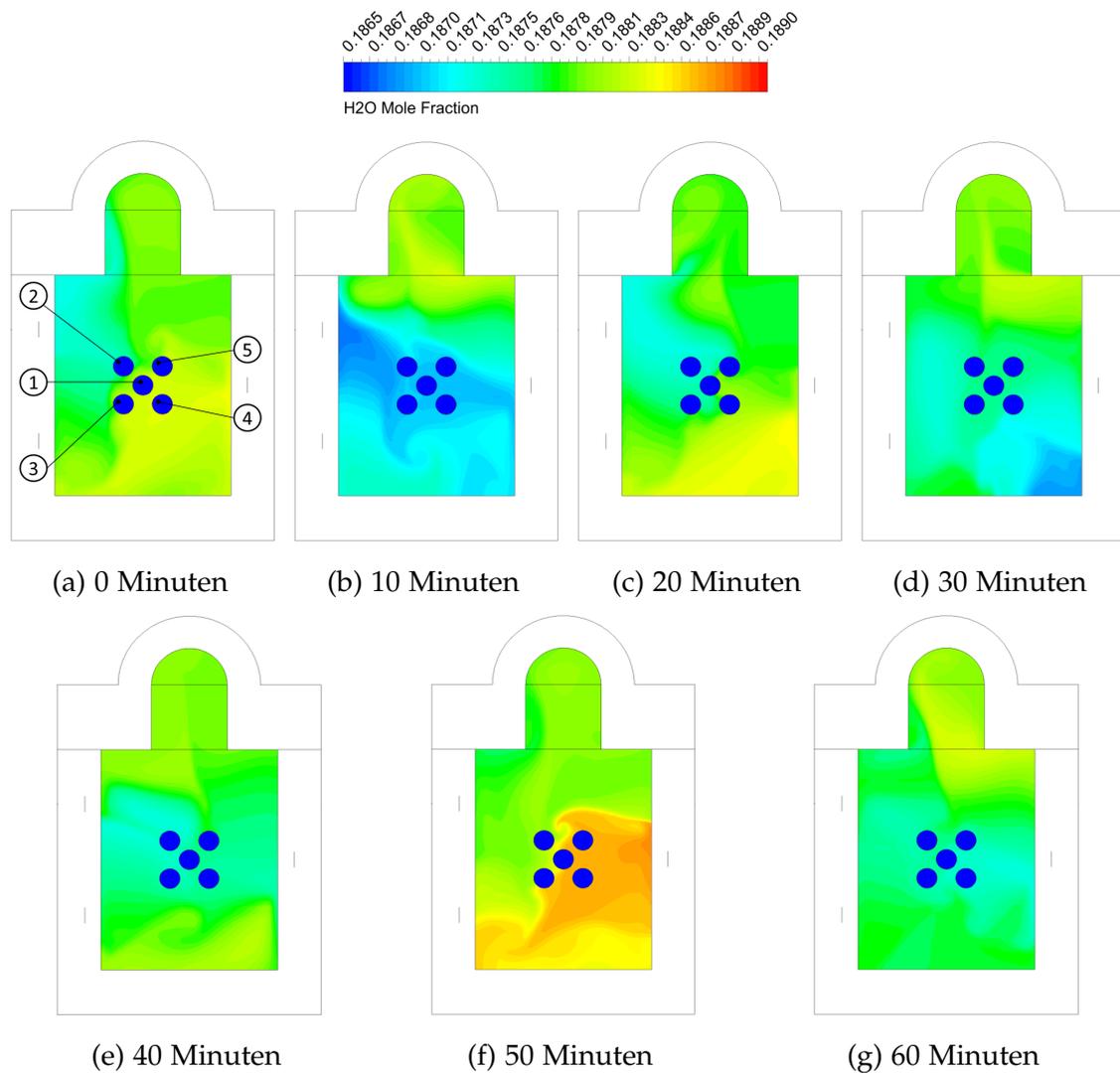


Abbildung 7.16: Molanteil von Wasserdampf über der Simulationsdauer

### 7.4.2 Ergebnisse 42CrMo4

Die Graphen in Abbildung 7.17a bestätigen die in Abschnitt 7.4.1 gewonnenen Erkenntnisse über die lokalen Strömungsverhältnisse. Der Verlauf von Scheibe 2 weist hier aufgrund des erhöhten Sauerstoffgehalts im Bereich von 25 und 48 Minuten auf eine erhöhte Verzunderungscharakteristik hin. Die Verläufe der restlichen Scheiben zeigen nahezu gleichen Massengewinn über den gesamten Zeitraum. Die Nichtlinearität wie sie etwa im Bereich zwischen 20 und 30 Minuten zu erkennen ist, ist auf den Umstand zurückzuführen, dass an lokalen Positionen an der Scheibe  $\text{H}_2\text{O}$  Konzentrationen vorherrschen welche für eine herkömmliche Luft- $\text{CH}_4$  Umsetzung zu erwarten sind und daher das Modell auf die gewonnene Daten dieser Konfiguration zurückgreift. In Abbildung 7.17b ist die mittlere Oberflächentemperatur an der Scheibenoberfläche angegeben, welche nach einem Intervall von 60 Minuten nahezu idente Werte liefert.

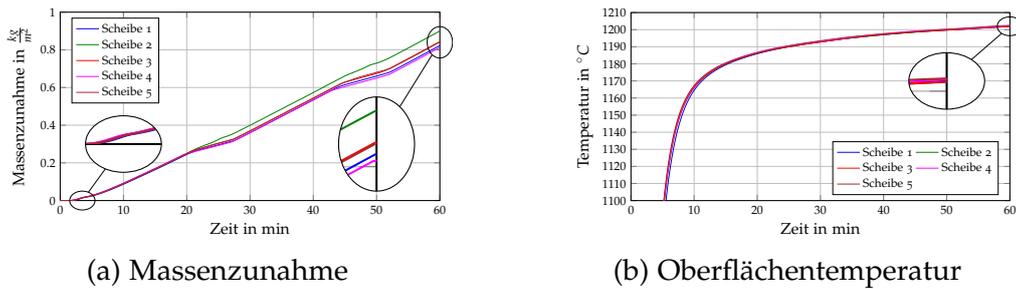


Abbildung 7.17: Verläufe von spez. Massenzunahme und Temperatur von  $42\text{CrMo}_4$  über der Zeit

Betrachtet man die totale Massenänderungen in Abbildung 7.18 liefert diese die Erkenntnis, dass Scheibe 2, aufgrund eines erhöhten Anteils von  $\text{O}_2$  auf deren Oberfläche, eine deutlich erhöhte Verzunderung aufweist. Scheibe 4 hingegen, an der tendenziell der geringste Anteil an nicht umgesetzten Sauerstoff vorherrscht, liefert den geringsten Massengewinn.

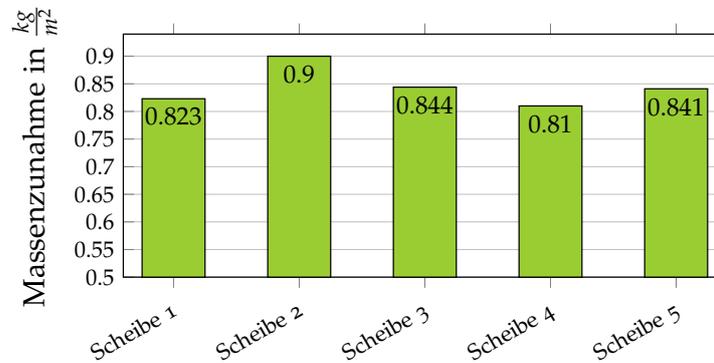


Abbildung 7.18: Massenzunahme nach 60 Minuten für  $42\text{CrMo}_4$

### 7.4.3 Ergebnisse Baustahl

Wie aus Abbildung 7.19 und 7.20 zu erkennen ist, verhält sich der Baustahl für die untersuchte Ofenatmosphäre in analoger Weise als es für  $42\text{CrMo}_4$  der Fall war. Als einziger Unterschied ist jedoch zu erwähnen, dass die Zunderrate unter dem Niveau von  $42\text{CrMo}_4$  liegt.

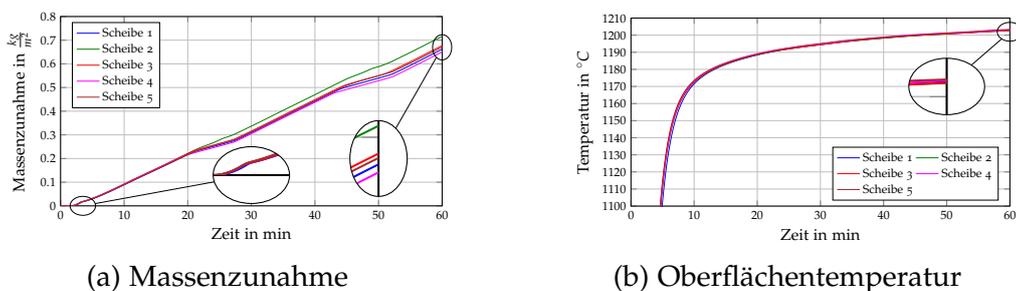


Abbildung 7.19: Verläufe von spez. Massenzunahme und Temperatur von Baustahl über der Zeit

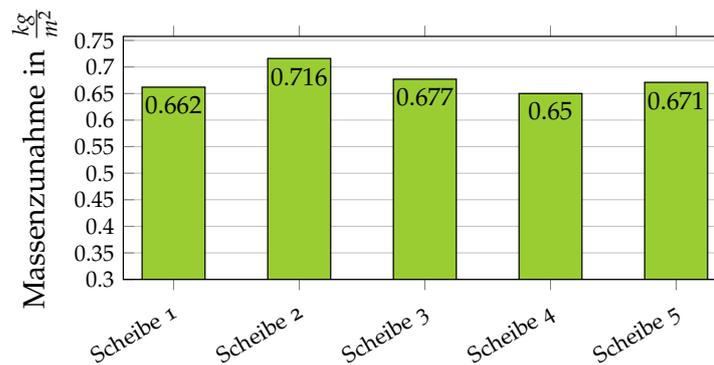


Abbildung 7.20: Massenzunahme nach 60 Minuten für Baustahl

## 7.5 Ergebnisse der Verzunderungssimulationen bei Verbrennung mit 30% $O_2$

In diesem Abschnitt werden die aus den Simulationen erhaltenen Erkenntnisse über das Verhalten der Werkstoffe  $42CrMo_4$  und Baustahl bei einer 30%  $O_2$  Anreicherung diskutiert. Diese Ergebnisse sind von besonderem Interesse, da eine sauerstoffangereicherte Verbrennung bis 30% meist auch mit konventionellen Luft-Brennstoff Systemen geschehen kann und somit eine kostenintensive Umrüstung auf neue Brennersysteme vermieden werden kann.

### 7.5.1 Analyse der Spezieskonzentrationen bei Verbrennung mit 30% $O_2$

Um einen Restsauerstoff von etwa 2 vol.% im Rauchgas gewährleisten zu können, musste ebenso wie für den Fall einer 23% igen Anreicherung, das Luftverhältnis  $\lambda$  reduziert werden. In Tabelle 7.2 ist das gewählte Luftverhältnis  $\lambda$  angeführt.

- **Lokaler Einfluss des  $O_2$ -Gehalts**

Wie in Abbildung 7.21 und 7.22 zu erkennen ist, stellt sich über der gesamten Simulationsdauer im vorderen rechten Bereich des Brennraums ein erhöhter Sauerstoffgehalt ein. Betroffen sind davon vor allem Scheibe 1, 4 und 5. Scheibe 3 weist einen nahezu konstanten Verlauf im Bereich von 0.02 Molanteilen  $O_2$  auf, wohingegen an der Oberfläche von Scheibe 2 der geringste Anteil an Restsauerstoff vorhanden ist. In Abbildung 7.22 sind die Verläufe an unverbrannten Sauerstoff in einer Auflösung von  $10min$  dargestellt. Wie aus dieser Abbildung, sowie aus Abbildung 7.21 ersichtlich ist, ist die Fluktuation der Molanteile  $O_2$  über der Simulationsdauer äußerst gering, vergleicht man sie mit den in Abschnitt 7.3 und 7.4 behandelten Sauerstoffanreicherungen.

