



Montanuniversität Leoben



**Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen
Umweltschutzes**

Dissertation

Bildung und Konvertierung von Schadstoffen bei der thermischen
Verwertung von Kuppelgasen

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Johannes Rieger

zum Erlangen des akademischen Grades

Doktor der montanistischen Wissenschaften

(Dr. mont.)

Erstgutachter:

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christian Weiß
Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes
Department Umwelt- und Energieverfahrenstechnik
Montanuniversität Leoben

Zweitgutachter:

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Johannes Schenk
Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie
Department Metallurgie
Montanuniversität Leoben

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Affidavit

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Leoben, 23. Oktober 2013

Johannes Rieger

Danksagung

Nach über 4 Jahren liegt sie nun fertig vor mir: Meine Dissertation. Eine wissenschaftliche Arbeit ist jedoch nie das Werk einer einzelnen Person. Deshalb ist es jetzt an der Zeit, allen Menschen zu danken, die mir die Erstellung der Dissertation ermöglicht und mich während der Arbeit motiviert haben.

Beginnen möchte ich mit jenen Personen, die unmittelbaren Anteil am erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit haben. Der größte Dank gilt meinem Betreuer am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Professor Christian Weiß. Er unterstützte mich mit großer Geduld beim Entstehungsprozess dieser Arbeit und verblüffte mich immer wieder durch sein großes technisches und Allgemeinwissen. Außerdem waren die gemeinsamen Zugfahrten zu diversen Projektbesprechungen mit vielen anregenden Diskussionen jedes Mal ein Erlebnis und nicht nur aus kulinarischer Sicht (Stichwort „Leberkas-Pepi[®]“ am Hauptbahnhof Linz) ein unvergesslicher Genuss.

Auch dem Zweitgutachter, Professor Johannes Schenk vom Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie, danke ich für die Bereitschaft zur Begutachtung der Arbeit und für die Begleitung bis zum Rigorosum.

Großer Dank gilt auch Dr. Dipl.-Ing. Bernhard Rummer vom Projektpartner voestalpine Stahl Linz GmbH, der mich geduldig bei der Entstehung der Arbeit unterstützt hat.

Die wissenschaftliche Arbeit war jedoch nicht das einzige, das in den letzten 4 Jahren mein Leben geprägt hat. Viele Menschen haben mich in dieser Zeit begleitet.

Zunächst gilt allen Kollegen und Freunden am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes ein großer Dank. Da wären die Sekretärinnen, die Mitarbeiter im Technikum, die Professoren am Lehrstuhl bis hin zu aktuellen und vergangenen Büro- und Assistentenkollegen. Der menschliche Umgang miteinander und das großartige Arbeitsklima waren nur zwei Garanten dafür, dass ich meine Arbeit erfolgreich abschließen konnte.

Ein weiterer wichtiger Teil in meinem Leben sind Freunde vom Sport und anderen privaten Freizeitaktivitäten, mit denen ich unzählige Wochenenden verbringen durfte, in denen es oftmals später (oder auch schon wieder früher) wurde.

Meiner Familie danke ich, denn sie hat einen riesigen Anteil am Abschluss dieser Arbeit. Großer Dank gilt besonders meinen Eltern, die mir meine ersten Studienabschnitte finanziell ermöglicht haben. Die Zeit zu Hause war und ist ein wichtiger Bestandteil in meinem Leben. Auch meinem Bruder, sowie meiner Großmutter (die meinen Abschluss nicht mehr miterleben konnte), danke ich hiermit.

Abschließend gilt auch meiner Freundin Birgit großer Dank. Sie hat mich in den letzten Jahren begleitet und immer, vor allem im Endspurt der Dissertation, unterstützt.

Danke und Glück Auf!

Inhaltsverzeichnis

1	Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit	6
2	Einleitung	12
2.1	Entwicklung der Verbrennungsmodellierung (Reviewteil)	12
2.2	Qualitative Evaluierung von Simulationsergebnissen.....	24
2.2.1	Sandia Flamme	25
2.3	Fazit für die Weiterführung der eigenen Arbeit.....	28
3	Grundlagen der Strömung und Verbrennung.....	29
3.1	Beschreibung der Gasströmungscharakteristik und der Turbulenz.....	29
3.1.1	Turbulenzmodelle	30
3.1.2	Abschätzung der turbulenten Skalen	35
3.2	Modellierung der Turbulenz-Chemie Interaktion	43
3.2.1	PDF-Flamelet-Ansatz	44
3.2.2	Eddy Dissipation Concept (EDC).....	49
3.2.3	Reaktionsmechanismen zur Schadstoffmodellierung.....	54
3.2.4	Stickoxidbildung.....	58
3.2.5	Kohlenmonoxidbildung	66
3.2.6	Wechselwirkungen zwischen NO _x und CO	71
3.3	Wärmeaustausch durch Strahlung.....	73
4	Evaluierung des Simulationsmodells mittels Laborexperiment	77
4.1	Aufbau des Labor-Heizzugversuchs	77
4.2	Steuerung der Versuchsapparatur und Laborexperimente	80
4.2.1	Versuchsplanung	82
4.2.2	Versuchsergebnisse	84
4.2.3	Fazit der Laborexperimente	89
4.3	Simulation der Versuchsofenapparatur.....	89
4.3.1	Randbedingungen	90
4.3.2	Simulationsergebnisse und Vergleich mit dem Experiment.....	92
5	Technologische Anwendung	97

5.1	Kokerei	97
5.1.1	Aufbau einer Kokerei	97
5.1.2	Design einer Koksofenbatterie	98
5.1.3	Das Heizsystem einer Kokereibatterie	102
5.1.4	Verkokungsprozess	104
5.2	Hochofenwinderhitzer	109
5.2.1	Winderhitzerprozess	111
6	Simulation von Betriebszuständen in der Kokereibatterie und im Winderhitzer	113
6.1	Gasverbrennung im Heizsystem von Kokereibatterien	113
6.1.1	Geometrie des Simulationsmodells	114
6.1.2	Simulationssetup	118
6.1.3	Überarbeitung des Verbrennungsmodells	128
6.2	Gasverbrennung in einem Hochofenwinderhitzer	130
6.2.1	Geometrie des Simulationsmodells	131
6.2.2	Simulationssetup	135
7	Ergebnisse der Simulationsberechnungen	139
7.1	CFD Studie des Kokereiheizsystems	139
7.1.1	Einfluss der gestuften Verbrennung	139
7.1.2	Ergebnisvergleich zwischen PDF-Flamelet- und EDC-Berechnung	145
7.1.3	Vergleich mit realen Betriebsdaten des Kokereiheizsystems	158
7.2	CFD Studie des Winderhitzers	162
7.2.1	Vergleich mit realen Betriebsdaten des Winderhitzers	170
7.2.2	Bedeutung der Stickoxidemissionen	171
8	Zusammenfassung und Ausblick	174
9	Literaturverzeichnis	178
10	Abbildungsverzeichnis	185
11	Tabellenverzeichnis	192
12	Anhang	194

1 Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit

Die Numerische Strömungssimulation, kurz CFD (Computational Fluid Dynamics), hat in den letzten Jahrzehnten zunehmend an Bedeutung gewonnen. Längst wird dieses Tool für das Scale-Up von Pilotanlagen ausgehend vom Technikumsmaßstab oder für die Optimierung bestehender Prozesse eingesetzt. Ebenso können CFD Studien zur Untersuchung wichtiger Fragestellungen wie die Schadstoffbildung oder die vorherrschenden Strömungsverhältnisse während einer Gasverbrennung in Großindustrieanlagen durchgeführt werden. Dabei ist die Schadstoffchemie eine Aufeinanderfolge mehrerer teilweise ineinander verschachtelter Aspekte, die berücksichtigt werden müssen und deren Beschreibung recht kompliziert sein kann.

Zunächst hängt die Bildung und Konvertierung von Schadstoffen von intermediären Spezies (Radikalen) ab, welche im Laufe eines Verbrennungsprozesses gebildet bzw. umgesetzt werden. Für eine möglichst realitätsnahe Berechnung von Emissionen müssen vorab die an einer Verbrennungsreaktion teilnehmenden Spezies definiert sowie deren Konzentrationen bestimmt werden, damit Weiterreaktionen von Schadstoffen d.h. ein Abbau oder die Umwandlung erfasst und modelliert werden können. Dies zu realisieren bedarf der Kenntnis von Schadstoffbildungsmechanismen, um jene Spezies, die nur geringen oder keinen Einfluss auf die Bildungskinetiken besitzen, zu vernachlässigen. Die CO-Bildung bzw. die Oxidation beispielsweise weisen nicht lineare Kinetiken auf, welche den Gleichgewichtszustand sehr schwer oder nie erreichen. Deshalb müssen detaillierte Reaktionskinetiken berücksichtigt werden, was zu einem hohen Rechenaufwand führen kann.

Des Weiteren ist die Schadstofffreisetzung während eines Verbrennungsvorganges aus umwelttechnischer Sicht von großem Interesse, wenn es beispielsweise um die Einhaltung von Abgasgrenzwerten geht. Anlagenbetreiber sehen sich mit immer strenger werdenden Grenzwerten und gesetzlichen Auflagen konfrontiert. Dem gegenüber steht das Bestreben nach einer möglichst hohen Kapazitätsauslastung der Anlagen, um wirtschaftlich und gewinnbringend arbeiten zu können. Jedoch hängt die Emissionsentwicklung sehr stark von der Produktionsleistung ab. Die Notwendigkeit, behördlich festgelegte Grenzwerte einzuhalten, führt zum Schluss, dass die Schadstoffbildung und auch -konvertierung unbedingt in Überlegungen des Betriebsmanagements miteinbezogen werden müssen. Denn nur so können vernünftige Theorien aufgestellt werden, wie sich eine Änderung der Produktionsmenge auf das Emissionsniveau auswirkt.

Neben dem Einfluss intermediärer Spezies und der umwelttechnischen Belange liegt im instationären Ablauf der Prozesse in vielen großtechnischen Anlagen ein weiterer Bereich, der im Zuge von CFD Studien berücksichtigt werden muss. Betriebszyklen mit Perioden wechselnder Betriebsbedingungen erschweren die Betrachtung und Analyse der Schadstoffchemie zusätzlich. Instationaritäten in den Prozessabläufen und komplexe zeitabhängige Mechanismen führen zu aufwändigeren Modellrechnungen, die oftmals

vorhandene Rechnerkapazitäten sprengen können. Um dennoch einen Prozess in einer Simulation abbilden zu können, müssen vereinfachende Annahmen getroffen werden, um beispielsweise einen quasi-stationären Zustand stellvertretend annehmen und eine Modellentwicklung ermöglichen zu können. Dies erfordert eine fundierte Kenntnis der Prozessabläufe, um Randbedingungen so zu wählen, dass trotz vereinfachender Annahmen ein realitätsnahes Modell entwickelt werden kann.

Alle erwähnten Aspekte der Schadstoffchemie und des Einflusses intermediärer Spezies sind eng mit der Turbulenz der Strömung im Reaktor verbunden. Lokal ausgebildete Wirbel bzw. Strähnen oder Rezirkulationsgebiete beeinflussen den Reaktionsumsatz und können zu schwer erklärlichen Emissionsspitzen führen. Probleme bei der Interpretation schwankender Emissionsniveaus sind die Folge. Oftmals scheitern Prozessanalysen und Anlagenbewertungen an einer ungenügenden Betrachtung der Strömungsverhältnisse. Auch die Energiefreisetzung bzw. das während einer Verbrennung ausgebildete Temperaturfeld im Reaktor und der Wärmeaustausch zwischen Gas und Reaktionsraum werden in großem Maß von den Strömungsverhältnissen beeinflusst. Daher müssen der Strömung und der Wärmefreisetzung (Berücksichtigung der Wärmetransportmechanismen wie Strahlung zur Reaktorwand oder Konvektion) bei Verbrennungsreaktionen eine besondere Aufmerksamkeit zugeteilt werden.

Ein wichtiger Aspekt im Zuge von CFD Studien diverser Industrieanlagen ist die Evaluierung der Simulationsergebnisse. Aufgrund der Vielzahl an verfügbaren Modellen und Methoden kann es schwierig sein, das für den gegenständlichen Prozess optimale Modell zu finden und anzuwenden. Denn es ist wichtig und absolut notwendig, eine Evaluierung durchzuführen, um ein Vertrauen in die berechneten Ergebnisse zu gewinnen. Oftmals werden beträchtliche zeitliche und finanzielle Ressourcen in CFD Berechnungen investiert ohne eine nachfolgende intensive Evaluierung. Somit bleiben Unsicherheiten zurück und man kann nicht vorhersagen, wie gut das Modell die Realität abbildet. Im Zuge einer Evaluierung kann auf Datenbanken diverser Forschungsgruppen, die sich mit der Verbrennungsmodellierung auseinandergesetzt haben, zurückgegriffen werden. Des Weiteren können Laborexperimente durchgeführt werden, wobei ein Prozess in kleinerem Maßstab nachgebildet wird. Die letztendlich qualitativ hochwertigste Evaluierungsmethode ist ein Vergleich mit Daten realer Anlagen, da diese Referenzdaten der Wirklichkeit weitestgehend entsprechen.

Ziel der vorliegenden Dissertation ist es, die eben beschriebenen Vorgänge und Mechanismen in einer CFD basierten einphasigen Gasverbrennungssimulation zu betrachten. Dabei findet das kommerzielle Softwarepaket FLUENT von ANSYS Inc. Anwendung. Die Aufgabe besteht darin, bestimmte in FLUENT verfügbare Basismethoden und Submodelle heranzuziehen und miteinander in einer CFD-Simulation zu kombinieren, um Betriebszustände in großtechnischen Anlagen und die damit verbundene Schadstoffbildung möglichst realitätsnah abbilden zu können. Der Neuheitswert dieser Arbeit liegt in der Betrachtung der Auswirkungen von Emissionsniveaus auf das Betriebs- und Anlagenmanagement im Zuge einer

Kuppelgasverwertung, was in dieser Form noch nicht durchgeführt wurde. Dies bedeutet, dass ein Zusammenhang zwischen Betriebsbedingungen in Gasverwertungsprozessen und der Emissionsmodellierung geschaffen wird. Somit können Aussagen hinsichtlich der Einhaltung vorgeschriebener Grenzwerte unter bestimmten Betriebsparametern wie z.B. der Vorwärmtemperatur von Brenngasen, deren Volumenströme bzw. die Logistik der Gasverwertung (Verwendung unterschiedlicher Brenngase) getätigt werden. Derartige Informationen können für zuständige Personen, die mit dem Betriebs-, Anlagen- und Umweltmanagement großtechnischer Prozesse und Anlagen konfrontiert sind, äußerst wertvoll und essentiell sein, da optimierte Anlagenfahrweisen eine höhere Prozesseffizienz bei gleichzeitiger Einhaltung der gesetzlich erlaubten Emissionsniveaus bedeuten.

Das entwickelte Modell soll an 2 ausgewählten Aggregaten eines Hüttenwerkes angewendet werden:

- Heizsystem einer Kokereibatterie (ein Zwillingsheizzug repräsentiert das Simulationsgebiet)
- Hochofenwinderhitzer

Mehrere Gründe sprechen für die Auswahl dieser Anlagen. Zunächst stellen beide Aggregate kuppelgasverwertende nach dem Regeneratorprinzip arbeitende Hochtemperatursysteme dar d.h. Betriebstemperaturen von teilweise über 1600 °C treten auf. Daher spielen typische Spezies wie Stickoxide (NO_x) oder Kohlenmonoxid (CO) mit ihrer hochgradigen Temperaturabhängigkeit eine tragende Rolle bei der Betrachtung der Schadstoffchemie. Bei der Lehrbuchrecherche fällt auf, dass es keinen offensichtlichen Zusammenhang bzw. Überlagerung zwischen der NO_x-Bildung und dem CO-Abbau gibt. Die vorliegende Arbeit soll zeigen, dass intermediäre Spezies sowohl auf das NO_x- als auch das CO-Niveau während einer Verbrennung Einfluss nehmen und diese beiden Schadstoffe in Wechselwirkung zueinander stehen. Ein sogenannter chemischer Reaktionsmechanismus ist dabei der Schlüssel zur Verknüpfung zwischen Radikalkonzentrationen und der Schadstoffbildungskinetiken (vgl. Kap. 3.2.3). Diese Mechanismen werden in CFD Berechnungen eingebettet und können aus mehreren hundert Elementarreaktionen und einer Vielzahl an beteiligten Spezies bestehen. Die in den Reaktionsmechanismen tabellierten Teilreaktionen enthalten thermodynamische Daten der Arrhenius-Gleichung (erweiterte modifizierte Form des klassischen Arrhenius-Ansatzes) zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k einer Reaktion i in der Form

$$k_i = A_i * T^{b_i} * e^{\frac{-E_{A_i}}{R*T}} \quad (1)$$

mit A_i als preexponentiellem Faktor, T als Temperatur in Kelvin, b_i als Temperaturkoeffizient, E_{A_i} als Aktivierungsenergie in J/mol und R als allgemeine Gaskonstante (8313 J/kmol K). Damit können der Spezietransport und der Umsatz während eines Verbrennungsprozesses modelliert werden.

Auch die Grenzwertthematik trifft auf die Kokerei und den Winderhitzer zu. Aufgrund immer strenger werdender gesetzlicher Regelungen und Vorgaben das Emissionsniveau betreffend kann es vorkommen, dass Hüttenwerke ihre Produktionskapazität drosseln bzw. neue Abgasreinigungssysteme installieren müssen. Ein Beispiel für gesetzliche Vorgaben im Zusammenhang mit der Produktionsplanung ist die sogenannte „Emissionsglocke“ der voestalpine Stahl Linz GmbH (kurz voestalpine). Dieser maximal erlaubte Emissionsrahmen stammt aus dem Jahr 2004. Der voestalpine wurde demnach auferlegt, dass das Emissionsniveau des gesamten Standortes Linz im Falle einer geplanten Produktionssteigerung (Projekt L6 - Produktion von 6 Mio. t Rohstahl jährlich) unter den Vorgaben gemäß der „Emissionsglocke“ bleibt. Beispielsweise führten die strengen Auflagen, welche 2009 über den damaligen Stand der Technik hinausgingen, zur Entwicklung und Installation eines neuartigen Konzeptes zur Reinigung des Sinterbandabgases am Standort Linz mit dem Namen MEROS (Maximized Emission Reduction of Sintering, Anschöber, 2009). Dadurch konnten die geforderten Grenzwerte deutlich unterschritten werden.

Im Technikdokument BAT (Best Available Techniques Referent Document), das vom IPPC Büro der Europäischen Kommission in Abständen von einigen Jahren herausgegeben wird, sind die branchenspezifisch fortschrittlichsten derzeit verfügbaren Entwicklungsstände und Maßnahmen aufgelistet, Emissionen zu vermeiden bzw. zu vermindern. Ausführliche Input-Output Massenstrom- und Energiebilanzen werden in der BAT angeführt, weshalb dieses Dokument als Grundlage zur Festlegung von Emissionsregulierungen verwendet werden kann. Es existiert eine Vielzahl an BAT-Dokumenten. Ein Schriftstück beschränkt sich auf die Eisen- und Stahlproduktion. Für eine Kokereianlage beispielsweise werden darin die folgenden, derzeit betriebstypischen Beladungen für Luftemissionsgrenzwerte des austretenden Abgases (Koksöfen und Heizsystem) angeführt (BAT Iron and Steel, 2012):

Tabelle 1: Gesamte Emissionen in der Abgassammelleitung einer Kokerei (inklusive heizsystemseitiges Abgas (BAT Iron and Steel, 2012)).

Air emissions ⁽⁵⁾		
Dust	g/t coke	15.7 – 298 ⁽¹⁾
SO _x ⁽⁶⁾	g/t coke	80 – 900 (2820) ⁽⁷⁾
NO _x	g/t coke	336 – 1783 ⁽¹⁾
NH ₃	g/t coke	0.5 – 24.7
H ₂ SO ₄	g/t coke	2 ⁽⁸⁾
HCN	g/t coke	0.05 – 1.87
H ₂ S	g/t coke	12 – 100 ⁽¹⁾
CO	g/t coke	200 – 4460 ⁽¹⁾
CO ₂	kg/t coke	160 – 860 ⁽¹²⁾
CH ₄	g/t coke	1 – 80 ⁽¹³⁾
TOC	g/t coke	12 – 24 ⁽²⁾
Benzene	g/t coke	0.1 ⁽¹⁴⁾ – 45
PAH ⁽¹⁵⁾	mg/t coke	115 – 1091 ⁽¹⁶⁾
PCDD/F	ng I-TEQ/Nm ³	<0.1 ⁽¹⁷⁾

- ⁽¹⁾ High value for old plants with cracks in the oven walls (older than 20 years).
⁽²⁾ Values up to 983 g/t coke produced have been reported but they are not considered to be representative of the EU coke ovens [110, Brouhon 2008].
⁽³⁾ Old plants (older than 20 years) can have a steam consumption of 1200 MJ/t coke.
⁽⁴⁾ High values in cases of coke dry quenching (with heat recovery in the form of steam); value of 270 MJ/t coke from two plants which have been in operation for 14 and 15 years respectively; value of 1500 MJ/t coke from a plant which has been in operation for about 7 years.
⁽⁵⁾ Off-gas flow from battery underfiring only is approximately 1000 – 1700 m³/t coke, depending on the combustion air demand for the different fuel gases.
⁽⁶⁾ The H₂S content of coke oven gas is analysed and a sulphur balance is made. The emissions include heating with coke oven gas, burning raw gas, quenching, shutdown of the catalytic cracker and the Claus plant and the operation of old combustion chambers.
⁽⁷⁾ The high value of this range indicates no or insufficient desulphurisation.
⁽⁸⁾ Some nitrogen is consumed from bottles.
⁽⁹⁾ In case of SO₂ absorption and H₂SO₄ production as the final by-product.
⁽¹⁰⁾ Process water corresponds to the 'total flow' mentioned in Table 5.24.
⁽¹¹⁾ Water losses due to evaporation.
⁽¹²⁾ Depending on the kind of fuel gases.
⁽¹³⁾ Only data from one plant available.
⁽¹⁴⁾ Low value for one modern plant (about 5 years old).
⁽¹⁵⁾ PAH as EPA 16 (sum of the following 16 PAH: (Σ (FLU+PYR+TRI+CPP+BaA+CHR+BNT+BeP+BbF+BkF+BaP+DbahaA+BghiP+INP+ANT+COR)))
 Calculated from measurements taken from pushing, quenching and emissions from the stack of the battery.
⁽¹⁶⁾ Only data from three plants available.
⁽¹⁷⁾ Data from one installation in Germany.
⁽¹⁸⁾ In the case of SO₂ absorption with ammonia liquor.
⁽¹⁹⁾ In the case of SO₂ absorption and sulphur recovery as elemental sulphur.

Für die umwelttechnische Schutzstrategie der voestalpine finden neben der BAT folgende gesetzlichen Unterlagen Anwendung: die TA-Luft (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft) herausgegeben vom deutschen Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (kurz BMU) aus dem Jahr 2002 sowie die Verordnung über die Begrenzung der Emission von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen zur Erzeugung von Eisen und Stahl in der Fassung vom 7. Februar 2013 vom österreichischen Bundesministerium für Wirtschaft, Familie und Jugend (kurz BMWFJ). In diesen Dokumenten werden für Kokereien (Bezeichnung im Gesetzestext: Anlagen zur Trockendestillation von Steinkohlen) bzw. für Winderhitzer (Bezeichnung im Gesetzestext: Anlagen zur Erzeugung von Wärme in Feuerungsanlagen durch den

Einsatz von gasförmigen Brennstoffen; TA Luft, 2002) folgende Grenzwerte für NO_x und CO angegeben:

- NO_x Grenzwert für die Unterfeuerung einer Kokereibatterie
500 mg/Nm³ für Mischgas (angereichertes Gichtgas; Batterie VI, 1998;
TA Luft, 2002)
350 mg/Nm³ (für neue Anlagen bzw. Adaptierung alter Anlagen; BMWFJ, 2007)
Angaben für trockenes Gas, 5 % O₂-Bezug
750 mg/Nm³ für Koksgas (Batterie VI, 1998)
- NO_x Grenzwert für einen Hochofenwinderhitzer
100 mg/Nm³ (TA Luft, 2002; voestalpine L6 2007)
Angaben für ein trockenes Gas, 3 % O₂-Bezug
- CO Grenzwert für einen Hochofenwinderhitzer
80 mg/Nm³ (TA Luft, 2002; voestalpine L6 2007)
Angaben für ein trockenes Gas, 3 % O₂-Bezug

Ein CO-Grenzwert bei der Kokereiunterfeuerung ist nicht in den Vorgaben enthalten.

Ein letzter Grund für die Auswahl des Kokereiheizsystems bzw. den Winderhitzer als Modellgrundlage liegt im relativ einfach beschreibbaren Strömungszustand der Systeme. Es treten bei keinen der beiden Systeme komplexe Geometrien bzw. verdrallte Strömungen auf. Daher sind für die Beschreibung der Turbulenz der Strömung billige Modelle (aus Sicht der Rechnerkapazitäten) ausreichend und die Mehrheit der CPU-Ressourcen kann für die Kinetik der Schadstoffbildung verwendet werden.

Eine ausführliche Evaluierung des Modells und der berechneten Emissionsniveaus soll durchgeführt werden. Anhand von Verbrennungsversuchen in einem Laborexperiment sowie durch Vergleiche mit Emissionswerten des Kokereiheizsystems und des Winderhitzers der voestalpine soll gezeigt werden, wie gut das Modell arbeitet, d.h. wie zuverlässig die Rückschlüsse von den gewählten Betriebsbedingungen auf die daraus resultierende Schadstoffbildung sind. Nur so sind Aussagen möglich bezüglich des Einflusses der Betriebsfahrweise auf die Einhaltung von Grenzwerten.

Im folgenden Kapitel erfolgt ein Review über den derzeitigen Stand auf dem Gebiet der Verbrennungsmodellierung d.h. anhand wissenschaftlicher Veröffentlichungen diverser Arbeitsgruppen soll ein Überblick über relevante Modelle zur Beschreibung des Speziesumsatzes in Verbrennungsreaktionen gegeben werden. Aus dieser Zusammenfassung werden die Fähigkeiten der Modelle identifiziert und es können jene Methoden gefunden werden, welche für die Studien in der vorliegenden Aufgabenstellung als geeignet erscheinen.

2 Einleitung

Dieses Kapitel ist in 2 Teile gegliedert. Der erste Teil fasst in Form des vorhin erwähnten Reviews relevante Veröffentlichungen zusammen, die sich mit dem Speziesumsatz in Verbrennungsreaktionen beschäftigen. Der zweite Teil beschreibt Möglichkeiten, Simulationsmodelle anhand von realen Experimenten zu evaluieren.

2.1 Entwicklung der Verbrennungsmodellierung (Reviewteil)

In diesem Unterkapitel werden ausgewählte bedeutende Entwicklungsschritte in der Modellierung von Verbrennungsprozessen beschrieben wobei der Ansatz einer nicht vorgemischten Verbrennung („non-premixed combustion“) Gegenstand der Betrachtungen ist. Dies bedeutet, dass Brenngas und Oxidationsmittel in voneinander getrennten Strömen in den Verbrennungsreaktor eintreten und die Verbrennung erst nach einer Durchmischung der Freistrahlsjets im Reaktor startet. Die theoretischen Grundlagen und Annahmen, für die hier angeführten Modelle werden im Kap. 3 beschrieben. Hier soll nur auf die betrachteten Phänomene und experimentellen Problemstellungen eingegangen werden.

Ein Verbrennungsvorgang setzt sich aus mehreren Teilprozessen zusammen, welche nacheinander oder teilweise parallel ablaufen können. Dabei spielen Teilschritte wie Durchmischung der an der Verbrennung beteiligten Spezies, chemische Reaktion und molekularer Transport (wie z.B. Diffusion, Wärmeleitung) eine Rolle. Die Strömung in Verbrennungsprozessen weist in den meisten Fällen eine turbulente Charakteristik auf (Warnatz, 2001). Die folgende Tabelle 2 zeigt eine Übersicht der Verbrennungsmodelle in FLUENT. Für die Studien in der vorliegenden Dissertation wurde der Ansatz einer non-premixed combustion gewählt. Der Grund für diese Annahme liegt darin, dass Brenngas und Oxidationsmittel sowohl im Kokereiheizsystem als auch im Winderhitzer in voneinander getrennten Strömen in den Verbrennungsraum eintreten. Tabelle 2 zeigt außerdem ausgewählte wissenschaftliche Veröffentlichungen von Forschern, die maßgeblich zur Entwicklung der verfügbaren Verbrennungsmodelle beigetragen haben.

Tabelle 2: Chronologie der Verbrennungsmodellierung (Peters, 2000).

Reaktionschemie der Verbrennung	Non-Premixed	Premixed	Partially Premixed	Ausgewählte Literatur
Infinitely Fast (Unendlich schnelle Chemie)	Equilibrium Model (Mischungsbruch)	Reaktions-Fortschritts-Variable	Reaktions-Fortschrittsvariable + Mischungsbruch	<ul style="list-style-type: none"> • Pope (1985) • Masri (1990) • Fox (1994)
	Eddy Dissipation Modell			<ul style="list-style-type: none"> • Spalding (1970) • Magnussen & Hjertager (1977)
Finite rate (Abweichung von der Gleichgewichtschemie)	Laminar Flamelet Modell	-	-	<ul style="list-style-type: none"> • Peters (1998)
	Laminar Finite Rate Modell			<ul style="list-style-type: none"> • Gran, Magnussen (1996)
	Eddy Dissipation Concept (EDC)			

Für eine möglichst realitätsnahe Betrachtung des Verbrennungsprozesses mithilfe numerischer Modellierung ist es erforderlich, den Zustand des betrachteten Fluids zu jedem Zeitpunkt und an jedem Ort in einem Modellraum zu kennen. Dabei müssen Eigenschaften wie Druck, Temperatur und Spezieskonzentration berechnet werden. Für die Größen Masse, Impuls und Energie (Erhaltungsgrößen) gilt, dass sie, unabhängig vom betrachteten Prozess, weder gebildet noch verbraucht werden. Für diese Größen werden Bilanzen über alle Prozesse, welche die Erhaltungsgrößen beeinflussen, gebildet (Warnatz, 2001). Diese Bilanzgleichungen nennt man Erhaltungsgleichungen. Zur Beschreibung des reaktiven Strömungsfeldes werden die Gleichungen der Masse, des Impulses, der reaktiven chemischen Spezies und der Energie gelöst (Pope, 1985).

Eddy Break-Up Modell

Spalding (1970) modellierte die vorgemischte Verbrennung einer Propan-Luft Flamme unter atmosphärischen Bedingungen in einem Rohrreaktor. Dabei verwendete er einen 1-step Reaktionsmechanismus (Reaktion von Propan mit Sauerstoff) und verglich die Modellberechnungen mit Experimenten, aus einer anderen Literaturquelle. In einer ersten Modellierungsstudie traf Spalding die Annahmen einer ideal ablaufenden Umsatzkinetik (Arrhenius-Gesetz) sowie gleichmäßig verteilte Temperatur- und Geschwindigkeitsprofile in der Nähe des Abgasaustrittes. Durch Abweichungen der berechneten Geschwindigkeiten, Temperaturen sowie Spezieskonzentrationsverteilungen im Reaktor von den realen Werten sowie der verfälschten Vorhersage der Flammenausbreitung erkannte er die Notwendigkeit, den Einfluss der Turbulenz in die Betrachtung des Reaktionsfortschrittes einfließen zu lassen. Diese Turbulenz-Chemie Interaktion ist essentiell, um den Speziesumsatz möglichst realistisch modellieren zu können. Daraufhin entwickelte Spalding ein Modell, das für die Berechnung des lokalen Speziesumsatzes die Turbulenz der Strömung d.h. die Durchmischung der Spezies berücksichtigt und nannte es Eddy Break-Up Modell. Der zentrale Aspekt dieses Modells liegt in der Berücksichtigung einer sogenannten Wirbellebenszeit (eddy lifetime), die als Verhältnis $\frac{k}{\varepsilon}$ definiert ist. Dabei wird die zeitliche Rate bestimmt, in der die Wirbel unverbrannter

Gasen durch die Einwirkung der Turbulenz der Strömung zerfallen. Sobald die Wirbel eine bestimmte Größe haben, kann eine Reaktion und somit ein Speziesumsatz nach der Zerfallszeit ablaufen. Die Reaktionszone wird in diesem Modell als eine Mischung aus unverbrannten und vollständig verbrannten Bereichen beschrieben. Warnatz (2001) nennt dies später „mixed is burnt-Ansatz“ Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Geschwindigkeit der turbulenten Dissipation kontrolliert. Durch die Verwendung des Eddy Breakup Modells ergab sich eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und den Modellberechnungen.

PDF-Berechnungsansatz

Pope (1985) fasste die Grundzüge der PDF-Methoden (PDF steht für Probability Density Function) zur Modellierung turbulenter Strömungen zusammen. Dieses statistische Modell berechnet den Zustand des Fluids an einer bestimmten Stelle im Strömungsfeld zu einem bestimmten Zeitpunkt. Die Beschreibung des Fluidzustandes erfolgt durch die Enthalpie und die Speziesmassenbrüche (skalare Größen). Die Strömung wird u.a. durch die Geschwindigkeit charakterisiert. Durch das Lösen von Transportgleichungen der eben erwähnten skalaren Größen können Informationen über Strömung und Reaktionsumsatz generiert werden. Da bei dieser Methode eine Kopplung zwischen der Strömungsgeschwindigkeit und der Spezieskonzentration erfolgt, wird diese Methode auch joint-PDF Methode genannt. Pope verwendete als Basis für den Speziesumsatz u.a. die Methode der nicht vorgemischten Verbrennung (Non-premixed-combustion). Die Verbrennungsreaktion startet wie bereits vorhin erwähnt erst nach einer Durchmischung der beiden Gase. Zur Lösung der Transportgleichungen wurde eine Joint Probability Density Function f (gekoppelte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion, kurz Joint-PDF) zur Beschreibung eines turbulenten Fluids gemäß Pope (1985) definiert.

$$\begin{aligned} & \rho(\underline{\Psi}) \frac{\partial f}{\partial t} + \rho(\underline{\Psi}) V_j \frac{\partial f}{\partial x_j} + \left(\rho(\underline{\Psi}) g_j - \frac{\partial \langle p \rangle}{\partial x_j} \right) \frac{\partial f}{\partial V_j} + \frac{\partial}{\partial \Psi_\alpha} \left[\rho(\underline{\Psi}) S_\alpha(\underline{\Psi}) f \right] \\ & = \frac{\partial}{\partial V_j} \left[\left\langle -\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + \frac{\partial p'}{\partial x_i} \middle| \underline{V}, \underline{\Psi} \right\rangle f \right] + \frac{\partial}{\partial \Psi_\alpha} \left[\left\langle -\frac{\partial J_\alpha^i}{\partial x_i} \middle| \underline{V}, \underline{\Psi} \right\rangle f \right] \end{aligned} \quad (2)$$

Diese Einpunkt-Funktion ist eine kombinierte Geschwindigkeits-Konzentrations-Transportgleichung, wobei ρ die Dichte, $\underline{\Psi}$ und \underline{V} Variablen der Spezieszusammensetzung (Massenbrüche und Enthalpie) und der Geschwindigkeit, x_i und x_j die Koordinatenrichtungen, g_j die Gewichtskraft (pro Masseneinheit), $\langle p \rangle$ und p' den mittleren Druck und die Abweichung des Drucks vom Mittelwert, S_α die durch Reaktion gebildete Umsatzrate (pro Masseneinheit) von Spezies α , τ_{ij} die Komponenten des viskos-diffusiven Spannungstensors und J_α^i den diffusiven Massenfluss von Spezies α in x_i Richtung bezeichnen. Der Zustand des Fluids an einem bestimmten Punkt zu einem bestimmten Zeitpunkt kann somit durch die Geschwindigkeit (3 Komponenten) und einem Set skalarer Größen beschrieben werden.

Masri und Pope (1990) untersuchten turbulent vermischte pilotbrennerstabilisierte Methanflammen und verwendeten den eben erwähnten Ansatz der Non-premixed-combustion. Der Brenner besteht aus einer zentralen Düse (central jet) für den Brennstoff (CH₄-Luftgemisch) mit einem Durchmesser von 7,2 mm. Diese ist von einem Kreisring mit 18 mm Durchmesser umgeben, aus dem ein Brennstoff-Luftgemisch (Pilotflamme mit einem Gemisch aus C₂H₂, H₂ und Luft; Konfiguration der Sandia-Testflamme) strömte.

Der Speziesumsatz wurde mittels einer joint-PDF und dem Mischungsbruch-Ansatz modelliert. Der Mischungsbruch ist die zentrale Variable im PDF-Konzept und beschreibt den atomaren Anteil des Brennstoffs an der Gasmischung. Diese Variable liegt im Bereich zwischen 0 und 1 wobei 0 bedeutet, dass ausschließlich Oxidationsmittel in der Mischung vorliegt. Damit können brennstoffreichere und brennstoffärmere Gebiete im Reaktionsgebiet lokalisiert werden. Die PDF-Transportgleichung wurde mit der Monte-Carlo-Methode gelöst. Dabei wurde die Strömung in eine große Zahl fiktiver Partikel (Fluidelemente) unterteilt. An einer beliebigen Stelle im untersuchten Raum weist jedes einzelne Partikel eine bestimmte Geschwindigkeit und einen Mischungsbruch auf. Für jedes Fluidpartikel wurde mithilfe des Mischungsbruchansatzes die Dichte bestimmt. Eine möglichst genaue und stabile Lösung erfordert eine genügend große Partikelanzahl für die Monte-Carlo-Simulation, da ansonsten der statistische Fehler zu groß werden würde. Masri verwendete eine maximale Partikelanzahl von 48000. Eine steigende Partikelanzahl ist mit einer steigenden Berechnungsdauer (CPU-Leistung) verbunden und diese kann daher nicht beliebig erhöht werden.

Für einen Vergleich mit den Modellberechnungen führten Masri und Pope (1990) eine Versuchsstudie durch, bei der die Jet-Geschwindigkeit variiert wurde, um den Einfluss auf das Flammenbild und den Reaktionsumsatz untersuchen zu können. Mithilfe von Laser Doppler Anemometrie (LDA) wurden die Geschwindigkeitsverhältnisse im Laborexperiment bestimmt. Die Produktgaszusammensetzung wurde mittels einer Abgassonde gemessen. Zur Temperaturbestimmung wurden Thermoelemente verwendet. Die Ergebnisse der Modellrechnungen zeigten bis zu einem Abstand von der Düse in Strömungsrichtung von rund $30 D_j$ (Jetdurchmesser) eine gute Übereinstimmung zu den gemessenen Spezieskonzentrationen. Bei einem Abstand $> 30 D_j$ von der Düse sowie bei zu hohen Gasgeschwindigkeiten und damit verbundenen lokalen Auslöschungen der Flamme weicht das Modell von den Messergebnissen ab, was auf die Einfachheit des thermochemischen Modells (ausschließlich Gleichgewichtsbetrachtungen) zurückzuführen ist. Daher können gewisse chemisch-kinetische Effekte (detailliertere Reaktionschemie der teilnehmenden Moleküle und Radikale) nicht modelliert werden.

Taing et al. (1993) verwendeten ebenso die vorhin beschriebene Monte-Carlo-Methode mit einem PDF-Mischungsbruchansatz zur Flammenmodellierung eines Brenngases mit einem bestimmten H_2/CO_2 Verhältnis. Dabei wurden zur Beschreibung der Strömung zwischen 10000 und 50000 stochastischen Partikeln verwendet.

Für die Laborexperimente wurde derselbe Versuchsaufbau von Masri und Pope (1990) verwendet. Das volumetrische Verhältnis von H_2 zu CO_2 betrug 1,15. In den Laborversuchen wurden mehrere Betriebspunkte untersucht, wobei die Brenngasgeschwindigkeiten variiert wurden. Dabei wurden die Konzentrationen der wichtigsten Spezies (CO , CO_2 , H_2 , H_2O , OH) sowie die Verbrennungstemperaturen gemessen.

Um die chemischen Effekte realer beschreiben zu können, verwendete Taing (1993) einen Reaktionsmechanismus für die CO/H₂-Umsetzung, der aus 3 Elementarreaktionen besteht. Anstelle der direkten numerischen Simulation der skalaren Größen wie Dichte und Spezieskonzentrationen, werden diese als Preprocessing in lookup-tables gespeichert, um Rechenzeit einzusparen. Für jedes Partikel des Strömungsgebietes wird ein Tabelleneintrag erstellt, der die Variablen Temperatur, Dichte sowie Spezieskonzentrationen enthält. Während der Berechnung wird auf diese Tabellen zugegriffen. Die Ergebnisse ähneln von der qualitativen Aussage sehr an das vorhin beschriebene Paper von Masri und Pope (1990). Vergleiche mit Laborversuchen zeigten, dass höhere Geschwindigkeiten verstärkte Turbulenzen verursachten. Dies führt dazu, dass die Annahme einer annähernd instantan schnellen chemischen Kinetik nicht mehr gültig ist. Daher kommt es teilweise zu einer Verlagerung der Zündzone, zu lokalen Auslöschungen der Flamme und darauf basierend zu Abweichungen von den gemessenen Abgaskonzentrationen.