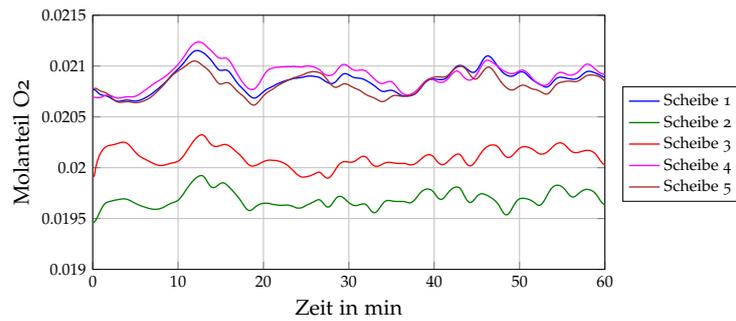


Abbildung 7.21: Verlauf von O<sub>2</sub> an den Scheibenoberflächen

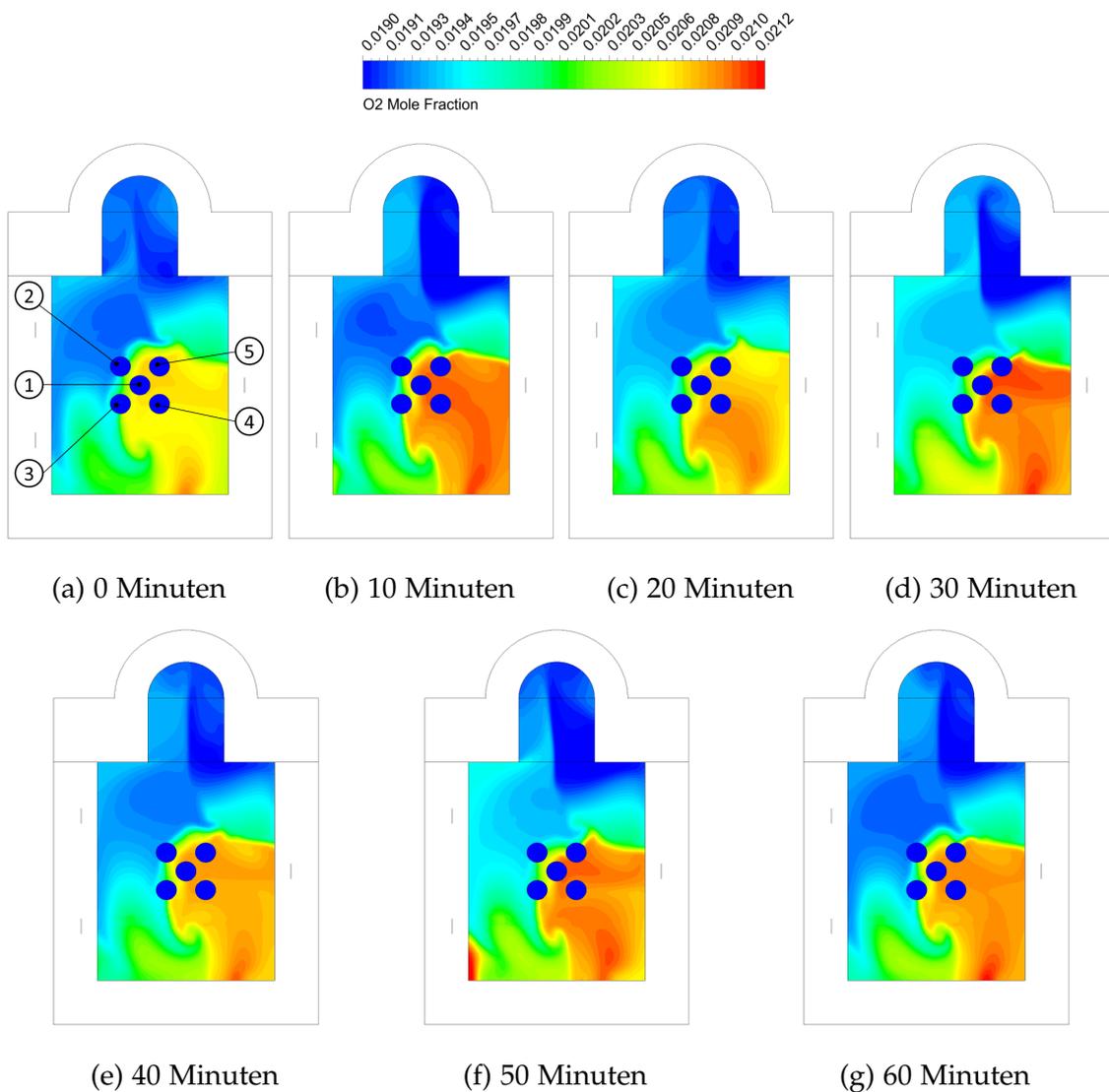


Abbildung 7.22: Molanteil von unverbranntem Sauerstoff über der Simulationsdauer

• **Lokaler Einfluss des H<sub>2</sub>O-Gehalts**

Betrachtet man Abbildung 7.23 so fällt auf, dass vor allem im Bereich von Scheibe 2 und 3 eine erhöhte Konzentrationen von H<sub>2</sub>O vorherrscht. Wie in Kapitel 6 erwähnt, tritt bei 30% Sauerstoffanreicherung und Temperaturen größer 1000°C lineare Verzunderung auf. Die Molanteile von H<sub>2</sub>O an den Scheiben 2 und 3

liegen jedoch temporär oberhalb des Korridors der linearen Verzunderungscharakteristik, wodurch lokal parabolische Verzunderung zu erwarten ist.

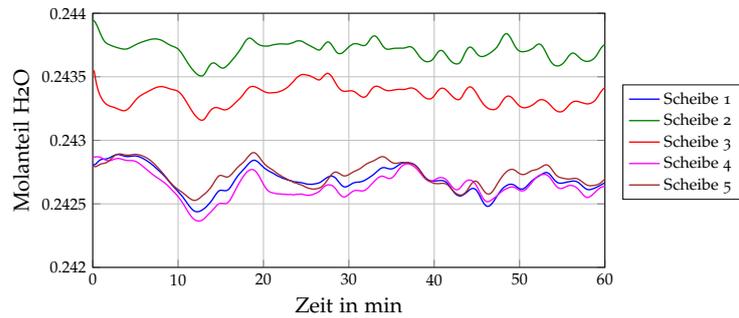


Abbildung 7.23: Verlauf von H<sub>2</sub>O an den Scheibenoberflächen

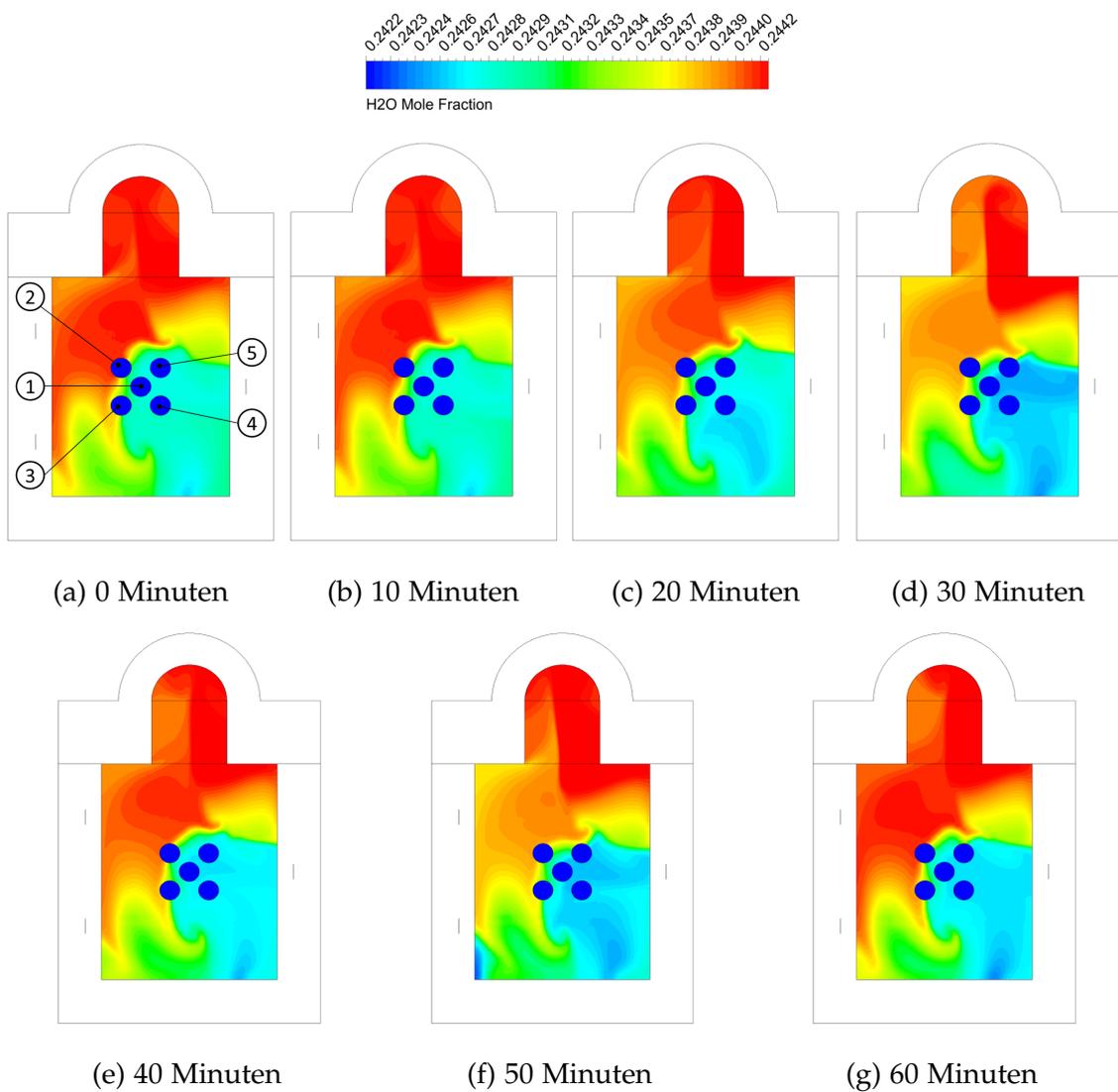


Abbildung 7.24: Molanteil von Wasserdampf über der Simulationsdauer

## 7.5.2 Ergebnisse 42CrMo4

Anhand des Verlaufs der spezifischen Massenzunahme in Abbildung 7.26a kann man feststellen, dass sich im Gegensatz zu Verbrennung mit Luft und 23% O<sub>2</sub> Anreicherung ein deutlicher Kontrast zwischen den einzelnen Versuchsobjekten ergibt. Im Detail bedeutet dies, dass im Bereich von Scheibe 2 und 3 die Ofenatmosphäre dazu führt, dass parabolische Verzunderung auftritt. In Abbildung 7.25 ist der zeitliche Verlauf der parabolischen Zunderkonstante anhand einer Grafik dargestellt. Zum Startzeitpunkt haben alle Scheiben eine Temperatur von 25°C, daher tritt weder parabolische noch lineare Verzunderung auf. Betrachtete man Abbildungen 7.25b bis 7.25g so erkennt man, dass an Scheibe 2 und 3 nahezu vollständiges und an Scheiben 1 und 5 lokales parabolisches Verhalten vorherrscht.

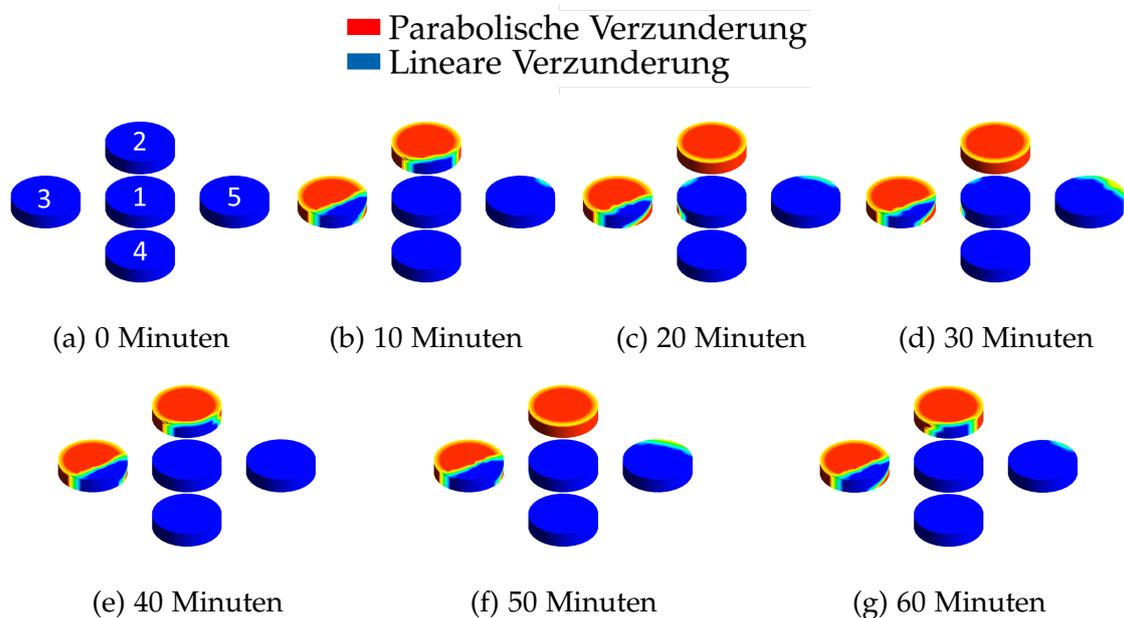


Abbildung 7.25: Lokale Positionen der parabolischen Verzunderung

Der Verlauf der spezifischen Massenzunahme in Abbildung 7.26a und 7.27 zeigt die vorher beschriebenen Eigenschaften für diese Atmosphäre. Zwischen 2 und 4 Minuten ist für alle 5 Scheiben parabolische Verzunderung zu erkennen. Diese Charakteristik ändert sich jedoch für Scheiben 1, 4 und 5, sodass bei diesen lineare Verzunderung dominiert. Abbildung 7.27 zeigt eine grafische Darstellung der spezifischen Massenzunahme über der Zeit. Wie ersichtlich ist, weisen Scheiben 2 und 3, aufgrund der parabolischen Verzunderungscharakteristik, zu Beginn erhöhte Massenzunahme auf. Zum Zeitpunkt  $t = 60\text{min}$  kann man jedoch feststellen, dass für diesen Zeitraum der Verzunderung der Unterschied zwischen den beiden Gesetzen als gering anzusehen ist. Würde die Haltedauer jedoch gesteigert werden würde die Atmosphäre um Scheiben 2 und 3 einen positiven Effekt für die darauf folgende Verzunderung darbieten. Der Temperaturanstieg nach 60 Minuten an den Scheibenoberflächen, in Abbildung 7.26b dargestellt, beträgt für alle Scheiben ca. 1191°C.

## 7 Ergebnisse

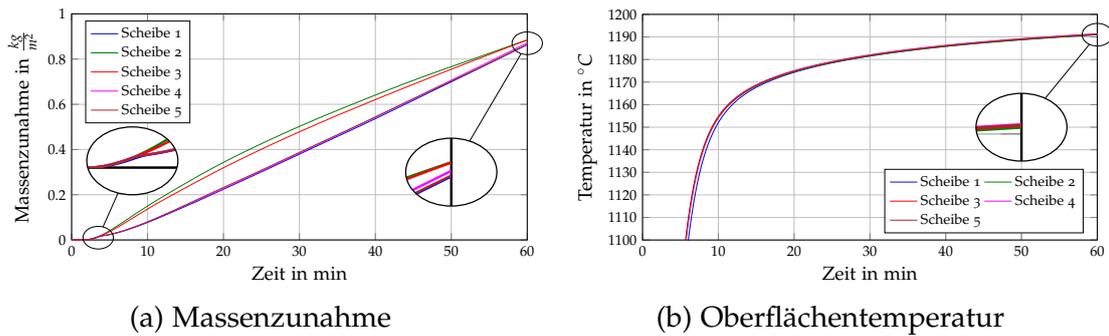


Abbildung 7.26: Verläufe von spez. Massenzunahme und Temperatur von  $42CrMo4$  über der Zeit

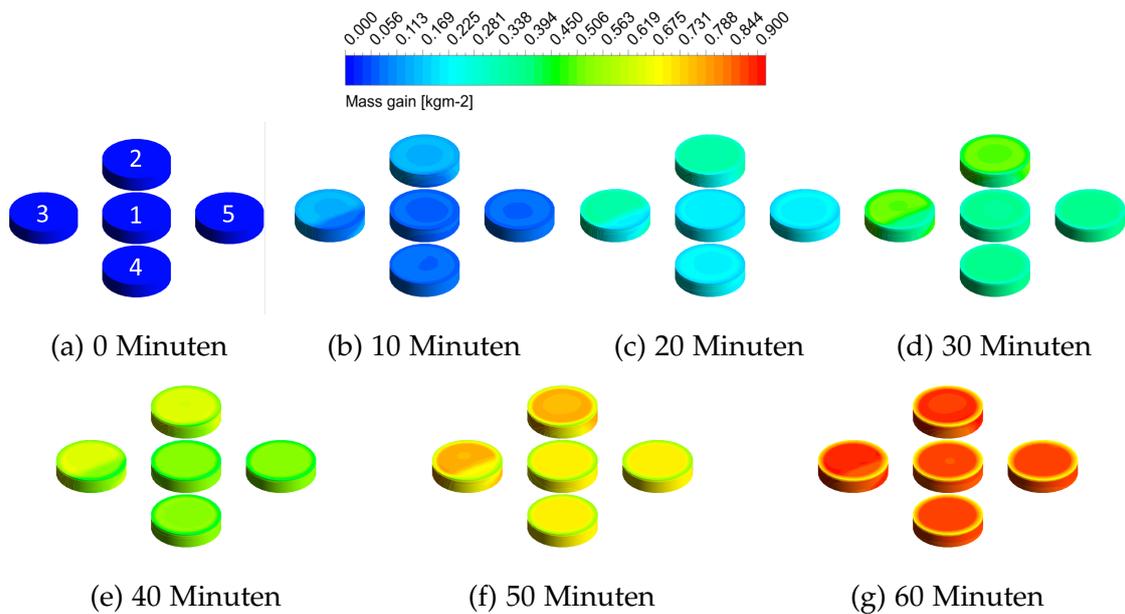


Abbildung 7.27: Massenzunahme über der Zeit für 30%  $O_2$  Anreicherung

In Abbildung 7.28 sind die resultierenden Zunderraten als Balkendiagramm dargestellt. Dabei zeigen Scheibe 2 und 3 den höchsten Massengewinn.