Tsai und Fox (1994) untersuchten das Durchmischungsverhalten und die Turbulenz der Strömung in einem Rohrreaktor mittels PDF-Ansatz. Die Strömungsverhältnisse im Reaktor wurden in einer steady-state Simulation unter Verwendung des Softwarepakets FLUENT von ANSYS Inc. untersucht. Zur Beschreibung der Turbulenz wurde das k- ϵ -Modell verwendet. Die daraus ermittelten quantitativen Werte der Geschwindigkeit, des statischen Drucks, der turbulenten kinetischen Energie k und der Dissipationsrate ϵ der turbulenten kinetischen Energie dienten als Initialisierung für die PDF-Methode. Somit konnten die Konzentrationsverteilungen der beteiligten Spezies und damit das Mischungsverhalten im Rohrreaktor bestimmt werden.

Neben der Monte-Carlo Methode kann die PDF durch die Annahme einer mathematischen Kurvenform, welche bekannt sein muss, ermittelt werden. Dieser Ansatz wird auch „presumed pdf-approach“ genannt. Häufig wird dafür die mathematische Beta-Funktion (β -Funktion) verwendet, deren Form bekannt ist. In der gegenständlichen Arbeit wurde für die CFD-Studie des Kokereiheizsystems ein nicht adiabter „presumed-pdf-approach“ verwendet. Damit werden die gemittelten skalaren Größen der Gaszusammensetzung, der Dichte und der Temperatur bestimmt und in Lookup-Tabellen abgespeichert. Für ein nicht adiabates System tritt mit der Enthalpie ein dritter Parameter auf. Abbildung 1 zeigt die Vorgangsweise der Erstellung von Lookup-Tabellen. Mit dem Modell zur Beschreibung der Durchmischung (Turbulenzmodell) und der Definition der Kurvenform erfolgt mithilfe der PDF eine Erfassung der Turbulenz-Chemie Interaktion (in Abbildung 1 als „Chemistry Model“ bezeichnet) was somit die Berechnung des Speziesumsatzes ermöglicht.

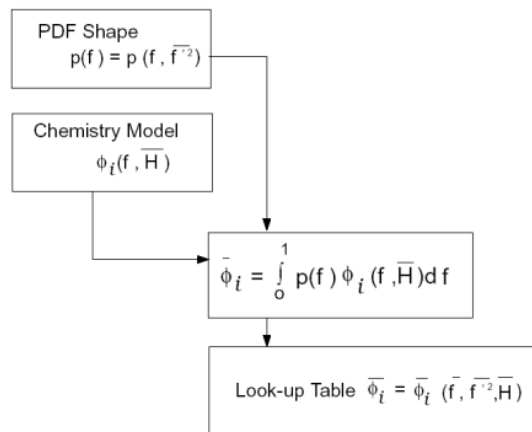


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Lookup-Table Generierung (FLUENT; 2006).

Flamelet-Modell

Bei der Vorhersage der exakten Flammenstruktur kann der PDF-Mischungsbruchansatz gewisse Unsicherheiten zeigen. Vor allem wenn es darum geht, den Zustand nahe der Flammenauslöschung, bedingt durch hohe Gasjetgeschwindigkeiten, zu beschreiben, stößt die PDF-Methode an ihre Grenzen. Dies ist u.a. auf die in der PDF-Methode getroffenen Annahme instantan schneller Chemie zurückzuführen. Mit zunehmender Geschwindigkeit weichen chemische Prozesse immer mehr vom Gleichgewicht ab. Überschreitet die Gasgeschwindigkeit einen bestimmten Wert, erlischt die Flamme (Warnatz, 2001). Des Weiteren geht aus Raman, Fox et al (2004) hervor, dass die Monte-Carlo-Methode aufgrund der statistischen Annahmen Strömungsfelder mit teils großen Fluktuationen der Geschwindigkeits- und Druckgradienten berechnen. Daher ist es schwierig, mit dieser Methode genaue und stabile Lösungen zu erhalten. Ein zusätzlicher Nachteil der Monte-Carlo-Methode ist die punktweise Betrachtung des Fluidzustands (Peters, 2000). Eine Betrachtung des kompletten Strömungsfeldes ist nicht möglich.

Peters beschreibt ein Konzept, das es ermöglicht, die Flammenstruktur in einer turbulenten Flamme zu berechnen. Dieses Konzept nennt sich „Laminar Flamelet Concept“ und kann verwendet werden, chemische Teilprozesse des Verbrennungsvorganges, die vom Gleichgewicht abweichen, vereinfacht zu beschreiben. Die grundlegende Annahme dieses Konzeptes besteht darin, dass die turbulente Flamme aus einem Ensemble von dünnen gestreckten laminaren Flammen sogenannten „Flamelets“ angenähert wird (Peters, 2000).

Pitsch und Peters (1998) modellierten die nicht vorgemischte Verbrennung von H₂- und n-Heptan-Flammen (jeweils in einer Mischung mit Luft) mithilfe des Flameletkonzeptes wobei der Mischungsbruch als unabhängige Variable implementiert und in einer eigenen Erhaltungsgleichung gelöst wurde. Mit diesem gekoppelten Flamelet-Mischungsbruch Ansatz kann der Speziesumsatz unabhängig von der Größe der Lewis Zahl Le

beschrieben werden ($Le = \frac{\lambda}{D\rho C_p}$, Verhältnis Wärmeleitung zu Diffusion mit λ als Wärmeleitfähigkeit in W/m K, D als Diffusionskoeffizient in m²/s, ρ als Fluidichte in kg/m³ und C_p als spezifische isobare Wärmekapazität in J/kg K). Die Randbedingungen wurden durch einen Druck von 1 bar sowie durch Gastemperaturen von 300 K (für Brenngas und Luft) festgelegt. Zur Berücksichtigung der chemisch-kinetischen Effekte während der Heptanverbrennung wurde ein 7-stufiger Reaktionsmechanismus von Bollig (1996) implementiert.

Pitsch und Peters (1998) führten Berechnungen für variable sowie konstante Lewis-Zahlen durch. Eine konstante Lewis Zahl von 1 bedeutet, dass die Diffusionskoeffizienten der Spezies nicht berechnet werden müssen, was zu geringeren Rechenzeiten führt. Dies stellt natürlich nur eine idealisierte Annahme dar. Dennoch konnten Pitsch und Peters beweisen, dass aus der Annahme einer konstanten Lewis-Zahl nur geringfügige Abweichungen im Vergleich zu den berechneten Fällen mit einer variablen Lewis-Zahl resultieren. Dies gilt für weite Bereiche der wesentlichen Parameter wie z.B. der skalaren Dissipationsrate, dem Druck sowie der Gastemperatur.

Barths, Peters et al. (1998) modellierten die NO_x- und Rußbildung während einer gestuften Kerosinverbrennung. Dabei fand das Softwarepaket ACE Anwendung. Die Strömung wurde mit dem k-ε-Modell berechnet. Barths und Peters verwendeten einen gekoppelten PDF-Flamelet-Ansatz wobei ein Reaktionsmechanismus zur Beschreibung der n-Heptanverbrennung verwendet wurde, der aus 93 Spezies und 416 Elementarreaktionen besteht. Die Kopplung des turbulenten Strömungsfeldes mit der Energiefreisetzung und dem Speziesumsatz erfolgte durch die Erstellung der PDF look-up Tabellen. Das turbulente Strömungsfeld wurde in einer stationären Simulation berechnet. Die Schadstoffmodellierung (NO_x und Ruß) erfolgte als Postprocessing Step unter Anwendung instationärer Flamelets. Im Postprocessing wurden numerische Tracer Partikel implementiert, welche die Flamelets repräsentierten. Die Verteilung der Partikel im Gasraum zu Beginn des Postprocessing wurde anhand der Mischungsbruch- und der Temperaturverteilung festgelegt. Alle Zellen mit einem bestimmten Mischungsbruch sowie einer bestimmten Temperatur wurden als Flamelet definiert. Zur Beschreibung des Speziestransportes wurde ein Reaktionsmechanismus der n-Heptan-Verbrennung verwendet. Submechanismen zur NO_x- und Rußbildung wurden ebenfalls implementiert. Für Vergleiche mit realen Messwerten wurden Verbrennungsexperimente in einer kerosinbefeuerten Gasturbine für Flugzeuganwendungen durchgeführt. Ein Vergleich der Simulationsergebnisse mit Messwerten ergab eine gute Übereinstimmung der NO_x-Emissionen, jedoch Abweichungen bei den Rußemissionen. Das k-ε-Modell stößt bei der Beschreibung turbulenter wirbelbehafteter Strömungen an seine Grenzen. Daher führte der nicht exakt modellierte turbulente Mischprozess voraussichtlich zu den hohen Rußemissionen in der Simulation. Des Weiteren wurden die NO-Bildungswege analysiert. 67 % der NO-Emissionen werden dem thermischen NO zugeschrieben und 33 % entstehen nach dem prompten Bildungspfad. Außerdem konnte gezeigt werden, dass der

NO-Verlauf in der Gasturbine gut mit dem Temperaturprofil in der Turbine übereinstimmt d.h. im Bereich der Spitzentemperaturen treten auch die höchsten NO-Konzentrationen auf.

Eddy Dissipation Modell

Magnussen und Hjertager (1977) setzten die Entwicklung des Eddy Breakup Modells von Spalding (1971) für den Speziestransport unterschiedlich schnell ablaufender Reaktionen, sogenannter finite-rate Chemismen, fort. Diesen Ansatz nannten sie Eddy Dissipation Modell. In diesem Modell werden Turbulenz und chemische Kinetik ebenfalls gekoppelt, sodass die Geschwindigkeit der Verbrennung von der Vermischung d.h. der Dissipation von Wirbeln, sogenannten eddies, bestimmt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Verbrennung R_f eines Brennstoffs ist definiert als

$$R_f = A \cdot \bar{c}_f \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k} \right) (kg / m^3 s) \quad (3)$$

mit A als Modellkonstante mit dem Wert 4,0 (abhängig von der Flammenstruktur) und \bar{c}_f als lokaler zeitgemittelter Brennstoffkonzentration in kg/m^3 . In brennstoffreichen Regionen der Flamme (hohe Werte für \bar{c}_f) ist wenig Verbrennungsluft vorhanden. Daher ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in diesen Gebieten die Luftumsetzung. Somit wird R_f mit folgender Gl. (4) berechnet,

$$R_f = A \cdot \left(\frac{\bar{c}_{O_2}}{r_f} \right) \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k} \right) (kg / m^3 s) \quad (4)$$

wobei \bar{c}_{O_2} die lokale zeitgemittelte Sauerstoffkonzentration und r_f den stöchiometrischen Sauerstoffbedarf pro kg Brennstoff darstellen. Gl. (3) und Gl. (4) gelten für nicht vorgemischte Flammen. Hier treten Brennstoff und Verbrennungsluft in getrennten Wirbeln auf. Bei der vorgemischten Verbrennung werden Brennstoff und Luft bereits vor Eintritt in die Brennkammer vermischt und befinden sich daher im selben Wirbelelement. Diese Wirbelstrukturen werden durch die im Laufe der Verbrennung entstehenden heißen Verbrennungsprodukte geteilt. Somit ergibt sich eine neue Gleichung Gl. (5) zur Berechnung von R_f , welche die Dissipation der heißen Wirbelelemente berücksichtigt.

$$R_f = A \cdot B \cdot \left(\frac{\bar{c}_p}{1+r_f} \right) \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k} \right) (kg / m^3 s) \quad (5)$$

B bedeutet eine weitere Modellkonstante mit dem Wert 0,5 und \bar{c}_p die lokale zeitgemittelte Konzentration der Verbrennungsprodukte. Die Konstanten A und B beschreiben den Speziesumsatz für vorgemischte aber auch nicht vorgemischte Verbrennung und wurden bereits vor den Arbeiten von Magnussen und Hjertager (1977) verwendet. Auch FLUENT setzt diese Konstanten diese standardmäßig ein (FLUENT

2006). Die Art und Weise wie diese Konstanten ermittelt wurden, konnte in der Literatur nicht gefunden werden. Die eben erwähnten Gleichungen (3) bis (5) sind für nicht vorgemischte und vorgemischte Verbrennungsprozesse anwendbar. Dabei bestimmt jene Gleichung, aus der der geringste Wert von R_f stammt, die lokale Verbrennungsrate. Das Eddy Dissipation Modell koppelt Turbulenz und chemischen Umsatz unter der Annahme, dass die Vermischung der Wirbelelemente den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Verbrennungsreaktion darstellt d.h. die bestimmende Zeitskala ist die turbulente Mischungszeit (mixed is burnt-Ansatz; Warnatz, 2001; Jos, 2006). Phänomene, die einer endlich schnellen Chemie entsprechen und sich nicht im Reaktionsgleichgewicht befinden, können mit dem Eddy Dissipation Modell modelliert werden.

Anwendung findet dieses Modell sowohl für nicht vorgemischte als auch vorgemischte Flammen, die durch unterschiedlich schnell ablaufende Mischprozesse zwischen Brennstoff und Verbrennungsluft charakterisiert sind. Magnussen und Hjertager (1977) berichteten über Anwendungen des Eddy Dissipation Modells an nicht vorgemischten und vorgemischten Stadtgas- und Propanflammen wobei neben dem Verbrennungsprozess auch die Rußbildung betrachtet wurde. Die Beschreibung der Turbulenz erfolgte in sämtlichen Simulationsberechnungen mit dem k- ϵ -Modell. Vergleiche der Simulationsergebnisse mit Versuchsexperimenten zeigten gute Übereinstimmungen in Bezug auf die Verbrennungstemperaturen und die Rußbildung. Ein Nachteil des Eddy Dissipation Modells ist jedoch, dass nur 1- bzw. 2-step Reaktionsmechanismen implementiert werden können. Intermediäre Spezies, die den Reaktionsumsatz entscheidend beeinflussen würden, können nicht berücksichtigt werden.

Ein gewisser Nachteil des Eddy Dissipation Modells ist die ausschließliche Verwendung von one-step oder two-step Reaktionsmechanismen. One-step bedeutet, dass ein Reaktand zu einem Produkt ohne Zwischenschritt reagiert. Hingegen two-step bedeutet, dass ein Reaktand über eine intermediäre Zwischenkomponente zu einem Produkt reagiert (FLUENT, 2006). Die Berechnung chemisch kontrollierter Radikalspezies (intermediäre Komponenten) ist mit dem Eddy Dissipation Modell nicht möglich. Daraus folgt, dass Reaktionsmechanismen mit mehreren Elementarreaktionen (Arrhenius-Ratengesetze) nicht in turbulente Simulationen, die auf dem Eddy Dissipation Modell basieren, eingebettet werden können.

Eddy Dissipation Concept

Eine Erweiterung ist das Eddy Dissipation Concept (kurz EDC), das auf dem von Magnussen und Hjertager entwickelten Eddy Dissipation Model basiert. Bei diesem Verbrennungsmodell werden bei Verwendung eines detaillierteren globalen Reaktionsmechanismus chemisch-kinetische Effekte genauer betrachtet, da für jede auftretende Spezies eine eigene Transportgleichung gelöst wird. Die detaillierter berücksichtigten Reaktionskinetiken führen daher zu einem steigenden Rechenaufwand, je mehr Spezies an einem Verbrennungsprozess teilnehmen. Die Speziestransportgleichungen sind vom Typ her partielle Differentialgleichungen d.h.

Funktionen, die von mindestens 2 Variablen abhängen und durch das Auftreten partieller Ableitungen der unbekanntenen Variablen gekennzeichnet sind. Eine detailliertere Beschreibung des EDC-Modells erfolgt im Abschnitt 3.2.2.

Gran und Magnussen (1996) modellierten die nicht vorgemischte Verbrennung eines Luft-Synthesegasgemisches (Synthesegas mit 27,5 %_{vol} CO, 32,3 %_{vol} H₂ und 40,2 %_{vol} N₂) in einem Drallbrenner. Die Simulationsberechnungen wurden mit der CFD Software SPIDER durchgeführt, wobei unterschiedliche Turbulenz- und Speziestransportmodelle verwendet wurden. Der Sinn dieser Methodenstudie lag in der Überprüfung der Modelle hinsichtlich ihrer Tauglichkeit, die gegenständliche Problemstellung zu beschreiben. Die Turbulenz wurde sowohl mit dem k-ε- als auch dem Reynolds-Stress Modell (RSM) modelliert. Der Speziestransport wurde mit dem PDF-Ansatz (Annahme einer unendlich schnellen Chemie) sowie alternativ dazu mit dem EDC gelöst (Annahme einer finite-rate Chemie). Für das EDC Setup wurde ein Reaktionsmechanismus, der aus 13 Spezies und 67 Elementarreaktionen besteht, implementiert.

Correa und Gulati (1992) führten einige Jahre zuvor experimentelle Versuche durch, auf die das Paper von Gran und Magnussen (1996) aufbaut. Abbildung 2 zeigt eine Prinzipskizze des Brenners für die experimentellen Versuche. Der Brenner besteht aus einem rechteckigen Brennkanal mit einer Breite von 152 mm. Die Brennstofflanze besitzt einen Durchmesser von 3,2 mm und ist entlang der Symmetrieachse positioniert. Der Brennstoff wird durch einen Drallkörper, der 38,1 mm breit ist und die Brennstofflanze umgibt, in eine Rotationsbewegung versetzt. Damit ergibt sich ein Durchmesser Verhältnis Drallkörper zu Brennstofflanze von 12:1. Die Brennstofflanze wird vom Verbrennungsluftkanal umgeben. Die Luft strömt mit einer Geschwindigkeit von 6,5 m/s (Inlet air flow) in den Brennraum ein. Der Brennstoff wird mit einer Geschwindigkeit von U_{Fuel} von 80,0 m/s eingeblasen. Der Druck im Brennraum beträgt 101 kPa und die Gaseintrittstemperatur wurde auf 300 K festgelegt.

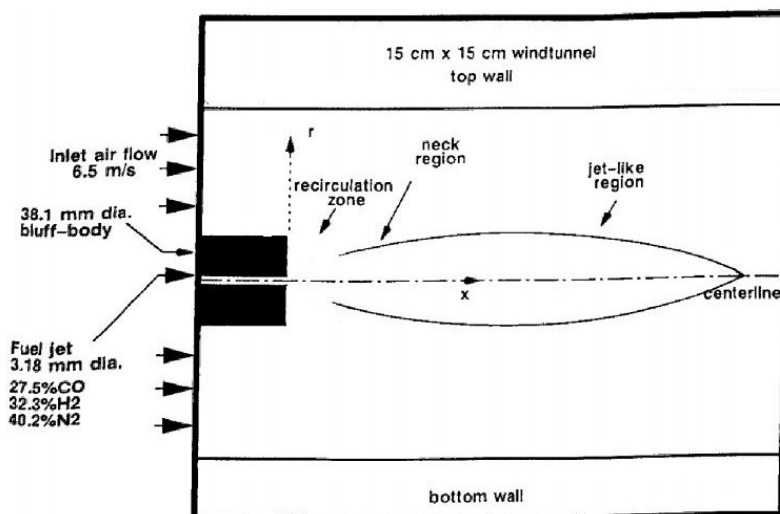


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Brennkannels mit dem Drallbrenner (Correa und Gulati, 1992).

Während des experimentellen Versuches wurden die Temperatur an verschiedenen Positionen sowie die Konzentrationen von H_2 , H_2O , CO und CO_2 im Abgas gemessen. Gran und Magnussen (1996) zeigten im Rahmen eines Vergleichs zwischen den numerischen Simulationen und den experimentell gemessenen Strömungsverhältnissen und Gaskonzentrationen, dass das EDC gut geeignet ist, einen finite-rate Ansatz zu modellieren, bei dem bestimmte chemische Reaktionen keinen Gleichgewichtszustand erreichen und Radikale berücksichtigt werden müssen. Zur Beschreibung der Turbulenz einer Drallströmung ist das Reynolds-Stress-Modell besser geeignet als das k - ϵ -Modell, da es in der Lage ist, Rezirkulationsgebiete der Strömung exakter in ihrer Position und Größe zu beschreiben.

Dass das EDC auch für Verbrennungsprozesse im Überschallbereich Gültigkeit hat, konnte von Chakraborty et al. (2000) bewiesen werden. Sie untersuchten die Verbrennung einer H_2 -Luftflamme bei Gasgeschwindigkeiten zwischen 3 und 4 Mach (scramjet combustor im supersonischen Bereich) und verglichen die Ergebnisse einer EDC-Simulation mit Daten aus einer direkten numerischen Simulation (DNS). Bei einer DNS wird der vollständige Satz der instationären Navier-Stokes-Gleichungen gelöst und die Lösung des Reynolds-Spannungsterm erfolgt numerisch und nicht mithilfe eines Turbulenzmodells. Die Ergebnisse der DNS-Berechnungen stammen aus einer früheren Quelle derselben Autoren (Chakraborty et al., 1997). Zielsetzung war die Bestimmung der Bildungsraten der Makrokomponenten und Radikale. Für die Einkopplung der Reaktionschemie verwendeten Chakraborty et al. einen finite-rate Ansatz. Als Reaktionsmechanismus wurde sowohl ein single-step Mechanismus (1 Elementarreaktion zur Beschreibung der H_2 -Oxidation mit Sauerstoff) als auch ein detaillierter Reaktionsmechanismus verwendet, der 7 Spezies (Makrokomponenten und Radikale) und 7 Elementarreaktionen beinhaltet. Die Simulationen zeigten, dass das EDC Modell mit dem 7-stufigen Reaktionsmechanismus die DNS-Ergebnisse sehr gut wiedergeben konnte. Hingegen zeigte der EDC-Ansatz gekoppelt mit dem single-step Mechanismus Abweichungen im Vergleich zu den DNS Daten und berechnete beispielsweise zu hohe Spitzentemperaturen.

Zusammenfassender Vergleich der Verbrennungsmodellierung

Zur besseren Übersicht zeigt Abbildung 3 eine grafische Darstellung der in diesem Unterkapitel beschriebenen Modelle mitsamt der Angabe der wichtigsten Annahmen. Die Skizzen beschreiben die Grundzüge der Turbulenz-Chemie Interaktionen.

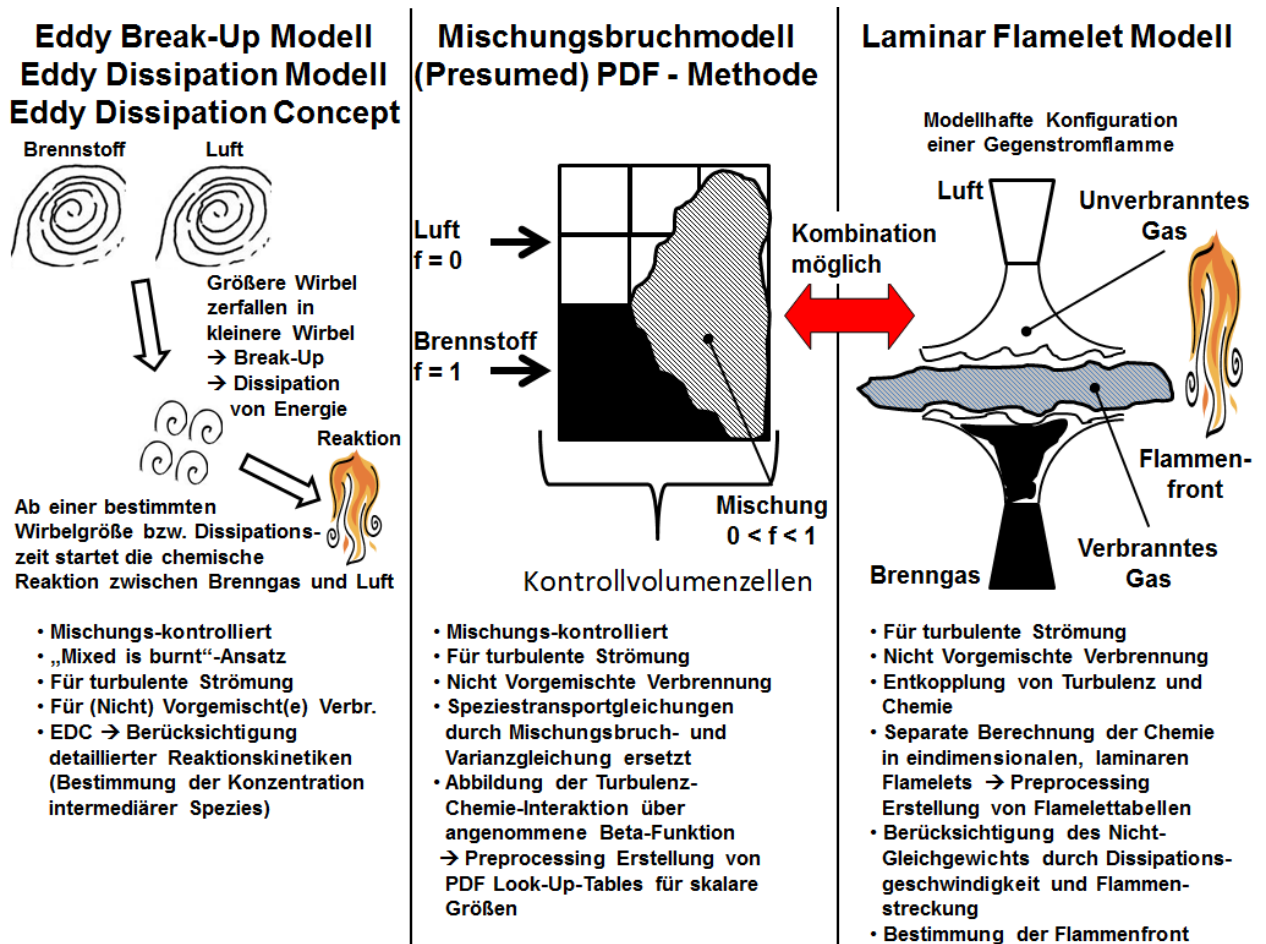


Abbildung 3: Grafisches Schema der Methode inklusive Angabe der Kernkonzepte (Warnatz, 2001; Jos, 2006; verändert).

Aus der Recherche der vorhin angeführten Literatur können einige wertvolle Aspekte für die gegenständlichen CFD-Studien erkannt werden. Vergleiche von Modellberechnungen mit realen Experimenten zeigten die Notwendigkeit der Berücksichtigung einer Turbulenz-Chemie-Interaktion in Verbrennungsvorgängen. Nur wenn die Turbulenz der Strömung ausreichend betrachtet wird, können die Speziesreaktionen plausibel abgebildet werden. Es gibt Modelle, welche diese Interaktionen stärker oder schwächer berücksichtigen.

Das Mischungsbruch-PDF-Konzept alleine ist dabei aufgrund der fehlenden Reaktionskinetik nicht ausreichend. Die Erweiterung dieses Ansatzes durch das Flamelet-Konzept berücksichtigt die Kinetiken der Speziesreaktionen und stellt somit ein mögliches Modell zur Beschreibung der Kokerei- und Winderhitzerstudien dar. Ein gewisser Nachteil beim Flamelet-Konzept liegt jedoch in der idealisierten Annahme einer

Gegenstromkonfiguration der Flamelets. Daher bestehen im Falle einer Gleichstromführung von Brenngas und Oxidationsmittel gewisse Unsicherheiten was Misch- und Reaktionszeitskalen betrifft. Eine solche Gleichstromkonfiguration liegt beim Heizsystem sowie beim Winderhitzer aber vor, sodass vorab nicht vollständig festgestellt werden kann, ob das PDF-Flamelet-Konzept für die gegenständliche Problemstellung das optimale Modell darstellt.

Ein weiteres vielversprechendes Modell ist das EDC, das eine direkte Kopplung zwischen Turbulenz und berücksichtigt. Hier werden der Reaktionsmechanismus und die Kinetiken exakter aufgelöst, da für jede auftretende Spezies eine eigene Transportgleichung gelöst wird.

Somit fiel die Wahl auf das PDF-Flamelet-Konzept sowie das EDC, um die Schadstoffbildung während der Gasverbrennung im Kokereiheizsystem und im Winderhitzer zu modellieren. Die beiden Modelle sollen in Kombination mit einem Reaktionsmechanismus zur Verbrennung von Methan in CFD Berechnungen implementiert und bewertet werden. Zusätzlich wurden Empfehlungen international anerkannter Forschungsgruppen sowie Informationen von CFD Datenbanken bei der Wahl berücksichtigt. In diesen Datenbanken sind CFD Ergebnisse zu Versuchsstudien im Labormaßstab abgelegt und öffentlich zugänglich. Eine derartige Datenbank wird im folgenden Unterkapitel beschrieben.

2.2 Qualitative Evaluierung von Simulationsergebnissen

CFD Berechnungen werden immer häufiger zur Beschreibung turbulenter Fluidprozesse eingesetzt. Trotz des riesigen Potentials dieses Werkzeuges, können die Ergebnisse von Simulationsberechnungen eine gewisse Unsicherheit zeigen. Dies ist vor allem auf die verwendeten Methoden zurückzuführen, die für die Beschreibung der Prozesse und der Turbulenz der Strömung benötigt werden. Es gibt kein Gesamtmodell, das in gleichem Maße Gültigkeit für alle technischen Anwendungen und Problemstellungen besitzt. Um eine Aussage über die Praxistauglichkeit und der damit verbundenen Qualität eines Simulationsmodells zu erhalten, müssen die berechneten Ergebnisse bewertet werden. Dies kann einerseits durch Vergleiche mit großtechnischen Anlagen andererseits mit Experimenten im Labormaßstab erfolgen.

Die interaktive Datenbank der ERCOFTAC (European Research Community on Flow, Turbulence and Combustion) beinhaltet CFD Daten von Laborexperimenten zur qualitativen Bewertung von Simulationsergebnissen. Die ERCOFTAC selbst ist eine europäische Organisation auf den Gebieten Fluidströmung, Turbulenz und Verbrennungstechnik und wurde 1988 gegründet. Die Mitglieder stammen aus diversen Industriebereichen, von Universitäten und anderen europäischen Forschungseinrichtungen. Die beiden Stützpfeiler der Organisation sind Kernzentren (sogenannte ERCOFTAC Pilot Centres), die sich über ganz Europa verteilen, sowie Interessensvereinigungen (Special Interest Groups, kurz SIG). Kernzentren gibt es u.a. in Belgien, Niederlande, Frankreich und Deutschland. Um ein Pilot Centre gründen zu

können, müssen mehrere Auflagen erfüllt sein z.B. muss das Zentrum mindestens fünf registrierte Mitglieder besitzen, von denen mindestens ein Mitglied von einem industriellen Partner stammt. Die SIG's sind Vereinigungen von ERCOFTAC-Mitgliedern, die sich mit speziellen Themen wie z.B. Large Eddy Simulation, Turbulenz in kompressiblen Fluiden oder der Umweltfluidmechanik (physikalische und biochemische Prozesse in der Atmosphäre, Seen oder Flüssen) beschäftigt. ERCOFTAC verfolgt u.a. nachstehend genannte Ziele:

- Förderung der Forschung und Zusammenarbeit mit industriellen Partnern sowie die Umsetzung von Forschungsergebnissen auf den Gebieten Strömung, Turbulenz und Verbrennungstechnik
- Förderung der Errichtung sogenannter ERCOFTAC-Zentren (Pilot Centres) in Europa zur stärkeren Vernetzung der Mitgliedsländer untereinander
- Kontakt mit außereuropäischen Forschungsgruppen auf den vorhin genannten Gebieten zum Zweck des Know-How Austausches

Der Vorgänger dieser interaktiven Datenbank stammte aus dem EU-Projekt QNET-CFD. In dieser Datenbank wurden Informationen und Testcases für zwei Bereiche zusammengetragen: Application Areas bzw. Challenges (kurz AA's bzw. AC's) und Underlying Flow Regimes (kurz UFR's). Die AA's sind unterteilt in die Application Challenges und repräsentieren Strömungsphänomene aus speziell ausgewählten Industriesektoren wie der Verfahrenstechnik (Verbrennung, Wärmeübertragung), der Bauwirtschaft oder der Luftfahrt. Die UFR's beinhalten allgemeinere Problemstellungen und Phänomene wie freie Strömungen oder Untersuchungen von umströmten Körpern. Nach Ablauf des EU-Förderprojektes übernahm ERCOFTAC diese Datenbank (Rodi, 2010). Die Datenbank wurde überarbeitet und im September 2009 gestartet. Die Benutzeroberfläche ist aus Gründen der übersichtlichen Bedienung an die der freien Online-Enzyklopädie Wikipedia nachempfunden worden.

2.2.1 Sandia Flamme

Wie vorhin erwähnt, repräsentiert das Gebiet der Verbrennungstechnik ein Anwendungsgebiet (Application Area) der ERCOFTAC Datenbank. Eine Application Challenge beschreibt die Sandia D Flamme. Die Entwicklungen dieses Laborexperiments stammen ursprünglich aus einer Zusammenarbeit des Sandia National Laboratory Livermore, Kalifornien (USA) und der Universität Sydney und repräsentiert ein weit verbreitetes Experiment zur Evaluierung von Simulationsberechnungen, die auf der Non premixed Methode (Methode der nicht vorgemischten Verbrennung) basieren (Barlow, 2007).

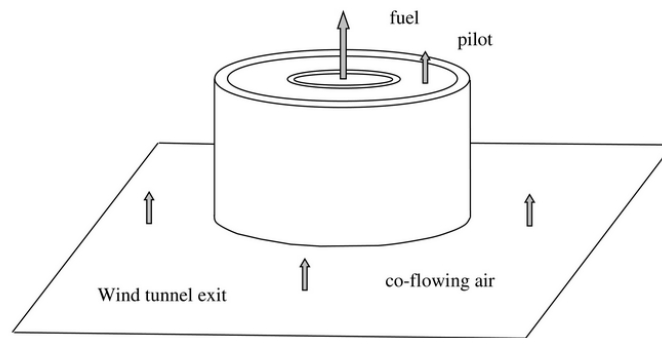


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Sandia Brennergeometrie (Ercoftac).

Abbildung 4 zeigt die Brennergeometrie der Sandia Flammenuntersuchungen. Die Brennstoffdüse (fuel) besitzt einen Innendurchmesser von 7,2 mm. Der Innendurchmesser der Pilotflammdüse beträgt 7,7 mm (Wandstärke 0,25 mm) und der Außendurchmesser beträgt 18,2 mm. Der Durchmesser der Brenneraußenwand beträgt 18,9 mm (Wandstärke 0,35 mm, Ercoftac).

Der Brennstoff besteht aus 25 %_{vol} CH₄ und 75 %_{vol} Luft. Das Gas der stabilisierenden Pilotflamme ist eine Mischung aus Acetylen C₂H₂, H₂, Luft und CO₂. Die Anfangstemperaturen betragen für den Brennstoff und die Pilotflamme 294 K und für die Luft 291 K. Die Gasgeschwindigkeiten am Eintritt (49 m/s für den Brennstoff, 11,4 m/s für die Pilotflamme und 0,9 m/s für die Luft, ERCOFTAC) führen zu einer turbulenten voll ausgebildeten Rohrströmung am Austritt (Reynoldszahl 15200; Schneider, 2003).

Das Institut für Thermische Maschinen der Technischen Universität Czestochan in Polen führte Experimente mit der Sandia D Flamme durch und veröffentlichte die Ergebnisse auf der ERCOFTAC Datenbank. Im Zuge der Laborexperimente erfolgten Fallstudien mit variierenden Randbedingungen (unterschiedliche Brenngas- und Pilotgasgeschwindigkeiten). Die Geschwindigkeitsmessungen im Laborexperiment erfolgten mit einem LDA-System (Laser Doppler Anemometry) der Firma Dantec Dynamics. Zwei 532 nm Nd:YAG-Laser wurden für die LIF-Messungen (Laser Induced Fluorescence) der Spezies CO, NO und OH eingesetzt. Die dazugehörigen Simulationsberechnungen wurden mit verschiedenen Methoden und Konzepten durchgeführt. Unter anderem wurde ein steady Flamelet-Konzept verwendet (Beschreibung dieser Methode siehe Kap. 3.2.1). Die Turbulenz wurde mit dem Large Eddy Simulation (LES) Modell beschrieben, wobei unterschiedliche Subgrid Scale Modelle zur Beschreibung der unbekanntenen Spannungsterme verwendet wurden u.a. das Smagorinsky-Modell, das auf Smagorinsky (Smagorinsky, 1963; Peters, 2000) zurückgeht.

Die Ergebnisse der Sandia D-Simulationsberechnungen werden in der Datenbank ausführlich mit den im Labor gemessenen Werten verglichen (Gasgeschwindigkeiten, Temperaturen und Spezieskonzentrationen). Außerdem gibt es noch eine Rubrik „Best

Practice Advice“. Hier werden von den Autoren Ratschläge bezüglich des Simulationssetups (Diskretisierung, Netzauflösung, Randbedingungen usw.) gegeben.

Generell gesehen haben sich die Sandia Testflammen zu einem weit verbreiteten Werkzeug zur qualitativen Beurteilung von Non-premixed Simulationsberechnungen entwickelt. Für Experimente im Labormaßstab weisen die Sandia-Ergebnisse eine gute Vergleichbarkeit auf. Außerdem beschreibt die Sandia Flamme durch die symmetrische Geometrie der Einströmkanäle einen definierten und genau festgelegten Zündbereich. Durch diese axialsymmetrische Anordnung kann die Scherschicht der eintretenden Gase genau abgebildet und dargestellt werden. Jedoch bestehen gewisse Unsicherheiten was die Übertragbarkeit der untersuchten Phänomene auf großtechnische Industrieanlagen angeht. Die Turbulenz der Strömung sowie die Nichtlinearität bestimmter Kinetiken stellen zwei wichtige Bereiche dar, die es gilt, möglichst genau und realitätsnah zu beschreiben. Die im Labor vorhergesagten Tendenzen müssen für die industrielle Geometrie nicht zwingend gelten. In realen Anlagen findet man teilweise beträchtlich abweichende Wirbelgrößen, welche die Strömung beeinflussen. Des Weiteren treten in Großanlagen lokale Mischzonen und Totzonen auf, welche den gesamten Speziesumsatz bestimmen; D.h. das Spektrum der auftretenden Mischzeiten weist in Großanlagen eine größere Verteilungsbreite als in Labor-Testflammen auf. Ferner ist der Strahlungseinfluss gesondert zu betrachten. Somit sind derartige CFD Ergebnisse nicht ausreichend für die Evaluierung eines Simulationsmodells. Das LES Modell beispielsweise benötigt einen großen zeitlichen Rechenaufwand, da die Auflösung der turbulenten Wirbelelemente, welche die kinetische Energie enthalten und für den Speziesumsatz von wesentlicher Bedeutung sind, sehr genau erfolgen muss. Daher ist dieses Modell für große Anlagen, die bei der Netzgittergenerierung zu einer hohen Zahl an Rechenzellen führen, nur bedingt geeignet.

2.3 Fazit für die Weiterführung der eigenen Arbeit

In der ERCOFTAC Application Area „Combustion“ konnten einige der „Best Practice Advice“ - Empfehlungen für die gegenständliche Arbeit berücksichtigt werden, um die Qualität der Simulationsergebnisse zu erhöhen. Diese werden im Folgenden aufgelistet und kommentiert (ERCOFTAC):

1. **Netzgitterstruktur:** In der reaktiven Zonen d.h. im Gebiet, wo der Großteil der Verbrennungsreaktionen abläuft, kann eine feinere Struktur des Netzgitters (d.h. höhere Knotenanzahl pro Volumen) zu genaueren Simulationsergebnissen führen.
2. **Diskretisierung:** Das Upwind Schema 2. Ordnung (= Methode der stromaufwärts gerichteten Differenzen) wird für die Diskretisierung (Lösung) der Transportgleichungen von Impuls, Energie sowie der Spezies empfohlen. Beim Upwind Schema wird der konvektive Anteil der Transportgleichung einer beliebigen Größe in einer Zelle durch den Wert der benachbarten Zelle stromaufwärts interpoliert (Ferziger, 2002). Die 2. Ordnung liefert im Vergleich zur standardmäßig verwendeten 1. Ordnung genauere Ergebnisse, bedeutet jedoch einen höheren Rechenaufwand.
3. **Berücksichtigung chemischer Reaktionsmechanismen:** Reduzierte Reaktionsmechanismen (mit einer kleineren Anzahl an Spezies und Elementarreaktionen) können für die Modellierung nicht vorgemischter Flammen verwendet werden. Dadurch kann für ausgewählte Fragestellungen auf detailliertere Reaktionsmechanismen verzichtet werden, was zu geringeren Rechenzeiten führt.

Trotz der Verwendung dieser Empfehlungen erfolgen in der gegenständlichen Arbeit als zusätzlicher Benchmark eine Evaluierung anhand eigens durchgeführter Laborexperimente sowie ein Vergleich mit realen Emissionsdaten des Kokereiheizsystems und des Winderhitzers.

3 Grundlagen der Strömung und Verbrennung

In diesem Kapitel werden die theoretischen Hintergründe, welche für die gegenständlichen Arbeiten relevant sind, beschrieben. Dabei wird auf all jene Phänomene und Fragestellungen eingegangen, die im Zuge der Strömungsmodellierung im betrachteten Kokereiheizsystem bzw. Winderhitzer auftreten. Dazu zählen Effekte, die mit der Turbulenz zusammenhängen wie z.B. die Ausbildung einer Rückströmung oder die Grenzschichtablösung. Ein weiteres Hauptaugenmerk in den folgenden Betrachtungen ist der Speziestransport und die damit verbundene Schadstoffbildung.