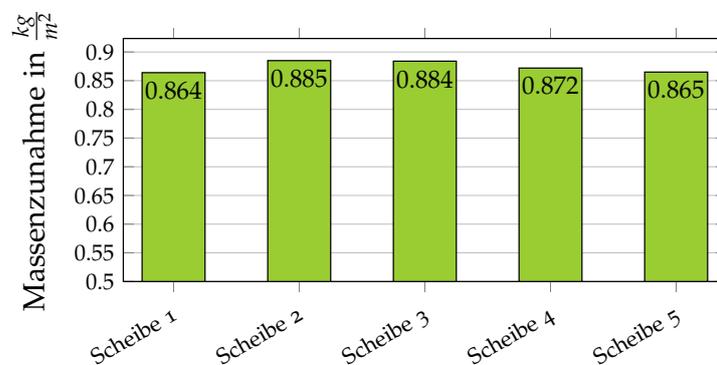


Abbildung 7.28: Massenzunahme nach 60 Minuten für  $42CrMo4$

### 7.5.3 Ergebnisse Baustahl

Die Auswertung für Baustahl ergibt aufgrund der sich einstellenden Ofenatmosphäre ein sehr ähnliches Bild, als es für den Vergütungsstahl 42CrMo4 der Fall war. Die Zunderraten liegen jedoch, wie es schon für 21% O<sub>2</sub> und 23% O<sub>2</sub> der Fall war, unter jenen des Vergütungsstahls. Als Resultat der unterschiedlichen Verzunderungscharakteristika weisen die Scheiben jedoch untereinander eine deutliche Diskrepanz bezüglich ihres Massengewinns auf. Wie in Abbildung 7.29a und 7.30 zu erkennen ist, würde sich erst nach einer Zeitspanne größer 60 Minuten ein ähnlicher Massengewinn zwischen Scheiben mit parabolischen und linearen Verhalten einstellen.

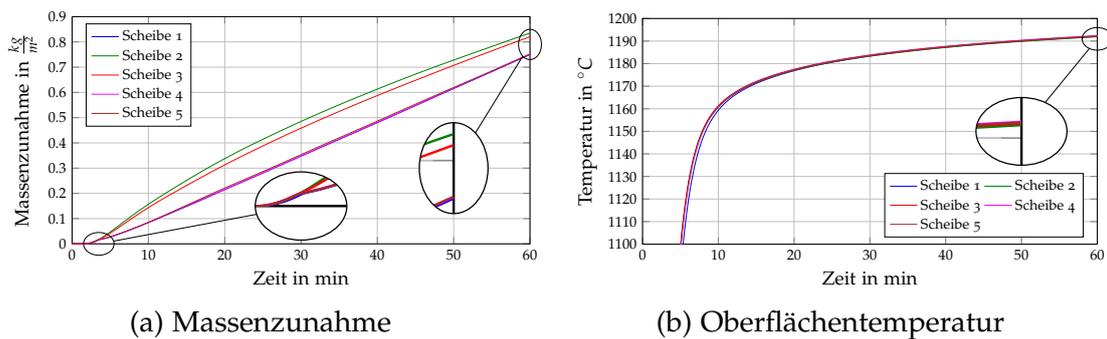


Abbildung 7.29: Verläufe von spez. Massenzunahme und Temperatur von Baustahl über der Zeit

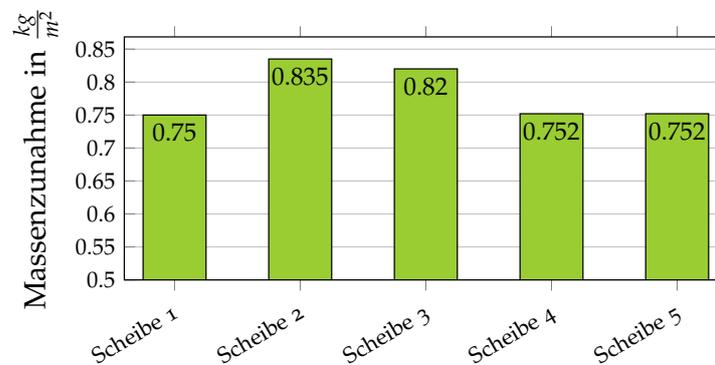


Abbildung 7.30: Massenzunahme nach 60 Minuten für Baustahl

## 7.6 Ergebnisse der Verzunderungssimulationen bei Verbrennung mit 100% $O_2$

Die oxy-fuel Verbrennung liefert aufgrund des nicht vorhandenen Stickstoffs  $N_2$  einen deutlich erhöhten Anteil an  $H_2O$  im Rauchgas. Dieser führt dazu, dass die Verzunderung für diese Art der Kraftstoffumsetzung am höchsten ausfällt.

### 7.6.1 Analyse der Spezieskonzentrationen bei Verbrennung mit 100% $O_2$

- Lokaler Einfluss des  $O_2$ -Gehalts

In Abbildung 7.31 ist der gemittelte Verlauf des Anteils an unverbranntem Sauerstoff über der Simulationsdauer von 60 Minuten angeführt. Wie zu erkennen ist, zeigen die Verläufe sehr geringe Fluktuationen über der Zeit. Jedoch ergeben sich auch für diese Verbrennungskonfiguration lokale Maxima an  $O_2$ . Vor allem Scheibe 2 und 5, welche sich im hinteren Teil des Ofens befinden, erfahren eine erhöhte  $O_2$  Belastung.

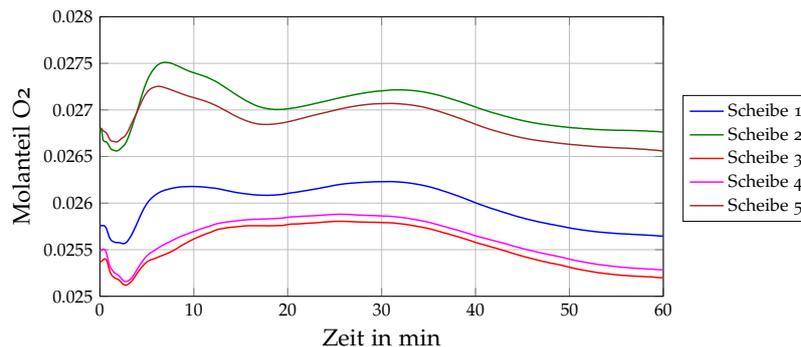


Abbildung 7.31: Verlauf von  $O_2$  an den Scheibenoberflächen

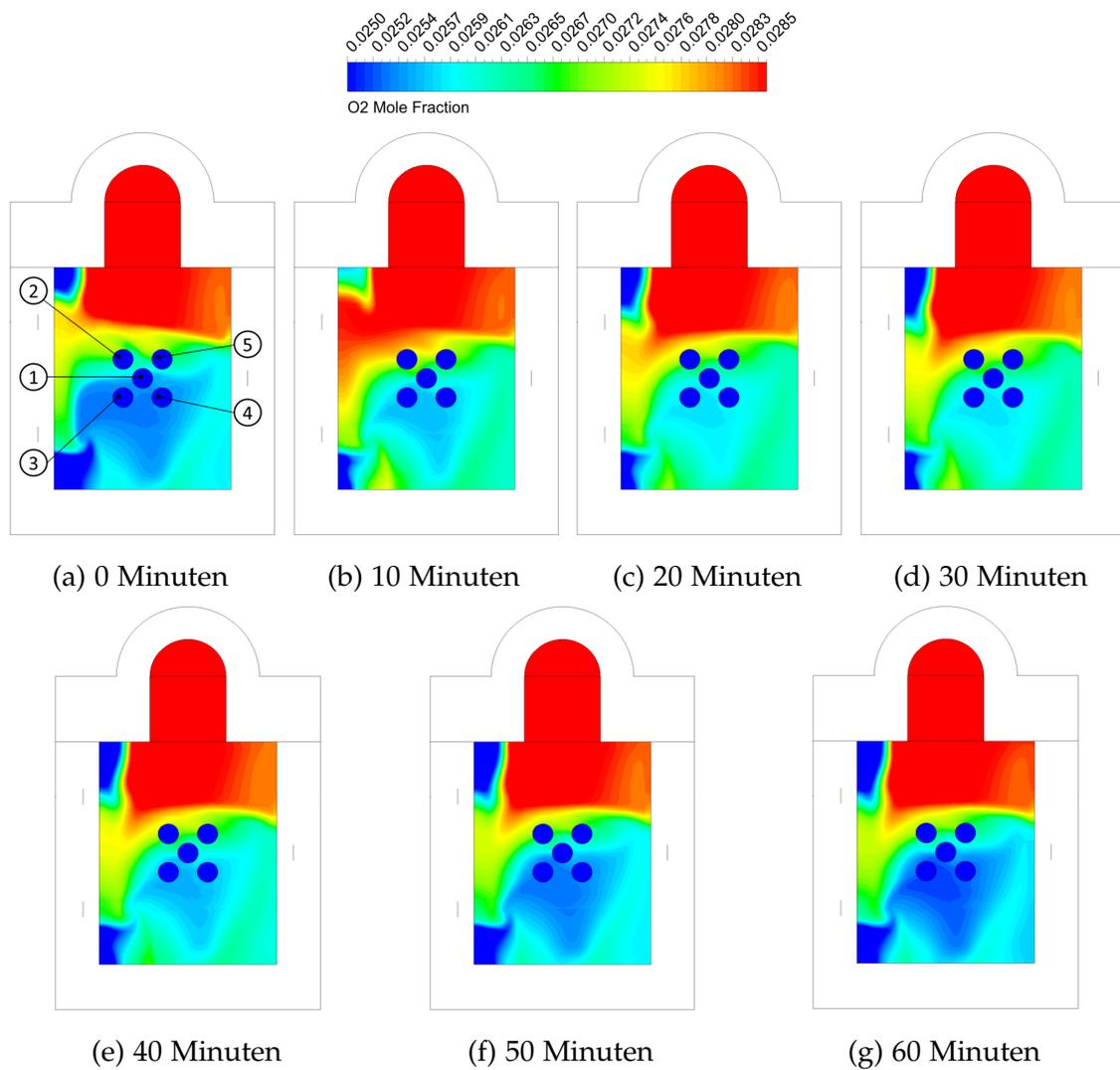


Abbildung 7.32: Molanteil von unverbranntem Sauerstoff über der Simulationsdauer

• **Lokaler Einfluss des H<sub>2</sub>O-Gehalts**

Der in Abbildung 7.33 in Form eines Diagramms und in Abbildung 7.34 in Form von Grafiken dargestellte Verlauf des Molanteils H<sub>2</sub>O über der Zeitspanne von 60 Minuten zeigt ebenso wie es für O<sub>2</sub> der Fall war äußerst geringe Fluktuationen.

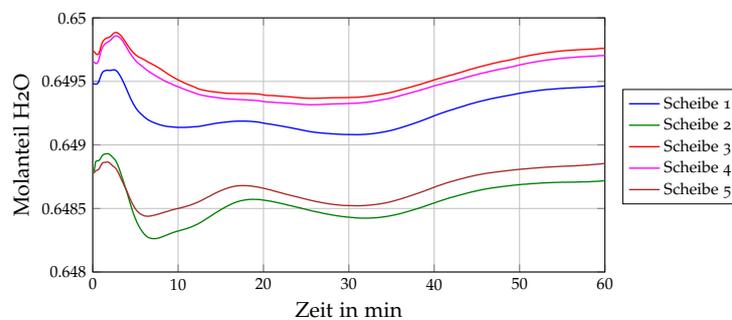


Abbildung 7.33: Verlauf von H<sub>2</sub>O an den Scheibenoberflächen

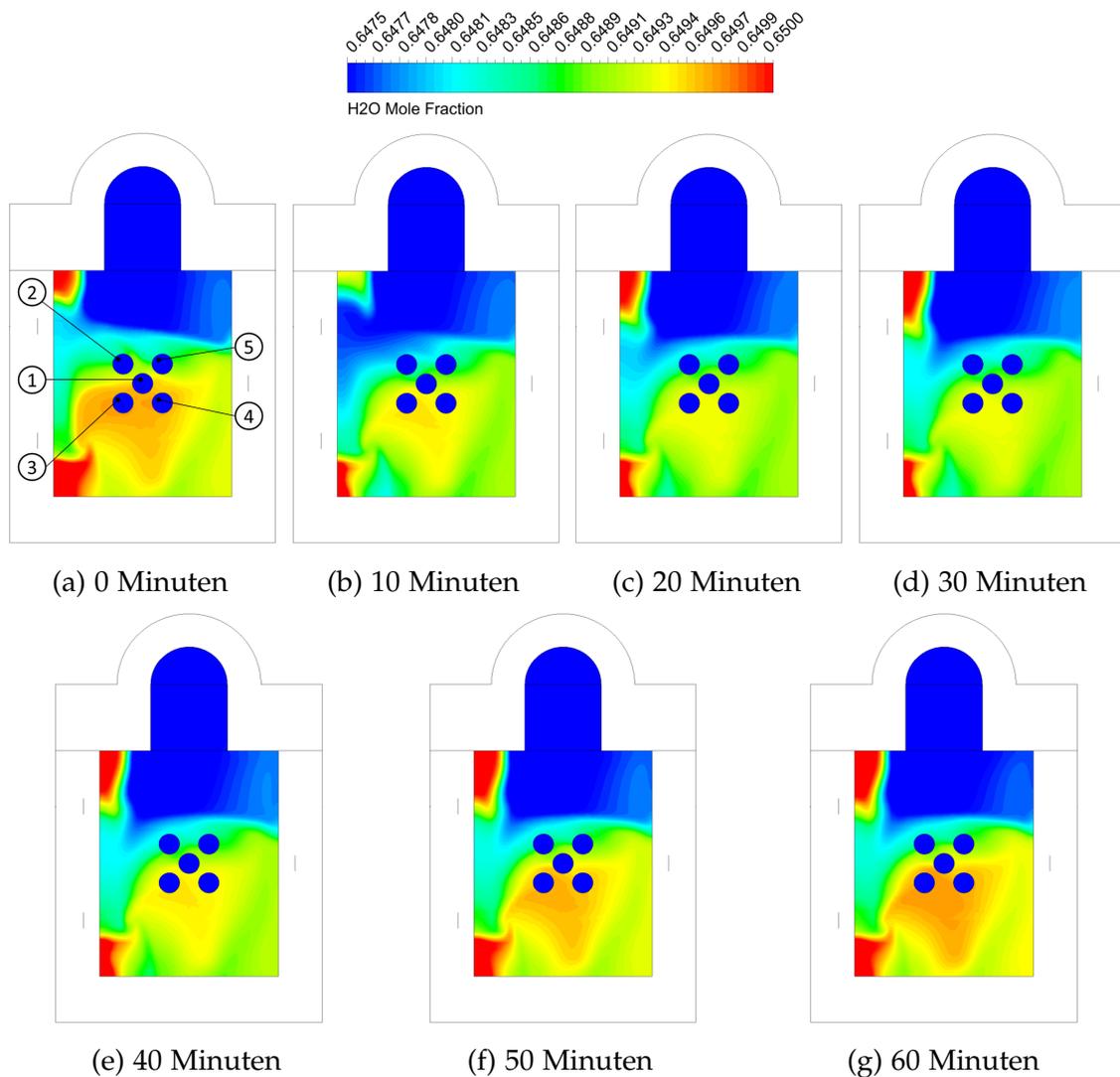


Abbildung 7.34: Molanteil von Wasserdampf über der Simulationsdauer

### 7.6.2 Ergebnisse 42CrMo4

Der erhöhte Anteil an Restsauerstoff im Bereich der Scheiben 2 und 5 führt dazu, dass sich eine höhere Zunderrate einstellt. In Abbildung 7.35a und 7.36 ist dieses Erkenntnis in Form von Diagrammen dargestellt. Durch den Umsatz des Brennstoffs mit reinem Sauerstoff und des dadurch resultierenden erhöhten Anteils an Oxidationsprozessen beteiligten Gasen, fällt die Zunderrate im Gegensatz zu Verbrennungsatmosphären mit N<sub>2</sub> signifikant höher aus. Die gemittelte Scheibentemperatur im Ofen beträgt nach einer Stunde etwa 1194°C. Wie aus Abbildung 7.35b zu erkennen ist, haben Scheibe 2, 3, 4 und 5 nahezu idente Oberflächentemperaturen. An der Oberfläche von Scheibe 1 ist bis ca. 1180°C eine verringerte Temperatur gegenüber den anderen Scheiben zu beobachten, die sich jedoch im Laufe der Simulation an das Temperaturniveau der anderen Scheiben nähert.

## 7 Ergebnisse

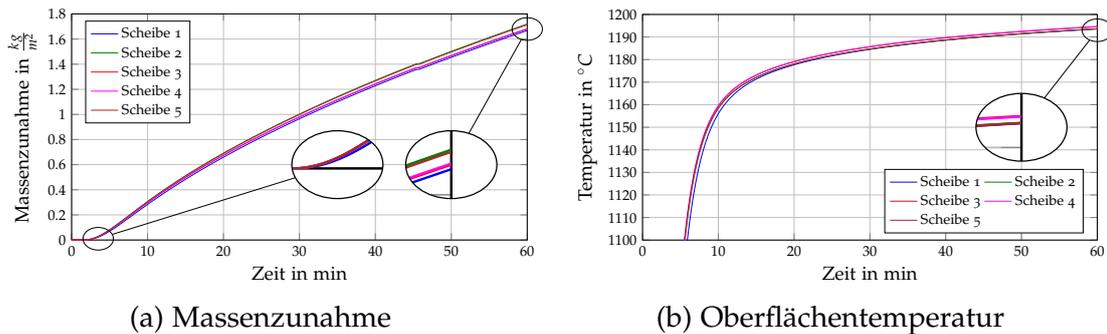


Abbildung 7.35: Verläufe spez. Massenzunahme und Temperatur von  $42\text{CrMo}_4$  über der Zeit

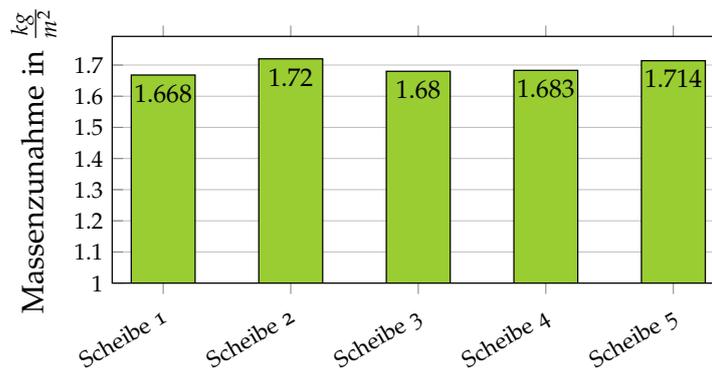


Abbildung 7.36: Massenzunahme nach 60 Minuten für  $42\text{CrMo}_4$

Wie in Kapitel 1 angeführt, besteht die Möglichkeit aus der spezifischen Massenzunahme auf die äquivalente Schichtdicke der Oxideckschicht zu schließen. Diese Berechnung wird im Folgenden für den Werkstoff  $42\text{CrMo}_4$  durchgeführt um zu veranschaulichen wie groß der prozentuale Anteil der Oxidschicht am Ende des Oxidationsvorgangs ist. Dabei gilt die Annahme, dass über der gesamten Zeitspanne von 60 Minuten ausschließlich FeO Formation auftrat. Zusätzlich ist zu erwähnen, dass die erhaltenen flächenbezogenen Massenzunahmen einen Mittelwert aus Stirnfläche und Mantelfläche der Scheiben darstellt. In Tabelle 7.3 ist die Schichtdicke der Zunderschicht, sowie deren prozentualer Anteil an der Gesamthöhe der Scheibe dargestellt. Neben diesem wird auch die durch den Verzunderungsprozess resultierende prozentuale Massenzunahme der Scheiben nach 60 Minuten angegeben.

Tabelle 7.3: Schichtdicke und prozentuale Massenzunahme nach 60 Minuten Verzunderung unter Annahme reiner Wüstitbildung

Scheiben Nr.	Schichtdicke in $mm$	Schichtdicke in %	Massenzunahme in %
Scheibe 1	1.305	6.524	2.014
Scheibe 2	1.345	6.727	2.077
Scheibe 3	1.314	6.571	2.028
Scheibe 4	1.316	6.582	2.032
Scheibe 5	1.341	6.704	2.070

### 7.6.3 Ergebnisse Baustahl

Die in Abbildung 7.37a dargestellten Verläufe der Massenzunahme der Scheiben infolge Verzunderung weisen über die gesamte Temperaturskala parabolisches Verhalten auf. Der totale Massengewinn nach 60 Minuten ist in Abbildung 7.38 in Form eines Balkendiagramms angeführt. Scheiben 2 und 5 zeigen dabei evidenten Verhalten zu den Simulationsergebnissen von 42CrMo4.

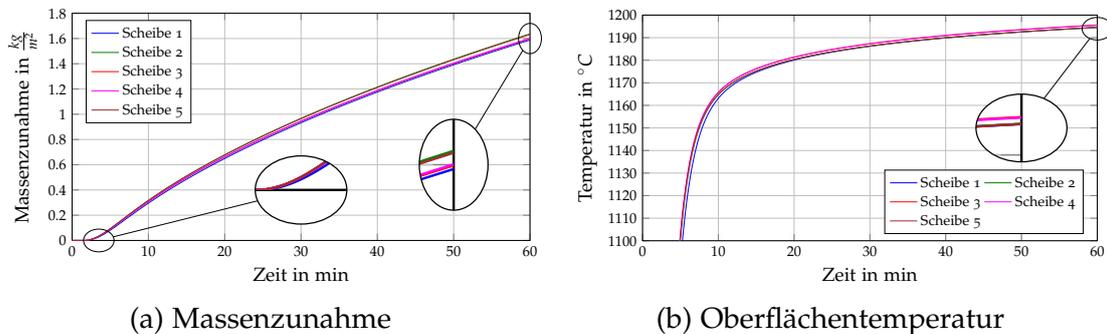


Abbildung 7.37: Verläufe von spez. Massenzunahme und Temperatur von Baustahl über der Zeit

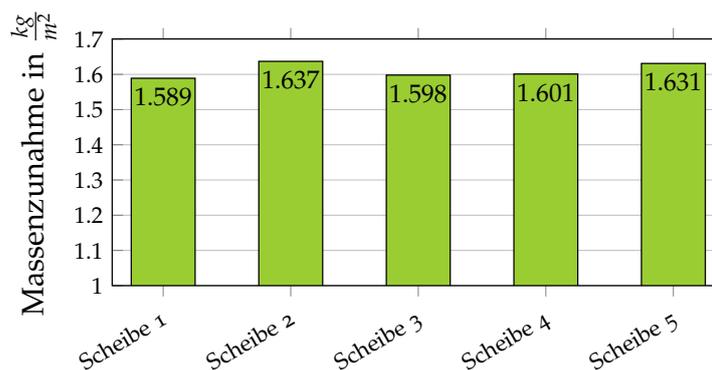


Abbildung 7.38: Massenzunahme nach 60 Minuten für Baustahl

In Tabelle 7.4 sind die erhaltenen Schichtdicken, nach 60 Minuten Verweilzeit im Ofen, angeführt. Zusätzlich dazu wird der prozentuale Anteil der Schichtdicke zur Scheibenhöhe sowie die prozentuale Massenzunahme gegeben. Sämtliche getroffenen Annahmen zur Berechnung der Oxiddeckschichtdicke erfolgten in Anlogie zu 42CrMo4.

Tabelle 7.4: Schichtdicke und prozentuale Massenzunahme nach 60 Minuten Verzunderung unter Annahme reiner Wüstitbildung

Scheiben Nr.	Schichtdicke in mm	Schichtdicke in %	Massenzunahme in %
Scheibe 1	1.243	6.214	1.918
Scheibe 2	1.280	6.402	1.976
Scheibe 3	1.250	6.251	1.930
Scheibe 4	1.252	6.262	1.933
Scheibe 5	1.276	6.381	1.970

## 7.7 Gegenüberstellung der unterschiedlichen $O_2$ -Anreicherungen

Um einen Überblick zu bekommen wie sich die variierenden Sauerstoffanreicherungen zueinander verhalten, werden die gewonnenen Ergebnisse gegenübergestellt und analysiert. Die aus den Simulationen erhaltenen spezifischen Massenzunahmen pro Scheibe werden dafür in Form von Diagrammen dargestellt.

### 7.7.1 Ergebnisse 42CrMo4

In Abbildung 7.39a bis 7.39e sind die Massenzunahmen pro Scheibe für unterschiedliche Sauerstoffanreicherungen dargestellt. Für alle Scheiben gilt, dass ein konventioneller Luft-Brennstoff Umsatz die geringste Zunderbildung zur Folge hat. Selbiges Verhalten konnte auch Frau Dr. Sobotka in ihrer Dissertation [2] beobachten. Eine Anreicherung mit 23% Sauerstoff führt zu einer durchschnittlich um 13.8% gesteigerten Massenzunahme. Wobei Scheibe 2 aufgrund eines erhöhten Anteils an lokalem Sauerstoff den höchsten relativen Massengewinn, gegenüber einer herkömmlichen Luftverbrennung, mit 21%  $O_2$  aufweist. Schließt man Scheibe 2 aus, so beträgt der prozentuale Anstieg nach einer Stunde Simulationsdauer im Durchschnitt 12%. Beurteilt man die Ergebnisse für eine 30%ige Sauerstoffanreicherung, so fällt auf, dass diese bedeutend geringer ausfällt als für Verbrennung mit Reinsauerstoff. Scheiben 1, 3, 4 und 5 zeigten eine höhere Zundertrate gegenüber einer Verbrennung mit 23%  $O_2$ . Scheibe 2 hingegen zeigt eine um 2% verringerte Zundertrate. Betrachtet man die Verläufe bei 100% Sauerstoffanreicherung erkennt man nahezu idente Ergebnisse untereinander, jedoch auch eine beinahe Verdoppelung der Verzunderung gegenüber einer  $O_2$ -Anreicherung mit 30%. In Tabelle 7.5 sind die aus den Simulationen erhaltenen Ergebnisse nach 60 Minuten Simulationsdauer tabellarisch angeführt.