3.1 Beschreibung der Gasströmungscharakteristik und der Turbulenz

Ein Verbrennungsvorgang setzt sich aus mehreren Teilprozessen zusammen, welche nacheinander oder teilweise parallel ablaufen können. Dabei spielen Teilschritte wie Strömung und Durchmischung der beteiligten Spezies, die Scherschichtausbildung sowie chemische Reaktion und molekularer Transport (wie z.B. Diffusion, Wärmeleitung) eine Rolle. Wie bereits in der Einleitung in Kap. 2 erwähnt werden für die Erhaltungsgrößen Masse, Impuls und Energie Bilanzgleichungen, sogenannte Erhaltungsgleichungen, gelöst (Warnatz, 2001). Diese bestehen in ihrer allgemeinen Form aus einer zeitlichen Änderung der betrachteten skalaren Größe, einem konvektiven, einem diffusiven sowie einem Quellterm.

Die dreidimensionale Strömung, die sich während einer Verbrennung ausbildet, weist in den meisten Fällen eine turbulente Charakteristik auf. Turbulente Strömungen sind durch erhebliche Nichtlinearitäten gekennzeichnet und haben einen entscheidenden Einfluss auf den Ablauf chemischer Reaktionen sowie den damit verbundenen Speziestransport. Daher muss die Turbulenz in die Modellbetrachtungen miteinbezogen werden. Es gibt mehrere Möglichkeiten, die Turbulenz zu modellieren. Bei der Wahl der Methode zur Beschreibung der Turbulenz einer Strömung muss man bestimmte Annahmen treffen d.h. vorab muss festgelegt werden, welche Phänomene untersucht werden sollen. Ist man speziell an der Ausbildung der Strömung interessiert, sind computerintensivere Methoden wie z.B. die Direkte Numerische Simulation nützlich. Möchte man die Struktur der turbulenten Strömungswirbel abbilden, stellt die „Large Eddy Simulation“ (kurz LES) eine weitere Methode der Turbulenzbetrachtung dar. Dabei werden jedoch nur große Wirbelelemente („large eddies“) betrachtet werden (Jos, 2006). Dies ist für technische Anwendungen ebenfalls eher weniger geeignet, da speziell in wandnahen Gebieten teilweise große Gradienten d.h. Schereffekte auftreten können, wodurch die Abbildung feinerer Wirbelelemente nötig ist. Eine weitere Methode zur Lösung der Erhaltungsgleichungen sind die Reynolds gemittelten (= zeitgemittelte) Navier-Stokes-Gleichungen (kurz RANS für Reynolds Averaged Navier-Stokes). Diese werden dann verwendet, wenn man nur an den Mittelwerten gewisser skalaren Größen einer turbulenten Strömung wie z.B. der Geschwindigkeit oder dem Umsatz bestimmter Spezies, aber nicht an den zeitlichen Fluktuationen interessiert ist (Ferziger 2002; Jos, 2006). Dabei bestehen die RANS-Transportgleichungen der skalaren Variablen $\phi(x_i, t)$

wie Druck, Spezieskonzentration oder die Temperatur aus einer gemittelten skalaren Größe $\bar{\phi}(x_i)$ und einer Abweichung des Mittelwertes $\phi'(x_i, t)$ an der Position x_i (Ferziger, 2002):

$$\phi(x_i, t) = \bar{\phi}(x_i) + \phi'(x_i, t) \quad (6)$$

$$\text{mit } \bar{\phi}(x_i) = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T \phi(x_i, t) dt \quad (7)$$

Aus der vereinfachenden Annahme eines quasistationären Zustandes folgt allgemein aus Gl. (6), dass der zeitliche Mittelwert der Schwankungsgröße $\langle \phi'(x_i, t) \rangle = 0$ wird und der zeitliche Mittelwert des stationären Terms $\phi(x_i)$ kann somit als gemittelter Anteil $\bar{\phi}(x_i)$ ausgedrückt werden ($\phi(x_i) = \bar{\phi}(x_i)$). Das Mitteln nichtlinearer Terme der Form $u_i \phi$ ergibt den Mittelwert sowie die Varianz des Mittelwertes gemäß

$$\overline{u_i \phi} = \overline{u_i} \bar{\phi} + \overline{u_i' \phi'} \quad (8)$$

Dabei wird der Produktterm $\overline{u_i' \phi'}$ auf der rechten Seite von Gl. (8) der von der turbulenten Geschwindigkeitsfluktuation stammt, Reynolds-Spannungsterm genannt (Warnatz, 2001; Peters, 2000). Dieses Gleichungssystem ist nicht geschlossen und damit nicht lösbar. Der Reynolds-Spannungsterm ist unbekannt und muss mithilfe eines Turbulenzmodells beschrieben werden, um ein geschlossenes Gleichungssystem zu erhalten.

Zur Veranschaulichung kann beispielsweise die Impulserhaltung in allgemeiner Form gemäß folgender Gl. (9) angeschrieben werden.

$$\frac{\partial(\rho \bar{v})}{\partial t} + \text{div}(\rho \bar{v} \bar{v}) = -\text{div} \bar{p} + \text{div} \bar{\tau} + \bar{\rho} g \quad (9)$$

mit \bar{p} als Drucktensor, τ als Spannungstensor und \bar{g} als Erdbeschleunigung. Die RANS-Schreibweise führt zu folgender Gl. (10) (Peters, 2000; Ferziger, 2002):

$$\frac{\partial \overline{\rho v}}{\partial t} + \text{div}(\overline{\rho v v}) = -\text{div} \bar{p} + \text{div} \bar{\tau} - \text{div}(\overline{\rho v' v'}) + \bar{\rho} g \quad (10)$$

Dabei bedeutet $\overline{\rho v' v'}$ den vorhin erwähnten noch zu spezifizierenden Reynolds-Spannungsterm.

3.1.1 Turbulenzmodelle

Durch die RANS Gleichungen tritt durch den Produktterm der Schwankungsgrößen aus dem konvektiven Term der Erhaltungsgleichungen ein Schließungsproblem auf. Daher verwendet man Modelle, welche den Reynolds-Spannungsterm bestimmen und so ein geschlossenes Gleichungssystem bilden. Turbulenzmodelle beschreiben den Reynolds-

Spannungsterm als turbulenten Transport mithilfe des Gradientenansatzes gemäß folgender allgemeinen Gl. (11), (Warnatz, 2001; Jos, 2006)

$$\overline{\rho'q} = -\rho \nu_T \text{grad } \bar{q}_i \quad (11)$$

wobei \bar{q}_i die gemittelten Werte der skalaren Größen (Enthalpie, Spezieskonzentrationen) bedeuten und die Variable ν_T als turbulenter Austauschkoefizient bezeichnet wird. Konkret können die skalaren Größen durch die Gleichungen 11 a bis 11 c beschrieben werden. Diese berechnen den turbulenten Transport und somit die Fluktuationen (= Schwankungen bzw. die Schwankungsbreite) der gemittelten skalaren Größen (Warnatz, 2001). Gl. (11 a) bedeutet dabei die turbulente Bewegungsgleichung für die Hauptgeschwindigkeit (= Impulsgleichung), Gl. (11 b) beschreibt die Gleichung der Spezieserhaltung (Massen bzw. Elementerhaltung) und Gl. (11 c) stellt die Gleichung der Energieerhaltung dar (Warnatz 2001):

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\bar{v})}{\partial t} + \text{div}(\bar{\rho}\bar{v} \otimes \bar{v}) - \text{div}(\bar{\rho}\nu_T \text{grad } \bar{v}) = \bar{\rho}g \quad (11 \text{ a})$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\bar{Z}_i)}{\partial t} + \text{div}(\bar{\rho}\bar{v}\bar{Z}_i) - \text{div}(\bar{\rho}\nu_T \text{grad } \bar{Z}_i) = 0 \quad (11 \text{ b})$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\bar{h})}{\partial t} + \text{div}(\bar{\rho}\bar{v}\bar{h}) - \text{div}(\bar{\rho}\nu_T \text{grad } \bar{h}) = \bar{q}_r \quad (11 \text{ c})$$

wobei die Enthalpie in Gl. (11 c) über die Beziehung $H(x,t) = \int_0^{T(x,t)} C_p(T) dT$ mit C_p als spezifischer isobarer Wärmekapazität in J / kg K auftritt. In den Gleichungen (11 a) bis (11 c) bedeuten die Variablen $\bar{\rho}$ die mittlere Fluidichte, \bar{v} die Hauptgeschwindigkeit, Z_i den Massenbruch des Elementes i und \bar{h} die mittlere Enthalpie.

Die Strömung in industriellen Aggregaten besitzt meist eine turbulente Charakteristik. Der turbulente Transport verläuft dabei in der Regel sehr viel schneller als die laminaren Transportprozesse. Daher können die laminaren Terme in den gemittelten Erhaltungsgleichungen (11 a) bis (11 c) vernachlässigt werden (Warnatz, 2001; Jos, 2006).

Druckfluktuationen in den Erhaltungsgleichungen der Form $\text{div}(p v)$, die bei starken Druckgradienten auftreten (z.B. durch Stoßwellen in Kolbenmotoren; Peters, 2000; Warnatz 2001) können bei dieser Betrachtung ebenso vernachlässigt werden, da in Verbrennungsprozessen wie z.B. im Kokereiheizsystem oder im Winderhitzer der Druck ungefähr im Bereich des statischen Umgebungsdruckes liegt (Peters, 2000) wodurch diese Annahme gerechtfertigt ist.

Konkret werden die Reynolds-Spannungsterme aus den Gl. (11 a) bis (11 c) folgendermaßen definiert (Schlichting, 2006):

$$-\overline{v'_i v'_j} = \tau_{ij} = \nu_T \left(\frac{\partial \overline{v_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{v_j}}{\partial x_i} \right) \quad (12 \text{ a})$$

$$-\overline{v'_i Z'} = D_T \left(\frac{\partial \overline{Z}}{\partial x_i} \right) \quad (12 \text{ b})$$

$$-\overline{v'_i T'} = q_{i,t} = a_T \left(\frac{\partial \overline{T}}{\partial x_i} \right) \quad (12 \text{ c})$$

τ_{ij} bzw. $q_{i,t}$ werden Reynolds'scher Schubspannungs- bzw. Reynolds'scher Wärmestromvektor genannt.

Die turbulenten Austauschkoefizienten ν_T in den Gl. (11 a) bis (11 c) sind, wie in den Gl. (12 a) bis (12 c) angeführt, die turbulente Viskosität ν_T für die Bewegungsgleichung, der turbulente Diffusionskoeffizient D_T für den Stofftransport sowie die turbulente Temperaturleitfähigkeit a_T für die Energieerhaltung (jeweils in der Einheit m^2 / s). Die Berechnung der turbulenten Viskosität wird im Kap. 3.1.1 erläutert.

Mit der turbulenten Viskosität werden während einer Simulationsberechnung D_T und a_T gemäß folgenden Gleichungen berechnet (FLUENT, 2006):

$$D_T = \frac{\nu_T}{Sc_T} \quad (13)$$

$$a_T = \frac{\nu_T}{Pr_T} \quad (14)$$

In Gl. (13) und Gl. (14) bedeuten Sc_T und Pr_T die dimensionslosen turbulenten Schmidt- bzw. Prandtl-Kennzahlen. Die Schmidt-Zahl (benannt nach dem deutschen Thermodynamiker Ernst Heinrich Wilhelm Schmidt; Peters, 2000) beschreibt das Verhältnis von Impuls- zu Stofftransport (Peters, 2000). Die Prandtl-Zahl (benannt nach dem deutschen Physiker Ludwig Prandtl; Warnatz, 2001) ist das thermodynamische Gegenstück zur Schmidt-Zahl und beschreibt das Verhältnis zwischen Impuls- und Wärmetransport (die Temperaturleitfähigkeit wird im Allgemeinen als $a = \frac{\lambda}{\rho C_p}$ mit λ

als Wärmeleitfähigkeit in $\text{W} / \text{m K}$ definiert). Anders als die molekular-diffusiven Stoffgrößen im Newton'schen Schubspannungsgesetz sowie im Fourier'schen Wärmeleitgesetz hängen die turbulenten Austauschgrößen vom Strömungszustand d.h. vom lokalen Strömungsfeld ab und sind keine Stoffwerte (Weiß, 2010). Als vereinfachende Annahme können sogenannte effektive Transportkoeffizienten definiert werden, da der turbulente Transport bedeutsamer und der laminare molekular-diffusive Anteil daher verschwindend gering ist und keinen allzu großen Einfluss auf die

Transportprozesse besitzt. Somit können folgende Beziehungen eingeführt werden (Weiß, 2010):

$$\nu_{lam} + \nu_t \approx \nu_t \approx \nu_{eff} \quad (15)$$

$$a_{lam} + a_t \approx a_t \approx a_{eff} \quad (16)$$

$$D_{lam} + D_t \approx D_t \approx D_{eff} \quad (17)$$

Für die Berechnung des diffusiven Transportes wird in den gegenständlichen Simulationsberechnungen ein konstanter mittlerer Diffusionskoeffizient D_i^M für alle Spezies in der Mischung verwendet („constant dilute approximation“; Warnatz, 2001; FLUENT, 2006). Dieser Ansatz ist für verdünnte Strömungen gültig, denn bei einer reinen Gasphasenbetrachtung treten keine Interaktionen mit Feststoffphasen auf und die Molekulargewichte und Dichten der auftretenden Spezies liegen in einem relativ engen Bereich zusammen. Des Weiteren dominiert bei turbulenten Strömungen, wie sie in den gegenständlichen Betrachtungen vorliegt, der turbulente Term der Diffusionsstroms (siehe auch Gl. 13 - Berechnung des Diffusionskoeffizienten mithilfe der turbulenten Schmidt-Zahl) wodurch der laminare Teil vernachlässigt werden kann. In reinen Gasströmungen ohne Betrachtung einer Gas-Feststoffwechselwirkung besitzt das Fick'sche Gesetz eine ausreichende Genauigkeit. Daher ist die Betrachtung einer Multikomponentendiffusion (Maxwell-Stefan Gesetz) nicht notwendig. Derartige Betrachtungen würden die Rechenzeiten unnötig erhöhen und wurden daher in der gegenständlichen Arbeit nicht berücksichtigt. In turbulenten Gasströmungen wird der diffusive Stofftransport J_i (= Diffusionsstrom) einer Spezies in einer Multikomponentenströmung mithilfe des Fick'schen Gesetzes gemäß folgender Gl. (18) beschrieben (FLUENT 2006):

$$J_i = - \left(\rho D_i^M + \frac{\nu_T}{Sc_T} \right) grad(Y_i) - D_i^T grad(\ln T) \quad (18)$$

Der zweite Term auf der rechten Seite beschreibt die Thermodiffusion (Soret-Effekt) mit D_i^T als Thermodiffusionskoeffizient und bedeutet die Diffusion aufgrund eines Temperaturgradienten. Diese Form der Diffusion ist nur bei tiefen Temperaturen bzw. sehr schweren Teilchen gültig und kann bei der Betrachtung von Verbrennungsprozessen vernachlässigt werden (Warnatz, 2001).

Für die Bestimmung der turbulenten Viskosität ν_t gibt es eine Vielzahl von Modellen, die sich bezüglich des Rechenaufwandes bzw. der Anzahl der auftretenden Differentialgleichungen unterscheiden. Es existieren Null- und Mehrgleichungsmodelle. Die Nullgleichungsmodelle verwenden algebraische Funktionen für die Berechnung von ν_T . Diese Modelle sind sowie die Eingleichungsmodelle (Verwendung einer Differentialgleichung) aber veraltet. Zweigleichungsmodelle für CFD Studien sind hingegen weit verbreitet. Bei den Transportgleichungen der Turbulenzmodelle tritt die

turbulente Viskosität als Ausgleichskoeffizient auf. Den Modellen liegt die Boussinesq-Approximation zugrunde (benannt nach dem französischen Mathematiker und Physiker Valentin Joseph Boussinesq). Durch diese Annahme werden die Reynolds-Spannungsterme analog zu Newton's Schubspannungsgesetz (= Bestimmung der Wandschubspannung mit der dynamischen Viskosität als Ausgleichskoeffizient) modelliert. Die Geschwindigkeitsschwankungen in den Transportgleichungen werden dabei auf die Gradienten der in der Strömung auftretenden Hauptgeschwindigkeiten zurückgeführt. Diese Größen sind bekannt und verfügbar und somit können die Gleichungen gelöst werden.

k- ϵ -Modell

Das k- ϵ -Modell stellt das mit Abstand am häufigsten eingesetzte Zweigleichungsmodell für die Beschreibung turbulenter Strömungen in Verbrennungsprozessen dar. Der Grund dafür ist die Annahme einer Isotropie der Strömung in sehr kleinen turbulenten Wirbeln (kleine charakteristische Längenmaße), bei der der turbulente Transport primär diffusiv erfolgt (Peters, 2000). Isotropie der Strömung bedeutet, dass die Geschwindigkeitsfluktuationen, welche die Strömung beschreiben, richtungsunabhängig sind. Somit sind die Reynolds-Spannungen in allen Raumrichtungen gleich groß. Die Annahme einer turbulenten Strömung kann für sehr viele industrielle Anwendungsfälle und Verbrennungsprozesse getroffen werden. Folgende Eigenschaften kennzeichnen eine turbulente Strömung (Warnatz, 2001):

- Die Strömung besteht aus unterschiedlich großen Wirbelelementen.
- Es treten Fluktuationen in der Strömungsgeschwindigkeit auf, welche wiederum zu Fluktuationen der skalaren Größen Dichte, Temperatur sowie der Spezieskonzentrationen führen.
- Es treten intensive Mischungseffekte bezüglich Wärme-, Stoff- und Impulsaustausch auf.
- Die turbulenten Bedingungen entstehen aus einer anfänglich laminaren Strömung infolge von instabilen Phänomenen (z.B. Druckschwankungen). Beim Auftreten stärkerer Turbulenzen und Fluktuationen (Überschreitung der kritischen Reynoldszahl) schlägt die Strömung in einen turbulenten Zustand um.

Die obere Grenze der Wirbelgröße ist durch die Abmessungen des Verbrennungsraumes begrenzt. Die untere Grenze wird durch die Kräfte des Fluids begrenzt, welche die kinetische Energie in Wärme umwandeln. Durch diese Energieumwandlung, welche als Dissipation der Energie bezeichnet wird, zerfallen die größeren Wirbelelemente in kleinere Strukturen. Die Energie wird von den größeren Wirbeln auf die kleineren übertragen und Energiekaskade genannt.

Um ein Turbulenzmodell wie das k- ϵ -Modell verwenden zu können, müssen turbulente Bedingungen vorliegen. Eine Überprüfung kann z.B. über die Bestimmung der Reynoldszahl (kurz Re , benannt nach dem britischen Physiker Osborne Reynolds;

Warnatz, 2001) erfolgen. Diese gibt das Verhältnis zwischen Konvektion zu Diffusion bzw. Trägheitskraft zu Zähigkeitskraft an. Im Falle einer Rohrströmung liegt die kritische Re-Zahl, also die Grenze zwischen laminarer und turbulenter Strömung bei ungefähr 2000 (Schlichting, 2006). Die vorhin erwähnte Annahme einer Isotropie führt dazu, dass die Strömung mit nur 2 zusätzlichen Differentialgleichungen ausreichend genau beschrieben werden kann, was sich in einem vertretbaren zusätzlichen Rechenaufwand äußert. Diese Annahme ist gültig für geometrisch einfache voll ausgebildete turbulente Strömungen und bei Vernachlässigung der molekularen Viskosität (siehe auch Gl. (15)). Jedoch versagt das k-ε-Modell beispielsweise bei gedrahten Strömungen, da die räumliche Ausbreitung der Turbulenzschwankungen nicht vollständig berücksichtigt werden kann (FLUENT, 2006; Jos, 2006).

Das hier beschriebene k-ε-Turbulenzmodell löst gemeinsam mit dem Strömungsfeld je eine Differentialgleichung für die turbulente kinetische Energie k (entspricht dem Quadrat der Schwankung der Strömungsgeschwindigkeit, $k = \frac{\rho}{2} u'^2$) sowie die Dissipationsrate ε der turbulenten kinetischen Energie (entspricht dem Abklingverhalten der Turbulenz; Warnatz, 2001):

$$\frac{\partial(\bar{\rho}k)}{\partial t} + \text{div}(\bar{\rho}vk) - \text{div}(\bar{\rho} \nu_T \text{grad } k) = G_k - \bar{\rho}\epsilon \quad (19)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho}k)\epsilon}{\partial t} + \text{div}(\bar{\rho}v\epsilon) - \text{div}(\bar{\rho} \nu_T \text{grad } \epsilon) = (C_1 G_k - C_2 \bar{\rho}\epsilon) \frac{\epsilon}{k} \quad (20)$$

Der lokale Wert von ν_T (auch als Wirbelviskosität bezeichnet) wird aus den örtlich vorliegenden Werten von k und ε gemäß folgender Gl. (21) berechnet

$$\nu_T = C_v \frac{k^2}{\epsilon} \quad (21)$$

wobei G_k eine Funktion des Schubspannungstensors darstellt. Die Konstanten $C_v = 0,09$, $C_1 = 1,44$ und $C_2 = 1,92$ (Ferziger, 2002; FLUENT, 2006) sind standardmäßig in FLUENT vorgegeben. Die Werte wurden in zweiphasigen Wasser-Luft Experimenten bestimmt und besitzen für einen breiten Anwendungsbereich von Freiströmungen aber auch wandnahen Strömungen Gültigkeit.

3.1.2 Abschätzung der turbulenten Skalen

Die vorhin beschriebene Dissipationsrate entspricht der Umwandlungsrate der turbulenten kinetischen Energie. Man könnte diese Variable auch als Längenmaß der Turbulenz bezeichnen. Die Bestimmung von turbulenten Längenskalen ist notwendig, um Wirbelgrößen, die sich in einer turbulenten Strömung bilden, zu bestimmen und so den Strömungsverlauf beschreiben zu können. Durch den Austritt eines Gases aus einer Düse in eine mehr oder minder ruhende Umgebung entsteht eine durch instabile Scherschichten induzierte Strömung aus unterschiedlich großen Wirbeln. Die Wirbel

interagieren untereinander und größere Wirbel zerfallen in kleinere. Dabei wird Energie von den größeren zu den kleineren Wirbeln transportiert und die Strömung selbst nimmt mit zunehmender Entfernung von der Düse einen turbulenten Charakter an. Die kleinste Wirbelgröße tritt dann auf, wenn die turbulente Vermischung und die Diffusion gleich groß werden. Diese Wirbelgröße wird Kolmogorov-Längenmaß genannt (Warnatz, 2001) und ist definiert als

$$l_K = \frac{l_0}{\text{Re}^{3/4}} \quad (22)$$

l_0 bedeutet eine charakteristische Länge und Re die Reynoldszahl der Strömung. Mit dieser Beziehung kann jene minimale Wirbelgröße abgeschätzt werden, unter der es keinen turbulenten Transport mehr gibt. Bei Kenntnis von k und ε können die Länge und die Mischungszeit der kleinsten Wirbel abgeschätzt werden (siehe Gl. (23); Peters, 2000)

$$l_K = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{1/4} \quad \tau_K = \left(\frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{1/2} \quad (23)$$

Die Abschätzung von k und ε erfolgt gemäß (FLUENT, 2006; Warnatz, 2001)

$$k = \frac{3}{2} (\nu I)^2 \quad \varepsilon = \frac{k^{3/2}}{l} \quad \text{mit } I = 0,16 (\text{Re})^{-1/8} \quad \text{und } l = 0,07 l_0 \quad (24)$$

wobei ν und I die Strömungsgeschwindigkeit bzw. die Turbulenzintensität bedeuten. Die Turbulenzintensität gibt die relative Größe der Schwankungsgeschwindigkeit in Bezug auf die mittlere Strömungsgeschwindigkeit an. Die Variable l steht für die turbulente Längenskala d.h. für die typischen Wirbelgrößen in einem Strömungskanal. Diese kann für viele Applikationen mit ausreichender Genauigkeit durch die in Gl. (24) dargestellte Beziehung bestimmt werden (FLUENT, 2006). Nachfolgend werden die minimale Wirbelgröße sowie die Wirbelmischzeit für das in der gegenständlichen Arbeit betrachtete Kokereiheizsystem (Zwillingsheizzug) bzw. den Winderhitzer bestimmt.

Einstufige Verbrennung im Kokereiheizsystem

Gasgeschwindigkeit an der Einströmöffnung: 6,1 m/s
(Betriebspunkt 4; Eintrittsgeschwindigkeit der Luft)

Charakteristische Länge l_0 : Hier wurde der hydraulische Durchmesser $d_{hydr} = \frac{4A}{U}$ der Gaseintrittsflächen mit A als Querschnittsfläche und U als Umfang als charakteristische Länge ausgewählt. Es wäre durchaus auch möglich gewesen, die Länge des Heizzuges als charakteristische Länge zu verwenden, jedoch treten die Ablösevorgänge der Strömung sowie die Ausbildung der Scherschicht vermehrt im Bereich der Einströmöffnungen auf.

Die Abmessungen des Gaseintritts sind 125 mm x 90 mm. Somit ergeben sich eine Fläche von 0,01125 m² sowie ein Umfang von 0,43 m.

$$d_{hydr} = \frac{4 \cdot 0,01125 \text{ m}^2}{0,43 \text{ m}} = 0,105 \text{ m} \quad (25)$$

Nun muss die Reynoldszahl Re berechnet werden. Die kinematische Viskosität ν der Luft (bei einer Einströmtemperatur von 1000 °C) beträgt $1851,4 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ (VDI, 2006).

$$Re = \frac{v \cdot d_{hydr}}{\nu} = \frac{6,1 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 0,105 \text{ m}}{1851,4 \times 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}} = 3460 \quad (26)$$

Dieser Wert von Re beweist, dass es sich bei der Strömung in der Einströmöffnung selbst, wie erwartet, um eine bereits schwach turbulente Strömung handelt. Mit Re kann die Turbulenzintensität I berechnet werden.

$$I = 0,16 (3460)^{-1/8} = 0,058 = 5,8 \% \quad (27)$$

Aus I folgt die Berechnung von k bzw. ε .

$$k = \frac{3}{2} \left(6,1 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 0,058 \right)^2 = 0,188 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \quad (28)$$

$$\varepsilon = \frac{\left(0,188 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \right)^{3/2}}{l} \quad \text{mit } l = 0,07 \cdot d_{hydr} = 0,0074 \text{ m} \quad (29 \text{ a})$$

wobei der Gewichtungsfaktor (hier 0,07) auf einer vollturbulenten Rohrströmung basiert und aus FLUENT (2006) entnommen ist.

$$\rightarrow \varepsilon = \frac{\left(0,188 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \right)^{3/2}}{0,0074 \text{ m}} = 11 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^3} \quad (29 \text{ b})$$

Somit ergeben sich folgende minimale Wirbelgrößen bzw. Mischzeiten gemäß Gl. (30) und Gl. (31).

$$l_K = \left(\frac{\left(1851,4 \times 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right)^3}{11} \right)^{1/4} = 0,0009 \text{ m} \quad (30)$$

$$\tau_K = \left(\frac{1851,4 \times 10^{-7} \frac{m^2}{s}}{11} \right)^{1/2} = 0,0041 s \quad (31)$$

Verbrennung im Winderhitzer

Gasgeschwindigkeit an der Einströmöffnung: 67,19 m/s

Die Abmessungen des Gaseintritts sind 1,322 x 0,651 m. Somit ergeben sich hier eine Fläche von 0,86 m² sowie ein Umfang von 3,946 m.

$$d_{hydr} = \frac{4 \cdot 0,86 m^2}{3,946 m} = 0,872 m \quad (32)$$

Die kinematische Viskosität ν der Luft (bei einer Einströmtemperatur von 190 °C) beträgt 341,3 x 10⁻⁷ m²/s (VDI, 2006).

$$Re = \frac{\nu d_{hydr}}{\nu} = \frac{67,19 \frac{m}{s} \cdot 0,872 m}{341,3 \times 10^{-7} \frac{m^2}{s}} = 1.716.662 \quad (33)$$

Durch die hohe Einströmgeschwindigkeit entsteht im Hochofenwinderhitzer eine eindeutig turbulente Strömung.

$$I = 0,16 (1716662)^{-1/8} = 0,027 = 2,7 \% \quad (34)$$

$$k = \frac{3}{2} \left(67,19 \frac{m}{s} \cdot 0,027 \right)^2 = 4,937 \frac{m^2}{s^2} \quad (35)$$

$$\varepsilon = \frac{\left(4,934 \frac{m^2}{s^2} \right)^{3/2}}{l} \quad \text{mit } l = 0,07 \cdot 0,872 m = 0,0610 m \rightarrow \varepsilon = \frac{\left(4,934 \frac{m^2}{s^2} \right)^{3/2}}{0,0610 m} = 180 \frac{m^2}{s^3} \quad (36)$$

Somit ergeben sich für die Strömung im Winderhitzer folgende minimale Wirbelgrößen bzw. Mischzeiten gemäß Gl. (37) und Gl. (38).

$$l_K = \left(\frac{\left(341,3 \times 10^{-7} \frac{m^2}{s} \right)^3}{180 \frac{m^2}{s^3}} \right)^{1/4} = 0,0001 m \quad (37)$$

$$\tau_K = \left(\frac{341,3 \times 10^{-7} \frac{m^2}{s}}{180 \frac{m^2}{s^3}} \right)^{1/2} = 0,0004 s \quad (38)$$

Vergleicht man l_K des Winderhitzers mit dem Wert des Zwillingsheizzugs (0,0009 m) so ist der geringere Wert für die minimale Wirbelgröße beim Winderhitzer durchaus plausibel. Durch die höheren Eintrittsgeschwindigkeiten sind hier deutlich höhere Turbulenzwerte und Schereffekte zu erwarten. Dies bedeutet, dass die turbulente kinetische Energie während der Verbrennungsreaktion von deutlich kleineren Wirbeln weitertransportiert werden kann.

Auch das charakteristische Zeitmaß d.h. die Mischungszeitkonstante von $\tau_K = 0,4 \text{ ms}$ liegt beim Winderhitzer unter jenem des Kokereiheizsystems (4,1 ms). Dies kann ebenso auf die höheren Turbulenzverhältnisse zurückgeführt werden. Die Mischungsvorgänge der Wirbel untereinander verlaufen durch die höheren Geschwindigkeitsverhältnisse intensiver und sind schneller abgeschlossen. Die durch die Scherschicht von Brenngas und Luft induzierte Strömung nimmt eher einen vollturbulenten Charakter an als im Kokereiheizsystem.

Fazit für die Weiterführung der eigenen Arbeit

Die Zeitskalen im Zwillingsheizzug sowie im Winderhitzer liegen generell betrachtet im Bereich 10^{-3} bis 10^{-4} s. Diese Zeiten stellen sehr kleine mittlere Zeitskalen dar, sodass die Gleichgewichtsannahme einer unendlich schnellen Chemie hier nicht mehr vollständig zulässig ist. Durch eine steigende Turbulenz (z.B. durch steigende Gasgeschwindigkeiten) nimmt auch die Durchmischungsgeschwindigkeit der Spezies untereinander zu. Dies führt zu kürzer werdenden Mischungszeiten. Die Folge davon ist, dass Reaktionsgleichungen (d.h. chemische Prozesse), die ja bekanntlich in unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen, vom reaktionschemischen Gleichgewichtsumsatz abweichen (Warnatz, 2001). Vor allem die langsamen Reaktionsraten laufen nicht mehr vollständig ab und die Annahme eines „mixed is burnt“ Ansatzes ist hier nicht mehr ohne weiteres korrekt („mixed \neq burnt“). Die Reaktionskinetiken können der schnell ablaufenden Durchmischung nicht mehr folgen d.h. die Spezies haben zu wenig Zeit um zu reagieren. Durch die geringere Verweilzeit der Spezies laufen immer weniger chemische Reaktionen ab und die Wärmeerzeugung wird reduziert. Durch die dadurch bedingte Abnahme der Temperatur sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit weiter. Bei einer weiteren Erhöhung der Turbulenz kommt es zur Auslöschung der Flamme (Warnatz, 2001). Dieser kinetische Effekt muss unbedingt in die Betrachtungen miteinbezogen werden.

Eine wichtige Kennzahl in diesem Zusammenhang ist die Damköhler Zahl (kurz Da, benannt nach dem deutschen Chemiker Gerhard Damköhler). Diese turbulente Kennzahl ist definiert als (Peters, 1986 & 2000; Warnatz, 2001)

$$Da = \frac{v_L l}{v' l_F} \approx \frac{\tau_0}{\tau_R} \approx \frac{\text{Mischungszeit}}{\text{Reaktionszeit}} \quad (39)$$

wobei v_L die charakteristische Ausbreitungsgeschwindigkeit d.h. die laminare Flammengeschwindigkeit bedeutet. Des Weiteren steht l für die Wirbelgröße (entspricht l_K in den Abschätzungen aus Kap. 3.1.2), v' bedeutet die Geschwindigkeitsfluktuationen (Standardabweichung von der Strömungsgeschwindigkeit) und l_F die Flammenlänge. Die Damköhler Zahl entspricht ungefähr dem Verhältnis aus der Mischungszeit τ_0 (= makroskopische Zeitskala, entspricht τ_K in den Gl. (31) und (38)) und der Zeitskala der chemischen Reaktion τ_R und stellt eine wichtige Kennzahl bei der Wahl des Modells zur Simulation einer Gasverbrennung dar.

Damköhler definierte in einem Verbrennungsgebiet Zonen niedriger und Zonen hoher Turbulenz („small scale turbulence“ bzw. „large scale turbulence“). Außerdem verwendet er die Annahme, dass das Verhältnis der laminaren zur turbulenten Flammengeschwindigkeit s_L (entspricht v_L in Gl. (39)) bzw. s_T proportional dem Verhältnis der Flammenoberfläche (= Flammenfront) A_T zur Querschnittsfläche A eines Verbrennungskanals ist (Peters, 2000):

$$\frac{s_T}{s_L} = \frac{A_T}{A} \quad (40)$$

mit den zusätzlichen Annahmen, dass $s_T \approx v'$ bzw. $\frac{s_T}{s_L} = \left(\frac{D_T}{D}\right)^{\frac{1}{2}}$ mit D bzw. D_T als laminare bzw. turbulente Diffusionskoeffizienten. Des Weiteren sind D_T proportional dem Produkt $v'l$ bzw. D proportional $s_L l_F$ sodass man mit diesen Beziehungen die Damköhler Zahl Da gemäß Gl. (39) erhält (Peters, 2000). In hochturbulenten Zonen wird die Damköhler Zahl klein. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkung zwischen der Flammenfront und dem turbulenten Strömungsfeld auf einem kinetischen Effekt beruhen (Peters, 2000). Die Mischungszeiten werden sehr klein (d.h. der Zähler in Da) wodurch, wie bereits vorhin erwähnt, Reaktionskinetiken zunehmend vom Gleichgewichtsumsatz abweichen. In Zonen geringer Turbulenz hingegen nimmt die Damköhler Zahl zu und die Durchmischung der Spezies wird der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (Transport der Spezies zwischen der reaktiven und der inaktiven Verbrennungszone d.h. der Prozess verläuft mischungskontrolliert).

Für die Auswahl des Verbrennungsmodells in der gegenständlichen Arbeit müssen diese Erkenntnisse unbedingt mitberücksichtigt werden. Turbulente Gasphasenverbrennungsmodelle wie das PDF- bzw. das Flamelet- Konzept erfordern sehr große Damköhlerzahlen ($Da \gg 1$; Jos, 2006). Die Reaktionschemie muss also mischungskontrolliert ablaufen d.h. die Bedingung Reaktionszeitskala \ll Mischzeitskala muss erfüllt sein.

In den gegenständlich betrachteten Aggregaten trifft diese Da -Bedingung nur teilweise zu. Im Heizsystem der Kokereibatterie aber vor allem im Winderhitzer treten durch

Mischungszeiten im Bereich zwischen 10^{-3} und 10^{-4} s (siehe 3.1.2) Damköhlerzahlen im Bereich von $Da \leq 1$ auf. Zusätzlich treten noch langsamer verlaufende chemische Reaktionen wie z.B. die NO-Bildung auf. Diese besitzt Zeitskalen im Bereich von 50 ms bis 1 s was aus Abbildung 5 hervorgeht (Warnatz, 2001).

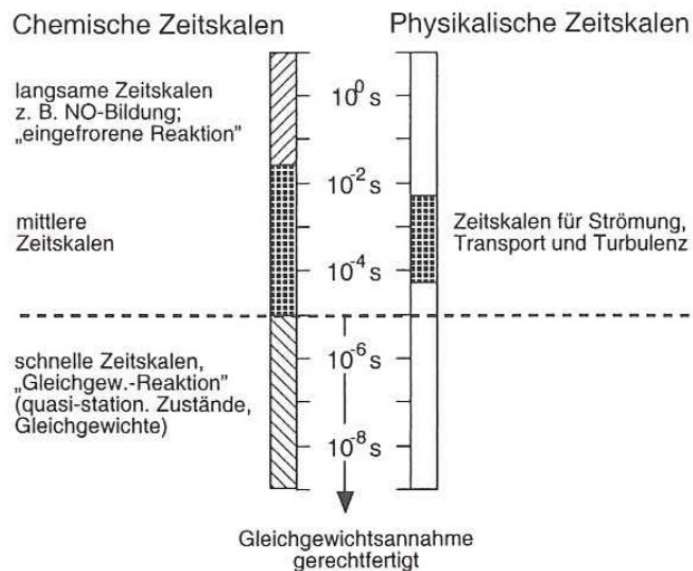


Abbildung 5: Zeitskalen von chemisch reagierenden Strömungen.

Diese Abbildung zeigt, dass beim Auftreten bestimmter Zeitskalen in chemisch reagierenden Strömungen gleich hohe chemische (z.B. für Verbrennungsreaktionen, Schadstoffbildung) und physikalische Zeitskalen (Strömung, Transport) auftreten und diese Prozesse daher gekoppelt betrachtet werden müssen. Somit brauchen realistische Strömungen eine gewisse Zeit bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist und die Annahme einer Gleichgewichtschemie nach dem Prinzip „gemischt ist gleich verbrannt“ („mixed is burnt“) ist nicht mehr eindeutig gerechtfertigt (Warnatz, 2001). In diesem Fall muss der Ansatz einer endlich schnellen Chemie in Verbindung mit detaillierten Reaktionskinetiken betrachtet werden, um eine realistische Schadstoffbildung modellieren zu können.

Bei einer Mischzeit von 4,1 ms für das Kokereiheizsystem bzw. 0,4 ms für den Winderhitzer ergeben sich für eine mittlere NO-Bildungszeit von $\tau_{R,NO} = 500$ ms (Warnatz, 2001) folgende Damköhlerzahlen:

$$Da_{Kokerei} = \frac{\tau_{K,Kokerei}}{\tau_{R,NO}} = \frac{4,1 \text{ ms}}{500 \text{ ms}} = 0,008 \quad (41)$$

$$Da_{Winderhitzer} = \frac{\tau_{K,Winderhitzer}}{\tau_{R,NO}} = \frac{0,4 \text{ ms}}{500 \text{ ms}} = 0,0008 \quad (42)$$

Die Annahme einer Gleichgewichtschemie gilt bei stöchiometrischen Konzentrationen für sehr hohe Temperaturen wie folgende Abbildung 6 zeigt. Diese Abbildung zeigt den Vergleich der Modellierung einer H₂-Luft Flamme unter Verwendung eines detaillierten Reaktionsmechanismus und einer Gleichgewichtsannahme. Nur bei Temperaturen über 1600 K zeigen Berechnungen mit detaillierten Reaktionsmechanismen und angenommene partielle Gleichgewichte ähnliche Verläufe.

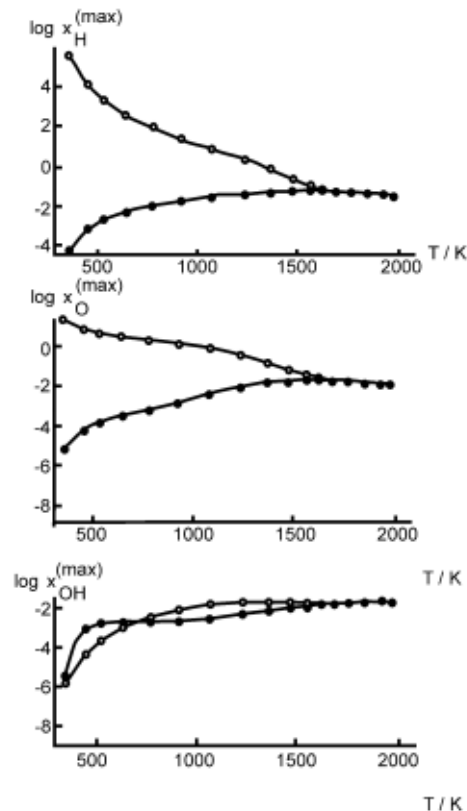


Abbildung 6: Maximale Molenbrüche von H, O und OH für vorgemischte stöchiometrische H₂-Luft Flammen (p = 1 bar); Verwendung eines detaillierten Reaktionsmechanismus (dunkle Punkte); Annahme eines partiellen Gleichgewichtes (helle Punkte); (Jos, 2006).

Unterhalb von 1600 K stellt sich also kein vollständiges Reaktionsgleichgewicht ein (Jos, 2006) wodurch in diesem Bereich die Reaktionskinetik der limitierende Faktor ist. Dies ist vor allem für die Berechnung der NO-Bildungskinetiken von Bedeutung. Denn sowohl O- als auch OH-Radikale sind wichtige Reaktanden im thermischen NO-Bildungsmechanismus (genauere Betrachtung der NO-Bildung siehe Kap. 3.2.4).