## 7 Ergebnisse

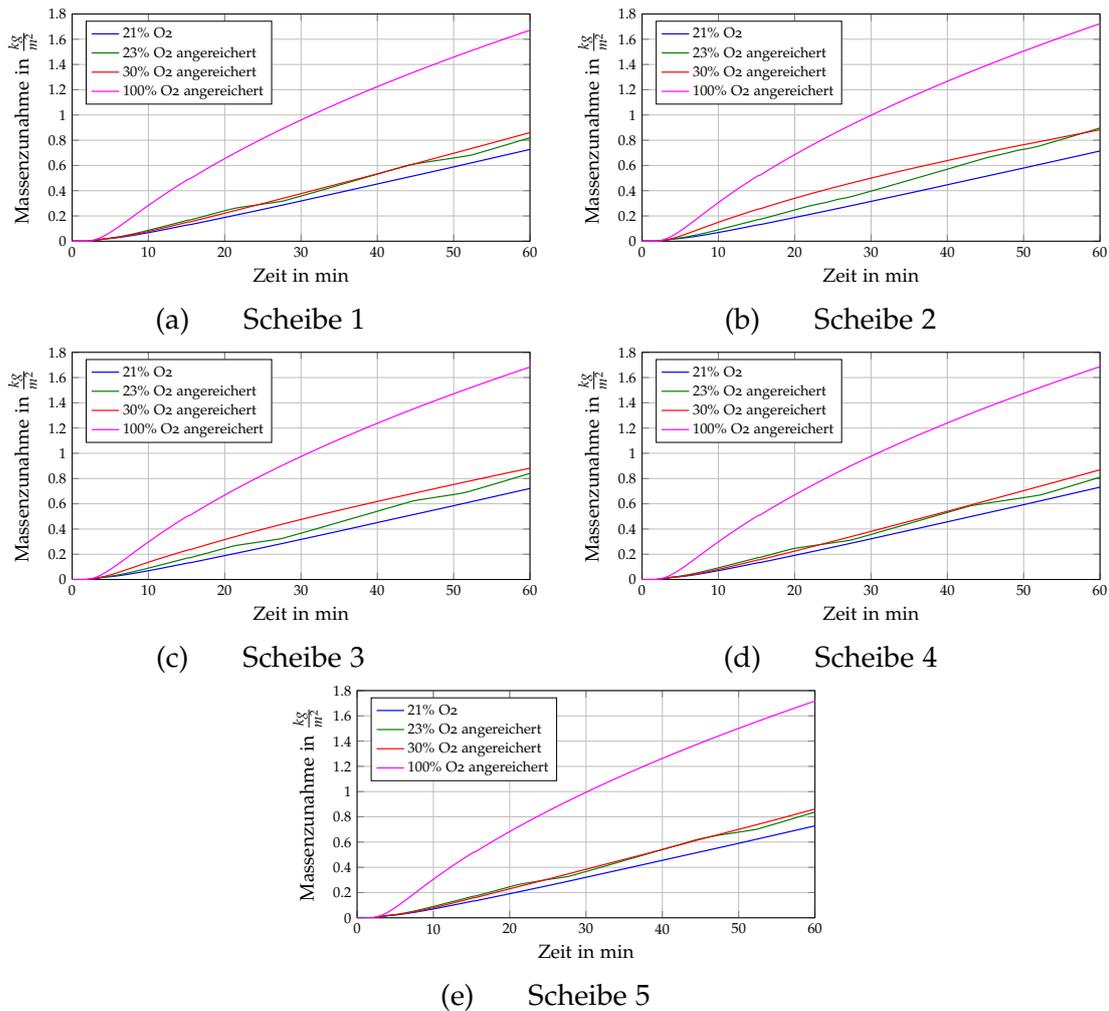


Abbildung 7.39: Gegenüberstellung der untersuchten O<sub>2</sub>-Anreicherungen

Tabelle 7.5: Zusammenfassung der spez. Massenzunahme in  $kg/m^2$  nach 60 Minuten für  $^{42}CrMo_4$

Anteil Sauerstoff	Scheibe 1	Scheibe 2	Scheibe 3	Scheibe 4	Scheibe 5
21% O <sub>2</sub>	0.73	0.71	0.72	0.73	0.73
23% O <sub>2</sub>	0.82	0.9	0.84	0.81	0.84
30% O <sub>2</sub>	0.86	0.88	0.88	0.87	0.86
100% O <sub>2</sub>	1.67	1.72	1.68	1.68	1.71

### 7.7.2 Ergebnisse Baustahl

Im Folgenden werden die gewonnenen Simulationsergebnisse, welche den Baustahl betreffen, analysiert. Abbildung 7.40 zeigt für jede der 5 Scheiben eine Gegenüberstellung der Ergebnisse für sämtliche untersuchten Sauerstoffanreicherungen. Wie zu erkennen ist, führt die Luft-CH<sub>4</sub> Verbrennung zu der geringsten Zunahme an Masse. Erfolgt die Oxidation des Brennstoffs mit einer 23% O<sub>2</sub> Anreicherung, so erhöht sich die Massenzunahme um 14%. Im Gegensatz zu Abschnitt 7.7.1 führt eine O<sub>2</sub> Anreicherung mit 30% O<sub>2</sub> bei allen untersuchten Scheiben zu

einer höheren Zunderrate, als es bei 23% O<sub>2</sub> Anreicherung der Fall war. Es ist festzuhalten, dass sich eine Erhöhung des Sauerstoffs im Oxidator negativ auf die Zunderrate auswirkt. Wie für 4<sub>2</sub>CrMo<sub>4</sub> gilt auch für Baustahl, dass eine Verbrennung mit 100% O<sub>2</sub> eine deutlich erhöhte Verzunderung des Metalls mit sich bringt. Zusätzlich sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Zunderraten des Baustahls tendenziell geringer ausfallen, als jene des Vergütungsstahls 4<sub>2</sub>CrMo<sub>4</sub>. Selbiges Verhalten konnte auch Frau Dr. Sobotka feststellen [2]. In Tabelle 7.6 ist eine Zusammenfassung aller Ergebnisse für den Werkstoff Baustahl angeführt.

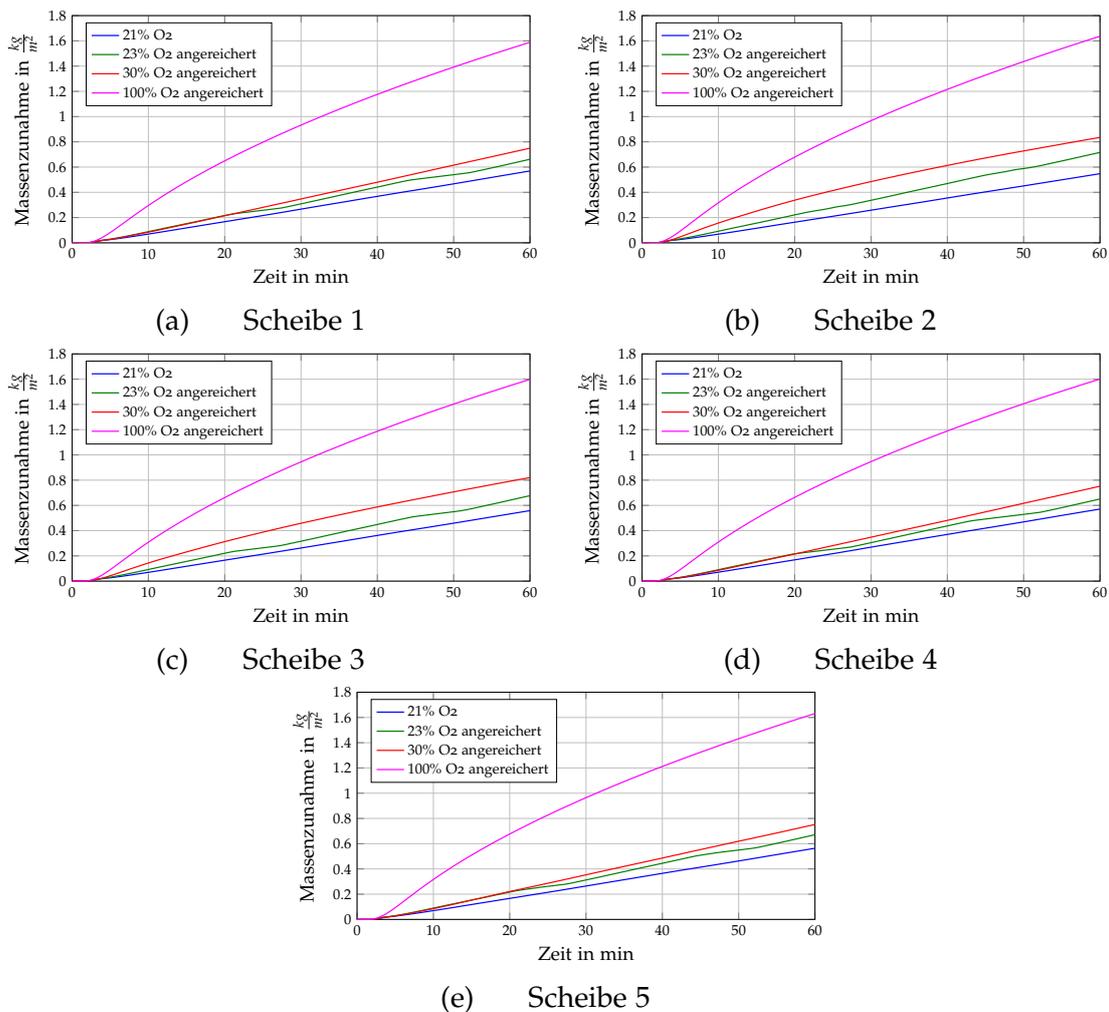


Abbildung 7.40: Gegenüberstellung der untersuchten O<sub>2</sub>-Anreicherungen

Tabelle 7.6: Zusammenfassung der spez. Massenzunahme in  $kg/m^2$  nach 60 Minuten für Baustahl

Anteil Sauerstoff	Scheibe 1	Scheibe 2	Scheibe 3	Scheibe 4	Scheibe 5
21% O <sub>2</sub>	0.57	0.55	0.56	0.57	0.56
23% O <sub>2</sub>	0.66	0.72	0.68	0.65	0.67
30% O <sub>2</sub>	0.75	0.84	0.82	0.75	0.75
100% O <sub>2</sub>	1.59	1.64	1.60	1.60	1.63

## 7.8 Stickstoffstudie

Im folgenden Abschnitt wird untersucht, wie sich eine lokale Eindüsung von Stickstoff bei herkömmlichem Luft-Brennstoff Umsatz auf die Zunderrate auswirkt. Um Simulationen durchführen zu können musste der Versuchsofen  $VO_2$ , wie in Abbildung 7.41 zu erkennen ist, durch eine Stickstoffdüse mit einem Durchmesser von  $10\text{mm}$  erweitert werden. Diese wurde so angeordnet, dass sie sowohl in Ofentiefe als auch Höhe eine optimale Anströmung von Scheibe 1 gewährleistet.  $N_2$  hat neben sämtlichen Edelgasen die Eigenschaft, dass es sehr reaktionsträge ist und daher an nur wenigen Reaktionen teilnimmt. Für die Zunderbildung ergibt dies im konkreten Fall keine Reaktion am Prozess. Wie in Kapitel 3 erwähnt, erfolgt der Großteil der Wärmeübertragung infolge Wandstrahlung durch die Ofenwände und nicht über die strahlenden Gase im Brennraum. Dieser Tatsache zugrunde wird zusätzlicher Stickstoff zwar die Gesamtstrahlung auf die Scheiben reduzieren, jedoch nur in geringen Maße. Der Eintrittszustand entspricht dem eines bereits vorgewärmten Stickstoffs mit einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$ , der mit einem Massenstrom von  $4 \cdot 10^{-4} \text{ kg/s}$  in den Ofenraum strömt. Über der Simulationsdauer von einer Stunde führt das zu einem Bedarf an vorgewärmten Stickstoff von  $1.44 \text{ kg}$  oder  $1.15 \text{ m}^3_{i.N.}$ . Bei einem Preis von etwa 10 Cent pro Normkubikmeter würde dieses Verfahren Zusatzkosten von 0.115 Euro pro Stunde verursachen. Aufgrund der geringeren Temperatur und höheren Dichte des reinen Stickstoffs wird der Stickstoffstrom am Ofenboden in Richtung der Scheiben strömen und die globale Brennraumatmosphäre nur geringfügig beeinflussen.

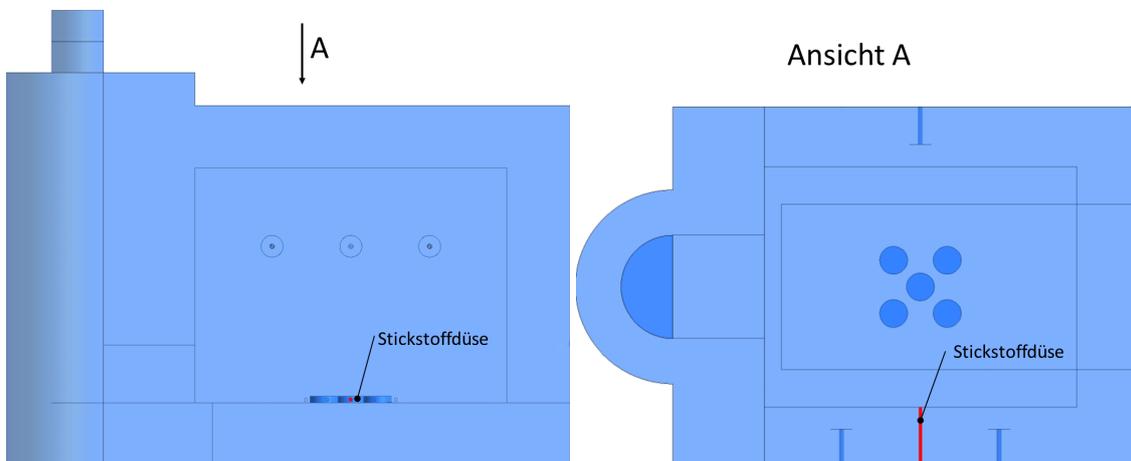


Abbildung 7.41: Ofenmodifikation für Stickstoffstudie

### 7.8.1 Analyse der Spezieskonzentrationen bei Verbrennung mit 21% O<sub>2</sub> und lokaler N<sub>2</sub> Eindüsung

Im Folgenden werden die lokalen Anteile der Spezies O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O im Bereich der Scheiben analysiert. Da bei dieser Simulation Stickstoff durch eine Düse welche exakt auf Scheibe 1 gerichtet ist eingedüst wird, wird sich vor allem im Bereich von Scheibe 1 eine deutlich verringerte Konzentration der am Oxidationsprozess beteiligten Spezies O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O einstellen.

- **Lokaler Einfluss des O<sub>2</sub>-Gehalts**

Wie aus Abbildung 7.42 zu erkennen ist, befinden sich zum Zeitpunkt  $t = 0$  Minuten etwa 2 vol%. Restsauerstoff an den Scheibenoberflächen. Durch die kontinuierliche Eindüsung von Stickstoff erfolgt an den Scheiben 1 und 5 eine unmittelbare Reduktion des O<sub>2</sub> Gehalts an deren Oberflächen. Nach etwa einer halben Stunde wird auch Scheibe 2 vom N<sub>2</sub>-Stoffstrom erfasst und es ist eine deutliche Reduktion an O<sub>2</sub> zu detektieren. An Scheiben 3 und 4 ist zu Beginn ein rapider Abfall der Molanteile O<sub>2</sub> ersichtlich, jedoch steigen diese im Laufe der Simulation wieder an. Grundsätzlich wird jedoch an allen 5 Scheiben eine Reduktion des Restsauerstoffs festgestellt. In Abbildung 7.43 sind Grafiken des zeitlichen Verlaufs der O<sub>2</sub> Molanteile über der Simulationsdauer von 60 Minuten gegeben. Wie zu erkennen ist, herrschen zum Zeitpunkt  $t = 0$  Minuten nahezu konstante Verhältnisse im gesamten Ofenraum. Anschließend wird mit der Eindüsung des vorgewärmten Stickstoffs begonnen, womit das homogene Gasgemisch eine Störung erfährt. Bereits nach 10 Minuten ist festzustellen, dass sich der Stickstoff in Richtung Ofenrohr bewegt und daraus resultierend vor allem Scheiben 1, 2 und 5 von dessen Schutzwirkung profitieren.