Aus den vorhergehenden Betrachtungen folgt, dass im Fall der Kokerei bzw. des Winderhitzers eine chemisch kontrollierte Reaktionskinetik vorliegt und es muss über die Verwendung des Ansatzes einer endlich schnellen Chemie („finite rate chemistry approach“; Jos, 2006) nachgedacht werden. Daher werden in der gegenständlichen

Arbeit, wie bereits in Kap. 2.1 erwähnt, das PDF-Flamelet-Konzept sowie das Eddy Dissipation Concept für die Modellierung der Turbulenz-Chemie Interaktion verwendet. Auf diese beiden Modelle wird im folgenden Unterkapitel genauer eingegangen.

3.2 Modellierung der Turbulenz-Chemie Interaktion

Das Ziel der Modellierung einer chemischen Reaktion wie z.B. die Verbrennung ist die Bestimmung des Reaktionsumsatzes der beteiligten Spezies. Während der Simulation werden die Transportgleichungen von K beteiligten Spezies gelöst. Diese weisen im Allgemeinen die Form (FLUENT, 2006)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_K) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i Y_K) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D_K \frac{\partial Y_K}{\partial x_i} \right) + R_K \quad \text{für } K = 1 \text{ bis } 16 \quad (43)$$

wobei Y_K den Massenbruch der Komponente K und R_K deren Reaktionsrate bedeuten. Der Speziesdiffusionskoeffizient D_K wird mit dem Fick'schen Gesetz berechnet (siehe auch Kap. 3.1.1) da dieser Ansatz für die Betrachtung einer reinen Gasphasenströmung ausreichende Gültigkeit besitzt. Der Index K reicht in der gegenständlichen Arbeit von 1 bis 16, da im Zuge der CFD-Studien ein Reaktionsmechanismus mit 16 Spezies (Yang und Pope, 1998; siehe dazu Kap. 3.2.3) verwendet wird. R_K ist definiert als (Weiß, 2010)

$$R_K = M_K \sum_{r=1}^{41} \left\{ k_r \left(\nu_{rK}^{(p)} - \nu_{rK}^{(a)} \right) \prod_{j=1}^N c_j^{\nu_{rj}^{(a)}} \right\} \quad \text{für } r = 1 \text{ bis } 41 \quad (44)$$

Dabei bedeutet M_K die Speziesmolmasse und der Parameter r erstreckt sich von 1 bis 41, da im gegenständlich verwendeten Reaktionsmechanismus 41 Elementarreaktionen auftreten. ν steht für die stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktionspartner und die Indices p und a bedeuten Produkt bzw. Ausgangsstoff einer Reaktion. Die Reaktionsrate k_r entspricht dem Arrhenius Ansatz

$$k_r = A_r * T^{b_r} * e^{\frac{-E_{Ar}}{R*T}} \quad (45)$$

welche bereits in Gl. (1) von Kap. 1 angeführt und beschrieben wurde.

Die Verwendung der RANS-Erhaltungsgleichungen (zeitgemittelte Gleichungen) führt dazu, dass der Term der Konvektion, der von der turbulenten Geschwindigkeitsfluktuation herrührt, wie bereits in Kap. 3.1.1 angemerkt, mithilfe des Gradientenansatzes (d.h. als Gradient des Mittelwertes) beschrieben werden. Damit kann dieser Term, der die Form gemäß folgender Gl. (46) besitzt (Weiß, 2010)

$$\overline{\rho u'_i Y'_K} = \frac{\nu_T}{Sc_T} \left(\frac{\partial \overline{Y_K}}{\partial x_i} \right) \quad (46)$$

mit ν_T als turbulenter Viskosität und Sc_T als turbulenter Schmidt-Zahl (siehe auch Gl. (15 a), mit dem k-ε-Turbulenzmodell beschrieben werden.

Der nichtlineare chemische Quellterm, der in den Speziestransportgleichungen enthalten ist und den Reaktionsumsatz der Spezies berechnet, muss separat beschrieben werden. In turbulenten Strömungen ändern sich die Mischungsverhältnisse dauernd sodass der Quellterm nicht durch zeitlich gemittelte Größen beschrieben werden kann. Betrachtet man z.B. temperaturabhängige nichtlineare Ratengesetze der Bildung bestimmter Spezies, so führt die Verwendung einer gemittelten Temperatur anstelle der tatsächlich auftretenden minimalen bzw. maximalen Werte zu völlig konträren Ergebnissen. Ein Fall, wo diese Tatsache besonders auftritt, wird im Rahmen der Studien dieser Arbeit betrachtet. Dabei handelt es sich um die Stickoxidbildung. Hier sind die Ratengesetze der Bildungskonstanten hochgradig temperaturabhängig (siehe auch Kap. 3.2.4) und die Reaktionen weisen teilweise hohe Aktivierungsenergien auf. Somit beschränkt sich die NO_x -Bildung auf jene Zonen in einem Verbrennungsraum, wo die höchsten Temperaturen auftreten (Warnatz, 2001). Eine gemittelte Temperaturangabe kleiner als die Spitztemperatur führt zu stark verfälschten Schadstoffkonzentrationen. Daher bedarf es Methoden der Turbulenz-Chemie-Interaktion d.h. separate Modelle, welche die Reaktionsgeschwindigkeiten d.h. den Umsatz chemischer Reaktionen berechnen. In diesem Kapitel werden jene beiden Speziestransportmodelle beschrieben, die im Zuge der CFD-Studien dieser Arbeit verwendet wurden.

3.2.1 PDF-Flamelet-Ansatz

Der PDF-Flamelet-Ansatz zur Beschreibung der Turbulenz-Chemie-Interaktion ist eine Kombination aus 2 Modellen, dem PDF-Konzept, das auf Pope (1985) zurückgeht und dem Laminar-Flamelet-Modell, das Peters (1984, 2000) für die Betrachtung von turbulenten Mischvorgängen angewendet hat. Wie bereits im Kap. 2.1 erwähnt wurde, verwendet das PDF-Konzept als Basis für den Speziesumsatz die Methode der nicht vorgemischten Verbrennung (Non-premixed-combustion), wobei Brenngas und Oxidationsmittel in getrennten Kanälen in den Verbrennungsraum strömen und sich erst dort vermischen. Somit stellt die Diffusion der Reaktanden den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Daher wird in der Literatur die Methode der nicht vorgemischten Verbrennung auch als Diffusionsflamme bezeichnet (Warnatz, 2001).

Die idealisierte Annahme einer unendlich schnellen Chemie vereinfacht die Betrachtungen einer nicht vorgemischten Verbrennung. Dies bedeutet, dass die Freistrahlen von Brennstoff und Oxidationsmittel reagieren, sobald sie aufeinander treffen. Damit müsste nur noch die Geschwindigkeit der Vermischung bestimmt werden. Jedoch ist die Beschreibung dieser Mischvorgänge bedingt durch die unterschiedlichen Dichten der Fluide relativ komplex. Die vereinfachende Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten für alle beteiligte Spezies bedeutet gleich schnelle Diffusion für alle Reaktanden zur Reaktionsfront. Nimmt man zusätzlich eine inkompressible turbulente Strömung an, kann in der Non-premixed-combustion Methode der instantane thermochemische Zustand eines Fluids mit einer einzigen skalaren Erhaltungsgröße, dem Mischungsbruch, beschrieben werden. Die Annahme gleicher

Diffusionskoeffizienten ist problematisch für laminare Strömungen, jedoch akzeptabel für turbulent ausgebildete Strömungen. Der Mischungsbruch wird in der Literatur häufig mit f (nicht zu verwechseln mit der joint-PDF, vgl. Kap. 2.1) aber auch mit dem Symbol ξ abgekürzt und ist definiert als (FLUENT, 2006)

$$f = \frac{Z_i - Z_{i,ox}}{Z_{i,fuel} - Z_{i,ox}} \quad (47)$$

wobei Z_i den Massenbruch des Elementes i bedeutet. Das tiefgestellte Kürzel ox bedeutet den Wert am Eintritt des Oxidationsmittelstroms und das tiefgestellte $fuel$ bedeutet den Wert am Eintritt des Brennstoffstromes. Im Folgenden wird in der gegenständlichen Arbeit das Symbol ξ für den Mischungsbruch verwendet. Der Mischungsbruch gibt den elementaren Anteil an, der aus dem Brennstoff stammt (FLUENT, 2006). Somit beschreibt diese Variable brennstoffreichere und brennstoffärmere Zonen. Der Wertebereich von ξ erstreckt sich von 0 bis 1, wobei 1 das Gebiet reinen Brennstoffs und 0 reines Oxidationsmittel bedeuten.

Für den Mischungsbruch ergibt sich eine Erhaltungsgleichung gemäß Gl. (48); (Jos, 2006)

$$\frac{\partial(\rho \xi)}{\partial t} + \text{div}(\rho \bar{v} \xi) - \text{div}(\rho D \cdot \text{grad} \xi) = 0 \quad (48)$$

In Gl. (48) fällt auf, dass es für den Mischungsbruch keinen Quellterm gibt. Man nennt ξ (bzw. f) auch eine skalare Erhaltungsgröße („Pseudoerhaltungsgröße“). Trifft man eine weitere Annahme, dass die Lewis Zahl $Le = 1$ definiert wird, kann ξ auch für die Beschreibung der Energiefreisetzung d.h. die Temperaturverteilung in einem Verbrennungsraum verwendet werden. Somit können alle skalaren Größen (Dichte, Temperatur, Spezieskonzentrationen) mithilfe des Mischungsbruchansatzes bestimmt werden.

Die Interaktion zwischen der Strömungsturbulenz und der Reaktionschemie (Turbulenz-Chemie-Kopplung) erfolgt über eine Häufigkeitsverteilung (PDF, $p(f)$) der Zahlenwerte des Mischungsbruchs. Diese stellt eine Mittelungsfunktion dar und ist gemäß folgender Gl. (49) definiert (Warnatz, 2001):

$$p(\xi) \Delta \xi = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum \tau_i \quad (49)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion beschreibt die zeitabhängige Fluidzusammensetzung zu einem bestimmten Zeitpunkt mit $\Delta \xi$ als fluktuierenden Wertebereich des Mischungsbruchs, T als betrachteten Zeitraum und τ_i als Zeitspanne, in der der Mischungsbruch im $\Delta \xi$ Band liegt. Die berechneten gemittelten

skalaren Werte ϕ_i werden als Funktionen des Mischungsbruches, der Varianz des Mischungsbruches sowie der Enthalpie in look-up Tabellen in der Form

$$\phi_i = \phi_i(\xi, H) \quad (50)$$

abgespeichert und während der Simulationsberechnung abgerufen.

Abbildung 7 zeigt einen grafischen Zusammenhang zwischen dem zeitlichen Mischungsbruchverlauf $f(T)$ ($=\xi(T)$, siehe Abbildung 7 b) und der entsprechenden zugehörigen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $p(f = \xi)$ (Abbildung 7 a). Für einen bestimmten Mischungsbruch besitzt die PDF ein Maximum. Das heißt, dass einem Ortspunkt im Inneren einer Mischungsschicht liegt eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit vor, eine Mischung aus Brennstoff und Oxidationsmittel anzutreffen. Jedoch ergeben sich durch die turbulenten Fluktuationen permanent örtliche Verschiebungen der Brennstoff- und Oxidationsmittelschichten sodass der Ortspunkt in einem gewissen Zeitraum T schwankende Mischungsbruchwerte annimmt. (Warnatz, 2001). $p(f = \xi)$ ermittelt die Häufigkeit bestimmter Schwankungen des Mischungsbruches.

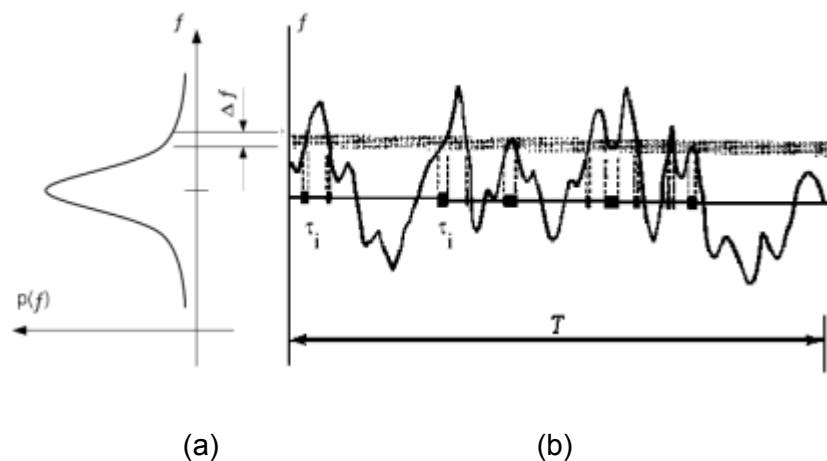


Abbildung 7: Grafische Darstellung der PDF (FLUENT, 2006); Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $p(f = \xi)$ (a); Fluktuierender Verlauf des Mischungsbruches an einem bestimmten Ortspunkt im Strömungsfeld (b).

Die skalaren Werte ϕ_i in den look-up Tabellen beschreiben den Zustand eines reaktionschemischen Gleichgewichtsumsatzes. Hingegen treten in einem turbulenten Strömungsfeld Schwankungen der Zustandsvariablen Strömungsgeschwindigkeit, Druck, Temperatur, Spezieskonzentrationen als Funktion der Zeit auf. Damit fluktuert auch der Mischungsbruch (Weiß, 2010). Durch die RANS-Annäherung werden zeitgemittelte Größen dieser Variablen ermittelt. Somit werden Spezieskonzentrationen doppelt gelöst, nämlich einerseits aus der Turbulenzbetrachtung und andererseits aus den thermochemischen Gleichgewichtswerten (FLUENT, 2006). Die Betrachtung der

Turbulenz entscheidet nun darüber ob eine reaktive Mischung der Spezies vorliegt oder nicht. Im Falle einer reaktiven brennbaren Mischung wird ξ bestimmt und aus der look-up Tabelle entnommen, um damit den Speziesumsatz zu bestimmen.

Um das PDF-Konzept verwenden zu können, muss die Form der Funktion bekannt sein. Da die reale Form der PDF jedoch unbekannt ist, wird zur Bestimmung der Form der Kurvenscharen häufig die mathematische „Beta-Funktion“ (β -Funktion) B herangezogen (Jos, 2006). Diese kann in ihrer allgemeinen Form gemäß folgender Gl. (51) angeschrieben werden (Warnatz, 2001):

$$B(\alpha, \beta) = \int_0^1 t^{\alpha-1} (1-t)^\beta dt \quad (51)$$

Der große Vorteil dieser Funktion liegt darin, dass sie nur von zwei Parametern α und β abhängt, wodurch diese Funktion relativ einfach und flexibel anwendbar wird. Für die PDF-Bestimmung unter Verwendung des Mischungsbruchansatzes sind der Mittelwert des Mischungsbruches $\bar{\xi}$ (Favre-gemittelt d.h. dichtegewichtete Mittelung des Mischungsbruchs) sowie dessen Varianz $\overline{\xi'^2}$ die Parameter der „presumed β -function“. Für diese beiden Größen werden eigene Transportgleichungen gelöst. $\bar{\xi}$ und $\overline{\xi'^2}$ werden zur Bestimmung der Parameter α und β in der β -Funktion verwendet. Gl. (52) und Gl. (53) zeigen die PDF-Transportgleichungen des Mischungsbruches und dessen Varianz

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \bar{\xi}) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i \bar{\xi}) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_t} \frac{\partial \bar{\xi}}{\partial x_i} \right) + S_m \quad (52)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \overline{\xi'^2}) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i \overline{\xi'^2}) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_t} \frac{\partial \overline{\xi'^2}}{\partial x_i} \right) + C_g \mu_t \left(\frac{\partial \overline{\xi'^2}}{\partial x_i} \right)^2 - C_d \rho \frac{\varepsilon}{k} \overline{\xi'^2} \quad (53)$$

mit den Modellkonstanten $\sigma_t = 0,7$, $C_g = 2,86$ und $C_d = 2,0$ gelöst (FLUENT, 2006).

In Gl. (52) tritt der turbulente Austauschkoefizient μ_t auf (entspricht ν_T ; Warnatz, 2001; Bedeutung siehe Kap. 0). S_m in Gl. (52) bedeutet einen Quellterm für den Massentransfer in die Gasphase.

In der gegenständlichen Arbeit wurde für die CFD-Studie des Kokereiheizsystems ein nicht adiabter „presumed-pdf-approach“ verwendet. Damit werden die gemittelten skalaren Größen der Gaszusammensetzung, der Dichte und der Temperatur bestimmt.

Mit steigender Freistrahlggeschwindigkeit der Gasströme weicht die Chemie bedingt durch die veränderten turbulenten Zeitskalen der Vermischung immer stärker vom Gleichgewicht ab. Sobald bestimmte Strömungsgeschwindigkeiten erreicht sind, erreichen die Reaktionszeitskalen ungefähr die Zeitskalen der Durchmischung. Bei einer weiteren Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit erlischt die Flamme. Somit ist die an

diesem Punkt die Annahme einer unendlich schnellen Chemie nicht mehr gültig und die PDF-Modellierung muss um ein Konzept erweitert werden, um endlich schnelle chemische Prozesse, die sich nicht im Gleichgewichtszustand befinden, zu beschreiben (Warnatz, 2001). Dieses Konzept nennt sich „Laminar Flamelet Concept“ und berechnet die Struktur und die Streckung einer turbulenten Flamme resultierend aus einer Dissipation der turbulenten kinetischen Energie. Somit ist dieses Konzept geeignet, chemische Teilprozesse des Verbrennungsvorganges, die vom Gleichgewicht abweichen, zu beschreiben. Die grundlegende Annahme dieses Konzeptes besteht darin, dass die turbulente Flamme d.h. die Zone wo die Verbrennung abläuft, aus einem Ensemble von dünnen gestreckten laminaren Flammen sogenannten „Flamelets“ in einer modellhaften diffusiven Gegenstromkonfiguration von Brenngas und Oxidationsmittel angenähert wird (Peters, 1984, 2000).

Abbildung 8 zeigt eine Prinzipskizze des Flameletkonzeptes. Praktisch in jeder Zelle des Kontrollvolumens existiert eine Gegenstromkonfiguration, sobald die Wirbel des Oxidationsmittelstromes (blaue Wirbel mit durchgezogenen Linien) auf die Wirbel des Brennstoffstromes (rote strichlierte Wirbel) treffen. Dies bedeutet, dass es für jeden Raumpunkt im betrachteten Verbrennungsgebiet eine andere Gegenstromflamme gibt. Die Gesamtheit der eben erwähnten „Flamelets“ ergibt somit durch das Zusammenspiel von Transport und Reaktionskinetik die Flamme bzw. die Flammenfront (Weiß, 2010). Diese lokale Scherung wird mit dem Flameletkonzept beschrieben.

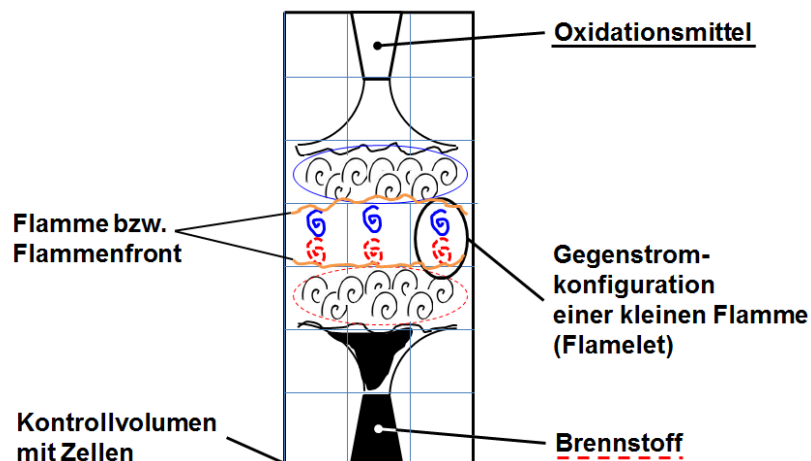


Abbildung 8: 2 D-Konfiguration einer Gegenstromflamme.

Eine zentrale Größe dieses Konzeptes ist die skalare Dissipationsrate χ mit der Einheit s^{-1} . Sie wird als Kehrwert der charakteristischen Diffusionszeit angesehen und beschreibt die Ausdehnung der Flamelets (Peters, 1984) und damit die Abweichung vom Gleichgewicht. Zur exakten Beschreibung der Flammenoberfläche werden vor der Simulationsberechnung Flamelettabellen, welche unabhängig von der Strömung sind, erzeugt. In diesen Tabellen wird χ als skalarer Parameter verwendet und in einem

weiteren preprocessing step wird die Abhängigkeit von χ zum Mischungsbruch errechnet. Dies ist nötig, um die Flammenoberfläche zu definieren. An der Flammenoberfläche ergibt sich eine skalare Dissipationsrate von $\chi = \chi_{st}$ mit χ_{st} als Dissipationsrate am Punkt des stöchiometrischen Mischungsbruches. Die Fläche des stöchiometrischen Mischungsbruches definiert demnach die Flammenoberfläche (Peters, 1984, 2000). Mit der Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Mischungsbruch und χ kann die PDF-Erhaltungsgleichung der skalaren Variablen um die Flamelet-Gleichungen erweitert werden (Peters, 2000).

$$\bar{\phi}_i = \iint \varphi_i(\xi, \chi_{st}) p(\xi, \chi_{st}) d\xi d\chi_{st} \quad (54)$$

Am stöchiometrischen Punkt kann die lokale Dehnrates a der Flamme in Abhängigkeit von der skalaren Dissipationsrate und des Mischungsbruches folgender Gl. (55) miteinander verknüpft werden (Peters, 2000):

$$\chi_{st} = \frac{a}{\pi} \cdot \exp\left\{-2 \left[\operatorname{erfc}^{-1}\left(2\xi_{st}^2\right)\right]^2\right\} \quad (55)$$

wobei erfc^{-1} die Inverse der komplementären Gauß'schen Fehlerfunktion bedeutet. Während der Flamelet-Tabellengenerierung werden die Spezieskonzentrationen tabelliert abgespeichert indem die Dehnrates d.h. die Scherrates bis zu einem Maximum erhöht wird, bis die Flamme erlischt und die Speziesreaktionsumsätze gemäß den Ratengesetzen 0 werden. An diesem Punkt kann der Wärmeabtransport durch die Wärmeproduktion der Verbrennung nicht mehr kompensiert werden und die Flamme erlischt (Peters, 1984 & 1986).

3.2.2 Eddy Dissipation Concept (EDC)

Das PDF-Flamelet-Konzept berücksichtigt eine modellhafte idealisierte Gegenstromkonfiguration von Brennstoff und Oxidationsmittel. Daher stellt dieses Konzept nicht für jede Problemstellung das optimale Modell zur Berücksichtigung der Turbulenz-Chemie-Interaktion dar. Das Eddy Dissipation Concept, das auf dem Eddy Break-Up Modell von Spalding (1971) sowie dem Eddy Dissipation Modell von Magnussen und Hjertager (1977) basiert, modelliert eine turbulente Strömung unter Berücksichtigung globaler Reaktionsmechanismen und kann somit auch Radikalkonzentrationen realitätsnah abbilden, da für jede auftretende Spezies eine eigene Transportgleichung gemäß der angeführten Gl. (43) in Kap. 3.2 gelöst wird. Dies führt zu einem steigenden Rechenaufwand, je mehr Spezies an einem Verbrennungsprozess teilnehmen.

Beim EDC wird angenommen, dass die während der Verbrennung ablaufenden chemischen Reaktionen in turbulenten kleinen Zonen, sogenannten „turbulent fine structures“ stattfinden, wo eine Dissipation der turbulenten kinetischen Energie auftritt (Gran und Magnussen, 1996). Für eine Modellierung der Reaktionschemie müssen der

Volumenanteil sowie der Stoffstrom (= Massenstrom), der zwischen dem umgebenden Fluid und den Wirbelstrukturen transportiert wird, bekannt sein (Magnussen, 1981, 1989).

In einer turbulenten Strömung existieren unterschiedlich große Wirbelelemente. Dabei wird Energie von den größeren Wirbeln in kleinere transportiert, und mechanische Energie wird in Wärme umgewandelt. Dies wird als Dissipation der Energie bezeichnet (Magnussen, 1981, 1989) wobei größere Wirbelelemente durch die Turbulenz in kleinere zerrissen werden. Die stufenförmige Energieumwandlung wird auch Energiekaskade genannt und stellt ein grundlegendes Konzept des EDC dar. Ein schematischer Überblick über den Mechanismus der Energiekaskade gibt Abbildung 9 (Magnussen, 1981, 1989; Ertesvag & Magnussen, 2000). Diese zeigt die Umwandlung der mechanischen Strömungsenergie in Wärme durch den Einfluss der turbulenten kinetischen Energie. Die Größe w' wird auch als Wirbelstärke bezeichnet und stellt die eingebrachte mechanische Energie der Strömung dar und ist definiert als (Magnussen, 1981)

$$w' = \frac{u'}{L'} \quad \text{mit} \quad u' = \left(\frac{2}{3} k \right)^{\frac{1}{2}} \quad (56)$$

wobei u' eine Turbulenzgeschwindigkeit bedeutet. Die turbulente kinetische Energie k der Strömung und die Dissipation ε werden mit den Transportgleichungen des Turbulenzmodells berechnet wobei ε definiert ist als (Ertesvag & Magnussen, 2000)

$$\varepsilon = q' + q'' + \dots + q_n + \dots + q^* \quad (57)$$

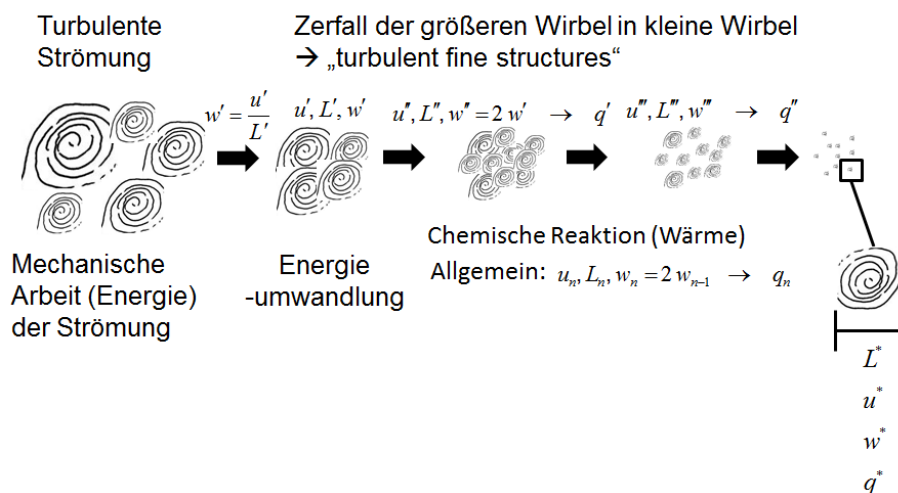


Abbildung 9: Schematische Darstellung der EDC Energiekaskade.

Den ersten Level in der Turbulenzkette stellen die großen energiereichen Wirbelstrukturen dar. Diese Wirbellängenskala wird beschrieben durch den Parameter L' . Der Energietransfer q' ist definiert als (Ertesvag & Magnussen, 2000)

$$q' = C_{D2} \nu w'^2 \quad (58)$$

mit $C_{D2} = 0,50$ eine Modellkonstante und ν als kinematischer Viskosität. Die nächste Stufe der Energiekaskade stellt den Teil der Energie dar, welche von der ersten zur zweiten Stufe transportiert wird und als $w'' = 2 w'$ definiert ist (Magnussen, 1981). Dabei erfolgt wie eben erwähnt eine Umwandlung der Energie in Wärme mit dem Eintrag q'' . Analog erfolgen die weiteren Stufen sodass die Energieumwandlungsrate w_n als $w_n = 2 w_{n-1}$ mit den Parametern u_n, L_n definiert werden kann. In den kleinsten Wirbelstrukturen treten die Parameter u^*, L^*, w^* auf

In den „turbulent fine structure“ - Bereichen wird eine totale Durchmischung der reaktiven Spezies angenommen, sodass diese Wirbelelemente als ideal durchmischte Rührkesselreaktoren (totally mixed area) angesehen werden können. Die Länge γ des reaktiven Strömungsgebietes, das von den „turbulent fine structures“ eingenommen wird, ist in folgender Gl. (59) definiert

$$\gamma = \left(\frac{3C_{D2}}{4C_{D1}^2} \right)^{1/4} \left(\frac{\nu^* \varepsilon}{k^2} \right)^{1/4} \quad (59)$$

wobei $C_{D1} = 0,134$ eine weitere Modellkonstante und ν^* die kinematische Viskosität des Fluids innerhalb des „turbulent fine structure“ bedeuten. Der Volumenanteil der „turbulent fine structures“ wird als dritte Potenz γ^3 berechnet (Gran und Magnussen, 1996). Der Zeitraum τ^* für den Massentransfer zwischen den „fine structures“ und dem umgebenden Fluid kann durch Gl. (60) definiert werden als

$$\tau^* = \left(\frac{C_{D2}}{3} \right)^{1/2} \left(\frac{\nu^*}{\varepsilon} \right)^{1/2} \quad (60)$$

τ^* dient als Bewertungsparameter der Reaktionskinetik d.h. anhand der Größenordnung kann vorhergesagt werden, ob die Reaktion Mischungskontrolliert oder chemisch kontrolliert abläuft (Magnussen, 1981).

Der Quellterm R_K der Speziestransportgleichung einer Komponente K ist definiert als (Gran, 1996; FLUENT, 2006)

$$R_K = \frac{\rho \gamma^2}{\tau^* (1 - \gamma^3)} (Y_K^* - Y_K^0) \quad (61)$$

mit Y_K^* als Speziesmassenbruch der Komponente K in der „fine structure“ Zone nach der Reaktionszeit τ^* und Y_K^0 als Speziesmassenbruch im umgebenden Fluid. Die Größenordnung der Umsatzrate ist beschränkt auf das Ausmaß der Durchmischung (= Stoffübergang) zwischen den „fine structures“ und dem umgebenden Fluid. Dabei wird

ein Anteil χ der „fine structures“ definiert, welche reaktiv sind und an der Verbrennungsreaktion teilnehmen und somit Wärme freisetzen. Dieser Parameter ist definiert als (Magnussen, 1981)

$$\chi = \frac{\frac{\bar{c}_{Pr}}{\left((1 + r_{fu}) \cdot Y_{\lambda} \right)}}{\frac{\bar{c}_{Pr}}{(1 + r_{fu}) \cdot \bar{c}_{fu}}} \quad (62)$$

mit \bar{c}_{Pr} und \bar{c}_{fu} als mittlerer lokalen Konzentrationen der Verbrennungsprodukte sowie des Brennstoffes sowie Y_{λ} als Massenbruch, der von den „turbulent structures“ eingenommen wird. r_{fu} steht für den stöchiometrischen Sauerstoffbedarf. Somit kann die Reaktionsumsatzrate, welche im Reaktionsquellterm R_K der Speziestransportgleichung gelöst wird, allgemein definiert werden als (Magnussen, 1981, 1989)

$$R_{fu} = \dot{m} \cdot \frac{\chi}{1 - Y_{\lambda}} \cdot \bar{c}_{min} \quad (63)$$

mit \bar{c}_{min} als Minimalwert der Brennstoffkonzentration \bar{c}_{fu} bzw. der lokalen mittleren Sauerstoffkonzentration $\frac{\bar{c}_{O2}}{r_{fu}}$.

Da eine EDC-Simulationsberechnung durch die größere Anzahl an Transportgleichungen relativ CPU aufwändig werden kann, wird in der Literatur eine Step-by-step Lösungsprozedur vorgeschlagen (FLUENT, 2006). Dabei besteht der erste Schritt in der Berechnung einer CFD Berechnung mit der Annahme einer Gleichgewichtskemie, um eine Startlösung zu generieren. Dies kann z.B. mithilfe einer Equilibrium Non premixed PDF Simulation erfolgen. Anschließend erfolgt die Implementierung eines chemischen Reaktionsmechanismus (z.B. im CHEMKIN, Format, siehe dazu auch Kap. 3.2.3), um die Kinetiken der beteiligten Spezies betrachten zu können und in weiterer Folge die Verwendung des EDC als Speziestransportmodell. Dabei hat man die Möglichkeit, die Speziestransportgleichungen vorerst zu deaktivieren und anfangs nur das Strömungs- und Temperaturfeld bis zu einem konvergenten Zustand zu berechnen. Darauf basierend kann anschließend der Speziesumsatz modelliert werden. Während der EDC Berechnungen kann die Konvergenz durch einen sogenannten „Acceleration Factor“ beschleunigt werden. Dieser Faktor kann zwischen 0 und 1 variiert werden, wobei 0 eine langsame aber stabile Berechnung bedeutet. Wird der Faktor gegen 1 erhöht, führt dies zu einer schnelleren Konvergenz, jedoch muss man zunehmend mit einem instabilen Verhalten rechnen d.h. oszillierenden Residuen (diese Größen geben den Verlauf der Konvergenz während einer CFD Simulation) können auftreten.

Eine weitere Methode, den zeitlichen Rechenaufwand bei der Modellierung detaillierter Reaktionsmechanismen zu minimieren, beschreibt Pope (1997). Diese Methode nennt

sich „in situ adaptive tabulation“ (kurz ISAT). Pope entwickelte den ISAT Ansatz für PDF-Simulationen, jedoch wird diese auch für das EDC Modell angewendet. An einem beliebigen Punkt in einem Berechnungsdomain kann der Zustand ϕ des Fluids gemäß Gl. (64) beschrieben werden;

$$\phi = (Y_1, Y_2, \dots, Y_n, h, p) \quad (64)$$

wobei Y den Speziesmassenbruch von n -Spezies, h die Enthalpie und p den Druck bedeuten. Beim Ablauf einer chemischen Reaktion erfolgt die direkte Integration des Reaktionsquellterms;

$$\phi^1 = \phi^0 + \int_0^{\Delta t} S dt \quad (65)$$

ϕ^0 bedeutet die anfängliche Fluidzusammensetzung an einem Punkt des Fluids, Δt den Reaktionszeitschritt und S den Reaktionsumsatz. Die Berechnung von ϕ^1 wird auch als Mapping bezeichnet. ϕ^0 und ϕ^1 bilden den ersten Tabelleneintrag. Nun wird das nächste Mapping für einen neuen Punkt im Fluid bestimmt. Die Simulation errechnet eine Zusammensetzung an diesem Punkt und vergleicht den Wert mit der Tabelle d.h. es wird eine Abfrage durchgeführt. Der englische Ausdruck dafür lautet „query“. In Pope (1997) werden die abgefragten Matrizen mit dem untergestellten Buchstaben q für query bezeichnet. Das Mapping ϕ^1_q ergibt sich mittels linearer Interpolation der Werte aus der ISAT-Tabelle aus folgender Gl. (66);

$$\phi^1_q = \phi^1 + A(\phi^0_q - \phi^0) \quad (66)$$

ϕ^0_q bedeutet die abgefragte Startzusammensetzung des Fluidpunktes und A beschreibt den Gradienten der Mappingmatrix $\left(A = \frac{\partial \phi^1}{\partial \phi^0} \right)$. Die Berechnung der

Spezieszusammensetzung (Massenbrüche) sowie andere skalare Größen wie Enthalpie und Druck erfolgt „on the fly“, also während der Simulationsberechnung. Jeder Tabelleneintrag entspricht dabei der Fluidzusammensetzung an einem Punkt in der Berechnungszelle. Die Genauigkeit der ISAT-Methode wird durch einen Fehlertoleranzparameter ε_{tol} überprüft. Er beschreibt die Abweichung des lokalen Fehlers ε der berechneten Werte von den in der Tabelle gespeicherten Werten. Um die Matrix ϕ^0 wird ein Ellipsoid of Accuracy (kurz EOA) gebildet, das alle berechneten Werte ϕ_q enthält, deren Fehler kleiner als ε_{tol} beträgt. ε_{tol} wird vor der Simulation festgelegt (z.B. in FLUENT erhält der Faktor ε_{tol} standardgemäß den Wert von 10^{-3}).

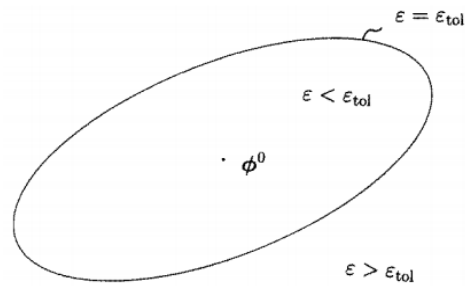


Abbildung 10: Ellipsoid of Accuracy für die Matrix ϕ^0 eines Punktes im Fluid (Pope, 1997).

Liegt der Wert für ε innerhalb der Toleranz, ist die errechnete Lösung genau genug. Liegt der Fehler außerhalb des EOA wird ein neuer Tabelleneintrag erstellt.

Der große Vorteil der ISAT-Methode ist, dass nur ein bestimmtes Gebiet des Berechnungsdomains betrachtet wird, in dem reaktive Spezies auftreten d.h. wo eine chemische Reaktion stattfindet und die passenden Reaktionsbedingungen herrschen (d.h. z.B. die notwendigen Temperaturen für den Ablauf chemischer Reaktionen). Dieses Gebiet wird „accessed region“ genannt. Dadurch muss nicht die gesamte Gasströmung auf einmal betrachtet werden, sondern die Transportgleichungen der Turbulenz, der Masse-, Impuls- und Energieerhaltung sowie die Speziestransportgleichungen werden nur in den Zellen gelöst, die in der accessed region liegen. Damit kann der zeitliche Aufwand zur Simulation turbulenter Strömungen um bis zu einem Faktor 10^3 reduziert werden (Pope, 1997).

3.2.3 Reaktionsmechanismen zur Schadstoffmodellierung

In diesem Unterkapitel erfolgt die Beschreibung von Reaktionsmechanismen, die als thermodynamische und kinetische Grundlagen zur Betrachtung von Verbrennungsreaktionen dienen. Nach einer Einleitung soll hier vor allem der Reaktionsmechanismus der Methanverbrennung beschrieben werden, da dieser in den gegenständlichen Studien dieser Arbeit Verwendung findet.

Für die Modellierung sowie zur Berechnung des Umsatzes einer Verbrennung benötigt man kinetische Parameter zur Bestimmung der Bildungskonstanten der Elementarreaktionen, an denen alle beteiligten Spezies involviert sind. Diese Parameter und Reaktion sind in chemischen Reaktionsmechanismen enthalten. Ein Reaktionsmechanismus ist eine tabellierte Darstellung der an einer Verbrennung teilnehmenden Spezies und Elementarreaktionen. Die Geschwindigkeitskonstante (Bildungskonstante) k_i [in $\text{cm}^3 / \text{mol s}$] einer Reaktion i wird dabei mit der erweiterten Arrhenius Gleichung gemäß folgender Gl. (67) berechnet (Warnatz, 2001).

$$k_i = A_i \cdot T^{b_i} \cdot e^{\frac{-E_{A_i}}{R \cdot T}} \quad (67)$$

Dabei bedeuten A_i den preexponentiellen Faktor, T die Temperatur, b_i den Temperaturkoeffizienten und E_{A_i} die Aktivierungsenergie der Elementarreaktion i in [J / mol].

Es existiert eine Vielzahl von Reaktionsmechanismen, die für die Verbrennung von diversen Kohlenwasserstoffen in CFD Berechnungen implementiert werden können. Dabei unterscheiden sich die Mechanismen durch die Anzahl der beteiligten Spezies sowie die Anzahl der Elementarreaktionen. Die Verbrennung von Methan stellt einen Prozess dar, der durch viele Reaktionsmechanismen beschrieben werden kann. Dabei finden detaillierte Mechanismen wie der GRI 3.0 Anwendung. Dieser stammt aus einer Kooperation der Universitäten von Kalifornien Berkley, Stanford und Texas (Austin) unter finanzieller Unterstützung des Gas Research Institute (GRI) und beschreibt u.a. neben der Verbrennung von Methan und Erdgas auch die NO-Bildung unter Berücksichtigung der Propan und C₂-Oxidation (Kohlenwasserstoffe mit 2 Kohlenstoffatomen; Bowman, 2005). Dieser Mechanismus besteht aus 53 Spezies und 325 Elementarreaktionen.

Da eine zunehmende Anzahl an Reaktionen mit einem steigenden Rechenaufwand verbunden ist, stellt die Rechenkapazität einen limitierenden Faktor dar. Um dennoch Reaktionsmechanismen verwenden zu können, die zwar nicht einem detaillierten entsprechen, aber dennoch eine ausreichende Genauigkeit besitzen, kann man sich der Quasistationarität von Spezies zu Hilfe nehmen (Jos; 2006). Dabei wird angenommen, dass bestimmte reaktive Zwischenprodukte sehr kurzlebig sind und durch Folgereaktionen sofort weiterreagieren. Damit können diese Spezies aus dem Reaktionsmechanismus entfernt werden wodurch sich auch die Anzahl der Elementarreaktionen reduziert.

Durch die Anwendung von Mechanismusanalysen kann die Anzahl der Spezies und der Elementarreaktionen auf eine bestimmte für den gegenständlichen Verwendungszweck relevante Anzahl reduziert werden (Warnatz, 2001; Jos, 2006). Somit bieten reduzierte Reaktionsmechanismen eine Alternative zu den detaillierten. Nachfolgend wird eine bedeutende Analysenmethode beschrieben.