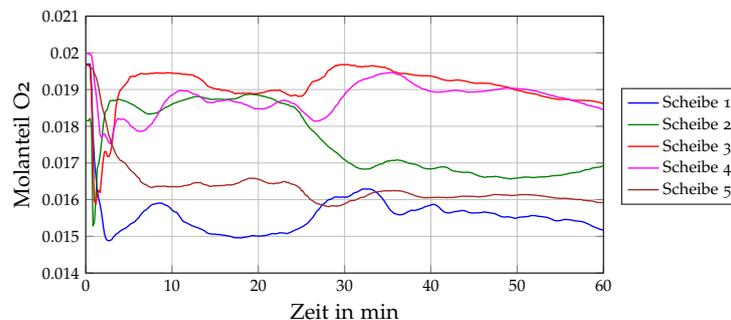


Abbildung 7.42: Verlauf von O<sub>2</sub> an den Scheibenoberflächen

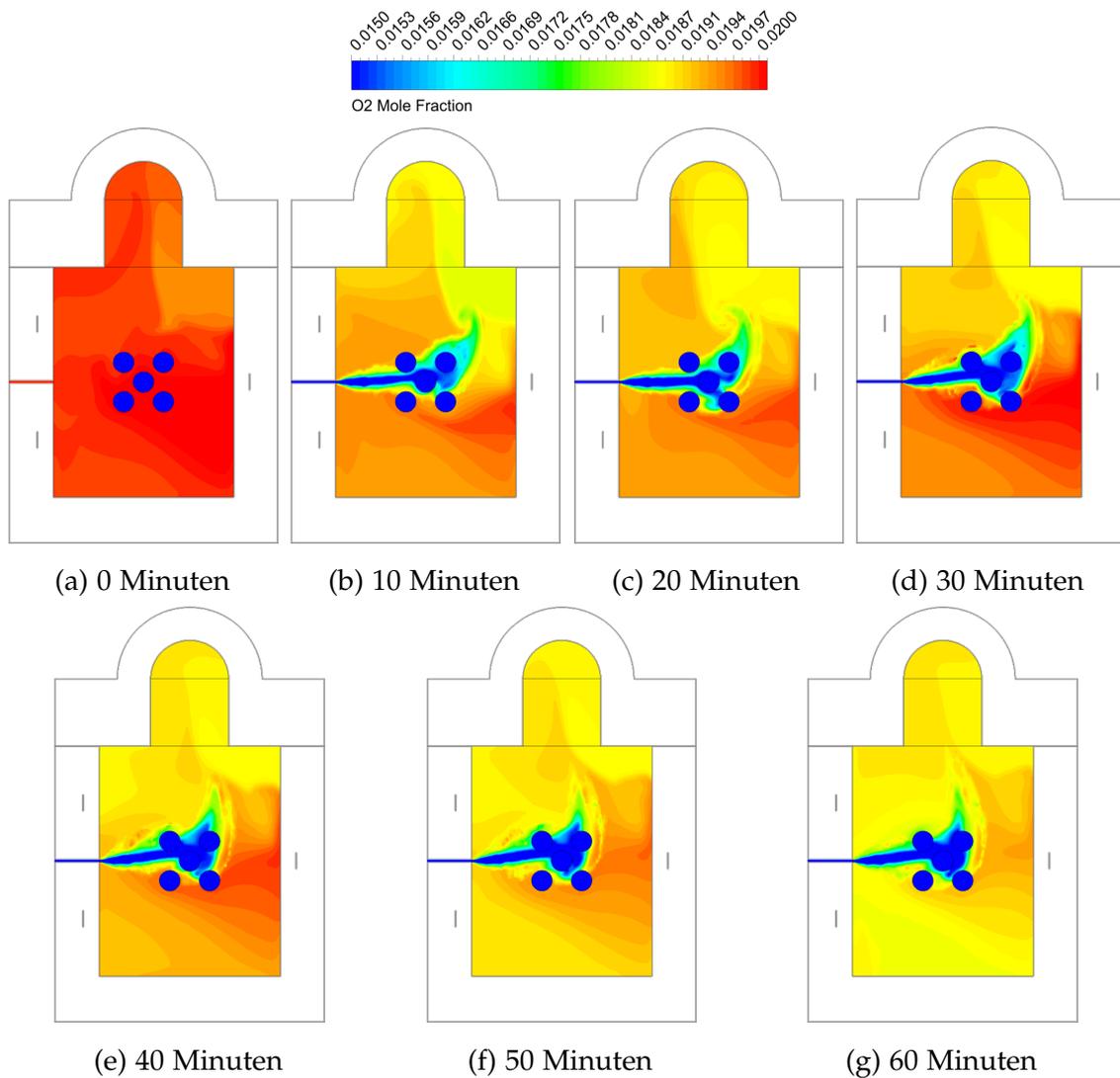
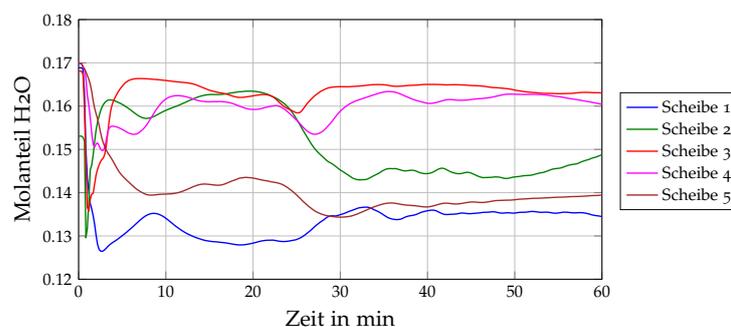


Abbildung 7.43: Molanteil an unverbrannten Sauerstoff über der Simulationsdauer

- **Lokaler Einfluss des H<sub>2</sub>O-Gehalts**

In Abbildung 7.44 ist der zeitliche Verlauf des H<sub>2</sub>O Gehalts an den Scheibenoberflächen und in Abbildung 7.45 wird dieser anhand Grafiken bestätigt. Die Verdrängung der Produktspezies H<sub>2</sub>O erfolgt in analoger Weise zu der von Sauerstoff, daher wird im Folgenden nicht weiter darauf eingegangen.

Abbildung 7.44: Verlauf von H<sub>2</sub>O an den Scheibenoberflächen

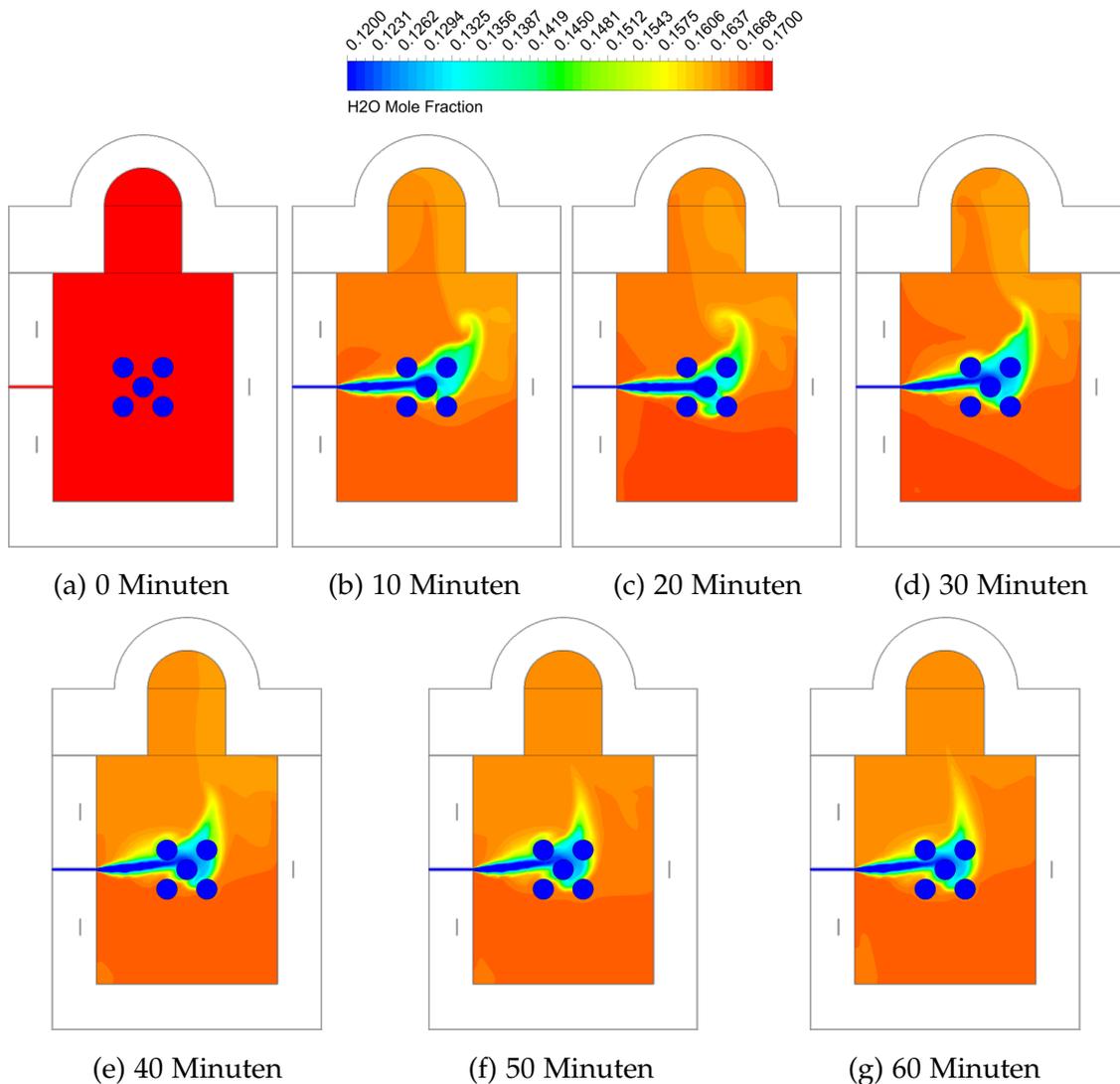


Abbildung 7.45: Molanteil an Wasserdampf über der Simulationsdauer

### 7.8.2 Ergebnisse 42CrMo4

Die Stickstoffstudie wurde ausschließlich für den Werkstoff 42CrMo<sub>4</sub> durchgeführt. Auf Simulationen betreffend Baustahl wurde verzichtet, da diese beiden Werkstoffe ähnliche Verzunderungscharakteristika aufweisen. Aufgrund eines neu zu generierenden Netzes für die Stickstoffstudien musste eine neue stationäre Lösung des Ofens berechnet werden. Diese weicht geringfügig von jener in Abschnitt 7.3 berechneten Lösung ab. Um einen repräsentativen Vergleich gewährleisten zu können wurde für die N<sub>2</sub>-Studie eine zusätzliche transiente Simulation ohne N<sub>2</sub>-Zufuhr durchgeführt. Wie in Abbildung 7.46a und 7.47 zu erkennen ist, führt die Eindüsung des Stickstoffs auf Scheibe 1 auch zu der geringsten Massenzunahme. Scheiben 2 und 5 profitieren zudem auch deutlich von dieser Technologie. In Abbildung 7.46b ist der Verlauf der Temperatur an den Scheibenoberflächen dargestellt.

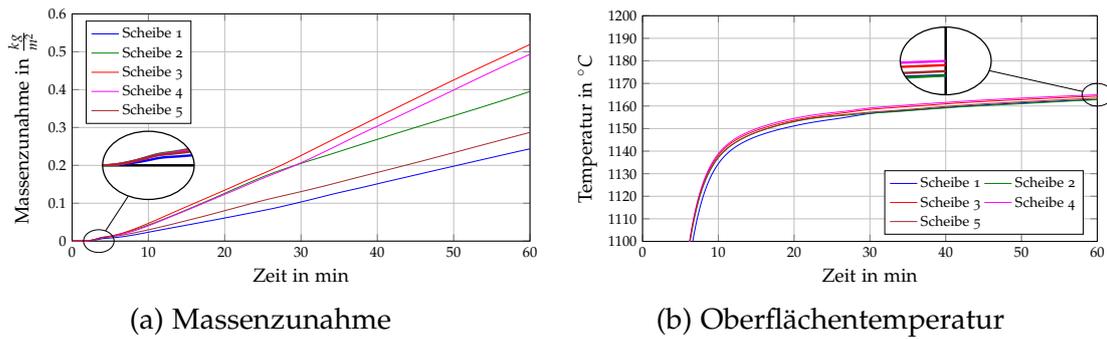


Abbildung 7.46: Verläufe von spez. Massenzunahme und Temperatur von 42CrMo4 über der Zeit

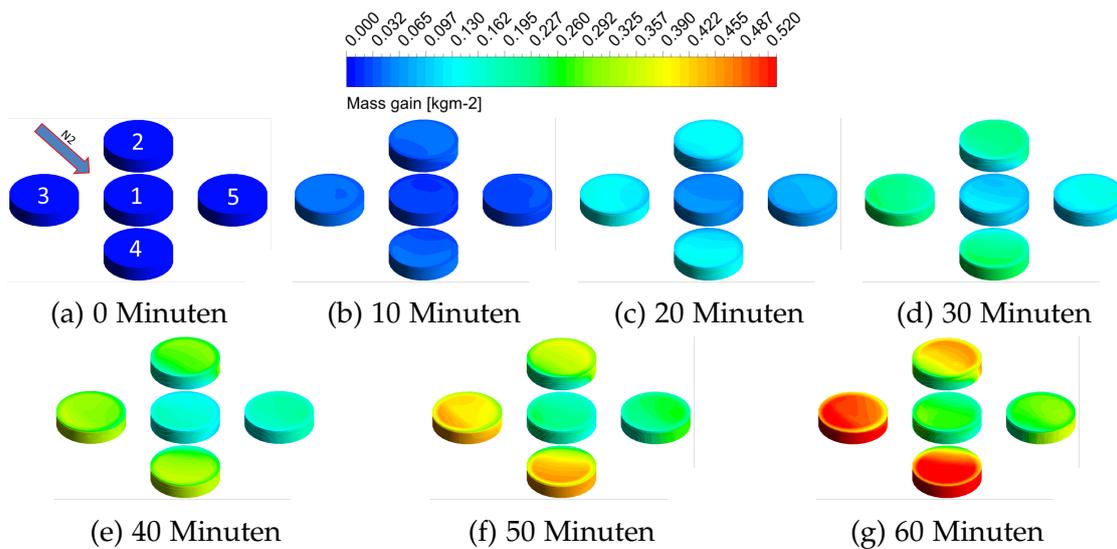


Abbildung 7.47: Massenzunahme N<sub>2</sub>-Studie

Abbildung 7.48a bietet einen Überblick wie durch die Eindüsung des Stickstoffs die Massenzunahme und in weiterer Folge auch die Produktqualität vom lokalen Stickstoffeintrag profitieren. So konnte die Massenzunahme an Scheibe 1 um 66% reduziert werden. Diese Technologie bietet jedoch nicht nur Vorteile, sondern bringt auch einige Nachteile mit sich. Durch die Zufuhr des Stickstoffs mit 600°C werden die Scheibenoberflächen lokal gekühlt, sodass für eine idente Werkstücktemperatur zur Ausgangskonfiguration, ein erhöhter Kraftstoffverbrauch in Kauf genommen werden müsste.