Empfindlichkeitsanalysen, auch Sensitivitätsanalysen genannt, identifizieren jene Elementarreaktionen eines Reaktionsmechanismus, die großen Einfluss auf die Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten für die Ratengesetze aufweisen. Somit können jene Reaktionen gefunden werden, die geschwindigkeitsbestimmende Schritte darstellen und daher nicht aus dem Mechanismus entfernt werden dürfen. Andere Gleichungen, die nur geringe Bedeutung für den Umsatz zeigen, haben für die gegenständlichen Verbrennungsbedingungen (Druck, Temperatur usw.) keine Relevanz und können daher aus dem Mechanismus eliminiert werden. Nimmt man einen Reaktionsmechanismus, der aus R Reaktionen und S Spezies besteht, so erhält man Zeitgesetze in Form gewöhnlicher Differentialgleichungen (Warnatz, 2001)

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = F_i(c_1, \dots, c_s; k_1, \dots, k_R) \quad \text{mit } i = 1, 2, \dots, S. \quad (68)$$

Diese beschreiben die Konzentrationen der Spezies wobei die partiellen Ableitungen der Zeitgesetze nach k_R $\left(= \frac{\partial c_i}{\partial k_R} \right)$ Sensitivitätskoeffizienten $E_{i,r}$ genannt werden bzw. in dimensionsloser Form als $E_{i,r}^{rel} = \frac{k_R}{c_i} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial k_R}$ definiert sind. Mithilfe dieser Koeffizienten können die wesentlichen Reaktionen herausgefiltert werden. Dabei werden zeitliche Verläufe der Sensitivitätskoeffizienten betrachtet. Eine größere Empfindlichkeit bedeutet dabei eine langsamere Reaktion. Abbildung 11 zeigt die Ergebnisse einer Sensitivitätsanalyse für das System CH₄-Luft. Dabei wurden die Startwerte von Temperatur und Druck auf 300 K bzw. 1 atm festgelegt (Bowman, 2005). Die relevanten Reaktionen für dieses Problem sind in dieser Abbildung dargestellt, wobei die Analyse vom vollständigen GRI 3.0 ausging. Die Balken repräsentieren einerseits die Richtung, in der die Reaktion bevorzugt abläuft und andererseits können anhand der Balkenlänge die Relevanz der Elementarreaktion für das gegenständliche Problem untersucht und somit die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen gefunden werden.

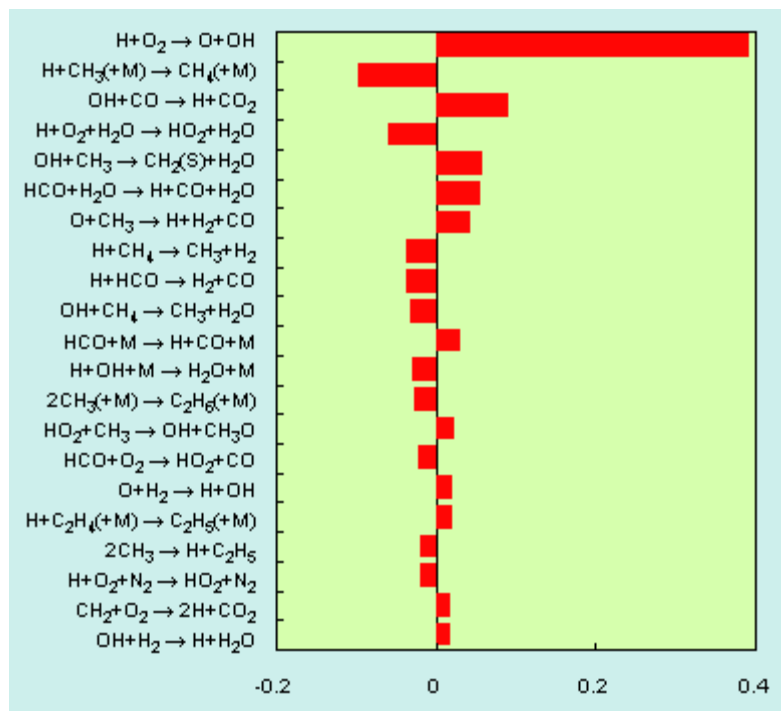


Abbildung 11: Sensitivitätskoeffizienten für das System CH₄-Luft für eine Starttemperatur von 300 K, einem Druck von 1 atm und einem Äquivalenzverhältnis Φ von 0,98 (Bowman, 2005).

Eventuelle Reaktionen mit Stickstoff sind in den Reaktionsmechanismen nicht berücksichtigt da, in FLUENT N-1 (N = Anzahl der auftretenden Spezies) Spezies-transportgleichungen gelöst werden und die Spezies mit dem größten Anteil in einer Gasmischung im Gleichungsset nicht berücksichtigt wird. In den Simulationen dieser

Arbeit nimmt Stickstoff den größten Massenanteil im Brenngas bzw. der Verbrennungsluft ein und wird daher als „Bulk Species“ definiert und folglich nicht berücksichtigt.

Die Luftüberschusszahl λ beeinflusst die Größenordnung der Sensitivitätskoeffizienten (= x-Achse in Abbildung 11). Daher muss bei der Verwendung von Sensitivitätsanalysen zur Bestimmung der relevanten Reaktionen der Luftüberschuss berücksichtigt werden.

In der GRI-Datenbank der Universität Berkley sind Sensitivitätskoeffizienten für unterschiedliche Gasmische und Äquivalenzverhältnisse Φ dargestellt, wobei Φ den reziproken Wert der Luftüberschusszahl λ ($\Phi = \frac{1}{\lambda}$) darstellt.

In den gegenständlichen CFD-Studien wurde ein reduzierter Mechanismus der CH_4 -Verbrennung von Correa (Yang und Pope 1998) verwendet (siehe Abbildung 12). Dieser beinhaltet folgende 16 Spezies:

- $\text{CH}_4, \text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{H}, \text{OH}, \text{O}, \text{CH}_3, \text{HCO}, \text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{CH}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{O}$

Die ersten 7 Spezies in der Liste stellen die Makrokomponenten dar. Die übrigen Spezies sind intermediäre Zwischenprodukte, die im Laufe des Verbrennungsprozesses gebildet werden und weiterreagieren.

H+O2=OH+O	1.59E+17	-0.927	16874.	!	1
O+H2=OH+H	3.87E+04	2.70	6262.	!	2
OH+H2=H2O+H	2.16E+08	1.51	3430.	!	3
OH+OH=O+H2O	2.10E+08	1.40	-397.	!	4
H+H+M=H2+M	6.40E+17	-1.0	0.	!	5
H+OH+M=H2O+M	8.40E+21	-2.00	0.	!	6
H+O2+M=HO2+M	7.00E+17	-0.80	0.	!	7
HO2+H=OH+OH	1.50E+14	0.0	1004.	!	8
HO2+H=H2+O2	2.50E+13	0.0	693.	!	9
HO2+O=O2+OH	2.00E+13	0.0	0.	!	10
HO2+OH=H2O+O2	6.02E+13	0.0	0.	!	11
H2O2+M=OH+OH+M	1.00E+17	0.0	45411.	!	12
CO+OH=CO2+H	1.51E7	1.3	-758.	!	13
CO+O+M=CO2+M	3.01E+14	0.0	3011.	!	14
HCO+H=H2+CO	7.23E+13	0.0	0.	!	15
HCO+O=OH+CO	3.00E+13	0.0	0.	!	16
HCO+OH=H2O+CO	1.00E+14	0.0	0.	!	17
HCO+O2=HO2+CO	4.20E+12	0.0	0.	!	18
HCO+M=H+CO+M	1.86E+17	-1.0	16993.	!	19
CH2O+H=HCO+H2	1.26E+08	1.62	2175.	!	20
CH2O+O=HCO+OH	3.50E+13	0.0	3513.	!	21
CH2O+OH=HCO+H2O	7.23E+05	2.46	-970.	!	22
CH2O+O2=HCO+HO2	1.00E+14	0.0	39914.	!	23
CH2O+CH3=HCO+CH4	8.91E-13	7.40	-956.	!	24
CH2O+M=HCO+H+M	5.00E+16	0.0	76482.	!	25
CH3+O=CH2O+H	8.43E+13	0.0	0.	!	26
CH3+OH=CH2O+H2	8.00E+12	0.0	0.	!	27
CH3+O2=CH3O+O	4.30E+13	0.0	30808.	!	28
CH3+O2=CH2O+OH	5.20E+13	0.0	34895.	!	29
CH3+HO2=CH3O+OH	2.28E+13	0.0	0.	!	30
CH3+HCO=CH4+CO	3.20E+11	0.50	0.	!	31
CH4(+M)=CH3+H(+M)	6.3E14	0.0	104000.	!	32
LOW/6.3E-3	0.0	18000./			
CH4+H=CH3+H2	7.80E+06	2.11	7744.	!	33
CH4+O=CH3+OH	1.90E+09	1.44	8676.	!	34
CH4+O2=CH3+HO2	5.60E+12	0.0	55999.	!	35
CH4+OH=CH3+H2O	1.50E+06	2.13	2438.	!	36
CH4+HO2=CH3+H2O2	4.60E+12	0.0	17997.	!	37
CH3O+H=CH2O+H2	2.00E+13	0.0	0.	!	38
CH3O+OH=CH2O+H2O	5.00E+12	0.0	0.	!	39
CH3O+O2=CH2O+HO2	4.28E-13	7.60	-3528.	!	40
CH3O+M=CH2O+H+M	1.00E+14	0.0	25096.	!	41

Abbildung 12: Reduzierter Correa CH_4 -Verbrennungsmechanismus im CHEMKIN-Format (Yang und Pope 1998).

Abbildung 12 zeigt den Correa-Reaktionsmechanismus. Die äußerste Spalte am linken Rand beschreibt die implementierten Elementarreaktionen. Die Spalten daneben zeigen die Arrhenius Parameter A_i bzw. Temperaturkoeffizienten b_i (vgl. Gl. 45). Neben den Temperaturkoeffizienten sind die Aktivierungsenergien in kJ/mol aufgelistet. Dieser Mechanismus liegt im CHEMKIN-Format vor. CHEMKIN ist eine Software auf dem Gebiet der Reaktionskinetik und kann eben dazu verwendet werden, komplexe Mechanismen aufzubereiten, sodass diese in CFD Berechnungen als Basis der Speziesumsatzberechnung verwendet werden können.

Die ersten 6 Reaktionen im Correa-Mechanismus beschreiben H_2 - O_2 -Reaktionen d.h. die Bildung von H, O und OH Radikalen. Diese haben, wie in den Kapiteln 3.2.4 und 3.2.5 gezeigt wird, großen Einfluss auf die Schadstoffbildung. Reaktionen 7 bis 12 betrachten Bildung und Verbrauch von HO_2 und H_2O_2 als weitere Quellen von H, O und OH. Die nächsten beiden Reaktionen 13 und 14 beschreiben die Oxidation von CO. Sämtliche darauffolgenden Elementarreaktionen beschreiben den Verbrauch von CH_4 . Dabei entstehen Zwischenprodukte wie CH_3 , CH_3O , CH_2O und HCO , die wiederum in H_2O und CO bzw. durch Reaktion 13 und 14 in CO_2 weiterreagieren. Vor allem für die Modellierung der Schadstoffbildung (NO_x , CO) müssen intermediäre Spezies (Radikale) und deren Kettenverzweigungen betrachtet werden, da diese die Energiefreisetzung und somit das Temperaturfeld mitbestimmen, das großen Einfluss auf die Bildung und Konvertierung von Schadstoffen besitzt.

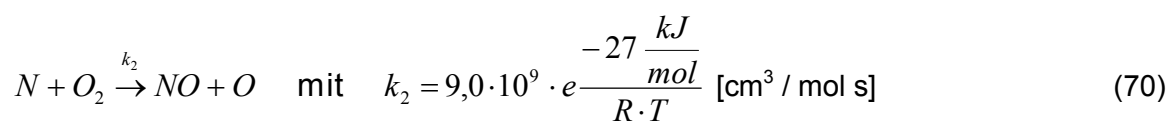
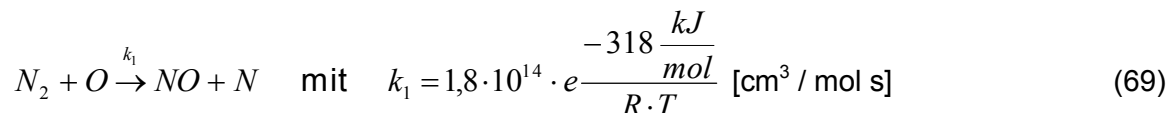
In den beiden folgenden Unterkapiteln wird die Bildung von NO_x und CO beschrieben und somit auf zwei Schadstoffe eingegangen, die im Zuge dieser Arbeit eine wesentliche Rolle bei der Modellierung der thermischen Kuppelgasverwertung im Kokereiheizsystem sowie im Winderhitzer spielen.

3.2.4 Stickoxidbildung

Schon seit Jahrzehnten ist bekannt, dass Stickoxide, im Allgemeinen als NO_x bezeichnet, (X steht für die Anzahl an Sauerstoffatomen d.h. NO oder NO_2 , N_2O_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 u.a.) ozonzerstörendes Potential besitzen und somit einen klassischen Luftschadstoff darstellen. Daher ist es seit langem ein primäres Ziel gewesen, die Bildung von NO_x zu untersuchen und zu verstehen, um in weiterer Folge betriebliche oder anlagentechnische Maßnahmen zu setzen, um den Ausstoß zu mindern. Die Gesetzeslage mit den immer strenger werdenden Grenzwerten macht diese Betrachtungen notwendig. Dabei verwendet man seit Jahren CFD Tools, denn somit kann, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, die NO_x -Bildung in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen während eines Verbrennungsprozesses auf recht kostengünstige Art und Weise abgeschätzt werden. Grundsätzlich existieren drei Bildungsmechanismen, die thermische, die Brennstoff- und die prompte NO_x -Bildung. Im Folgenden wird auf die einzelnen Mechanismen eingegangen. Dabei werden die entscheidenden Kettenreaktionen und Spezies sowie die Einflüsse der Prozessbedingungen auf die NO_x -Bildung beschrieben.

Thermisches NO

Der Bildungsmechanismus des Thermischen NO wird auch Zeldovich-Mechanismus genannt und hat seinen Namen von Y. A. Zeldovich, der 1946 diesen Bildungspfad dokumentierte (Warnatz, 2001). Die NO_x -Emissionen stammen aus dem Stickstoff der Verbrennungsluft. Da N_2 eine Dreifachbindung und daher eine sehr hohe Bindungsstärke aufweist, müsste sehr viel Energie aufgewendet werden (mehr als in einem typischen Verbrennungsprozess freigesetzt wird), um N_2 auf direktem Weg durch eine Reaktion mit O_2 in NO umzuwandeln. Vielmehr läuft die thermische NO-Bildung in einer Kettenreaktion ab (Zevenhoven, 2004, Warnatz, 2001):



Der Begriff "thermisches NO_x " kann bei Betrachtung von Gl. (69) und der dazugehörigen Gleichung der Geschwindigkeitskonstanten erklärt werden. Die Reaktion in Gl. (69) besitzt eine sehr hohe Aktivierungsenergie von 318 kJ/mol. Dies ist auf die N_2 -Dreifachbindung zurückzuführen. Daher läuft die thermische NO_x -Bildung generell erst bei höheren Temperaturen ($> 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $1400 \text{ }^\circ\text{C}$; Zevenhoven, 2004) ab und dieser NO_x -Bildungspfad wird als „thermisch“ bezeichnet wobei die Reaktion in Gl. (69) aufgrund ihres langsamen Umsatzverlaufes den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt (Warnatz, 2001). Somit ist die Temperatur in einem Verbrennungsraum eine wichtige Einflussgröße für die NO_x -Bildung und in diesem Zusammenhang sind O-Radikale, die erst bei höheren Temperaturen ausreichend verfügbar sind, ebenfalls umsatzbestimmend.

Neben der Temperatur besitzt die Verweilzeit im Verbrennungsraum Einfluss auf das NO -Konzentrationsniveau. Abbildung 13 zeigt die Abhängigkeit der NO -Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur und der Verweilzeit im Reaktionsraum. in ppmv bei einem Bezugssauerstoffgehalt von 3 % wobei das linke Bild den Umsatz nach einer Verweilzeit von 1 ms und das rechte Teilbild nach 10 ms bedeutet. Die Ergebnisse stammen aus der Modellberechnung eines idealen Rührkessels (Zevenhoven, 2004). Je länger das Gas in der Zone des höchsten Temperaturniveaus verweilt, desto länger haben die Reaktanden für die NO -Bildungsreaktionen Zeit.

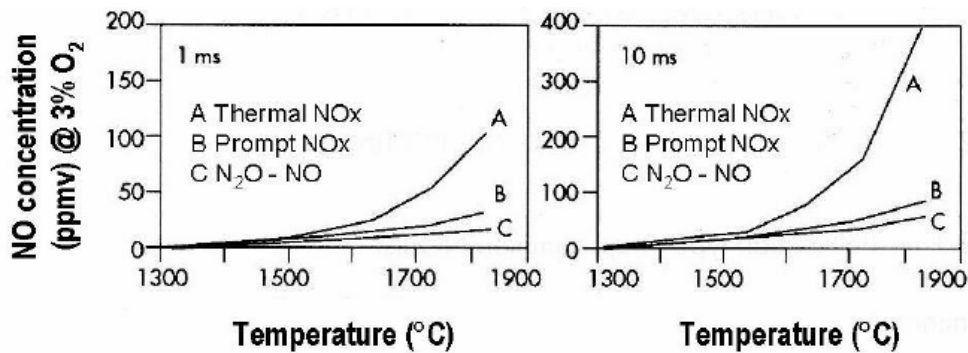


Abbildung 13: Berechnete NO_x-Bildung in Abhängigkeit der Temperatur und der Verweilzeit; Die Ergebnisse stammen aus der Modellberechnung eines idealen Rührkessels; NO-Konzentrationen nach 1 ms Reaktionszeit (Bild links) und nach 10 ms Reaktionszeit (Bild rechts) Der Druck und der Luftüberschuss λ betragen 1 bar bzw. 1,15 bar (Zevenhoven, 2004).

Eine dritte Reaktion wurde später in den Zeldovich-Mechanismus integriert. Diese läuft bei einem geringen Sauerstoffüberschuss (in brennstoffreichen Gebieten bzw. in der Nähe der Reaktionsstöchiometrie) ab. Hier wirkt O₂ nicht mehr als Reaktionspartner, sondern NO wird über das Hydroxyradikal OH gebildet:



Somit kann die thermische NO_x-Bildung in Gl. (72) zusammengefasst werden (Jos, 2006):

$$\frac{d[NO_{therm}]}{dt} = k_1 [O][N_2] + k_2 [N][O_2] + k_3 [N][OH] \quad (72)$$

In einer CFD Berechnung (z.B. in FLUENT) sind die Gleichungen (69) bis (71) implementiert und die NO Bildung wird mittels einer Massentransportgleichung gelöst. Diese berücksichtigt die zeitliche Änderung der NO-Spezies, einen konvektiven, einen diffusiven sowie einen Quellterm S_{NO} für die Bildung und den Abbau von NO gemäß folgender Gl. (73); (FLUENT, 2006):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} (\rho Y_{NO}) + \text{div} (\rho \bar{v} Y_{NO}) = \text{div} (\rho D Y_{NO}) + S_{NO} \quad (73)$$

Für die Modellierung müssen gemäß Gl. (72) neben den Konzentrationen von O₂ und N₂ auch Informationen über die O- und OH-Radikale vorliegen. Diese werden in dieser Arbeit durch die Implementierung eines Reaktionsmechanismus (vgl. Kap. 3.2.3) während der Simulationsberechnung bestimmt und für die Abschätzung der Stickoxidbildung verwendet.

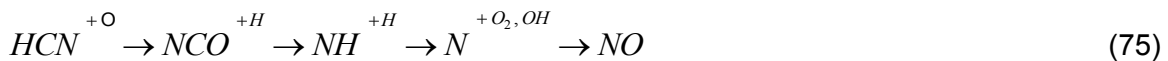
Somit sind zusammenfassend die Temperatur, die Verweilzeit sowie das N₂- und O₂-Angebot wesentliche Einflussfaktoren für die thermische NO-Bildung.

Promptes NO

Die Zeldovich NO-Bildung ist der bisher am ausführlichsten untersuchte Bildungsmechanismus. Ein weiterer Bildungspfad wird Prompter NO-Mechanismus bezeichnet. Diesen nennt man in Anlehnung an C. P. Fenimore, der 1979 diesen Mechanismus postulierte, Fenimore-Mechanismus (Warnatz, 2001). Der Name „prompt“ kommt vom schnellen Verlauf der NO-Bildungsreaktionen. Fenimore erkannte, dass speziell in brennstoffreichen (fetten) Zonen eine Reaktion zwischen N_2 und dem intermediär gebildeten CH-Radikal abläuft. CH ist in dieser Zone im Übermaß vorhanden und gemäß der Reaktion in Gl. (74) wird HCN gebildet (Zevenhoven, 2004):



HCN reagiert in mehreren Zwischenreaktionen schnell (d.h. prompt) weiter zum NO; Gl. (75):



Dieser Mechanismus ist derzeit noch nicht ausführlich untersucht worden und daher nicht so ausgereift wie der thermische NO-Pfad. Daher ist die Bestimmung der prompten NO-Bildung auch mit größeren Unsicherheiten behaftet. Die prompte NO-Bildung läuft fast ausschließlich in Zonen unvollständiger Verbrennung ab (in Bereichen von $\lambda < 1$), wo CH-Radikale vorhanden sind. Abbildung 14 zeigt die berechneten NO-Konzentrationen aus der Modellierung eines idealen Rührkessels in Abhängigkeit der Luftüberschusszahl λ . Daraus kann man gut den thermischen und prompten Anteil unterscheiden. Bei brennstoffreicheren Bedingungen wird vermehrt promptes NO aufgrund des Vorhandenseins des Kohlenwasserstoffradikals CH gebildet. Da diese Bildungsreaktion sofort nach der Durchmischung der Reaktanden abläuft (Reaktionszeit viel kürzer als Mischungszeit; Jos, 2006) wird der Fenimore Mechanismus auch Prompter NO-Bildungsmechanismus genannt. Außerdem besitzt die Reaktion in Gl. (74) eine Aktivierungsenergie von 92 kJ/mol (vgl. 318 kJ/mol für die thermische NO-Bildung laut Gl. (69), so bilden sich die prompten NO-Emissionen schon bei Temperaturen um 1000 K (Warnatz, 2001).

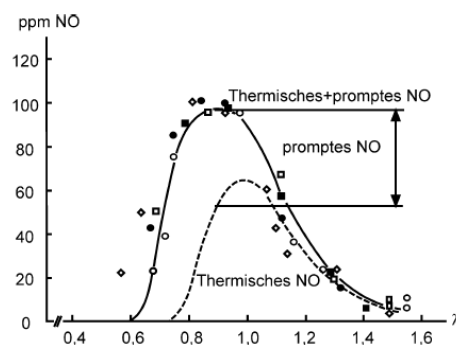


Abbildung 14: Berechnete NO-Bildung in einem Rührkessel; Vergleich der thermischen und prompten NO-Konzentration in Abhängigkeit der Luftüberschusszahl λ (Jos, 2006).

In brennstoffärmeren Gebieten ($\lambda > 1$) nimmt die prompte NO-Bildung zugunsten des thermischen Bildungspfades ab. Zusammengefasst kann damit festgestellt werden, dass die prompte NO-Bildung im Vergleich zur thermischen NO-Bildung bei unterstöchiometrischen, unvollständigen Verbrennungsbedingungen, einer gleichzeitig niedrigeren Temperatur im Reaktionsraum und bei geringeren Verweilzeiten begünstigt wird (Zevenhoven, 2004). Aus Abbildung 14 geht auch hervor, dass die gesamte NO-Bildung mit steigendem Luftüberschuss nach der Überschreitung eines Maximums abnimmt, was einer allgemein anerkannten Theorie entspricht (Bergbauforschung, 1988; Malek, 1993). Der Grund dafür liegt höchstwahrscheinlich darin, dass ein steigender Luftüberschuss (brennstoffärmere Bedingungen) durch den steigenden N_2 -Ballast zu einer Absenkung der Verbrennungstemperaturen führt. Dadurch kann die Aktivierungsenergie für die Reaktion gemäß Gl. (69) nicht mehr erreicht werden und die thermische NO-Bildung schläft ein. Die prompte NO-Bildung läuft wegen des Fehlens der CH-Radikale nicht mehr ab.

Wird die prompte NO-Bildung in einer CFD-Berechnung modelliert, so erfolgt diese unter Implementierung der folgenden Gl. (76) und (77); FLUENT(2006):

$$\frac{dNO_{prompt}}{dt} = k_{pr} [O_2]^a [N_2][FUEL] e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (76)$$

wobei a die O_2 -Reaktionsordnung, $[O_2]$ $[N_2]$ und $[FUEL]$ die Konzentrationen von Sauerstoff, Stickstoff und dem Brennstoff (alle in $[mol / m^3]$) bedeuten. k_{pr} ist definiert als

$$k_{pr} = 1.2 \cdot 10^7 \left(\frac{R \cdot T}{p} \right)^{a+1} ; E_A = 251151 J / gmol \quad (77)$$

In realen gewöhnlichen Verbrennungsanlagen machen die prompten NO-Emissionen nur rund 5 % des gesamten NO-Niveaus während der Großteil dem thermischen Bildungsmechanismus zuzuschreiben ist (Zevenhoven, 2004).

Brennstoff NO

Der dritte Bildungsmechanismus beschreibt die NO-Bildung aus dem Stickstoff, der von einem Brennstoff in den Verbrennungsprozess mit eingebracht wird (= brennstoffgebundener Stickstoff). Dieser Bildungspfad betrifft feste und flüssige Brennstoffe wie beispielsweise Kohle (enthalten rund 0,5 Massen-% bis 3 Massen-% Stickstoff, bezogen auf die Trockensubstanz; Zevenhoven, 2004). Abbildung 15 veranschaulicht in einer vereinfachten Darstellung die Brennstoff-NO Bildung (Zevenhoven, 2004).

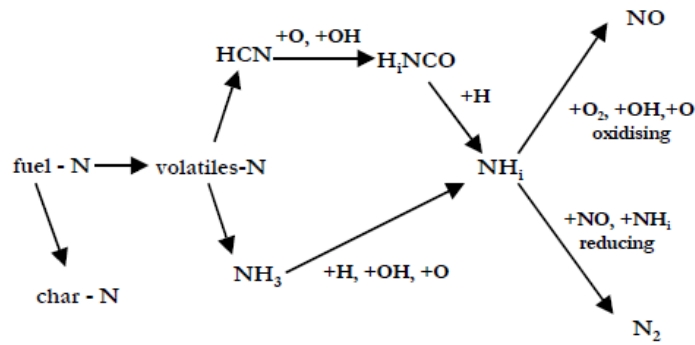


Abbildung 15: Vereinfachte Darstellung der Brennstoff NO-Bildung (Zevenhoven, 2004).

Während des Verbrennungsprozesses wird der gesamte brennstoffgebundene Stickstoff in der Entgasungsphase zunächst in eine feste (Koks-Stickstoff) und eine gasförmige Phase (flüchtiger Stickstoff) überführt. In der darauffolgenden Gasbildungsphase besitzt der Luftüberschuss einen entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsumsatz während die Temperatur keinen entscheidenden Einfluss besitzt und die Brennstoff-NO Bildung bei moderaten Bedingungen abläuft ($> 750 \text{ }^\circ\text{C}$; IEA, 2000). In Zonen höheren Luftüberschusses (brennstoffarme Zone, oxidierende Atmosphäre) entstehen großteils NO und zu einem geringen Teil N_2 . Liegt hingegen im Falle eines geringen Luftüberschusses (brennstoffreiche Zone) eine reduzierende Atmosphäre vor, sinkt das NO-Niveau zugunsten von N_2 , Aminen (z.B. NH_3) bzw. Cyanide (z.B. HCN ; Jos, 2006). Das charakteristische Merkmal des Brennstoff-NO Mechanismus ist die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion. Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind die konkurrierenden Reaktionen mit den N-Atomen gemäß Gl. (78) und Gl. (79),



welche bereits im thermischen Zeldovich-Mechanismus auftauchen, währenddessen die Umwandlung in Zwischenprodukte wie NH_3 oder HCN sehr schnell erfolgt (Warnatz, 2001). Durch die Kenntnis dieser Teilreaktionen kann bei einem bestimmten Luftmangel eine NO-Reduktion erreicht werden. Dies machen sich Anlagenbetreiber im Zuge des allgemein bekannten Konzeptes einer Luftstufung in einem Verbrennungsraum z.B. in einer Kohlestaubfeuerung zunutze. Dabei liegt in der Primärzone eine reduzierende Atmosphäre d.h. ein Luftmangel vor, sodass der brennstoffgebundene Stickstoff teilweise in elementarem N_2 umgewandelt wird wodurch eine NO-Bildung eingeschränkt wird (Jos, 2006). Eine höhere Verweilzeit des Brennstoffes in der Primärzone führt zu einer höheren Bildung flüchtiger Bestandteile und daher zu einer reduzierten NO-Bildung (IEA, 2000).

Die Modellierung der Brennstoff-NO Bildung wurde in den gegenständlichen Studien nicht berücksichtigt, da in den CFD Berechnungen eine einphasige Gasverbrennung betrachtet wurde.

Einfluss von Staub und Metallen auf die NO_x-Bildung

Neben den bereits erwähnten Einflussfaktoren Temperatur und Luftüberschuss spielt auch der Feststoffgehalt bei der Verbrennung von beispielsweise Kohle eine Rolle bei der Stickoxidbildung. Untersuchungen haben gezeigt, dass Parameter zur Kohlecharakterisierung wie der Anteil flüchtiger Bestandteile, die Verteilung der Kohlestaubpartikelgröße, die Entgasungsrate sowie die C_{fix} Oxidationsrate (IEA, 2000; C_{fix} = fester nach der Entgasung bestehender Kohlenstoff) die NO_x-Bildung beeinflussen. Abbildung 16 zeigt einen Zusammenhang zwischen den NO_x Emissionen und dem Verhältnis von C_{fix} zu den flüchtigen Bestandteilen bei unterschiedlichen Luftüberschüssen (Abgassauerstoffgehalte von 3 %, 5 % und 6 %) während einer einstufigen Verbrennung. Dieses Verhältnis ist ein Indiz für den Verbleib des brennstoffgebundenen Stickstoffs in der festen und der gasförmigen Phase während des Verbrennungsprozesses. Demnach führt ein zunehmender C_{fix} -Gehalt zu erhöhten NO_x-Emissionen. Das heißt, dass ein größerer Anteil an flüchtigen Bestandteilen, die während des Entgasungsprozesses aus der Kohle ausgetrieben werden, zu einem geringeren NO_x-Niveau führt (IEA, 2000). Zusätzlich sieht man in Abbildung 16 einen deutlichen Einfluss des Luftüberschusses. Wie bereits in Kap. 0 erwähnt, führt der Sauerstoffmangel in einer reduzierenden Atmosphäre vermehrt zur Bildung von N₂, NH₃ bzw. HCN. Außerdem sorgt der geringere Anteil des Stickstoffs im festen Koks für eine geringere NO-Bildung in der Zone eines Luftüberschusses.

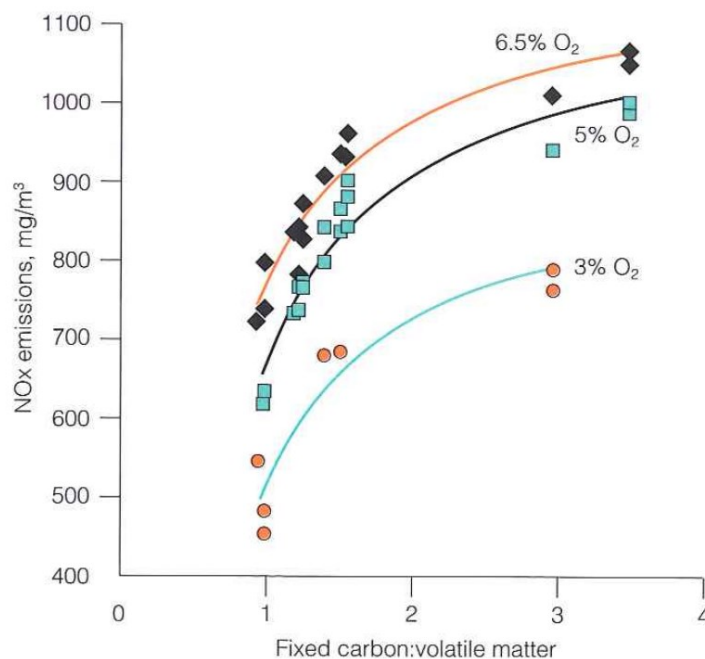


Abbildung 16: NO_x Emissionen in Abhängigkeit des Verhältnisses $\frac{C_{\text{fix}}}{\text{Flüchtige Stoffe}}$ (IEA, 2000).

Der Einfluss der Korngrößenverteilung des Kohlestaubs in einer Feuerung kann nicht eindeutig vorhergesagt werden. Bestehende Arbeiten berichteten von keinem Einfluss auf die Stickoxidbildung, wieder andere hingegen fanden einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Korngröße und dem NO_x -Niveau (IEA, 2000). Eine geringere Korngröße führt demnach zu einer NO_x -Reduktion. Die Begründung dafür liegt im besseren Abbrand feinerer Partikel d.h. ein höherer Anteil an flüchtigen Bestandteilen wird ausgetrieben. Dies führt zu einer erhöhten HCN und NH_3 -Bildung, welche in weiterer Folge eher NO zu elementarem N_2 reduzieren als mit O_2 zur Bildung von Stickoxiden zu führen.

Letztlich besitzt auch die Entgasungsrate des aufgegebenen Kohlefeed einen Einfluss auf die Stickoxidemissionen. Eine schnelle Entgasung führt zu geringeren NO_x -Emissionen, da ein höherer Anteil an flüchtigen Bestandteilen entsteht (IEA, 2000) wodurch eine geringere Stickstoffmenge im festen Koks zurückbleibt, der in der Luftüberschusszone eines Feuerraumes in NO umgewandelt wird.

In der Kohle befinden sich neben der Organik auch anorganische Bestandteile. Dazu zählen Metalle wie Natrium, Calcium, Magnesium, Kalium, Silizium oder Eisen. Yao (2007) untersuchte den katalytischen Einfluss von Metallen unterschiedlicher chinesischer Braun- und Steinkohleproben mittels Thermogravimetrischer Analyse (kurz TGA) und kombinierter Gasanalyse auf die NO_x -Freisetzung. Die Proben wurden zunächst demineralisiert und jeweils mit NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und MgCl_2 versetzt um die katalytische Wirkung der Metalle getrennt voneinander untersuchen zu können und anschließend im TGA Analysengerät von Raumtemperatur auf $1000\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Aufheizrate von $20\text{ }^\circ\text{C} / \text{Min}$ unter synthetischer Luftatmosphäre ($21\text{ \%}_{\text{vol}} \text{O}_2$ und $79\text{ \%}_{\text{vol}} \text{Ar}$) verbrannt. Die Ergebnisse zeigten, dass sich Metalle in Verbrennungsprozessen unterschiedlich verhalten können. Alkalimetalle wie Na und K reduzieren die Bildung von Brennstoff-NO in der Entgasungsphase währenddessen Erdalkalimetalle wie Ca und Mg diese verstärken. Dem Eisen wird anhand der Ergebnisse ebenfalls eine eventuelle katalytisch reduzierende Wirkung zugesagt. Die Umwandlung des brennstoffgebundenen Stickstoffs in elementarem N_2 anstelle der Oxidation zu NO wird durch Fe forciert.

Ähnliche Ergebnisse wurden von Zhao (2006) dokumentiert, der den Einfluss von Ca und Na auf die NO_x -Bildung während einer Kohleverbrennung experimentell untersuchte. Dazu verbrannte er eine chinesische Braunkohlenprobe in einem Quarzbettreaktor mit einem definierten Temperaturprogramm von $5\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ in einer Gasatmosphäre von O_2 und Ar. Die Proben wurden ebenfalls vorab demineralisiert und mit Na_2CO_3 bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ versetzt. Dabei konnte herausgefunden werden, dass Ca zu einer geringfügigen NO_x -Erhöhung führte und dass Na eine stickoxidmindernde Wirkung besaß.

Tabelle 3 und 4 zeigen die Gichtgaszusammensetzung vor (d.h. nach dem Hochofen) und nach der Reinigung, welche in der Regel zweistufig (in der Regel Trockenentstaubung und Nasswäsche). Rund 3,5 bis 30 g Staub befinden sich Rohgas. Nach der Reinigung reduziert sich diese Menge auf 1 mg bis 10 mg Staub. Das Gichtgas wird u.a. für die Beheizung der Kokereiunterfeuerung sowie des Winderhitzers verwendet. Aussagen über eine katalytische Wirkung der enthaltenen Metalle Mn, Pb

oder Zn konnten nicht gefunden werden und wurden in der gegenständlichen Arbeit nicht berücksichtigt zumal die Simulationen nur eine einphasige Gasverbrennung betrafen.

Tabelle 3: Gichtgaszusammensetzung vor der Gasreinigung (BAT Iron and Steel, 2012).

Raw BF gas component	Value	Unit	Specific factor	Unit
BF gas production	1.0 – 7.0	1·10 ⁵ Nm ³ /h	1200 – 2000	Nm ³ /t HM
Dust	3500 – 30000	mg/Nm ³	7000 – 40000	g/t HM
Hydrocarbons	67 – 250	mg/Nm ³	130 – 330	g/t HM
Cyanide compounds (as CN ⁻)	0.26 – 1.0	mg/Nm ³	0.5 – 1.3	g/t HM
Ammonia	10 – 40	mg/Nm ³	20 – 50	g/t HM
∞ PAH				
∞ Benzo(a)pyrene	0.08 – 0.28	mg/Nm ³	0.15 – 0.36	g/t HM
∞ Fluoranthene	0.15 – 0.56	mg/Nm ³	0.30 – 0.72	g/t HM
Carbon monoxide	20 – 28	vol.-%	300 – 700	kg/t HM
Carbon dioxide	17 – 25	vol.-%	400 – 900	kg/t HM
Hydrogen	1 – 5	vol.-%	1 – 7.5	kg/t HM

Tabelle 4: Gichtgaszusammensetzung nach der Reinigung (BAT Iron and Steel, 2012).

Treated BF gas component	Concentration	Unit	Specific factor	Unit
BF gas production	1.0 – 7.0	1·10 ⁵ Nm ³ /h	1200 – 2000	Nm ³ /t HM
Dust	1 – 10	mg/Nm ³	1 – 20	g/t HM
Hydrocarbons	NA	mg/Nm ³	NA	g/t HM
H ₂ S	14	mg/Nm ³	17 – 26	g/t HM
Cyanide compounds (as CN ⁻)	NA	mg/Nm ³	NA	g/t HM
Ammonia	NA	mg/Nm ³	NA	g/t HM
Metals				
∞ Mn	0.10 – 0.29	mg/Nm ³	0.22 – 0.37	g/t HM
∞ Pb	0.01 – 0.05	mg/Nm ³	0.02 – 0.07	g/t HM
∞ Zn	0.03 – 0.17	mg/Nm ³	0.07 – 0.22	g/t HM
Carbon monoxide	20 – 28	vol.-%	300 – 700	kg/t HM
Carbon dioxide	17 – 25	vol.-%	400 – 900	kg/t HM
Hydrogen	1 – 5	vol.-%	1 – 7.5	kg/t HM

NB: NA = Data not available.

3.2.5 Kohlenmonoxidbildung

Eine nicht optimal ausgelegte unvollständig ablaufende Verbrennungsreaktion kann zu beträchtlichen Emissionen von Kohlenmonoxid (CO) führen. Daher muss auch dieser Luftschadstoff bei der Modellierung eines Verbrennungsprozesses berücksichtigt werden.

Die Oxidation von CO läuft hauptsächlich über das Hydroxyradikal OH gemäß folgender Reaktion ab (Zevenhoven, 2004):



Die Reaktion in Gl. (80) verläuft in der Regel aufgrund der schlechten Mischbarkeit von CO relativ langsam und ist kinetisch kontrolliert (Zevenhoven, 2004; Jos; 2006). Abbildung 17 veranschaulicht zusammenfassend die Einflussfaktoren für die Entstehung

und den Abbau von CO während der Verbrennung in einer Gasturbinenbrennkammer (Jos; 2006).

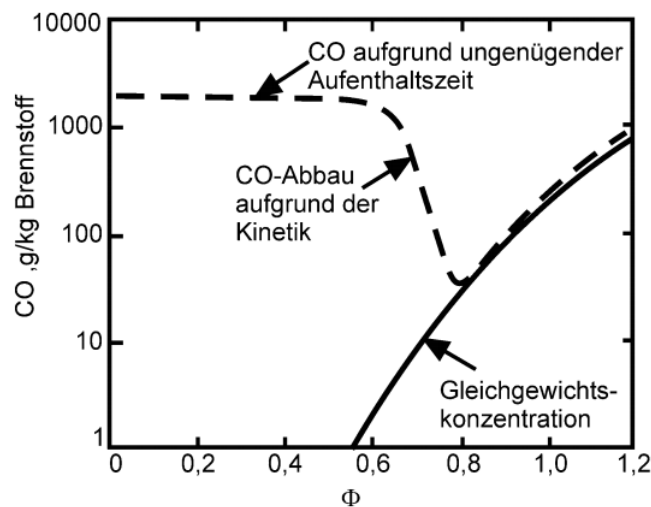


Abbildung 17: CO Bildung in einer Gasturbinenbrennkammer (Jos; 2006).

Die Größe auf der x-Achse in Abbildung 17 wird als Äquivalenzverhältnis Φ bezeichnet und bedeutet den reziproken Wert der Luftüberschusszahl λ ($\Phi = \frac{1}{\lambda}$). Demnach bedeutet ein größeres Φ brennstoffreichere (= fette) Bedingungen in der Brennkammer. Auf der y-Achse ist die CO-Veränderung in g pro kg gasförmigem Brennstoff dargestellt. In brennstoffreicheren Zonen tritt eine höhere CO-Bildung auf, da zuwenig Sauerstoff zur Bildung von OH-Radikalen vorhanden ist. Mit steigender Temperatur sowie bei höherem Luftüberschuss (abnehmendes Φ) steigt die Reaktionskinetik an, da der Zusammenhang gemäß Gl. (81) gilt:

$$\frac{d[CO]}{dt} = f(\Phi, T) \quad (81)$$

Durch diesen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit nimmt die CO-Bildung ab wie auch in Abbildung 17 an der strichlierten Linie zu erkennen ist. Unter zunehmend mageren Bedingungen ($\Phi < 0,8$) steigen die CO-Emissionen wiederum. Anhand der strichlierten Linie in Abbildung 17, ausgehend von $\Phi = 0,8$ in Richtung $\Phi = 0$, erkennt man deutlich die CO-Zunahme. Dies hat 2 Gründe. Einerseits treten durch die Überschussluft geringere Verbrennungstemperaturen in diesem Bereich und dadurch reduzierte Reaktionsgeschwindigkeiten auf was zu längeren Reaktionszeiten führt. Des Weiteren treten bedingt durch den Luftüberschuss höhere Strömungsgeschwindigkeiten auf, was zu einer zu geringen Verweilzeit von CO im Reaktor führt (Jos, 2006).

Es ist hinlänglich bekannt, dass der Effekt einer gestuften Verbrennung nicht nur zu einer NO_x -Reduktion, sondern auch zu einer Abnahme der CO-Emission führen kann. Modellberechnungen in einem idealen Rührkessel belegen dies, wie aus folgender

Abbildung 18 zu entnehmen ist (Malek, 1993). Durch Luftzufuhr in der zweiten Stufe (Abbildung 18 rechtes Bild) und die dadurch bedingte vermehrte Zufuhr von O_2 kommt es durch die Reaktion mit H-Radikalen zur verstärkten OH-Bildung (Gl. 82)



Durch das vermehrte Angebot dieses Reaktanden verschiebt sich das Gleichgewicht in Gl. (80) auf die rechte Seite in Richtung CO_2 .

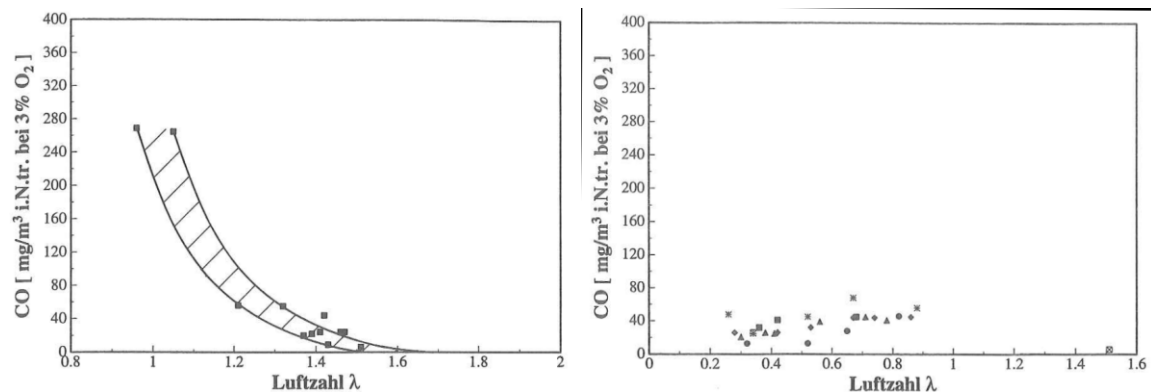


Abbildung 18: Berechnete CO-Emissionen in einem idealen Rührkessel in Abhängigkeit des Luftüberschusses; Einstufiger Fall (links); Zweistufiger Fall (rechts) (Malek, 1993).

Weitere CO-Oxidationsreaktionen, welche zusätzlich zur Gl. (80) auftreten können, sind (Warnatz, 2001):



Die Aktivierungsenergien der 4 CO-Oxidationsreaktionen betragen 3,1 kJ/mol (Gl. 80), 98,7 kJ/mol (Gl. (83)), 19,0 kJ/mol (Gl. (84)) sowie 200 kJ/mol (Gl. (85); Warnatz, 2001). Sensitivitätsanalysen (siehe Kap. 3.2.3) des Systems CH_4 -Luft zeigten, dass nur Gl. (80) als einzige Elementargleichung auf jeden Fall bei der Modellierung eines Verbrennungsprozesses berücksichtigt werden muss (vgl. auch Abbildung 11; Bowman, 2005). Im CH_4 -Mechanismus von Correa (Yang und Pope, 1998), welcher für die CFD Studien dieser Arbeit verwendet wird, ist zusätzlich zur Gl. (80) außerdem die Gl. (84) implementiert. Die übrigen beiden Gleichungen weisen keine entscheidende Relevanz für die CO-Oxidation auf und müssen daher in einem reduzierten Mechanismus nicht unbedingt berücksichtigt werden.

Einfluss von Temperatur und Gaszusammensetzung auf die CO-Oxidation

In diesem Unterkapitel wird auf wichtige Einflussfaktoren bezüglich der Oxidation von CO eingegangen. Wie bereits vorhin erwähnt, sind die Radikale O, HO₂, aber vor allem OH für den Abbau von CO während einer Verbrennungsreaktion verantwortlich. Dabei besitzen im Speziellen die Spezies Sauerstoff und Wasser einen großen Einfluss auf den Radikalpool.

Der Wasserdampf in einem Brenngas reagiert hauptsächlich nach folgenden Reaktionen (Abián, 2010):



Diese beiden Reaktionen liefern demnach OH Radikale für die CO-Oxidation. Abbildung 4 zeigt den Verlauf des CO-Abbrandes in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur (Abián, 2010). Im Zuge von numerischen Simulationen sowie experimentellen Versuchen wurden unterschiedliche Reaktionsbedingungen d.h. Wasserdampf- und CO₂-Gehalte sowie variierende Luftüberschusszahlen untersucht. Abbildung 4 a zeigt den Fall ohne CO₂ im Gas und Abbildung 4 b veranschaulicht ein Gas mit 25 % CO₂.

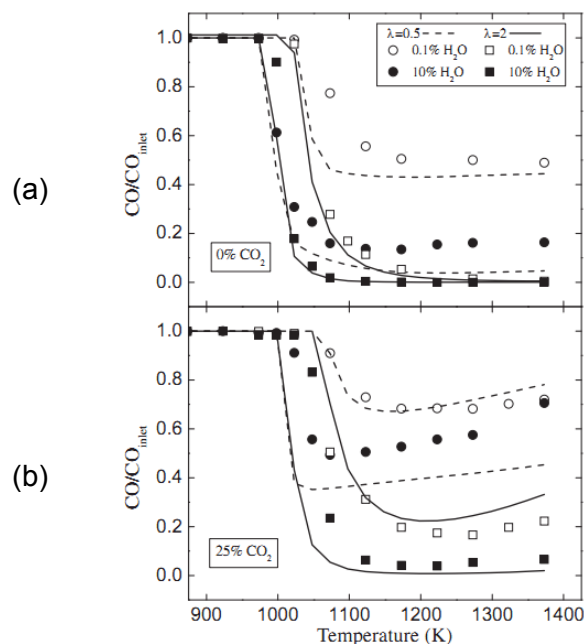


Abbildung 19: CO-Oxidation in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für verschiedene Gaszusammensetzungen und Luftüberschusszahlen; Vergleich von Simulationsdaten mit experimentell gemessenen Daten (Abián, 2010).

Mit steigendem H₂O-Gehalt sowie mit steigender Temperatur verlaufen verstärkt die Reaktionen gemäß Gl. (86) und (87) ab, wodurch vermehrt OH produziert wird. Dies führt zu einer verstärkten CO-Oxidation. Außerdem verläuft mit steigendem Luftüberschuss bedingt durch den Sauerstoff ebenfalls eine beschleunigte CO-Oxidation. Jedoch nimmt mit steigendem Luftüberschuss der Unterschied zwischen dem Versuchspunkt 0,1 % H₂O und dem Versuchspunkt 10 % H₂O ab, da bei einer höheren Luftüberschusszahl λ höhere Konzentrationen an Sauerstoff und somit mehr Radikale vorliegen. Außerdem zeigt Abbildung 4 b, dass ein höherer CO₂-Gehalt zu einer geringeren CO-Oxidation führt. Dies liegt vor allem bei brennstoffreichen Bedingungen (geringes λ) vor und ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass durch die Anwesenheit von CO₂ die CO-Oxidation gemäß Gl. 80 (Reaktion von CO mit OH) aus Gründen des thermodynamischen Gleichgewichts in die umgekehrte Richtung abläuft wodurch CO gebildet wird. Dieser Effekt tritt auch bei höheren Temperaturen auf. Zusätzlich wirkt CO₂ als effektiver Stoßpartner M in der Reaktion. Durch diese und die invers ablaufende Gl. (80) wird eine geringere Menge an OH gebildet (Abián, 2010).

Die Gastemperatur besitzt einen speziellen Einfluss auf die CO-Oxidation. Die Temperatur beeinflusst die Zusammensetzung des Radikalpools. Prinzipiell gibt es bezüglich der Radikalkettenreaktionen drei Temperaturbereiche (Sadowsky, 1997):

- Hochtemperaturbereich: $T > 930 \text{ °C}$
- Mitteltemperaturbereich: $680 \text{ °C} < T < 930 \text{ °C}$
- Niedrigtemperaturbereich: $T < 680 \text{ °C}$

Im Hochtemperaturbereich erfolgt die OH-Bildung größtenteils gemäß Gl. (82). Im niedrigen Temperaturbereich hingegen ist die Reaktion gemäß folgender Gl. (88)



von Bedeutung. Im Mitteltemperaturbereich laufen die beiden Reaktionen parallel ab. Die Weiterreaktion des Hydroxyperoxyradikals HO₂ kann auf mehrere Arten gemäß der Reaktionen in Gl. (89) bis (91) erfolgen (Sadowsky, 1997).



Das Vorhandensein von HO₂ verzögert die CO-Oxidation, da vor allem in Gl. (90) und (91) weniger OH-Radikale für die CO-Oxidation gebildet werden. Daher läuft die CO-Oxidation bei geringeren Temperaturen verlangsamt ab.

Der vorhin beschriebene Effekt, dass ein steigender Sauerstoffgehalt zu einer beschleunigten CO-Oxidation führt (Abián, 2010), ist nicht eindeutig bewiesen und hängt ebenfalls sehr stark vom Temperaturniveau ab, in dem der CO-Abbrand stattfindet. Im Temperaturbereich $< 770 \text{ °C}$ führt der Sauerstoff zu einer geringeren CO-Oxidation, da

bei diesen Bedingungen vermehrt Gl. (88) abläuft. Das überstöchiometrische Gemisch reduziert das H / O bzw. H / OH Verhältnis (Sadowsky, 1997), daher laufen Gl. (90) und (91) vermehrt ab und es wird weniger OH gebildet.

3.2.6 Wechselwirkungen zwischen NO_x und CO

In den vorangegangenen Kapiteln konnte anhand einiger ausgewählter Literaturstellen gezeigt werden, dass sowohl die NO_x-Bildung als auch der CO-Abbau vom vorhandenen Radikalpool während eines Verbrennungsprozesses abhängt. In diesem Unterkapitel soll gezeigt werden, dass NO_x und CO durch die Radikalreaktionen eng miteinander verknüpft sind. Dies wird mit CFD-Studien im Zuge dieser Arbeit genauer untersucht und erklärt, da dieses Phänomen in vielen Hochtemperaturprozessen auftritt und bedeutend ist.

Nicht nur in der Eisen- und Stahlindustrie spielen Schadstoffe wie NO_x und CO eine Rolle. Beispielsweise gab und gibt es in der Zementindustrie zahlreiche Untersuchungen hinsichtlich der gegenseitigen Beeinflussung dieser beiden Schadstoffe. Stickoxide entstehen während des Zementerzeugungsprozesses sowohl in der Hauptfeuerung im Drehrohr als auch im Calcinator bei der Vorwärmung des Rohmehls (Rose, 2001). Eine sekundäre NO_x-Minderungsmaßnahme ist die selektive nicht katalytische Reduktion (kurz SNCR) mit Ammoniak (NH₃, meist 25 Gew.% Ammoniakwasser; Zevenhoven, 2005). Dieses wird in den Calcinator in mehreren Ebenen eingesprüht. Die Reaktionstemperatur ist ein wichtiger Parameter für den Wirkungsgrad der SCNR-Anlage. Es muss eine Temperatur von mindestens 900 °C bis 1000 °C vorliegen (Scheuer 1990, Rose, 2001). Dieser Bereich wird in der Literatur häufig als Temperaturfenster bezeichnet. Unterhalb dieses Bereiches läuft die Entstickungsreaktion stark gebremst ab und das NH₃ kann in das Abgas entweichen. Dabei spricht man vom NH₃-Schlupf. Eine zu hohe Temperatur verursacht die Oxidation von Ammoniak und es kann zur vermehrten Entstehung von NO_x kommen.

Im Zuge von etlichen Versuchsstudien der NH₃-Eindüsung in Calcinatoren wurden Zusammenhänge zwischen der Bildung von CO- und dem Abbau von NO_x erkannt werden. Ammoniak reagiert während des Entstickungsprozesses gemäß folgender Gl. (92) (Scheuer, 1990; Rose, 2001; Axelsen, 2003)



wobei, vorausgesetzt ein optimaler Temperaturbereich liegt vor, das NH₂-Radikal für die NO_x-Reduktion sorgt. Neben der erwünschten NO_x-Reduktion können jedoch im Zuge der Entstickung unerwünschte erhöhte CO-Emissionen auftreten. Wie aus Gl. (92) ersichtlich ist, werden OH Radikale zur Bildung der NH₂-Radikale benötigt. Dadurch stehen diese nicht mehr für die Oxidation des CO gemäß Gl. (80) zur Verfügung und es kommt zu einem verlangsamten CO-Abbrand und somit zu höheren CO-Emissionen.

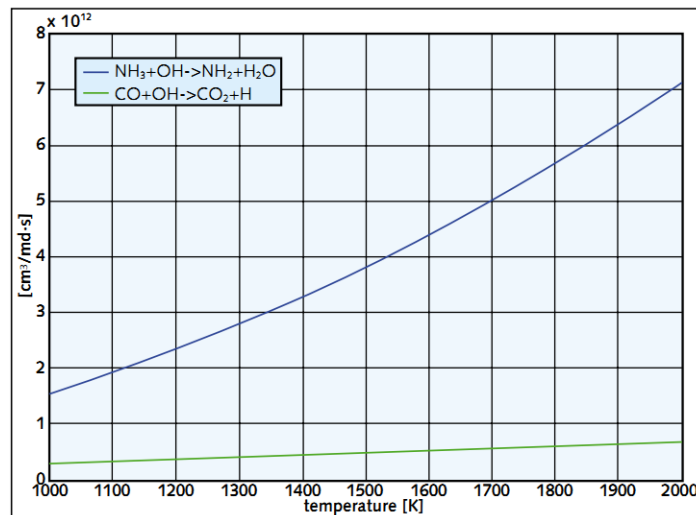


Abbildung 20: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten für die Reaktionen $\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (obere Kurve) bzw. $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ (untere Kurve) in $[\text{cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{s}]$ (Axelsen, 2003).

Ein Grund für den verlangsamten CO-Abbrand in Calcinatoren wird in Abbildung 20 ersichtlich. Es zeigt die Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktionen von NH_3 bzw. CO mit dem Hydroxylradikal OH. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der NH_3 -Reduktion gemäß Gl. (92) ist ungefähr um einen Faktor 10 höher als die der CO-Oxidationsreaktion (Axelsen, 2003). Dadurch wird mehr OH durch die NH_3 -Reduktion verbraucht und es steht weniger für den CO-Abbrand zur Verfügung. Somit konkurrieren diese beiden Reaktionen um das Angebot an OH-Radikalen. Der bekannte Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei der NH_3 -Reduktion deutlicher ausgeprägt d.h. mit steigender Temperatur kann diese Reaktion durch das verstärkte Angebot an OH in höherem Ausmaß ablaufen. Die CO-Oxidation hingegen verläuft auch bei höheren Temperaturen träge (Axelsen, 2003).

Derartige Überlegungen hinsichtlich des Radikalpools spielen auch in der gegenständlichen Arbeit während der Gasverbrennung im Kokereiheizsystem sowie im Winderhitzer eine Rolle. Der thermische NO-Bildungspfad sowie die CO-Oxidation benötigen OH-Radikale, sodass auch hier temperaturabhängige konkurrierende Reaktionen ablaufen. Höhere Temperaturen begünstigen die Bildung von Stickoxiden sowie den Abbau von CO und umgekehrt. Eine derartige Betrachtung der Schadstoffchemie in wärmeerzeugenden Regenerativaggregaten eines integrierten Hüttenwerks wurde bisher noch nicht durchgeführt. Jedoch zeigt gerade das Beispiel des Calcinator eines Zementwerks, dass die temperaturabhängige Bildung und der Abbau von Schadstoffen mit intermediär gebildeten Spezies gekoppelt sind. Daher lautet das Fazit dieses Unterkapitels, dass die Berücksichtigung der Radikalchemie bei der Modellierung der Bildung und Konvertierung von Schadstoffen notwendig ist.

3.3 Wärmeaustausch durch Strahlung

Durch die hohen Temperaturen im Brennraum muss bei der Modellierung des Verbrennungsprozesses der Anteil der Wärmestrahlung bei der Betrachtung des Wärmetransportes miteinbezogen werden. Ein Austausch von Strahlungswärme kann zwischen Fluiden auch ohne Festkörper übertragen werden. Nach der Absorption durch eine Materie wird die Strahlungswärme in innere Energie umgewandelt. Die Abgabe und Aufnahme von Strahlungswärme durch einen Stoff oder Körper beschränkt sich auf sehr dünne Oberflächenschichten d.h. Strahlungsaustausch sind Oberflächenphänomene. Der flächenbezogene Wärmestrom \dot{q}_s , der dabei übertragen wird, ergibt sich aus (Baehr, 1998)

$$\dot{q}_s = \sigma (T^4 - T_\infty^4) \quad (93)$$

in der Einheit $[W/m^2]$, wobei σ die Stefan Boltzmann Konstante ($= 5,67 \times 10^8 \text{ W / m}^2 \text{ K}^4$), T die Temperatur des abstrahlenden Körpers und T_∞ die Temperatur des umgebenden Fluids bedeuten. Dieses Gesetz nennt man in Anlehnung an die beiden Physiker Josef Stefan und Ludwig Boltzmann Stefan-Boltzmann Gesetz (Baehr, 1998).

Angenommen man möchte die Übertragung von Strahlungswärme d.h. den Strahlungswärmeaustausch eines Körpers (im Folgenden als Strahler bezeichnet) auf ein Umgebungsfluid modellieren und definiert das Fluid als schwarzen Körper, d.h. die gesamte Strahlung wird absorbiert, so teilt sich der durch Strahlung übertragene Wärmestrom \dot{Q}_s folgendermaßen in 2 Teile auf (Baehr, 1998):

$$\dot{Q}_{em} = A \varepsilon \sigma T^4 \quad (94)$$

\dot{Q}_{em} bedeutet dabei den Wärmestrom in $[W / m^2]$, der vom Strahler emittiert wird, wobei A die Fläche in m^2 , ε das Emissionsvermögen $[1/m]$ und T die Temperatur des Strahlers bedeuten. Diese Wärmemenge wird von der Umgebung vollständig absorbiert, jedoch wird die reflektierte Strahlung vom Strahler nur teilweise absorbiert d.h. der 2. Teil des Nettowärmestromes wird \dot{Q}_{ab} genannt $[W / m^2]$ und ist definiert als

$$\dot{Q}_{ab} = A a \sigma T_s^4 \quad (95)$$

wobei a (manchmal in der Literatur auch mit dem griechischen Symbol α bezeichnet) den Absorptionskoeffizienten des Strahlers $[1/m]$ und T_s die Umgebungstemperatur bedeuten. Durch die vereinfachende Annahme eines grauen Strahlers ergibt sich $a = \varepsilon$ (Kirchhoff'sches Gesetz) und die Gleichungen (94) und (95) können zusammengefasst werden (Baehr, 1998):

$$\dot{Q}_s = \dot{Q}_{em} - \dot{Q}_{ab} = A \sigma \varepsilon (T^4 - T_s^4) \quad (96)$$

In vielen Fällen besteht der Wärmetransport aus einem konvektiven und einem Strahlungsteil. In der gegenständlichen Betrachtung des Kokereiheizsystems und des

Winderhitzers besitzt der konvektive Teil einen vernachlässigbar kleinen Anteil, was mittels einer MATLAB Berechnung abgeschätzt werden konnte (Kreft, 2007). Diese Routine berechnete eine punktförmige Energiebilanz aus den eintretenden und austretenden Strömen des Kokereiheizsystems wobei eine ideale vollständige Verbrennung angenommen wurde. Durch den vernachlässigbaren kleinen Anteil des konvektiven Wärmestromes wurde in den gegenständlichen CFD Studien in FLUENT nur der Strahlungsteil mithilfe eines Strahlungsmodells beschrieben. Die Transportgleichung für den Austausch von Strahlungswärme wird gemäß folgender Gleichung (97) beschrieben (FLUENT, 2006)

$$\frac{dI(\vec{r}, \vec{s})}{ds} + (a + \sigma_s) I(\vec{r}, \vec{s}) = an^2 \frac{\sigma T^4}{\pi} + \frac{\sigma_s}{4\pi} \int_0^{4\pi} I(\vec{r}, \vec{s}') \Phi(\vec{s} \cdot \vec{s}') d\Omega' \quad (97)$$

wobei \vec{r} und \vec{s} den Orts- bzw. Richtungsvektor und \vec{s}' den Richtungsvektor der gestreuten Strahlung bedeuten. s repräsentiert die Weglänge der eintreffenden Strahlung im Gasraum. Der Brechungsindex wird mit n und der Streukoeffizient mit σ_s bezeichnet. Die Intensität der eintreffenden gerichteten Strahlung, die von der Position \vec{r} und der Richtung \vec{s} abhängt, wird mit dem Symbol I gekennzeichnet. T bedeutet die lokal vorliegende Temperatur, Φ die Phasenfunktion (Streuungsverteilung) und Ω' einen festen Winkel des Strahls. Der Brechungsindex ist z.B. beim Wärmeaustausch in semi-transparenten Medien von Bedeutung.

Der erste Term auf der linken Seite von Gl. (97) beschreibt die räumliche Änderung der Strahlungsintensität. Der zweite Term auf der linken Seite beschreibt die Verluste durch Absorption und Streuung wobei der Term $(a + \sigma_s) \cdot s$ optische Dichte genannt wird und ein wesentliches Kriterium bei der Auswahl des geeigneten Strahlungsmodells darstellt. Der erste Term auf der rechten Seite von Gl. (97) beschreibt die Strahlungsemission des Gases und der zweite Term auf der rechten Seite gibt die räumliche richtungsabhängige Verteilung der Streuung (Streuungsfunktion) an.

Die Verbrennung von Gichtgas sowohl im Zwillingssheizzug als auch im Winderhitzer produziert eine transparente Flamme und daher stellt dieses Kuppelprodukt ein optisch dünnes Medium dar. Für die Wahl des Strahlungsmodells wurde die optische Dichte $(a + \sigma_s) \cdot s$ betrachtet. Liegt der Wert von $(a + \sigma_s) \cdot s < 1$ so spricht man von einem optisch dünnen Medium. In solchen Fällen ist der Wärmeaustausch mit der Wand von großer Bedeutung. Für die Modellierung eines optisch dünnen Mediums wurde in den gegenständlichen Studien das relativ einfache Discrete Transfer Radiation Modell (kurz DTRM) verwendet werden. Dieses Modell verwendet die Annahme, dass die von einem Oberflächenelement austretende Strahlung durch einzelne unter bestimmten Winkeln gerichteten Strahlen beschrieben werden kann (FLUENT, 2006). Die Strahlungstransportgleichung (vgl. Gl. 97) wird beim DTRM vereinfacht gemäß folgender Gl. ((98); FLUENT, 2006):

$$\frac{dI}{ds} + a I = \frac{a\sigma T^4}{\pi} \quad (98)$$

Bei diesem Strahlungsmodell werden kein Brechungsindex sowie keine streuenden Effekte angenommen. Die Genauigkeit der Beschreibung hängt von der Anzahl der generierten Modellstrahlen sowie von der Feinheit der Zellen des CFD-Netzgittermodells ab.

Die Generierung der Modellstrahlen wird „Ray Tracing“ genannt (FLUENT, 2006). Dabei werden die Verläufe der Strahlen, die sich von den Netzgitterzellen halbkugelförmig ausbreiten in einem preprocessing Step berechnet und in einem separaten File abgespeichert. FLUENT greift während der Simulation auf dieses File zu und berechnet so die Strahlungswärme. Abbildung 21 zeigt einen Modellstrahl, der von einem beliebigen Punkt P einer strahlenden Fläche des Kontrollvolumens (kurz KV = Netzgitter) in den Gasraum strahlt. Die Position des Strahls wird durch den Winkel ϕ (= Winkel in der Ebene des Punktes P) und einem Winkel θ (Winkel in der Ebene des Normalvektors von P) beschrieben wobei ϕ im Bereich von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ und θ von 0 bis 2π variiert werden (FLUENT, 2006). Dadurch wird der Winkel Ω' des Modellstrahls (vgl. Gl. (97)) definiert.

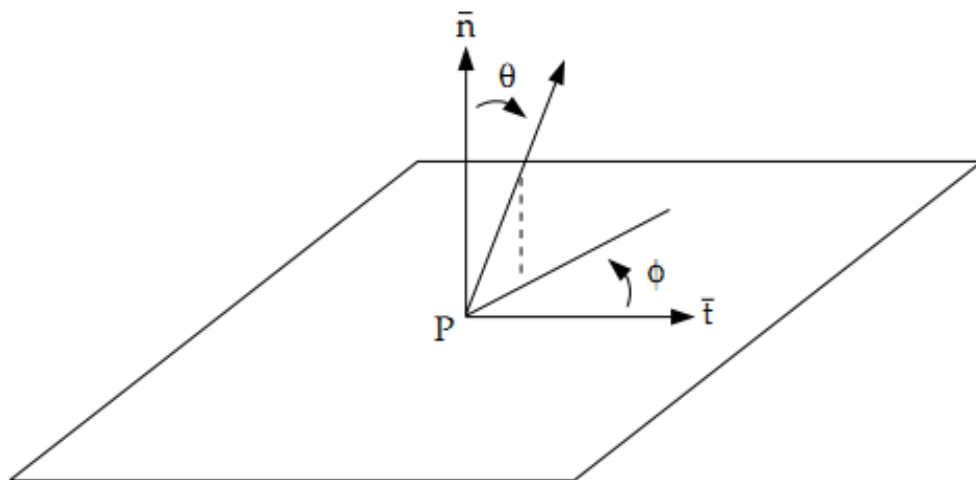


Abbildung 21: Schematische Darstellung eines Modellstrahls (FLUENT, 2006)

Je mehr Strahlen generiert werden, umso rechenintensiver wird das Ray Tracing. Da es rechnerisch zu aufwändig wäre, von jeder Zelle im Netzgitter die Modellstrahlen zu berechnen, können mehrere Zellen Oberflächen- und Volumscluster gebildet werden. Während der Simulationsberechnung treten die Modellstrahlen aus den Zellen aus, treten durch die Volumencluster und treffen schließlich auf eine feste Wand auf. Mithilfe der Modellstrahlen wird der Wärmestrom in diesen Clustern ermittelt und dann auf die einzelnen Zellen aufgeteilt, um daraus die Zellentemperaturen zu berechnen.

Wie aus Gl. (98) hervorgeht, muss der Absorptionskoeffizient a des Gases berechnet werden, da bei diesem Modell alle Strahler als graue Strahler angenommen werden. Bei der Verwendung des DTRM kann das Weighted-Sum-Of-Gray-Gases-Model (WSGGM) verwendet werden. Dieses Modell berechnet den Absorptionskoeffizienten als Kompromiss zwischen der idealisierten Annahme eines grauen Strahlers und real auftretenden Absorptionskoeffizienten. Dabei wird die tatsächlich vorliegende Gasmischung berücksichtigt und der Absorptionskoeffizient wird über den Umweg der Emissivität ε anhand experimentell bestimmter Daten der einzelnen Spezies, die in FLUENT hinterlegt sind, ermittelt. Durch die Annahme $\varepsilon = a$, welche für optisch dünne Medien gilt, kann somit der Absorptionskoeffizient mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden.

In einem Verbrennungsprozess auftretende Spezieskomponenten wie CO_2 oder H_2O absorbieren Strahlungsenergie und beeinflussen so den Transport von Strahlungswärme. Daher müssen deren lokal auftretende Konzentrationen in der Berechnung des Absorptionskoeffizienten berücksichtigt werden. Das WSGGM-Modell verwendet die lokal auftretenden Partialdrücke der Spezies zur Berechnung eines lokal im Verbrennungsraum vorliegenden Absorptionskoeffizienten.

4 Evaluierung des Simulationsmodells mittels Laborexperiment

Ausgehend von der in Kap. 2 zusammengefassten Literaturrecherche sowie den ERCOFTAC Empfehlungen wurde ein Verbrennungsmodell erstellt. Da wie bereits erwähnt, ohne eine weitere Evaluierung gewisse Unsicherheiten zurückbleiben, erfolgt in diesem Kapitel die Beschreibung und Auswertung von Verbrennungsversuchen im Labormaßstab, welche am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes (kurz VTIU) durchgeführt wurden. Zielsetzung der Laborversuche war es, Emissionsdaten zu generieren, welche anschließend anhand einer CFD Studie mit einem dreidimensionalen Modell des Laborreaktors und dem in dieser Arbeit verwendeten Simulationsmodell nachgerechnet wurden. Eine Evaluierung mit Daten des realen Kokereiheizsystems bzw. Winderhitzers erfolgt im Kapitel 7.

4.1 Aufbau des Labor-Heizzugversuchs

Die Zielsetzung der Laborversuche lag im Bau eines Reaktors, der von der Geometrie der Gaseintrittskanäle her (2 getrennte senkrecht verlaufende Kanäle für Brenngas und Verbrennungsluft) ähnlich aufgebaut ist wie das Heizsystem einer Kokerei (Heizsystemgeometrie siehe Abbildung 51, Kap. 6.1.1). Abbildung 22 und 21 zeigen die Versuchsanordnung. Der zentrale Teil ist der Rohrreaktor mit einer Länge von 980 mm und einem Innendurchmesser von 63 mm (Außendurchmesser 65 mm). Dieser stellt den Verbrennungsraum dar. Am unteren Ende befinden sich 2 vertikale Gaseintrittskanäle für Brenngas und Verbrennungsluft mit einer Länge von 40 mm und einem Innendurchmesser von 4 mm. Vor dem Eintritt in den Rohrreaktor strömen die Gase durch Vorwärmer (zylindrische Gefäße) und werden dabei aufgeheizt (siehe Abbildung 25 a).

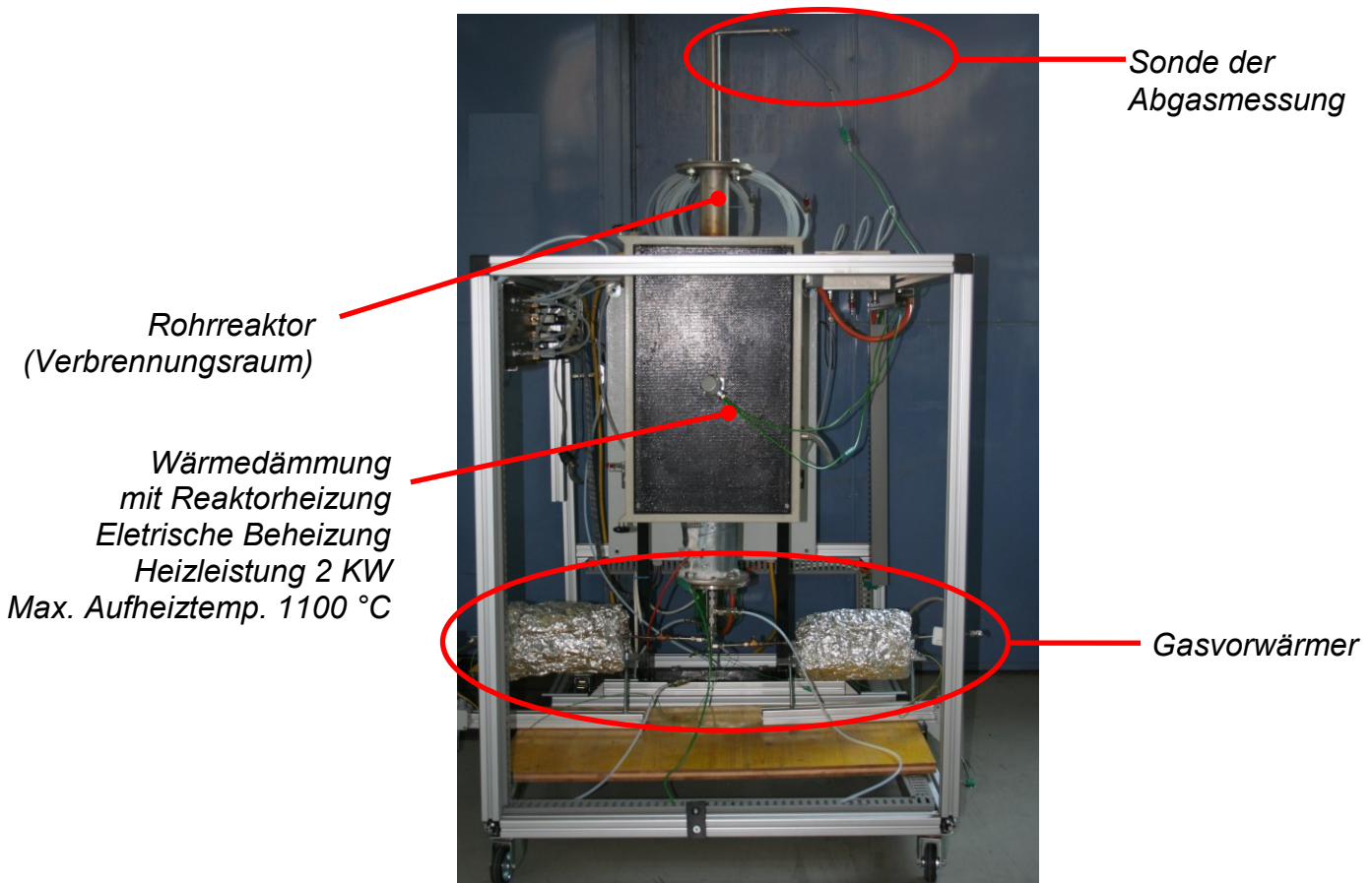


Abbildung 22: Laborapparatur für die Verbrennungsversuche zur experimentellen Simulation des Kokerei-Heizzuges im Technikum.

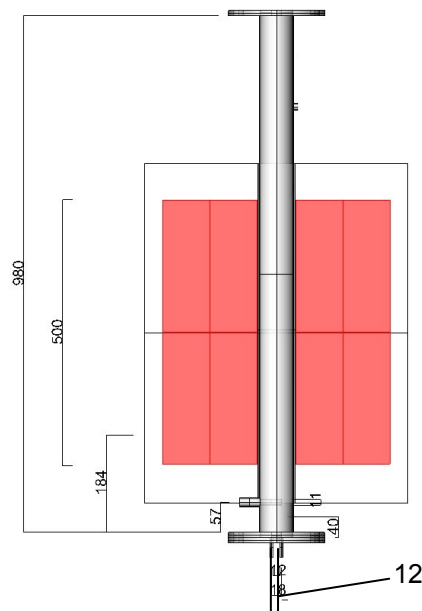


Abbildung 23: Prinzipskizze Versuchsapparatur mit Bemaßungen (Angaben in mm); der rot eingefärbte Bereich stellt die Wärmedämmung mit der Reaktorheizung dar.

Die elektrische Beheizung besitzt eine maximale Leistung von 2 kW wobei die maximale Aufheiztemperatur rund 1100 °C beträgt. Um den Start der Verbrennung der vorgewärmten Gase sicherzustellen, befindet sich im Reaktor ein zylindrisches keramisches Zündelement mit einem Durchmesser von 11 mm und einer Länge von 40 mm in einer Höhe von 57 mm (siehe Abbildung 25 b) über dem Boden des Rohrreaktors. Der Zünder ist zur Realisierung einer bestimmten Temperatur mit einer elektrischen Beheizung ausgestattet.

Als Gasvorwärmer für Brenngas und Verbrennungsluft wurden Durchlaufbehälter aus Edelstahl (Probezylinder aus Chrom-Nickel Stahl 304L; SWAGELOK) mit 2 Gaszuführungen (ein Gaseintritt und ein Gasaustritt) und einem Volumen von je 1 Liter verwendet. Abbildung 24 zeigt den Aufbau der Gasvorwärmer.

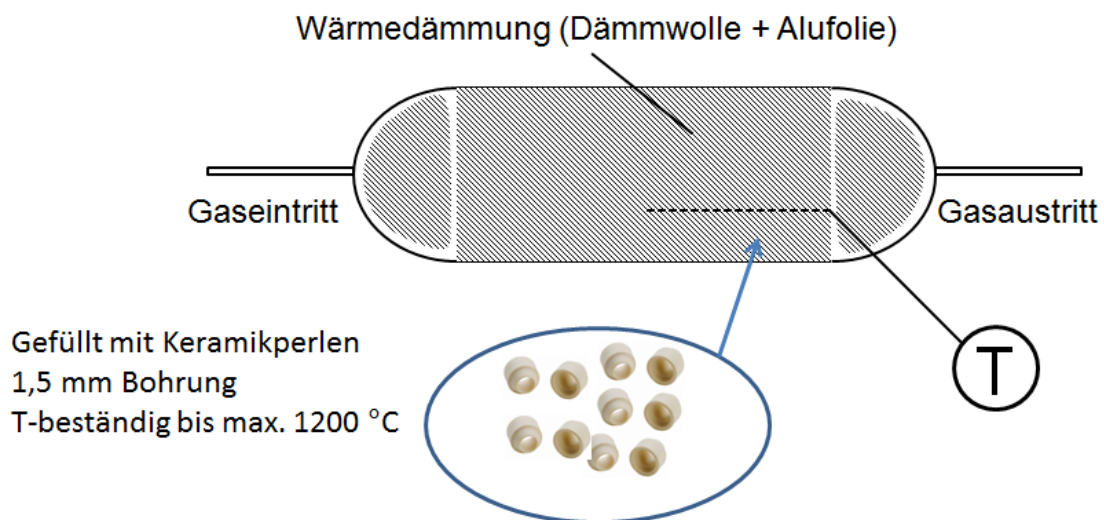
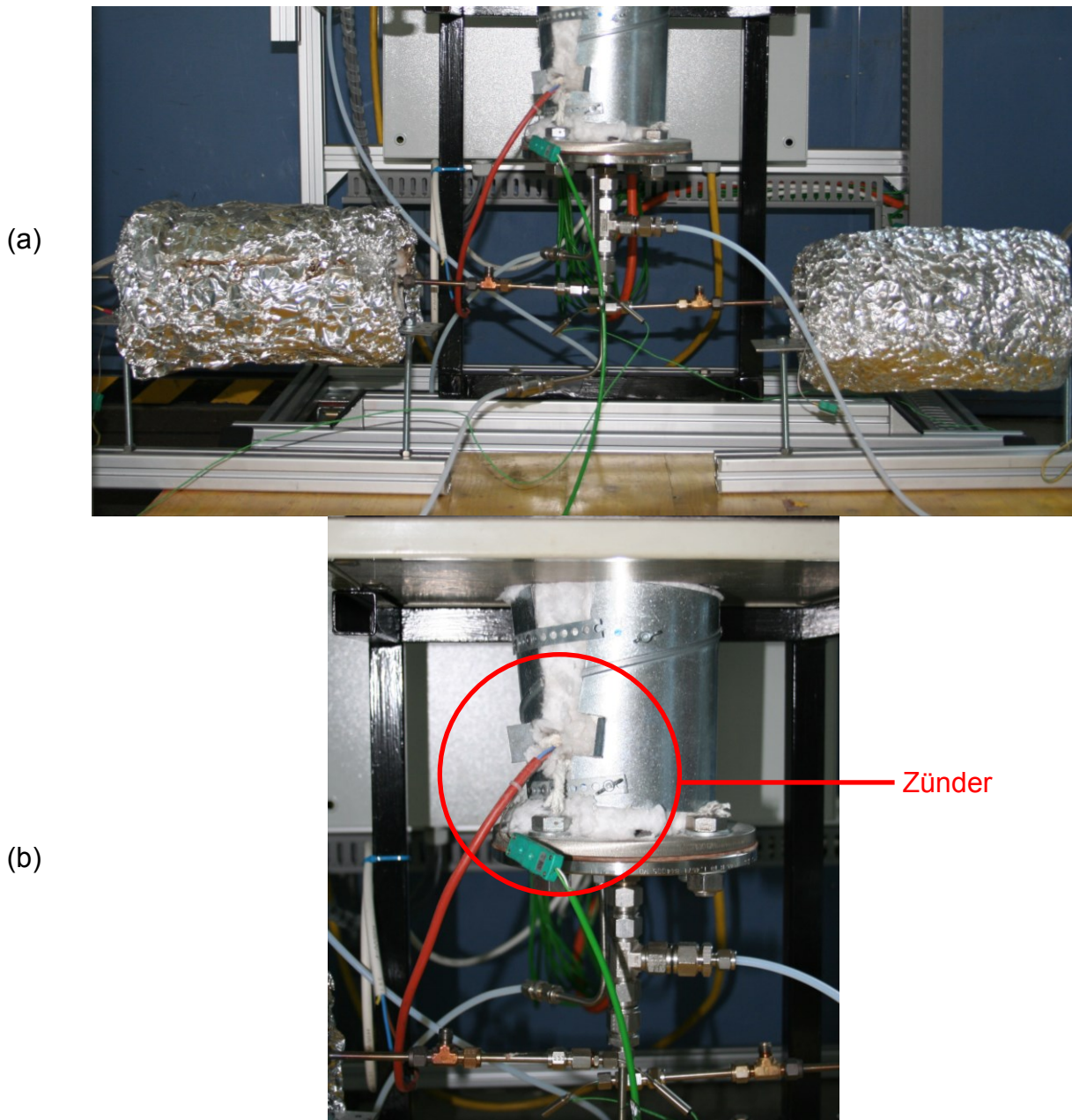


Abbildung 24: Prinzipskizze des Aufbaus der Gasvorwärmer.