## 7 Ergebnisse

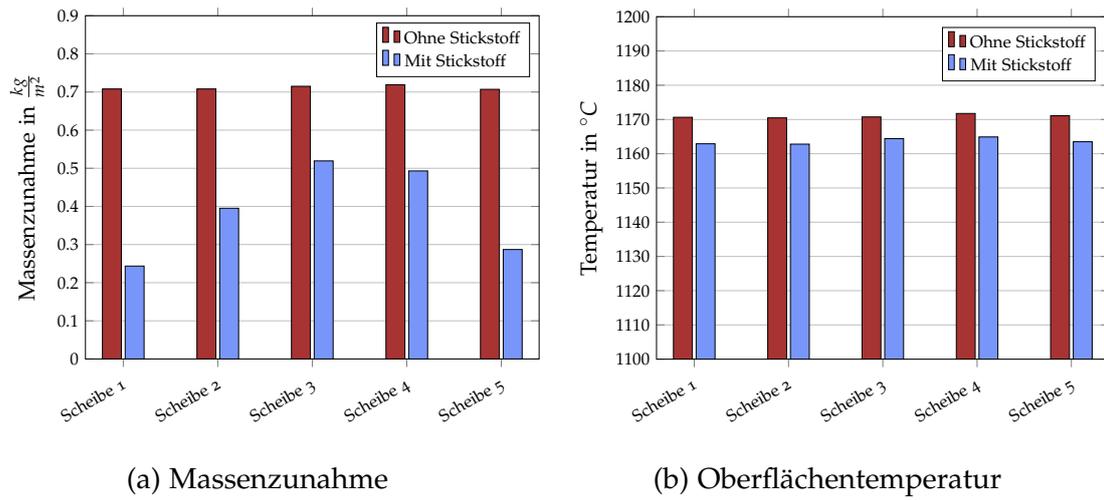


Abbildung 7.48: Gegenüberstellung der Massenzunahme und des Temperaturniveaus nach 60 Minuten

# 8 Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick

Im abschließenden Kapitel wird eine Zusammenfassung der durchgeführten Arbeiten gegeben. Es wird darauf eingegangen wie zukünftige Modelle verbessert werden können um die Simulationsergebnisse zu optimieren.

## 8.1 Zusammenfassung und Diskussion

Im Zuge dieser Masterarbeit wurde das Verhalten von zwei in der Industrie häufig eingesetzten Stählen unter erhöhten Temperaturen in Ansys Fluent untersucht. Es handelte sich dabei um einen herkömmlichen Baustahl und um den Vergütungsstahl 42CrMo4. Die Oxidation von Metallen in Wiedererwärmungsöfen führt zu einer verringerten Materialausbeute und zum anderen zu einer reduzierten Produktqualität. Die Literatur bietet ein breites Angebot an Veröffentlichungen welche insbesondere das Zunderverhalten von Stahl während dieser Prozesse beschreiben. Die daraus gewonnenen Informationen basieren meist aus experimentellen Daten. Ziel dieser Arbeit war es jedoch ein Modell zu entwickeln, die diese Hochtemperaturprozesse mit Hilfe numerischer Verfahren bestätigen, beziehungsweise die Möglichkeit der Vorhersage für zukünftigen Anlagen bietet. Zu Beginn wurde aus bekannten Daten ein eigens entwickeltes numerisches Modell erstellt und im Weiteren validiert. Dieses sollte möglichst allgemein aufgebaut werden um es nicht nur für einen Typ Ofen bzw. Testobjekt, sondern als Basis für eine Vielzahl an Variationen, anwenden zu können. Es stellte sich heraus, dass mit Hilfe des gewählten Ansatzes eine ausgezeichnete Nachbildung der experimentellen Daten unter gleichwertigen Versuchsbedingungen realisiert werden konnte. Basierend auf dieser Erkenntnis wurden transiente Wiedererwärmungsprozesse, wie sie in der Industrie üblich sind, durchgeführt. Die daraus gewonnenen Daten lieferten wiederum eine Bestätigung des Modells, jedoch zeigte sich auch, dass für eine totale Charakterisierung zusätzliche, experimentelle Daten benötigt werden. Zusätzlich zu Verzunderungssimulationen in herkömmlichen Ofenatmosphären bei Verbrennung von Methan mit Luft, 23%-, 30%- und 100% O<sub>2</sub> Anreicherung wurden auch Ansätze untersucht, welche eine Reduktion der Zunderbildung ermöglichen. Dazu wurde ein vorhandener Versuchsofen in Ansys Fluent durch eine zusätzliche Düse im Bereich der Testobjekte ausgestattet. Durch diese Düse wurden geringe Mengen an reinem Stickstoff zu den Scheiben geführt. Durch die inerte Eigenschaft des Stickstoffs konnte eine deutliche Reduktion der Zunderbildung erreicht werden. Diese generierten Ergebnisse bedarf es im Weiteren durch experimentelle Daten zu bestätigen.

## 8.2 Ausblick

Im Zuge der Masterarbeit stellte sich heraus, dass das erstellte Zundermodell eine ausgezeichnete Möglichkeit bietet die Bildung von Oxidschichten vorherzusagen. Um jedoch die Leistungsfähigkeit dieses Modells zu steigern, werden eine Vielzahl an zusätzlichen Versuchsdaten benötigt. Vor allem im Bereich zwischen 30% O<sub>2</sub> Anreicherung und Verbrennung mit reinem Sauerstoff bedarf es zusätzlicher Versuche. Betrachtet man die generierten Spezies- und Temperaturverläufe der Simulationen zeigte sich, dass diese im Ofenraum in gewisser Weise fluktuieren. Diese lokalen Maxima, an im Oxidationsprozess beteiligten Spezies, führen zu punktuell erhöhten Zunderraten. Diese Bereiche könnten durch intelligente Befeuerungen oder optimierte Ofengeometrien weitgehend vermieden werden. Bei der Stickstoffstudie handelte es sich um einen ersten Ansatz, welcher jedoch enormes Potenzial darbot. Dieser sollte auf jeden Fall weiter verfolgt, geeignete technische Ausführungen ausgearbeitet und optimiert werden.

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Rohstahlproduktion [1] . . . . .	1
1.2	Verzunderter Bauteil [4] . . . . .	2
2.1	Richardson Ellingham Diagramm [9] . . . . .	8
2.2	Oxidationsgesetze [10] . . . . .	9
2.3	Arrheniusauftrag [6] . . . . .	12
2.4	Parabolisches Deckschichtwachstum nach Wagner's Modell [6] . .	13
2.5	Adhäsionsverlust der Zunderschicht [2] . . . . .	15
2.6	Hypothetische Massenzunahme im Vergleich zur Realität (über- zeichnet dargestellt) [7] . . . . .	16
2.7	Nicht schützende Oxidschichten nach Pilling-Bedworth [6] . . . . .	17
2.8	Phasendiagramm Eisen-Sauerstoff [19] . . . . .	18
2.9	Massenanteile der Eisenoxide [20] . . . . .	19
2.10	Oxidschichten FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> und Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bei Temperaturen über 570°C [24] . . . . .	20
3.1	Adiabate Verbrennungstemperatur von Methan bei verschiedenen O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -Verhältnissen . . . . .	26
3.2	Verbrennung mit Luft (links) und Reinsauerstoff (rechts) . . . . .	26
3.3	Verläufe der Konzentrationen über der Zeit [25] . . . . .	30
3.4	Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion[25] . . . . .	31
3.5	Nicht vorgemischte Flamme . . . . .	31
3.6	Konzentrations- und Temperaturprofile der nicht vorgemischten Verbrennung [34] . . . . .	32
3.7	Elektromagnetisches Wellenlängenspektrum [26] . . . . .	34
3.8	Absorption, Reflexion und Transmission von Strahlung [26] . . . . .	34
3.9	Gegenüberstellung des Wärmetransportes über Strahlung und Konvektion bei einem Emissionsverhältnis von 0.85 [40] . . . . .	36
4.1	Diskretisierung eines Strömungsgebietes [39] . . . . .	37
4.2	Netzgittertypen [39] . . . . .	40
4.3	Aspect Ratio [42] . . . . .	41
4.4	Gegenüberstellung des Informationstransportes von Strömung (links) und Strahlung (rechts) [39] . . . . .	41
4.6	Gegenüberstellung DNS und LES [41] . . . . .	44
4.7	Grafische Darstellung einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion [42] .	47
5.1	Abkühl- und Aufheizkurve von reinem Eisen [49] . . . . .	50
5.2	Kubisch raumzentriertes Gitter [47] . . . . .	50
5.3	Kubisch flächenzentriertes Gitter [47] . . . . .	50
5.4	Lösungsprozedur für den SIMPLE Algorithmus [42] . . . . .	51

5.5	Verlauf der spezifischen Wärmekapazität $c_p$ und Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ von Baustahl über der Temperatur . . . . .	52
5.6	Verlauf der Dichte $\rho$ von Baustahl über der Temperatur . . . . .	53
5.7	Verlauf der spezifischen Wärmekapazität $c_p$ und Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ von $42\text{CrMo}_4$ über der Temperatur . . . . .	53
5.8	Verlauf der Dichte $\rho$ von $42\text{CrMo}_4$ über der Temperatur . . . . .	54
6.1	Einflussgrößen der Zunderbildung . . . . .	55
6.2	Zeitliche Verläufe der Massenzunahme von Baustahl [2] . . . . .	57
6.3	Zeitliche Verläufe der Massenzunahme von $42\text{CrMo}_4$ [2] . . . . .	57
6.4	Labormessgerät <i>STA 449 F3</i> [50] . . . . .	58
6.5	Netz des Laborofens (links) und Strömungssituation im Ofen (rechts)	59
6.6	Versuchssofen $\text{VO}_2$ . . . . .	60
6.7	Scheibenanordnung . . . . .	61
6.8	Netz $\text{VO}_2$ (links) und Gesamtansicht inkl. Scheiben (rechts) . . . .	62
6.9	Abgriff der relevanten Daten für die Verzunderung . . . . .	63
6.10	Scheibe mit umschließenden Gasraum . . . . .	65
6.11	Ansätze bei Verbrennung mit Luft . . . . .	66
6.12	Validierung des Modells bei Luftverbrennung nach <i>5min</i> . . . . .	66
6.13	Ansätze bei Verbrennung mit 23% $\text{O}_2$ Anreicherung . . . . .	67
6.14	Validierung des Modells bei 23% Anreicherung nach <i>5min</i> . . . . .	67
6.15	Ansätze bei Verbrennung mit 30% $\text{O}_2$ Anreicherung . . . . .	68
6.16	Validierung des Modells bei 30% Anreicherung nach <i>5min</i> . . . . .	68
6.17	Ansätze bei Verbrennung mit 100% $\text{O}_2$ Anreicherung . . . . .	69
6.18	Validierung des Modells für oxy-fuel nach <i>5min</i> . . . . .	69
6.19	Ansätze bei Verbrennung mit Luft . . . . .	70
6.20	Validierung des Modells bei 21% Anreicherung nach <i>5min</i> . . . . .	70
6.21	Ansätze bei Verbrennung mit 23% $\text{O}_2$ Anreicherung . . . . .	71
6.22	Validierung des Modells bei 23% Anreicherung nach <i>5min</i> . . . . .	71
6.23	Ansätze bei Verbrennung mit 30% $\text{O}_2$ Anreicherung . . . . .	72
6.24	Validierung des Modells bei 30% Anreicherung nach <i>5min</i> . . . . .	72
6.25	Ansätze bei Verbrennung mit 100% $\text{O}_2$ Anreicherung . . . . .	73
6.26	Validierung des Modells für oxy-fuel nach <i>5min</i> . . . . .	73
7.1	Simulationsablauf . . . . .	74
7.2	Temperatur für sämtliche Anreicherungsstufen zum Zeitpunkt $t = 0\text{min}$ . . . . .	75
7.3	Geschwindigkeitsverläufe bei einem Volumenstrom von $100\text{ ml/min}$	76
7.4	Gasgeschwindigkeit für alle $\text{O}_2$ Anreicherungsstufen zum Zeitpunkt $t = 0\text{min}$ . . . . .	77
7.5	Verlauf von $\text{O}_2$ an den Scheibenoberflächen . . . . .	78
7.6	Molanteil von unverbranntem Sauerstoff über der Simulationsdauer	78
7.7	Verlauf von $\text{H}_2\text{O}$ an den Scheibenoberflächen . . . . .	79
7.8	Molanteil von Wasserdampf über der Simulationsdauer . . . . .	79
7.9	Verläufe von spez. Massenzunahme und Temperatur von $42\text{CrMo}_4$ über der Zeit . . . . .	80
7.10	Massenzunahme nach 60 Minuten für $42\text{CrMo}_4$ . . . . .	80
7.11	Verläufe von Temperatur und spez. Massenzunahme über der Zeit von Baustahl . . . . .	81

7.12	Massenzunahme nach 60 Minuten für Baustahl . . . . .	81
7.13	Verlauf von O <sub>2</sub> an den Scheibenoberflächen . . . . .	82
7.14	Molanteil von unverbranntem Sauerstoff über der Simulationsdauer	83
7.15	Verlauf von H <sub>2</sub> O an den Scheibenoberflächen . . . . .	83
7.16	Molanteil von Wasserdampf über der Simulationsdauer . . . . .	84
7.17	Verläufe von spez. Massenzunahme und Temperatur von 4 <sub>2</sub> CrMo <sub>4</sub> über der Zeit . . . . .	85
7.18	Massenzunahme nach 60 Minuten für 4 <sub>2</sub> CrMo <sub>4</sub> . . . . .	85
7.19	Verläufe von spez. Massenzunahme und Temperatur von Baustahl über der Zeit . . . . .	85
7.20	Massenzunahme nach 60 Minuten für Baustahl . . . . .	86
7.21	Verlauf von O <sub>2</sub> an den Scheibenoberflächen . . . . .	87
7.22	Molanteil von unverbranntem Sauerstoff über der Simulationsdauer	87
7.23	Verlauf von H <sub>2</sub> O an den Scheibenoberflächen . . . . .	88
7.24	Molanteil von Wasserdampf über der Simulationsdauer . . . . .	88
7.25	Lokale Positionen der parabolischen Verzunderung . . . . .	89
7.26	Verläufe von spez. Massenzunahme und Temperatur von 4 <sub>2</sub> CrMo <sub>4</sub> über der Zeit . . . . .	90
7.27	Massenzunahme über der Zeit für 30% O <sub>2</sub> Anreicherung . . . . .	90
7.28	Massenzunahme nach 60 Minuten für 4 <sub>2</sub> CrMo <sub>4</sub> . . . . .	90
7.29	Verläufe von spez. Massenzunahme und Temperatur von Baustahl über der Zeit . . . . .	91
7.30	Massenzunahme nach 60 Minuten für Baustahl . . . . .	91
7.31	Verlauf von O <sub>2</sub> an den Scheibenoberflächen . . . . .	92
7.32	Molanteil von unverbranntem Sauerstoff über der Simulationsdauer	93
7.33	Verlauf von H <sub>2</sub> O an den Scheibenoberflächen . . . . .	93
7.34	Molanteil von Wasserdampf über der Simulationsdauer . . . . .	94
7.35	Verläufe spez. Massenzunahme und Temperatur von 4 <sub>2</sub> CrMo <sub>4</sub> über der Zeit . . . . .	95
7.36	Massenzunahme nach 60 Minuten für 4 <sub>2</sub> CrMo <sub>4</sub> . . . . .	95
7.37	Verläufe von spez. Massenzunahme und Temperatur von Baustahl über der Zeit . . . . .	96
7.38	Massenzunahme nach 60 Minuten für Baustahl . . . . .	96
7.39	Gegenüberstellung der untersuchten O <sub>2</sub> -Anreicherungen . . . . .	98
7.40	Gegenüberstellung der untersuchten O <sub>2</sub> -Anreicherungen . . . . .	99
7.41	Ofenmodifikation für Stickstoffstudie . . . . .	100
7.42	Verlauf von O <sub>2</sub> an den Scheibenoberflächen . . . . .	101
7.43	Molanteil an unverbranntem Sauerstoff über der Simulationsdauer	102
7.44	Verlauf von H <sub>2</sub> O an den Scheibenoberflächen . . . . .	102
7.45	Molanteil an Wasserdampf über der Simulationsdauer . . . . .	103
7.46	Verläufe von spez. Massenzunahme und Temperatur von 4 <sub>2</sub> CrMo <sub>4</sub> über der Zeit . . . . .	104
7.47	Massenzunahme N <sub>2</sub> -Studie . . . . .	104
7.48	Gegenüberstellung der Massenzunahme und des Temperaturnive- aus nach 60 Minuten . . . . .	105