An die Außenwand der Probezylinder wurde ein Thermoelement befestigt, um die Temperatur der Vorwärmer während des Versuches zu messen. Um den Wärmeübergang zwischen Zylinder und Gas zu verbessern, wurden die Vorwärmer mit keramischen Füllkörpern (Keramikperlen, RS Components) verwendet. Diese besitzen eine Bohrung von 1,5 mm und sind bis max. 1200 °C temperaturbeständig. Die vorzuwärmenden Gase strömen durch den Zylinder und wärmen sich durch den Kontakt mit der Zylinderwand sowie den Füllkörpern auf.



**Abbildung 25: Gaseintrömbereich am Rohrreaktor;
Gasvorwärmer mit äußerer Wärmedämmung aus Aluminiumfolie (Bild a);
Gaseintrittskanäle mit keramischem Zünder (Bild b; Wärmedämmung der Kanäle
nicht im Bild).**

4.2 Steuerung der Versuchsapparatur und Laborexperimente

Die Regelung der Gasmengen erfolgte mittels Magnetventilen und Schwebekörperdurchflussmessern für das Brenngas und die Verbrennungsluft. Die Temperaturregelung sowie der Versuchsstart und der Versuchsabbruch erfolgten anhand eines Schaltbildes, das in Abbildung 26 dargestellt ist. Die Prozessdatenvisualisierung und -erfassung wurde mit der Software Lookout von National Instruments Inc. erstellt. Auf dieser Basis wurde auch die Anlagensteuerung programmiert.

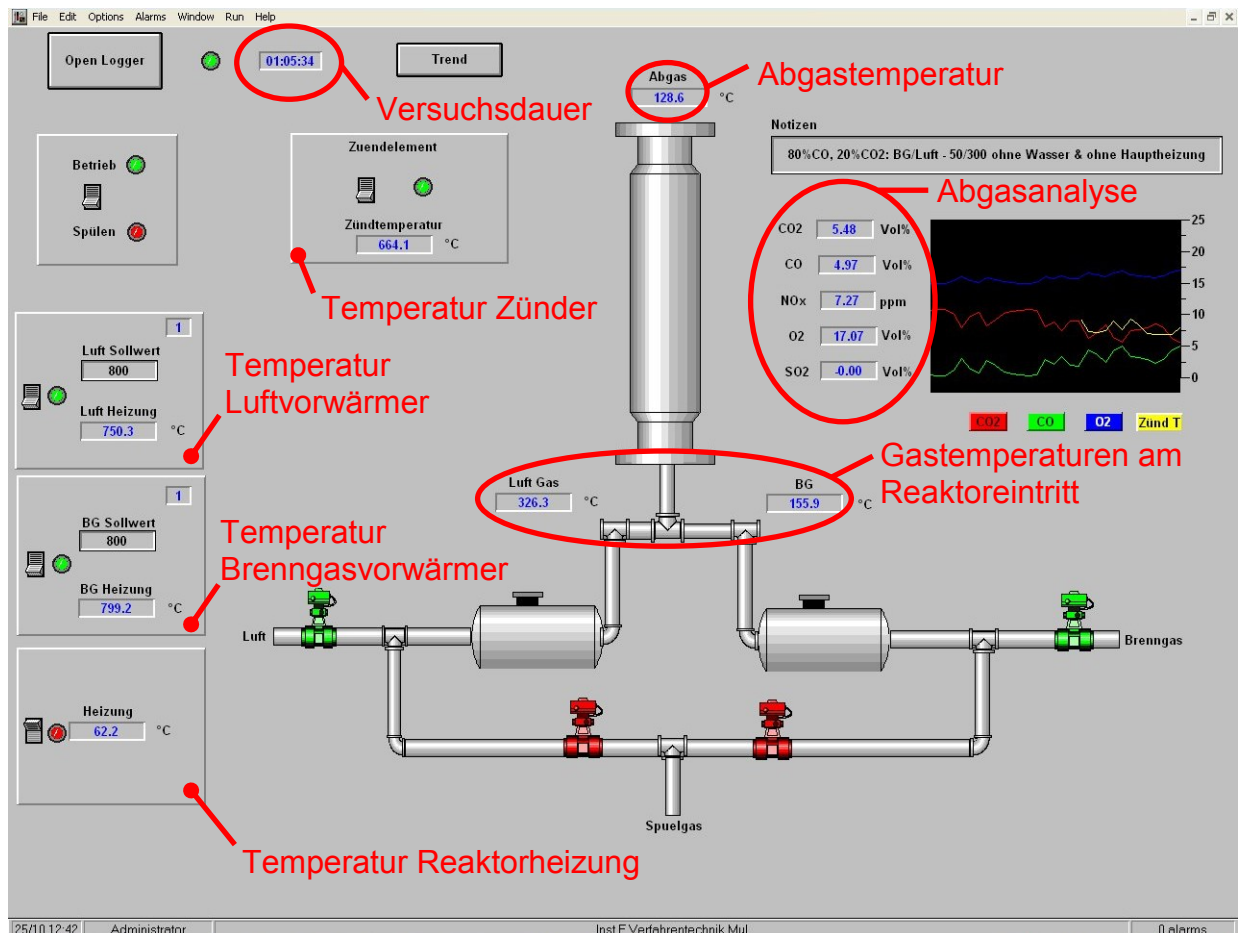


Abbildung 26: Schaltbild der Heizzugversuchsapparatur aus der Prozessdatensvisualisierung im Outlook.

Ein Verbrennungsversuch startet zunächst mit einem Spülvorgang der Vorwärmer sowie des Rohrreaktors, um eventuell vorhandene Gasströme aus einem vorherigen Versuch zu entfernen. Als Spülgas wurde Stickstoff verwendet. Beim Spülen wird zudem die elektrische Beheizung der Vorwärmer aktiviert. Sobald diese ihre maximale Temperatur von rund 800 °C erreicht haben, wird der Versuch gestartet (Switchen des Buttons in der linken oberen Ecke von Spülen auf Betrieb). Die Magnetventile, welche an die Stickstoffversorgung regeln, werden geschlossen und die Magnetventile von Brenngas und Verbrennungsluft geöffnet, sodass Brenngas und Verbrennungsluft durch die Vorwärmer strömen, sich dabei aufwärmen und anschließend in den Rohrreaktor eintreten. Durch das vorgeheizte Zünder kann sichergestellt werden, dass die Verbrennung startet. Durch eine Bypass-Leitung am Abgaskanal des Rohrreaktors wird ein Teilstrom des bei der Verbrennung entstehenden Abgases abgezweigt und zur Gasanalytik geleitet (siehe Abbildung 27). Dieses Analysesystem mit der Typenbezeichnung „URAS 14“ der Firma ABB Automation Products GmbH besteht aus mehreren Modulen zur Bestimmung der NO_x -, CO -, CO_2 - und O_2 -Konzentration im Abgas. Außer dem O_2 -Modul arbeiten alle mittels NDIR-Prinzip (Nicht Dispersive Infrarot

Absorption, ABB URAS 14). Der O₂-Gehalt im Abgas wird mit einem eigenen magnetfeldbetriebenen Analysenmodul bestimmt. Sowohl am Gasanalysewagen als auch am Lookout-Schaltbild kann die Abgasanalyse verfolgt werden. Ein im Hintergrund mitlaufender Datenlogger zeichnet die Versuchsdaten (Datum, Versuchszeit, Temperaturen und Abgasanalyse) für eine spätere Auswertung auf.



Abbildung 27: Gasanalyseesystem URAS 14 bestehend aus CO-, CO₂-, NO_x- und O₂-Analysemodulen.

4.2.1 Versuchsplanung

Für eine qualitativ ausreichende Evaluierung des Simulationsmodells wurde eine Matrix mit mehreren Betriebspunkten erstellt. Dabei wurde bei einer konstanten Brenngasmenge einerseits die Luftmenge variiert andererseits wurden Versuche mit Ofenheizung (im Folgenden als Versuch 1 bezeichnet) und ohne Ofenheizung (im Folgenden als Versuch 2 bezeichnet) durchgeführt.

Definition der Versuchspunkte

Zur übersichtlicheren Darstellung wurde für alle Betriebspunkte die Luftüberschusszahl lambda (abgekürzt mit dem Symbol λ) als physikalischer Parameter definiert. Diese Zahl gibt das Verhältnis der tatsächlich vorhandenen Luftmenge zur stöchiometrisch notwendigen Luftmenge an. Die stöchiometrische Luftmenge entspricht der Menge für eine vollkommene vollständige Verbrennung ohne Luftüberschuss d.h. alle brennbaren Bestandteile werden bei der Verbrennung umgesetzt und es befindet sich kein überschüssiger Sauerstoff im Abgas. Die Verbrennungstemperatur entspricht in diesem

Fall der theoretisch höchstmöglichen Temperatur (= adiabate Flammentemperatur). Die Luftüberschusszahl ist demnach definiert als (Jos, 2006)

$$\lambda = \frac{\left(\frac{\dot{V}_{Luft}}{\dot{V}_{Brenngas}} \right)_{tatsächlich}}{\left(\frac{\dot{V}_{Luft}}{\dot{V}_{Brenngas}} \right)_{stochiometrisch}} \quad (99)$$

Die stöchiometrische Luftmenge lässt sich aus einer Verbrennungsrechnung bestimmen (Ergebnisse dazu siehe Tabelle 7). Diese ergab für das gegenständlich verwendete synthetische Gichtgas eine trockene Mindestluftmenge von $L_{\min, tr} = 0,75 \text{ Nm}^3 / \text{Nm}^3_{\text{Brenngas}}$ und entspricht dem Nenner in Gl. (99). Die gesamte Verbrennungsrechnung befindet sich im Anhang.

Insgesamt wurden zwei Versuchsreihen (mit und ohne Ofenheizung) mit je vier Betriebspunkten durchgeführt. Beispielhaft sei hier die Berechnung von λ für den Betriebspunkt 1 erläutert. Alle Größen werden dabei auf 1 Nm^3 Brenngas bezogen. Die nachfolgende Tabelle 5 zeigt die berechneten Luftüberschusszahlen der vier experimentellen Versuchspunkte, welche im Folgenden verwendet werden, um die Betriebspunkte besser voneinander unterscheiden zu können.

$$\dot{V}_{Luft} = 400 \text{ l/h}$$

$$\dot{V}_{Brenngas} = 100 \text{ l/h}$$

$$L_{\lambda, tr} = \text{Tatsächliche trockene Luftmenge bezogen auf } 1 \text{ Nm}^3 \text{ Brenngas} = 4 \text{ Nm}^3 / \text{Nm}^3_{\text{Brenngas}}$$

$$\lambda = \frac{4 \text{ Nm}^3_{Luft} / \text{Nm}^3_{\text{Brenngas}}}{0,75 \text{ Nm}^3_{Luft} / \text{Nm}^3_{\text{Brenngas}}} = 5,3$$

Tabelle 5: Luftüberschusszahlen λ der Betriebspunkte.

Betriebspunkt	λ
1	5,3
2	4,0
3	2,7
4	1,3

Versuchsmatrix

Sämtliche Versuche erfolgten mit einer Brenngasmischung, welche ungefähr einem Hochofengichtgas entsprechen sollte und aus 25,0 %_{vol} CO, 19 %_{vol} Kohlendioxid CO₂, 6,5 %_{vol} Wasserstoff H₂ und 49,5 %_{vol} Stickstoff N₂ bestand. Die in Tabelle 6 aufgelisteten Gasmengen wurden mit den Durchflussmessern geregelt. Die Luftzusammensetzung wurde mit 79 %_{vol} N₂ und 21 %_{vol} O₂ angenommen.

Tabelle 6: Versuchspunktematrix der Versuchsofenexperimente; Die Temperaturen von Luft, Brenngas und der Ofenwand wurden als Randbedingung für die Simulationsberechnungen verwendet.

Versuch	λ	BG-Menge [l/h]*	L-Menge [l/h]*	Vorwärmtemp. Luft	Vorwärmtemp. BG	Ofenheizung
1.1	5,3	100	400	341	456	Aus (T = 27 °C)
1.2	4,0		300	375	437	
1.3	2,7		200	386	406	
1.4	1,3		100	392	389	
2.1	5,3		400	329	452	Ein (T = 894 °C)
2.2	4,0		300	362	438	
2.3	2,7		200	378	414	
2.4	1,3		100	387	402	

BG ... Brenngas; L ... Luft; *...Volumenströme im Normzustand

4.2.2 Versuchsergebnisse

Die während der Versuche gemessenen Verläufe der Gasanalytik können für die Versuche ohne Ofenheizung (Versuch 1) aus den Abbildungen 26 a bis d bzw. für die Versuchsreihe mit Ofenheizung (Versuch 2) in den Abbildungen 27 a bis d entnommen werden. Auf der x-Achse ist jeweils die Dauer des Gesamtversuches dargestellt, also auch die Zeit für die Aufheizung der Brenngas- und Luftvorwärmer. Daher beginnen die Messkurven erst nach 3 h 04 min bzw. 4 h 27 min. Das URAS 14 Gasanalytik-System misst die Gaskonzentrationen bei einer Temperatur von 4 °C. Daher tritt im Abgas ein Feuchtegehalt von 0,1 %_{vol} auf (ABB URAS 14). Somit kann für einen Vergleich mit der Verbrennungsrechnung und den Daten der CFD-Berechnung ein trockener Gaszustand mit genügend großer Genauigkeit angenommen werden. Nach einer Versuchsdauer von 3 bis 5 Minuten konnten bei allen Versuchen auf der Gasanalytik konstante Konzentrationsverläufe von O₂, CO₂, CO und NO_x festgestellt werden, was auf einen stationären Betriebspunkt deutet. Eine Ausnahme dabei bildet CO beim Versuch 2 (Abbildung 29 a bis d). Hier trat eine höhere Streubreite auf und die Absolutwerte lagen deutlich unter den Werten des Versuchs 1. Diese lassen sich dadurch erklären, dass durch die Ofenheizung ein erhöhter Energieeintrag in den Reaktor erfolgt was zu einem rascher verlaufenden CO-Abbrand führt.

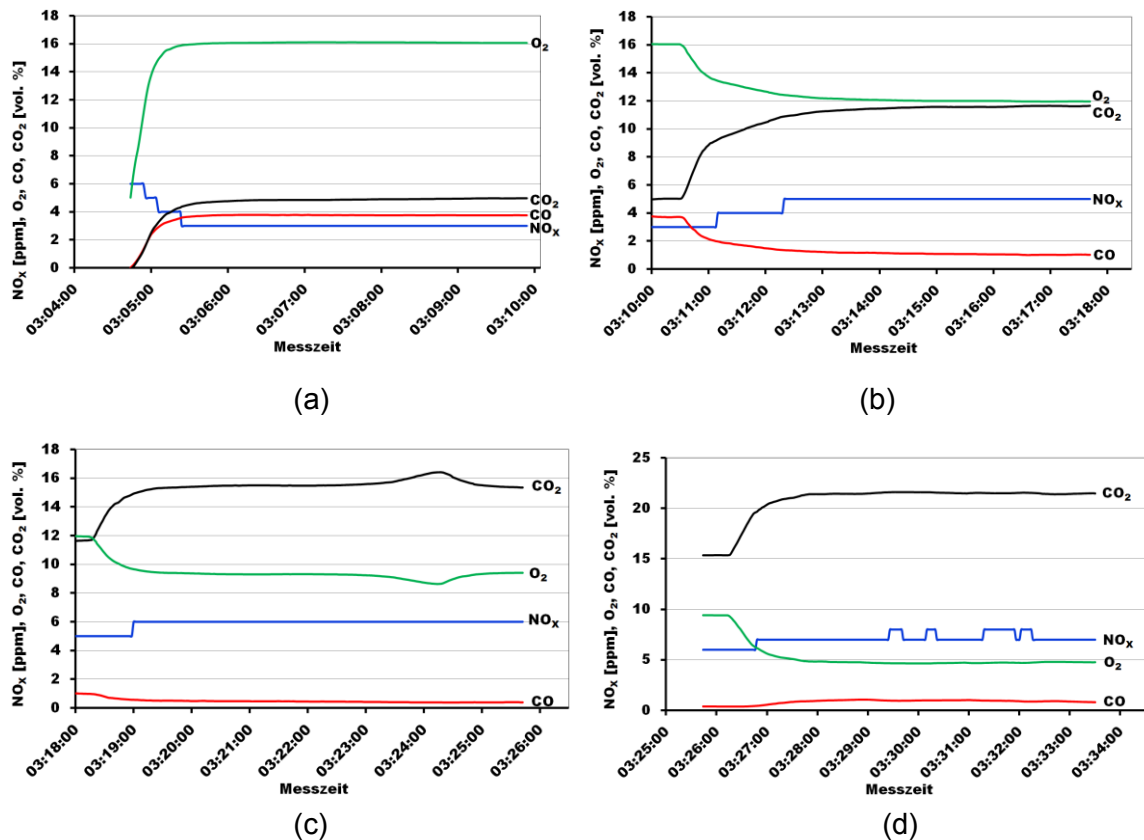


Abbildung 28: Zeitliche Verläufe der Abgaskonzentration für die Versuche 1.1 bis 1.4 (Verbrennung ohne Ofenheizung); die Brenngasmenge betrug jeweils 100 l/h; (a): $\lambda = 5,3$; 400 l/h Luft; (b): $\lambda = 4,0$; 300 l/h Luft; (c): $\lambda = 2,7$; 200 l/h Luft; (d): $\lambda = 1,3$; 100 l/h Luft; Das Abgas weist eine Feuchtigkeit von 0,1 %_{vol} auf (Analysenmessung bei 4 °C).

Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse der Verbrennungsrechnung. Die theoretischen Zusammensetzungen stimmen nicht zu 100 % mit den experimentell gemessenen Konzentrationen überein, was angesichts der Annahme einer vollkommenen und vollständigen Verbrennung für die Verbrennungsrechnung logisch erscheint. Diese Annahme würde bedeuten, dass eine vollständige Oxidation des CO zu CO₂ erfolgt, was jedoch laut der experimentellen Ergebnisse nicht zutrifft. Sehr wohl kann aber die Summe aus gemessener CO- und CO₂-Konzentration mit dem theoretisch berechneten CO₂-Gehalt der einzelnen Betriebspunkte verglichen werden.

Tabelle 7: Vergleich der Gaszusammensetzungen; Experimentelle Daten (relative Feuchtigkeit 0,1 %_{vol} und Ergebnisse einer Verbrennungsrechnung (trockener Bezugszustand)).

Betriebspunkt	Lambda	Experiment			Verbrennungsrechnung trockenes Gas	
		O ₂	CO	CO ₂	O ₂	CO ₂
1	5,3	16,11	3,77	4,86	14,30	9,20
2	4,0	12,00	1,08	11,56	12,50	11,60
3	2,7	8,83	0,39	16,17	9,50	15,80
4	1,3	4,75	0,91	21,49	3,00	24,80

Der Verlauf von O₂ entspricht bei beiden Versuchsreihen den Erwartungen. Mit sinkendem Luftüberschuss nimmt auch der Restsauerstoffgehalt im Abgas ab. Abbildung 28 a bzw. 27 a zeigen die Analysen für den höchsten Luftüberschuss (400 l/h Luft bei 100 l/h Brenngas und einem λ von 5,3) und Abbildung 28 d bzw. 27 d veranschaulichen die Versuche mit dem geringsten Luftüberschuss (100 l/h Luft bei 100 l/h Brenngas und einem λ von 1,3). Auffallend bei Betrachtung der O₂-Absolutwerte in den Abbildungen 26 d und 27 d ist der erhöhte Restsauerstoffgehalt von ungefähr 5 %_{vol} obwohl laut Verbrennungsrechnung (siehe Tabelle 7) ein niedrigerer Restsauerstoffgehalt im Abgas auftreten sollte. Ein Grund dafür könnte angesaugte Luft im Abgasaustritt des Rohrreaktors sein. Durch die Turbulenz im Reaktor, die sich durch die Gasströmung und Energiefreisetzung einstellt, könnte Falschluff in die Gasanalytikleitung angesaugt werden, die in weiterer Folge die hohen O₂-Werte hervorruft. Eine weitere Vermutung lag darin, dass die Gasleitungen von den Vorwärmern zum Reaktor hin nicht vollständig abgedichtet wurden und in diesem Bereich Falschluff angesaugt wurde bzw. eine undichte Sonde für die Probenahme am Abgasaustritt verwendet wurde.

Die Verläufe von CO₂ und CO zeigten Tendenzen, die durchaus den Erwartungen entsprachen. Eine Oxidation von CO bewirkte sinngemäß eine Zunahme von CO₂. Darüber hinaus konnte beobachtet werden, dass die CO₂-Abgasgehalte bei den Versuchen 1.1 und 2.1 ($\lambda = 5,3$; 400 l/h Luft) unter den Werten der Versuche 1.4 bzw. 2.4 ($\lambda = 1,3$; 100 l/h Luft) liegen. Durch den höheren Luftüberschuss im Betriebspunkt 1 wird die Flammentemperatur reduziert. Dadurch kommt es zu einer lokalen Einfrierung der CO-Oxidation, sodass die Abnahme des Luftüberschusses nicht zu einer Zu- sondern einer Abnahme des CO-Gehaltes im Abgas führt. Ein weiterer Grund dafür liegt in der Abnahme der Gasgeschwindigkeiten bei einer geringer werdenden Luftmenge. Damit steigt die Verweilzeit der Verbrennungsgase im Reaktor an wodurch die CO-Oxidationsreaktion, welche von Natur aus sehr träge und langsam verläuft, länger in der Zone höherer Temperatur liegt und somit vollständiger ablaufen kann.

Die NO_x-Werte (angegeben in ppm) veränderten sich während des Versuches 1 (siehe Abbildung 28 a bis d) nicht. Bei allen Betriebspunkten wurde ein konstanter Offset im Bereich zwischen 5 ppm und 7 ppm gemessen. Somit kann angenommen werden, dass

keine Stickoxide gebildet wurden. Beim Versuch 2 (siehe Abbildung 29 a bis d) nimmt der NO_x -Gehalt zu. Dies erscheint glaubwürdig, da sich durch die Ofenheizung generell ein höheres Temperaturniveau im Reaktor einstellte und die NO_x -Bildung somit begünstigt wurde.

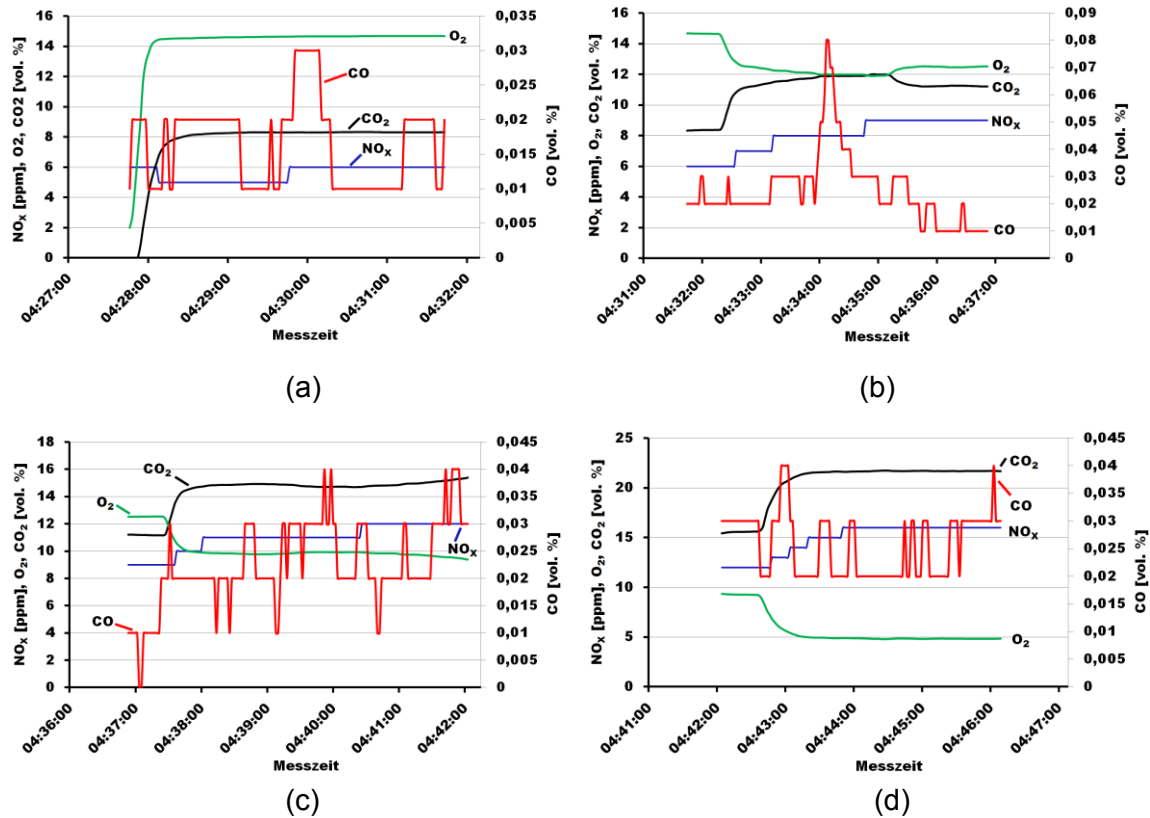


Abbildung 29: Verläufe der Gasanalytik für die Versuche 2.1 bis 2.4 (Verbrennung mit Ofenheizung); die Brenngasmenge betrug jeweils 100 l/h; (a): $\lambda = 5,3$; 400 l/h Luft; (b): $\lambda = 4,0$; 300 l/h Luft; (c): $\lambda = 2,7$; 200 l/h Luft; (d): $\lambda = 1,3$; 100 l/h Luft; Das Abgas weist eine Feuchtigkeit von 0,1 %_{vol} auf (Analysenmessung bei 4 °C).

Abbildung 30 zeigt die während der Versuche gemessenen Temperaturverläufe mit Ofenheizung (Abbildung 30 a) und ohne Ofenheizung (Abbildung 30 b). Die Temperaturen zeigen für beide Versuche ähnliche Verläufe. In beiden Versuchen wurden die Vorwärmer von Luft und Brenngas zunächst unter Spülung mit Stickstoff aufgeheizt. Die Kurven „Brenngas“ und „Luft“ in Abbildung 30 bedeuten während des Aufheiz- (bzw. Spülvorganges) also die Temperatur von N_2 . Die Temperaturfühler der Vorwärmer befanden sich an der Außenseite der Behälterwände und heizten die Behälter auf ungefähr 800 °C auf. Diese Verläufe können in Abbildung 30 a und b verfolgt werden.

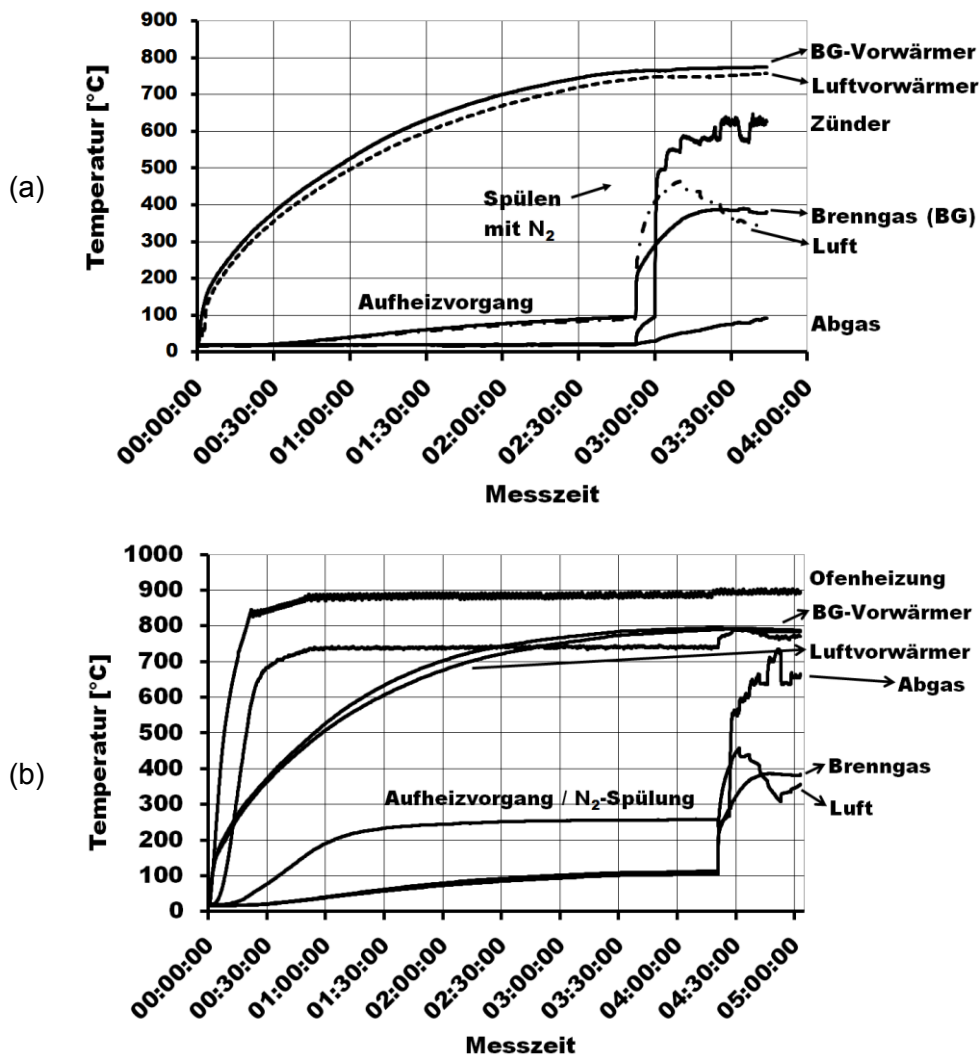


Abbildung 30: Temperaturverläufe der Versuche;
Versuch 1 (ohne Ofenheizung, a); Versuch 2 (mit Ofenheizung, b).

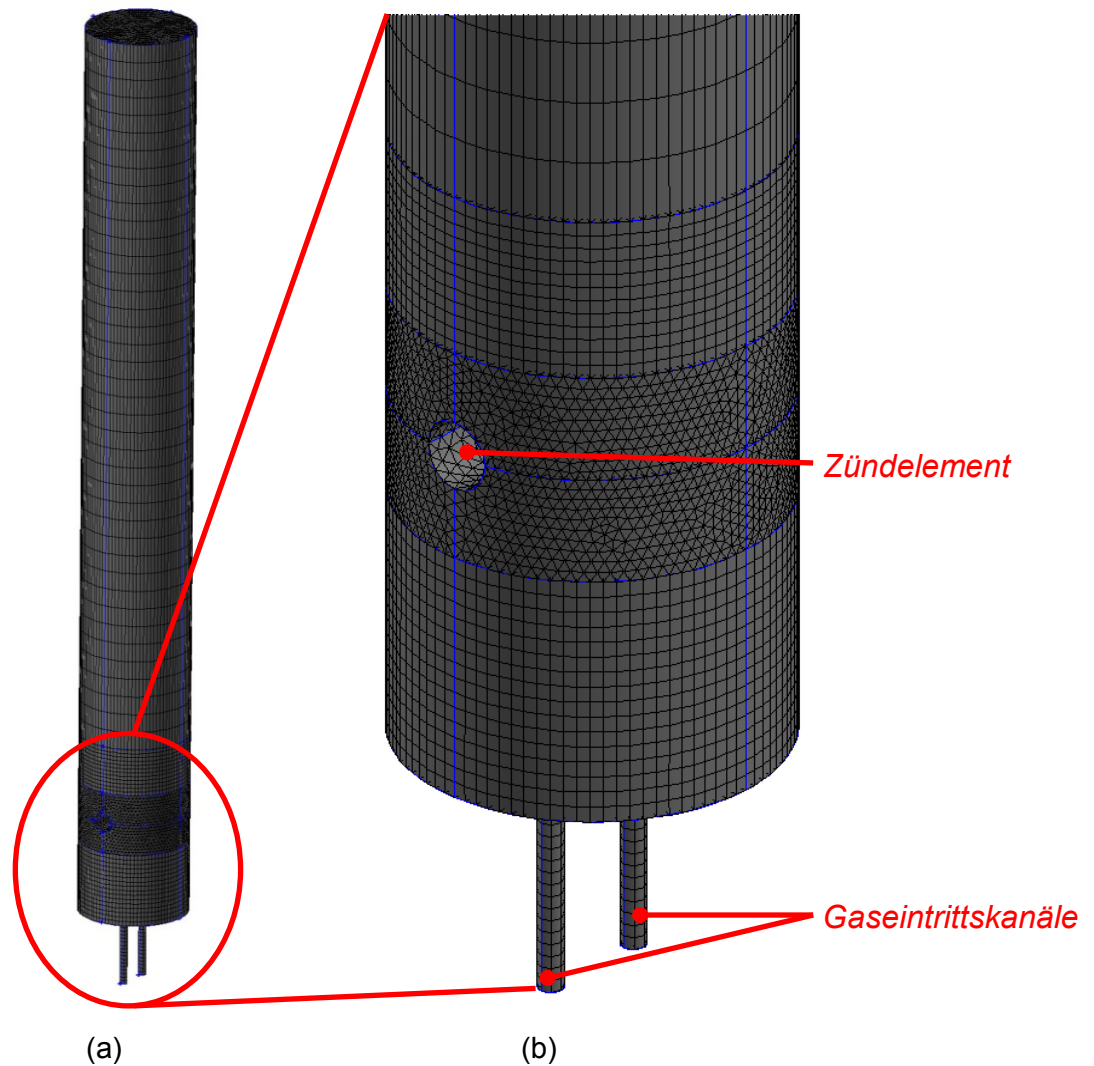
Die Stickstoffspülung wurden nach rund 3 Stunden beim Versuch 1 bzw. nach 4 h 30 min bei Versuch 2 abgebrochen und Brenngas und Luft wurden durch die Vorwärmer in den Reaktor geleitet und der Versuch startete. Trotz der Tatsache, dass die Vorwärmer auf rund 800 °C aufgeheizt wurden, wiesen Brenngas und Luft deutlich geringere Temperaturen beim Eintritt in den Reaktor von nur rund 350°C (Brenngas) bzw. 450°C (Luft) auf. Ein Großteil der Wärme ging auf der Strecke zwischen Vorwärmer und Reaktoreintritt verloren, auch wenn diese Strecke nur einige cm lang war und wärmedämmend isoliert wurde. Der Beweis für den Ablauf einer Gasverbrennung kann an den Sprüngen in den Temperaturverläufen deutlich erkannt werden. Vor allem die Abgastemperatur nahm zu, wobei diese beim Versuch 2 bedingt durch die Ofenheizung stärker anstieg. Zusätzlich ist in Abbildung 30 a der Temperaturverlauf des keramischen Zünderlements zu sehen. Die Beheizung des Zünders erfolgte überaus schnell, was am sprunghaften Anstieg der Temperatur ersichtlich ist.

4.2.3 Fazit der Laborexperimente

Die Gasverbrennungsversuche mit der Heizzug-Versuchsapparatur zeigten zu erwartende aber auch unerwartete Trends. Auffallend waren vor allem die nach kürzester Zeit konstant verlaufenden Gaskonzentrationen. Dies zeigte, dass die Verbrennung im Reaktor gut funktionierte. Somit konnten relativ einfach stationäre Betriebspunkte für die CFD Simulationen erstellt werden. Entgegen den Erwartungen erwiesen sich die Verläufe von CO₂ bzw. CO in Abhängigkeit des Luftüberschusses. Jedoch lieferten die Thesen der zunehmenden Verweilzeit bei geringerem Gasdurchfluss sowie die reduzierte Flammentemperatur bei höherem Luftüberschuss hierfür eine plausible Erklärung. Alle diese untersuchten Phänomene galt es nun in der Simulation abzubilden, welche im folgenden Unterkapitel diskutiert wird.

4.3 Simulation der Versuchsofenapparatur

Mit der Software GAMBIT wurde ein dreidimensionales Netzgitter des Rohrreaktors für die Simulationsberechnungen erstellt (siehe Abbildung 31). Es besteht aus 227.030 tetraederförmigen Zellen. Im Bereich der Gaseintritte und des Zünders erfolgte eine feinere Netzauflösung mit einer Kantenlänge von rund 2,5 mm. Zum Abgasaustritt hin vergrößert sich die Zellkantenlänge auf ungefähr 15 mm. 93,2 % der gesamten Zellen weisen ein EquiSize Skew von < 0,4 auf (hervorragende Netzqualität). Die Zelle mit der schlechtesten Netzqualität besitzt ein EquiSize Skew von 0,75 (Bedeutung siehe Kap. 6.1.1). Für die CFD Berechnungen wurden dieselben Methoden und Modelle verwendet wie bei den Simulationen des Kokereiheizsystems und des Winderhitzers. Da sich im Zuge dieser Studien herausstellte, dass die EDC-Ergebnisse besser mit den realen Emissionswerten zusammenpassen, wurde für die Simulationen des VTIU-Laborreaktors nur der EDC Ansatz verwendet. In Anlehnung an die Simulationsberechnungen des Kokereiheizsystems und des Winderhitzers wurde eine step-by-step Prozedur gewählt. Eine genaue Beschreibung dieser Prozedur mit der anfänglichen PDF-Equilibrium-Simulation als Startlösung und der anschließenden Berechnung mittels der EDC Methode erfolgt im Kap. 6.1.



**Abbildung 31: Netzgitter der Versuchsofenapparatur;
Gesamtansicht (a); vergrößerte Darstellung des Gaseintrittsbereichs (b).**

4.3.1 Randbedingungen

Die Wände des Reaktors wurden bei den Versuchen ohne Ofenheizung mit einer Temperatur von 300 K beaufschlagt. Für die Versuche mit Ofenheizung wurde eine Reaktorwandtemperatur von 1163 K (die Ofenheizung erreichte ungefähr 890 °C) festgelegt. Die Temperaturen der Gaseintrittskanäle betragen bei allen berechneten Betriebspunkten als Startwert jeweils 300 K (~ Umgebungstemperatur) und die Gaseintrittsflächen für Brenngas und Verbrennungsluft wurden als „velocity inlets“ definiert wobei die Gasgeschwindigkeiten mittels der Volumenströme und der Querschnittsflächen berechnet und als Randbedingungen verwendet wurden. Die Schwebekörperdurchflussmesser für Brenngas und Verbrennungsluft am Laborreaktor sind auf den Normzustand von Luft (1 bar, 0 °C) kalibriert. Daher mussten die Volumenströme von Brenngas und Luft mittels Umrechnungsfaktoren aus Normdichtetabellen in den realen Betriebszustand umgerechnet werden, um die realen

Gaseintrittsgeschwindigkeiten zu erhalten (ABB Automation, 2008). Der Druck vor dem Schwebekörperdurchflussmesser betrug 1,2 bar Absolut, da die Gasflaschen mit 200 mbar Überdruck betrieben wurden. Nach dem Schwebekörperdurchflussmesser wurde kein Druck mehr gemessen. Dies war auch nicht mehr notwendig, da der Rohrreaktor nach oben offen ist und somit in der weiteren Gasleitung sowie im Reaktor von Umgebungsdruckbedingungen ausgegangen werden kann. Die folgende Tabelle 8 zeigt die Matrix der Versuchspunkte mit den Randbedingungen.

Als Turbulenzparameter an den „velocity inlets“ wurden eine Turbulenzintensität von 10 % (FLUENT Standardwert) sowie ein turbulentes charakteristisches Längenmaß von 0,0003 m definiert (Definition siehe auch Kap. 3.1.2). Diese Größe beschreibt die maximale Größe der Wirbel im Gaseinströmkanal. Diese Größe hängt vom Durchmesser des Einströmkanals ab und wird berechnet gemäß (FLUENT; 2006)

$$l = 0,07 \cdot L \tag{100}$$

wobei L eine charakteristische Länge, in diesem Fall den Durchmesser (4 mm) der Gaseinströmkanäle bedeutet. Die Beschreibung der Turbulenz mittels eben erwähnten Turbulenzparameter ist für viele Anwendungen geeignet z.B. besitzt dieser Parameter bei wandnahen Strömungen in Kanälen mit engen Querschnitten Gültigkeit (FLUENT, 2006). Eine derartige Geometrie tritt bei der gegenständlich verwendeten Versuchsofenapparatur auf und rechtfertigt somit die getroffenen Annahmen.