# Tabellenverzeichnis

2.1	Prozesstemperaturen in Industrieöfen [8] . . . . .	6
2.2	Homologe Temperaturen einiger Elemente . . . . .	6
2.3	Dichten, Schmelzpunkte und molare Massen einiger Oxide [6] . .	12
2.4	Oxide und deren Eigenschaften [6] . . . . .	14
2.5	Pilling-Bedworth-Werte einiger Oxide [6] . . . . .	16
2.6	Formationsdrücke der Eisenoxide bei 800, 1000 und 1200°C in bar [2] . . . . .	18
4.1	Strahlungsmodelle: Optische Dichten [39] . . . . .	42
4.2	Strahlungsmodelle: Anwendung [39] . . . . .	42
5.1	Chemische Zusammensetzung der zu untersuchenden Stähle in Prozent [2] . . . . .	49
6.1	Massengewinn bei Verbrennung mit Luft nach 180 Minuten in $kg/m^2$ [2] . . . . .	56
6.2	Massengewinn für 23% O <sub>2</sub> -Anreicherung nach 180 Minuten in $kg/m^2$ [2] . . . . .	56
6.3	Massengewinn für 30% O <sub>2</sub> -Anreicherung nach 180 Minuten in $kg/m^2$ [2] . . . . .	56
6.4	Massengewinn für 100% O <sub>2</sub> -Anreicherung nach 180 Minuten in $kg/m^2$ [2] . . . . .	56
6.5	Netzdaten Versuchsofen VO <sub>2</sub> . . . . .	59
6.6	Netzdaten Versuchsofen VO <sub>2</sub> . . . . .	62
6.7	Ofenatmosphäre für unterschiedlichen O <sub>2</sub> -Anreicherungen . . . .	64
6.8	Aktivierungsenergien $E_{ap}$ bzw. $E_{al}$ und Vorfaktoren $k_{0p}$ bzw. $k_{0l}$ für Baustahl . . . . .	69
6.9	Aktivierungsenergien $E_{ap}$ bzw. $E_{al}$ und Vorfaktoren $k_{0p}$ bzw. $k_{0l}$ für 42CrMo <sub>4</sub> . . . . .	73
7.1	Transiente Simulation . . . . .	75
7.2	Übersicht der eingesetzten Mengen an Brennstoff und Oxidator für eine Betriebstemperatur von 1200°C . . . . .	75
7.3	Schichtdicke und prozentuale Massenzunahme nach 60 Minuten Verzunderung unter Annahme reiner Wüstitbildung . . . . .	95
7.4	Schichtdicke und prozentuale Massenzunahme nach 60 Minuten Verzunderung unter Annahme reiner Wüstitbildung . . . . .	96
7.5	Zusammenfassung der spez. Massenzunahme in $kg/m^2$ nach 60 Minuten für 42CrMo <sub>4</sub> . . . . .	98
7.6	Zusammenfassung der spez. Massenzunahme in $kg/m^2$ nach 60 Minuten für Baustahl . . . . .	99

# Literatur

- [1] W. Association, »Steel statistical yearbook 2016«, Worldsteel Association, 2016.
- [2] C. Sobotka, »High Temperature Oxidation of Steel, Aluminum and Copper Alloys under the Influence of a Sustainable Energy-Efficient Combustion in Industrial Furnaces«, Diss., Montanuniversität Leoben, Leoben, 2014.
- [3] R. Prieler, B. Mayr, M. Demuth, B. Holleis und C. Hochenauer, »Numerical analysis of the transient heating of steel billets and the combustion process under air-fired and oxygen enriched conditions«, *Applied Thermal Engineering*, Bd. 103, S. 252–263, 25. Juni 2016, ISSN: 1359-4311. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2016.04.091.
- [4] (). Wärmebehandlung Simulation | simufact, Adresse: <http://www.simufact.de/waermebehandlung.html> (besucht am 23.04.2017).
- [5] C. Baukal, *Oxygen-enhanced combustion*, 2. Aufl. CRC Press, 2013, ISBN: 0-8493-1695-2.
- [6] R. Bürgel, H. J. Maier und T. Niendorf, *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*, 5. Aufl. Springer Vieweg, 2015, ISBN: 978-3-658-10590-7.
- [7] N. Birks, G. Meier und F. Pettit, *Introduction to the high temperature oxidation of metals*, 2. Aufl. Cambridge: Cambridge University Press, 2006, ISBN: 978-0-521-48517-3.
- [8] M. Fishedick, K. Görner und M. Thomeczek, *CO<sub>2</sub>: Abtrennung, Speicherung, Nutzung: Ganzheitliche Bewertung im Bereich von Energiewirtschaft und Industrie*. Springer Vieweg, 2015, ISBN: 978-3-642-19527-3.
- [9] D. J. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, Ser. Elsevier corrosion series 1. Elsevier, 2008, ISBN: 978-0-08-044587-8.
- [10] A. Lisk, »Korrosions- und Aufkohlungsprozesse von Dampferzeuger- Werkstoffen unter Berücksichtigung der Aschedepositionen«, Diss., Technische Universität Cottbus, Cottbus, 2013.
- [11] H. Fischer, K. Hauffe und W. Wiederholt, *Passivierende Filme und Deckschichten*. Springer Verlag, 1956, ISBN: 978-3-642-48235-9.
- [12] J. Yuan, W. Wang, S. Zhu und F. Wang, »Comparison between the oxidation of iron in oxygen and in steam at 650-750 °C«, *ResearchGate*, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.014>.
- [13] H. .-J. Engell, »Der Konzentrationsgradient der Eisenionen-Leerstellen in Wüstit-Zunderschichten und der Mechanismus der Oxidation des Eisens«, *Acta Metallurgica*, Bd. 6, Nr. 6, S. 439–445, 1. Juni 1958, ISSN: 0001-6160. DOI: 10.1016/0001-6160(58)90022-1.

- [14] E. A. Gulbransen, »Classical theory of diffusion and the oxidation of metals«, *Annals of the New York Academy of Sciences*, Bd. 58, Nr. 6, S. 830–842, 1. Sep. 1954, ISSN: 1749-6632. DOI: 10.1111/j.1749-6632.1954.tb45874.x.
- [15] A. S. Khanna, *Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion*. A S M Intl, 2002, 324 S., ISBN: 978-0-87170-762-8.
- [16] R. Tilley, *Understanding Solids: The Science of Materials*, 2. Aufl. John Wiley & Sons, 2013, ISBN: 978-1-118-42346-2.
- [17] C. Xu und W. Gao, »Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys«, S. 231–235, 2000.
- [18] K. Hauffe, *Oxidation von Metallen und Metallegierungen*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1956, ISBN: 978-3-642-49143-6.
- [19] W. Jänisch, W. Dahl, H. Klärner, W. Pitsch, D. Schauwinhold, W. Schlüter und H. Schmitz, *Werkstoffkunde Stahl*. Springer Verlag, 1984, Bd. 1, ISBN: 978-3-642-82092-2.
- [20] T. Abeln, *Grundlagen und Verfahrenstechnik des reaktiven Laserpräzisionsabtragens von Stahl*. Herbert Utz Verlag, 2002, ISBN: 978-3-8316-0137-0.
- [21] M. Y. Kim. (2013). Effect of Scale on Slab Heat Transfer in a Walking Beam Type Reheating Furnace, Adresse: <http://waset.org/Publications/effect-of-scale-on-slab-heat-transfer-in-a-walking-beam-type-reheating-furnace/16273> (besucht am 19.01.2017).
- [22] W. Wenzel, »Zerfall- und Schwellverhalten von Eisenerzpellets«, Springer Verlag, 2013.
- [23] R. Viscorova, »Untersuchung des Wärmeübergangs bei der Spritzwasserkühlung unter Berücksichtigung des Einflusses der Verzunderung«, Diss., TU Clausthal, Clausthal, 2007.
- [24] B.-K. Kim, »High temperature oxidation of low carbon steel«, Diss., McGill University Montreal, 2003.
- [25] F. Joos, *Technische Verbrennung*. Hamburg: Springer Verlag, 2006, ISBN: 13 978-3-540-34333-2.
- [26] M. F. Modest, *Radiative Heat Transfer*, 3. Aufl. Elsevier, 2013, ISBN: 978-0-12-386944-9.
- [27] P. Gerlinger, *Numerische Verbrennungssimulation*. Stuttgart: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003, ISBN: 3-540-23337-7.
- [28] J. Warnatz, U. Maas und R. W. Dibble, *Verbrennung*, 3. Aufl. Springer Verlag, 2001, ISBN: 3-540-42128-9.
- [29] R. Pischinger, M. Klell und T. Sams, *Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine*, 2. Aufl. Springer Berlin Heidelberg, 2002, ISBN: 978-3-211-83679-8.
- [30] O. Borm, »Verbrennung in Gasturbinen - Vorlesungsskriptum«, Graz, 2104.
- [31] N. Peters, »Technische Verbrennung«, Aachen, 2001.
- [32] M. Klell, »Höhere Thermodynamik - Vorlesungsskriptum«, Graz, 2015.
- [33] S.-A. RQL. (31. Mai 2012). KIT - Seite 2, Adresse: <http://www.itt.kit.edu/320.php> (besucht am 04.03.2017).

- [34] C. Law, *Combustion Physics*. Cambridge University Press, 2006, ISBN: 978-0-521-87052-8.
- [35] U. Grigull und H. Sandner, *Wärmeleitung*, 2. Aufl. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990, ISBN: 978-3-540-52315-4.
- [36] H. Herwig und A. Moschallski, *Wärmeübertragung*, 2. Aufl. Vieweg+Teubner, 2009, ISBN: 978-3-8348-0755-7.
- [37] P. Böckh, *Wärmeübertragung- Grundlagen und Praxis*, 2. Aufl. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006, ISBN: 978-3-540-31432-5.
- [38] N. M. Marinov, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, A. E. Lutz, A. M. Vincitore und S. M. Senkan, »Chemical kinetic modeling of a methane opposed-flow diffusion flame and comparison to experiments«, *Symposium (International) on Combustion*, Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion Volume One, Bd. 27, Nr. 1, S. 605–613, 1. Jan. 1998, ISSN: 0082-0784. DOI: 10.1016/S0082-0784(98)80452-9.
- [39] C. Hochenauer, »Numerische Verfahren in der Energietechnik«, Vorlesungsskriptum, Graz, 2015.
- [40] W. Trinks, M. H. Mawhinney, R. H. Shannon, R. J. Reed und J. R. Garvey, *Industrial furnances*, 6. Aufl. John Wiley & Sons, 2004, ISBN: 978-0-471-38706-0.
- [41] J. H. Ferziger und M. Peric, *Numerische Strömungsmechanik*, 1. Aufl. Springer Berlin Heidelberg, 2008, ISBN: 978-3-540-67586-0.
- [42] Ansys, *Ansys Fluent Theory Guide 17*.
- [43] R. Prieler, B. Mayr, M. Demuth, D. Spoljaric und C. Hochenauer, »Application of the steady flamelet model on a lab-scale and an industrial furnace for different oxygen concentrations«, *Energy*, Bd. 91, S. 451–464, Nov. 2015, ISSN: 0360-5442. DOI: 10.1016/j.energy.2015.08.070.
- [44] R. Prieler, »Numerical Modelling of Chemistry, Radiation and Transient Heating Characteristics in High Temperature Processes«, Diss., TU Graz, Graz, 2016.
- [45] R. Prieler, M. Demuth, D. Spoljaric und C. Hochenauer, »Evaluation of a steady flamelet approach for use in oxy-fuel combustion«, *Fuel*, Bd. 118, S. 55–68, 15. Feb. 2014, ISSN: 0016-2361. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.10.052.
- [46] T. Poinso und D. Veynante, *Theoretical and Numerical Combustion*, 2. Aufl. R.T. Edwards, Inc., 2005, ISBN: 1-930217-10-2.
- [47] E. Roos und K. Maile, *Werkstoffkunde für Ingenieure*, 3. Aufl. Springer Verlag, 2008, ISBN: 978-3-540-68398-8.
- [48] P. Oberhoffer, *Das technische Eisen*, 3. Aufl. Aachen: Springer Verlag, 1936, ISBN: 978-3-642-50554-6.
- [49] H. J. Bargel, P. Cardinal, H. Hilbrans, K.-H. Hübner, O. Krüger und G. Schulze, *Werkstoffkunde*, 8. Aufl. New York: Springer Verlag, 2004, ISBN: 978-3-540-40114-8.

- [50] Netzsch. (). STA 449 F3 Jupiter® - NETZSCH Analiz & Test, Adresse: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/tr/ueruenler-coezuemler/simuelthane-termogravimetri-diferansiyel-taramali-kalorimetre/sta-449-f3-jupiter/> (besucht am 18.04.2017).
- [51] V. D. I. V.-G. V. und Chemieingenieurwesen, *VDI-Wärmeatlas*, 10. Aufl. Springer Berlin Heidelberg New York, 2006, ISBN: 978-3-540-25504-8.