Die aufgelisteten Temperaturen des Brenngases und der Verbrennungsluft bedeuten die Temperaturen der Gase beim Eintritt in den Rohrreaktor. Für die CFD Berechnungen wurden die Versuchspunkte 1 bis 3 jeder Versuchsreihe d.h. Luftmengen von 200 l/h, 300 l/h und 400 l/h mit und ohne der Ofenheizung bei jeweils 100 l/h Brenngas nachgerechnet.

Tabelle 8: Gasgeschwindigkeiten, Gas- und Wandtemperaturen der Versuchspunkte; die Volumenströme der Versuchspunkte können aus Tabelle 6 entnommen werden.

Versuch	Lambda	Temperaturen [°C]			Geschwindigkeiten [m/s]	
		Brenngas	Luft	Ofenwand	Brenngas	Luft
1.1	5,3	341	456	27	7,44	30,41
1.2	4,0	375	437		7,85	22,21
1.3	2,7	386	406		7,98	14,16
2.1	5,3	329	452	894	7,29	30,24
2.2	4,0	362	438		7,69	22,24
2.3	2,7	378	414		7,89	14,33

4.3.2 Simulationsergebnisse und Vergleich mit dem Experiment

Abbildung 32 und Abbildung 33 zeigen stellvertretend für alle berechneten Betriebspunkte das Strömungsprofil im Einströmbereich des Rohrreaktors als vektorielle Darstellung des Versuchspunktes 1.1 (400 l/h Luft bei 100 l/h Brenngas ohne Ofenheizung). Teilbild a zeigt jeweils einen Symmetrieschnitt in der Vorderansicht und Teilbild b einen Symmetrieschnitt in der Seitenansicht. Man sieht deutlich das horizontal verlaufende keramische Zündelement. Dieses als Störkörper wirkende Objekt führt dazu, dass sich Reizirkulationszonen ausbilden und ein Teil der Gasströmung umgelenkt wird. Die einströmenden Gase prallen auf den Zünder und es kommt zur Ausbildung von Wirbelwalzen. Der übrige nicht beeinflusste Teil der Strömung bewegt sich unbeirrt nach oben in Richtung Abgasaustritt was besonders aus Abbildung 33 b hervorgeht. Auffallend ist auch der Verlauf des Brenngases. Das Gas bewegt sich nach Eintritt in den Reaktor in Richtung des Luftstroms. Durch die hohe Luftgeschwindigkeit (~ 30 m/s beim Eintritt) wird das Brenngas (Geschwindigkeit am Inlet $\sim 7,4$ m/s) in den Luftstrom gesaugt. Die übrigen Versuchspunkte mit und ohne Ofenheizung zeigten ähnliche Verläufe, sodass die Simulationen dieser Berechnungen nicht mehr explizit dargestellt werden.

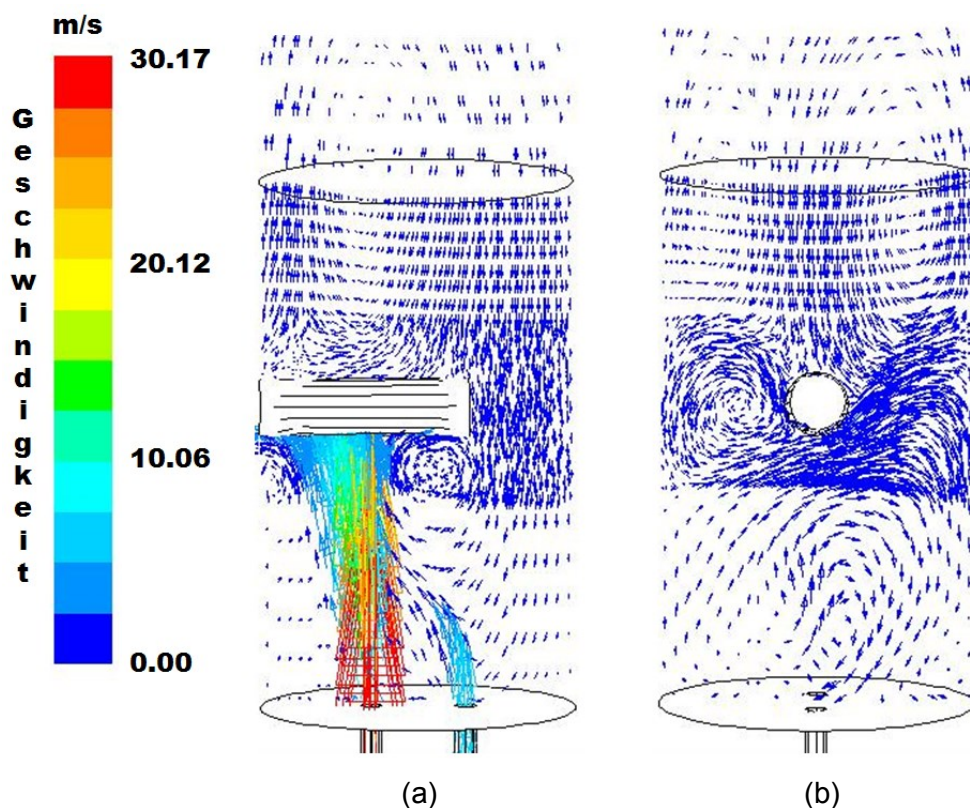


Abbildung 32: Berechnete Geschwindigkeitsvektoren (zeitlich gemittelte Strömungsgeschwindigkeiten) für Versuchspunkt 1.1 (400 l/h Luft, 100 l/h Brenngas, ohne Ofenheizung); Längsschnitt durch das Zündelement (a); Linker Gasstrom Luft; Rechter Gasstrom Brenngas; Querschnitt durch das Zündelement (b).

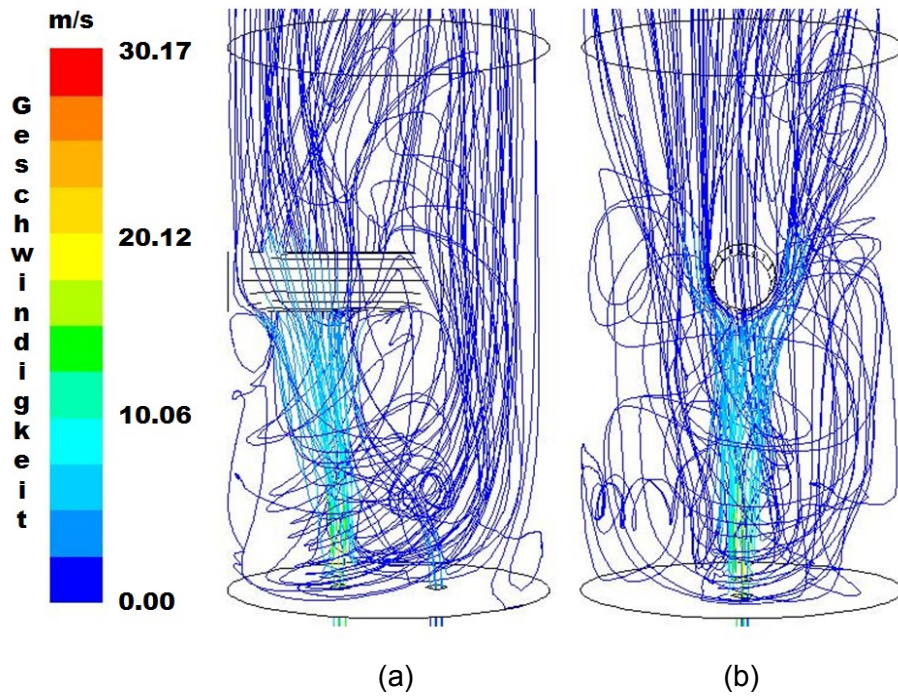


Abbildung 33: Berechnete Geschwindigkeitsbahnlinien für Versuchspunkt 1.1 (400 l/h Luft, 100 l/h Brenngas, ohne Ofenheizung); Längsschnitt durch das Zündelement (a); Linker Gasstrom Luft; Rechter Gasstrom Brenngas; Querschnitt durch das Zündelement (b).

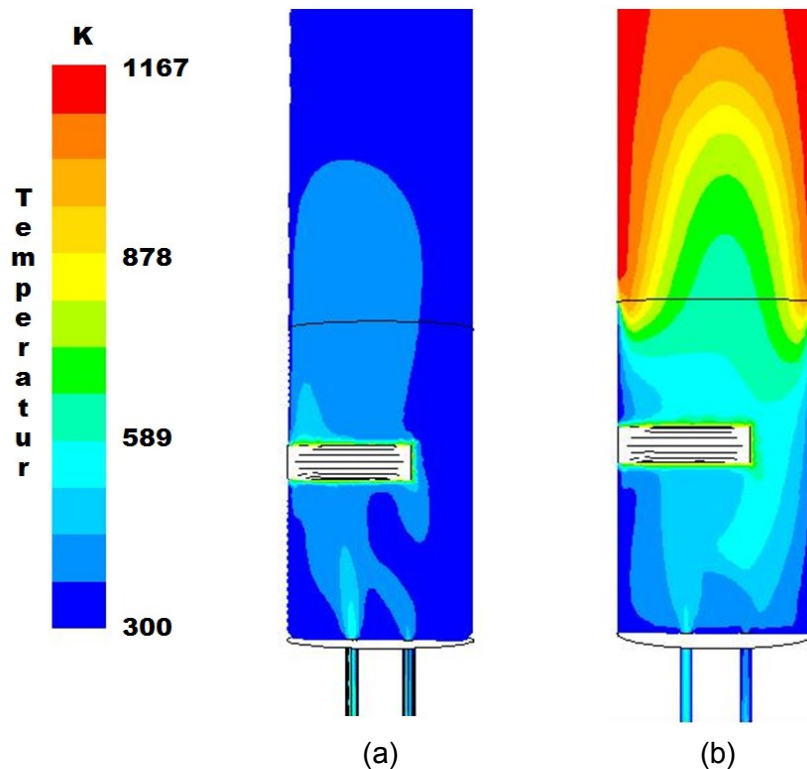


Abbildung 34: Berechnete Temperaturverteilung für Versuchspunkt 1 (400 l/h Luft, 100 l/h Brenngas,); Längsschnitt durch das Zündelement; mit Ofenheizung (a); Linker Gasstrom Luft; Rechter Gasstrom Brenngas; ohne Ofenheizung (b).

Abbildung 34 zeigt die berechneten Temperaturprofile im Symmetrieschnitt des Rohrreaktors bis zu einer Höhe von rund 0,2 m über dem Gaseintritt für die Versuche 1.1 (ohne Ofenheizung, a) sowie für Versuch 2.1 (mit Ofenheizung, b). Abbildung 34 korreliert mit dem Strömungsprofil aus Abbildung 32. Bei beiden Temperaturprofilen tritt die Schiefelage der Strömung auf. Durch die Ofenheizung ergibt sich bei Versuch 2.1 ein höheres Temperaturniveau (Abbildung 34 b). Geht man weiter stromaufwärts in Richtung Abgasaustritt, so tritt eine Vergleichmäßigung der Strömung sowie des Temperaturfeldes über den gesamten Querschnitt ein und konstante Geschwindigkeiten und Temperaturen stellen sich ein. Daher wird dieser Bereich nicht in den Abbildungen dargestellt.

Tabelle 9: Vergleich der berechneten CFD-Abgasanalyse mit den Ergebnissen aus dem Laborexperiment; Trockene Abgaszusammensetzung; Daten aus Versuch 1 (ohne Ofenheizung); die Zahlen in den Klammern in Spalte 1 bedeuten die jeweiligen Brenngas- und Luftströme.

Versuchspunkt	Lambda	O ₂ [%vol]		CO ₂ [%vol]		CO [%vol]	
		CFD	Experiment	CFD	Experiment	CFD	Experiment
1.1 (400 / 100)	5,3	16,18	16,11	4,46	4,86	5,62	3,77
1.2 (300 / 100)	4,0	11,64	12,00	12,09	11,56	1,56	1,08
1.3 (200 / 100)	2,7	7,87	8,83	17,51	16,17	0,63	0,39

Tabelle 9 und Abbildung 35 zeigen den Vergleich der berechneten O₂-, CO₂- und CO-Konzentrationen mit den Laborergebnissen aus Versuch 1 (ohne Ofenheizung) für die Versuchspunkte 1 bis 3 im trockenen Gaszustand. Die Unterschiede zwischen Simulation und Experiment sind bei dieser Versuchsreihe sehr gering. Beim O₂-Trend wird der Unterschied zwischen CFD und Experiment mit abnehmendem Luftüberschuss größer. Der CO-Trend verhält sich genau umgekehrt. Mit geringer werdendem Luftüberschuss nimmt auch die Diskrepanz zwischen berechneten und gemessenen Werten ab. Das CO₂-Niveau konnte von den Simulationen über den gesamten Versuchsbereich gut wiedergegeben werden.

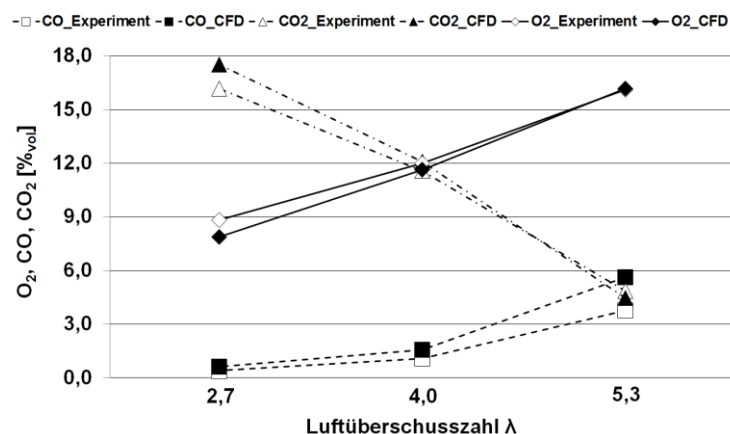


Abbildung 35: Vergleich der berechneten CFD-Abgasanalyse mit den Ergebnissen aus dem Laborexperiment; Daten aus Versuch 1 (ohne Ofenheizung).

Tabelle 10: Vergleich der berechneten CFD-Abgasanalyse mit den Ergebnissen aus dem Laborexperiment; Trockene Abgaszusammensetzung Daten aus Versuch 2 (mit Ofenheizung); die Zahlen in den Klammern in Spalte 1 bedeuten die jeweiligen Brenngas- und Luftströme.

Versuchspunkt	Lambda	O ₂ [% _{vol}]		CO ₂ [% _{vol}]		CO [% _{vol}]	
		CFD	Experiment	CFD	Experiment	CFD	Experiment
2.1 (400 / 100)	5,3	11,73	14,67	12,58	8,32	0,002	0,01
2.2 (300 / 100)	4,0	9,63	12,48	15,34	11,27	0,001	0,02
2.3 (200 / 100)	2,7	6,58	9,81	18,65	14,85	0,003	0,02

Tabelle 10 und Abbildung 36 zeigen den Vergleich der CFD-Berechnungen mit den Laborergebnissen aus Versuch 2 (mit Ofenheizung) für die Versuchspunkte 1 bis 3. Hier ist im Vergleich zu Tabelle 9 eine geringere Übereinstimmung zwischen Simulation und Laborexperiment gegeben. Ein Grund dafür kann das erhöhte Temperaturniveau im Reaktor durch die Ofenheizung sein. Dadurch treten höhere Turbulenzen und Gasgeschwindigkeiten auf, sodass während des Experiments durch Verwirbelungen mehr Falschluff vom oberen Ende des Abgasaustrittes in den Reaktor gesaugt worden ist. Betrachtet man den O₂-Verlauf, so liegt das Niveau der CFD-Werte über den gesamten Luftüberschussbereich unter den experimentell gemessenen Werten, wobei die Differenz von Simulation und Realität konstant bleibt. Die berechneten CO-Werte liegen ungefähr eine Zehnerpotenz unter den gemessenen Ergebnissen. Aus der vermuteten erhöhten Turbulenz durch das Ansaugen von Falschluff resultiert während des Experiments eine geringere Verweilzeit des Gases in der Hochtemperaturzone des Reaktors, wodurch die CO-Oxidation gestoppt wird. Durch die schwächere CO-Oxidation liegen auch die gemessenen CO₂-Werte unter den berechneten Ergebnissen, wobei analog zu den O₂-Trends die Differenz zwischen Simulation und Realität über den gesamten Luftüberschussbereich konstant bleibt.

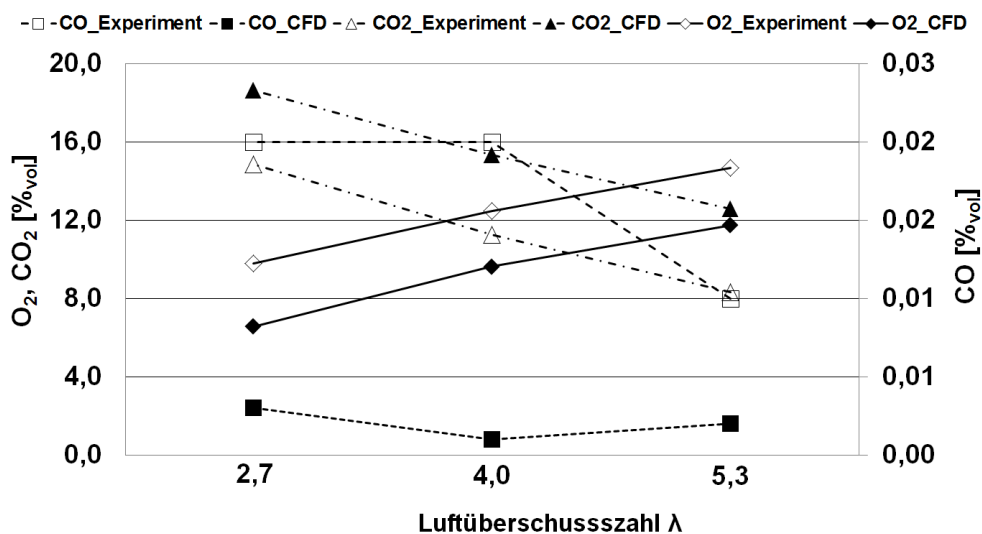


Abbildung 36: Vergleich der berechneten CFD-Abgasanalyse mit den Ergebnissen aus dem Laborexperiment; Daten aus Versuch 2 (mit Ofenheizung).

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass sich das CFD-Modell recht gut eignet, eine Gasverbrennung gichtgasähnlicher Brenngase zu modellieren und die dadurch entstehende Abgaszusammensetzung zu bestimmen. Durch die nicht perfekte Ausführung des Versuchsreaktors (eventuelle Undichtheiten usw.) treten gewisse Unterschiede zwischen Modell und Wirklichkeit auf. Zielsetzung des Laborversuches war es aber auch nicht, eine 100 %-ige Übereinstimmung herzustellen, sondern das Modell möglichst einfach und ohne großen finanziellen Aufwand zu evaluieren. Diese Evaluierung konnte mithilfe der eben beschriebenen Versuchsapparatur zufriedenstellend durchgeführt werden, da die Trends, welche im Zuge der Laborexperimente erkannt werden konnten, durch die Simulationsberechnungen in Großem und Ganzem verifiziert wurden. Für die in Kap. 6 exemplarisch untersuchten industriellen Anwendungsfälle wird zudem noch eine Evaluierung mithilfe realer Anlagenemissionsdaten durchgeführt. Die theoretischen Grundlagen zu diesen Hüttenwerksaggregaten (Aufbau, Prozessabläufe usw.) werden im folgenden Kapitel behandelt.

5 Technologische Anwendung

In der vorliegenden Dissertation sind das Heizsystem einer Kokerei sowie der Hochofenwinderhitzer Gegenstand von Simulationsberechnungen. Daher wird im folgenden Kapitel auf diese Anlagenteile eines Hüttenwerkes eingegangen. Im Speziellen werden der Aufbau einer Kokerei, die Herstellung von Hochofenkoks (im Folgenden Koks genannt) sowie der Aufbau eines Winderhitzers und der Heißwindprozess erläutert.

5.1 Kokerei

Koks entsteht durch Karbonisierung von Stein- oder Braunkohle (Hochtemperaturpyrolyse = Aufkohlung) bei Temperaturen über 1.300 °C und wird vor allem für die Erzeugung von Roheisen in Hochöfen benötigt. Im Hochofen übernimmt der Koks mehrere wichtige Funktionen (BAT Iron & Steel, 2012):

- Reaktion mit dem Heißwindsauerstoff zum Reduktionsgas Kohlenmonoxid (CO)
- Als Energieträger sorgt der Koks für die hohen Temperaturen, die für die Eisenerzreduktion notwendig sind (Heizwert bei rund 30 MJ/kg, Garstka 2003)
- Stützgerüst für die Schüttung im Hochofen
- Koks ermöglicht die Durchgasung im Hochofen

5.1.1 Aufbau einer Kokerei

Eine Kokerei zur Herstellung von Koks besteht aus einer schwarzen und einer weißen Seite. Zur schwarzen Seite zählen die Aggregate Misch- und Brecheranlage, Koksofenbatterie (das Herzstück einer Kokerei), Löschurm sowie Füllwagen und Koksdrückmaschine. Die Bezeichnung schwarze Seite ist auf die Entstehung von Stäuben und Abgasen während der Koksproduktion zurückzuführen. In der weißen Seite wird das Koksofengas aufbereitet und gereinigt. Dadurch können Wertstoffe zur Weiterverwendung gewonnen werden. Hier fallen keine neuen Abfälle an, daher die Bezeichnung weiße Seite. Dieser Teil der Kokerei ähnelt mit seinen vielen Kolonnen vom Aussehen her sehr stark einer Raffinerie. In Abbildung 37 ist die Kokerei Schwelgern, welche sich im gleichnamigen Hafen in Duisburg befindet, mit allen Anlagenteilen zu sehen. Diese ist seit 2003 in Betrieb und die derzeit modernste Kokerei der Welt. Die Kokerei Schwelgern, deren Hauptabnehmer die ThyssenKrupp AG ist, wird von der KBS Kokereibetriebsgesellschaft Schwelgern GmbH betrieben

Zur Kokserzeugung können Einsatzstoffe mit sehr breit gestreuten Eigenschaften verwendet werden. Im Mittel bestehen die Einsatzmischungen aus rund 25 % hochflüchtigen Kohlen (das sind Kohlen mit einem Anteil an flüchtigen Bestandteilen von 28 % bis 35 %) und guten Backeigenschaften (Blähindex FSI > 6, FSI = Free Swelling Index), ca. 35 % mittelflüchtigen Kohlen (flüchtige Bestandteile 23 % bis 28 %) mit guten Backeigenschaften (FSI > 6) und 35 % niedrigflüchtigen Kohlen (flüchtige Bestandteile 16 % bis 23 %) mit guten Backeigenschaften. Die restlichen 5 % betreffen beispielsweise Gasflammkohlen (Rohde, 2003). Das sind Kohlen mit einem höheren Anteil an flüchtigen Bestandteilen (35 % bis 40 %, Rieder 2002).

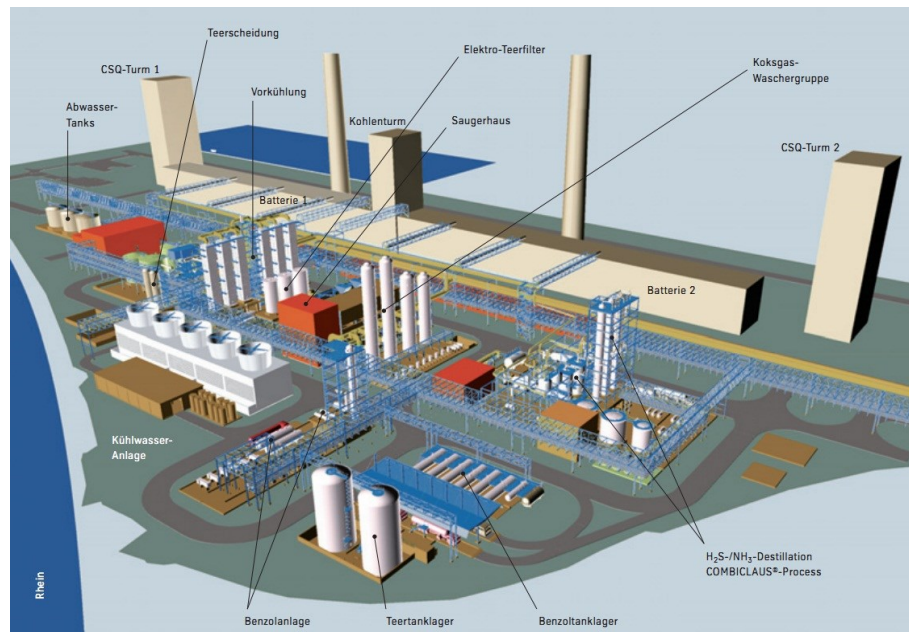
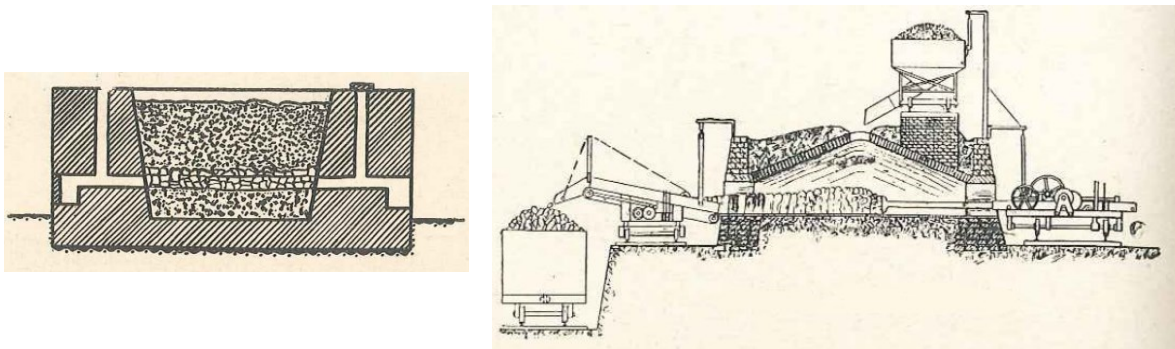


Abbildung 37: Schematische Darstellung der Kokerei Duisburg-Schwelgern (ThyssenKrupp, 2009).

5.1.2 Design einer Koksofenbatterie

Vor der Entwicklung der Verkokungstechnologie wurde Holzkohle als Reduktionsmittel zur Roheisenerzeugung verwendet. Die ersten Versuche der Steinkohleverkokung reichen in das 16. Jahrhundert zurück (Gapp, 2003). Die erste großwirtschaftliche Verkokung gelang dem Engländer Abraham Darby I im Jahr 1709, der mit Steinkohlekoks Eisenerz zu Roheisen reduzierte. Ende des 18. Jahrhunderts gelangte diese Verkokungstechnologie auf das europäische Festland.

Die ersten in England verwendeten Aggregate zur Erzeugung von Koks waren Meiler (auch Backöfen genannt). Ein Meiler war ein Ofen, der im Inneren aus übereinandergelegten Kohleschichten bestand und eine Hülle zur Abdichtung besaß (z.B. aus Lehm). Die während der Verkokung entstehenden teerhaltigen Destillationsgase wurden an die Atmosphäre abgegeben (Gapp, 2003). Weiterentwicklungen waren der Schaumburger Ofen (nach oben offen mit gemauerten Wänden; Winter, 1927, siehe Abbildung 38 a) und der Bienenkorbofen (engl. beehive oven, siehe Abbildung 38 b), welche in den 50er Jahren des 19. Jahrhunderts entwickelt wurde. Der Name dieses Ofentyps kommt von der Form der geschlossenen und steingemauerten Öfen, die einem Bienenkorb ähnelte. Der Ofen hatte einen Durchmesser von 3 bis 4 m bei einer Höhe von ca. 2,5 m und der eben erwähnten bienenkorbähnlichen kuppelförmigen Überwölbung (Winter, 1927). Bei allen eben genannten Koksöfen wurde die für die Karbonisierung benötigte Wärme durch eine teilweise Verbrennung der Kohle sowie der flüchtigen Komponenten bereitgestellt (Ullmann, 1986)

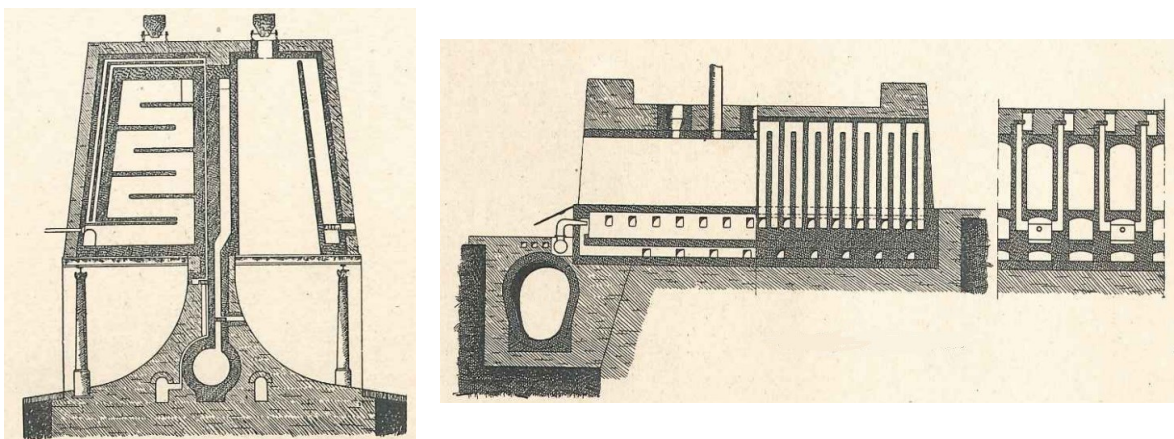


(a)

(b)

Abbildung 38: Prinzipskizzen Schaumburger Ofen (a); Bienenkorbofen (b); Winter (1927).

Durch diesen Kohleabbrand ergab sich natürlich ein geringeres Koksausbringen. Daher wurden Ofentypen entwickelt, welche die Wärme für die Kohlepyrolyse nicht durch Verbrennung der Kohle selbst erzeugten, sondern durch die thermische Verwertung der Nebenprodukte, die beim Verkokungsprozess anfielen vor allem das sehr heizwertreiche Koksofengas (Winter, 1927). Systeme wie der Appolt Ofen bzw. der Coppée-Ofen sind bekannte Vertreter der Flammöfen. Der Appolt-Ofen (siehe Abbildung 39 a) besitzt horizontal verlaufende Heizzüge, in denen die Koksnebenprodukte verbrannt wurden. Durch diese Lage mussten die Heizzüge mehrmals umgelegt werden, um einen ausreichenden Wärmeübergang auf den Koksofen zu gewährleisten. Der Coppée-Ofen (1861, siehe Abbildung 39 b) war eine Weiterentwicklung mit bereits senkrecht installierten Heizzügen in den Seitenwänden. Damit stand eine schmalere aber höhere Heizfläche zur Verfügung, die zu einem gleichmäßigeren Wärmeübergang führte. Brenngas und Verbrennungsluft wurden von unten direkt in die Heizwände eingeleitet.



(a)

(b)

Abbildung 39: Prinzipskizzen Appolt-Ofen (a); Coppée-Ofen (b); Winter (1927).

Im Zuge der bisherigen Entwicklungen erkannte man den Vorteil einer Vorwärmung der Verbrennungsluft da die Ofentemperaturen dadurch erhöht werden konnten. Der Otto-Hoffmann-Ofen wurde mit Regeneratoren zur Vorwärmung von Verbrennungsluft und Koksofengas ausgestattet.

Seit Beginn des 20. Jahrhunderts ist das Design der Horizontalkammeröfen Stand der Technik. Durch die Verwendung von vertikalen geschlossenen Ofenkammern und vertikalen Heizwandzügen ergab sich eine gleichmäßigere effizientere Wärmeübertragung. Die Technologie der Verbundöfen wurde daraufhin entwickelt. Der Name leitet sich vom variablen Brennstoffmix ab, der in den Heizwänden verwendet werden konnte. Denn neben dem Koksofengas wurde immer häufiger Gichtgas, das gemeinsam mit der Verbrennungsluft vorgewärmt wurde, eingesetzt. Da dieses einen relativ geringen Heizwert aufweist ($\sim 3,5 \text{ MJ/Nm}^3$; Rieder, 2002), wurde es mit verschiedensten heizwertreicheren Gasen wie Tiegelgas, Erdgas oder eben Koksofengas angereichert. Das Koksofengas wurde vermehrt für andere Zwecke im Stahlwerk eingesetzt (z.B. in Gasmotoren oder als Leuchtgas; Martin, 1927) und wurde als Brenngas für die Koksofenbeheizung großteils durch das eben erwähnte Mischgas verdrängt. Die bekanntesten Vertreter dieser Verbundöfen waren der Koppers-, der Collin- sowie der Still-Ofen. Der Koppers-Ofen (siehe Abbildung 40) war der erste Verbundofen, dessen Heizwände mit mehreren Einströmkanälen für die Zufuhr unterschiedlicher Brenngase ausgestattet waren. Die Regeneratoren waren unterhalb der Heizzüge über die ganze Batterielänge hinweg angeordnet. Brenngas und Verbrennungsluft strömten von unten in die Heizzüge.

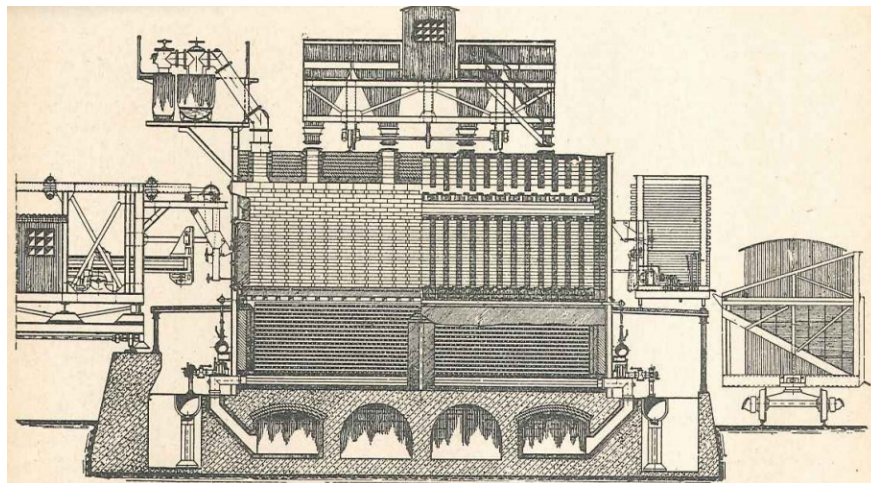


Abbildung 40:Prinzipskizze Koppers-Verbundofen (Winter, 1927).

In Koppers- und Collin-Öfen lief Verbrennung in allen Heizzügen gleichzeitig ab und die Strömungsrichtung wurde in regelmäßigen Abständen umgedreht. Die heißen Abgase wurden in die Regeneratoren geleitet und zur Vorwärmung von Brenngas und Verbrennungsluft verwendet. Der Still-Ofen (siehe Abbildung 41) wurde in der

Zugwechseltechnik betrieben. Das heißt, dass die Verbrennung in den beiden Heizwandhälften abwechselnd ablief (Gapp, 2003; Winter, 1927). Die Abgase zogen durch die nicht befeuerte Hälfte und wurden durch die Sohlenkanäle in die Regeneratoren geleitet. Die Hälften wurden in regelmäßigen Abständen befeuert.

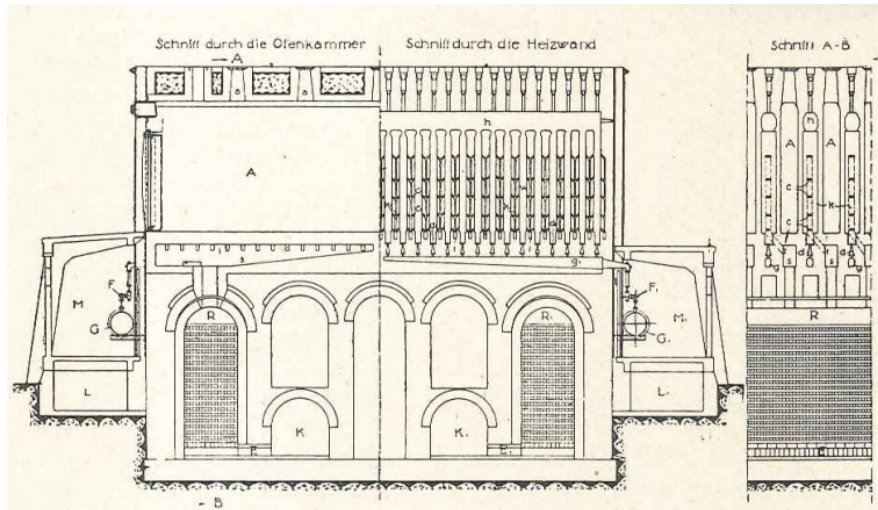


Abbildung 41: Prinzipskizze Still-Verbundofen (Winter, 1927).

Die Konfiguration der geschlossenen Kammeröfen wird auch heute noch eingesetzt wobei die Öfen vorwiegend aus Schamottesteinen gebaut werden (Gapp, 2003). Die ersten Verbundöfen waren bis zu 12 m lang, 4 m hoch und 0,5 m breit und wurden an der Vorder- und Hinterseite mit beweglichen abnehmbaren Türen versehen, durch die der Koks nach der Verkokung aus den Öfen entfernt wird. Bis zu 60 Öfen wurden zu Batterien zusammengefasst (BAT Iron & Steel, 2012). Heutzutage können moderne Kokereibatterien mit einer größeren Anzahl von Öfen ausgestattet sein, welche zugleich länger und höher sind, um ein größeres Kohlevolumen fassen zu können. Die Breite jedoch veränderte sich bis heute aus Gründen der Wärmeübertragung nicht und liegt zwischen 0,4 m und 0,6 m (Ullmann, 1986). Einzig die Befeuerung der Heizzüge hat sich verändert. Meist werden heutzutage Zwillingsheizzüge (siehe dazu 5.1.3) verwendet. In Abbildung 42 ist die Darstellung einer Kokereibatterie zu sehen. Zwischen den Koksofenkammern, in denen die Kohle erhitzt wird, befinden sich die Wände zur Beheizung der Öfen. Eine wichtige Anforderung an Koksöfen ist die Lebensdauer. Konstruktion und Material müssen für lange Lebenszeiten von bis zu 30 Jahren ausgelegt sein (Gapp, 2003). Denn eine Kokerei kann nicht beliebig ein- und ausgeschaltet werden, sondern muss andauernd betrieben werden, da das Gefüge der feuerfesten Ofenausmauerung den ständigen Temperaturwechseln nicht Stand halten würde.

Die Kokerei Schwelgern besteht aus zwei Batterien mit je 70 Koksöfen und produziert jährlich rund 2,5 Millionen t Hochofenkoks. Die Koksofenkammern sind 8,32 m hoch, 20,80 m lang und 0,59 m breit und haben ein nutzbares Volumen von rund 93 m³ (Schwelgern, 2003). Im Vergleich dazu besitzt die voestalpine 200 Koksöfen mit je 4,15

m Höhe, 12,35 m Länge und 0,45 m Breite und produziert rund 1,6 Millionen t Hochofenkoks (Kreft, 2008).

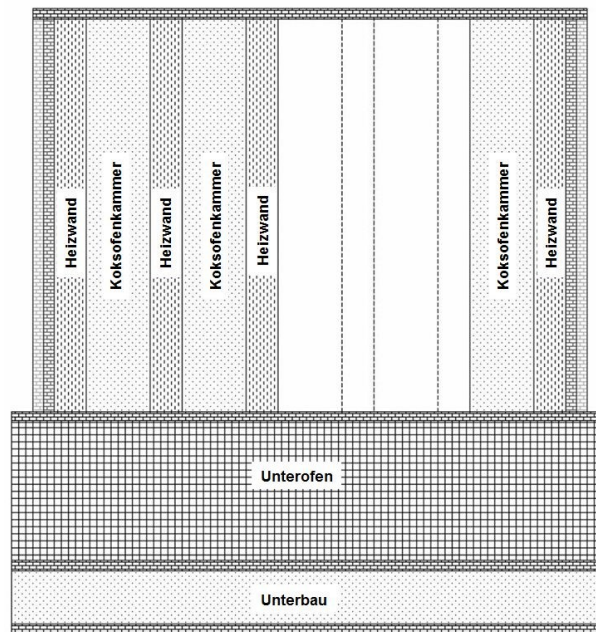


Abbildung 42: Schematischer Aufbau einer modernen Kokereibatterie (Kepplinger, 2009).

5.1.3 Das Heizsystem einer Kokereibatterie

Wie vorhin erwähnt befinden sich zwischen den Ofenkammern einer Kokereibatterie Heizwände. Abbildung 43 zeigt die prinzipielle Darstellung einer Ofenheizwand. Die Wände stellen das Heizsystem der Batterie dar und sind mit einer Reihe von vertikalen Schächten, sogenannten Heizzügen, durchzogen. Die einzelnen feuerfest ausgekleideten Heizzüge sind zu Zwillings- oder Vierlingsheizzüggen zusammengefasst (siehe Abbildung 43) und sind mit Kanälen für die Zuführung von Heizgas und Verbrennungsluft ausgestattet (BAT Iron & Steel, 2012). In der einen Hälfte des Zwillingsheizzuges wird Heizgas verbrannt. Das Gas tritt am Boden des Aufströmzuges ein und brennt von unten nach oben (Gapp, 2003). Das heiße Rauchgas strömt vom Aufströmzug durch einen horizontalen Verbindungsschacht in den Abströmzug und verlässt diesen am Boden. Die während der Verbrennung entstehende Wärme wird durch Wärmeleitung an die Koksofenkammern weitergeben.

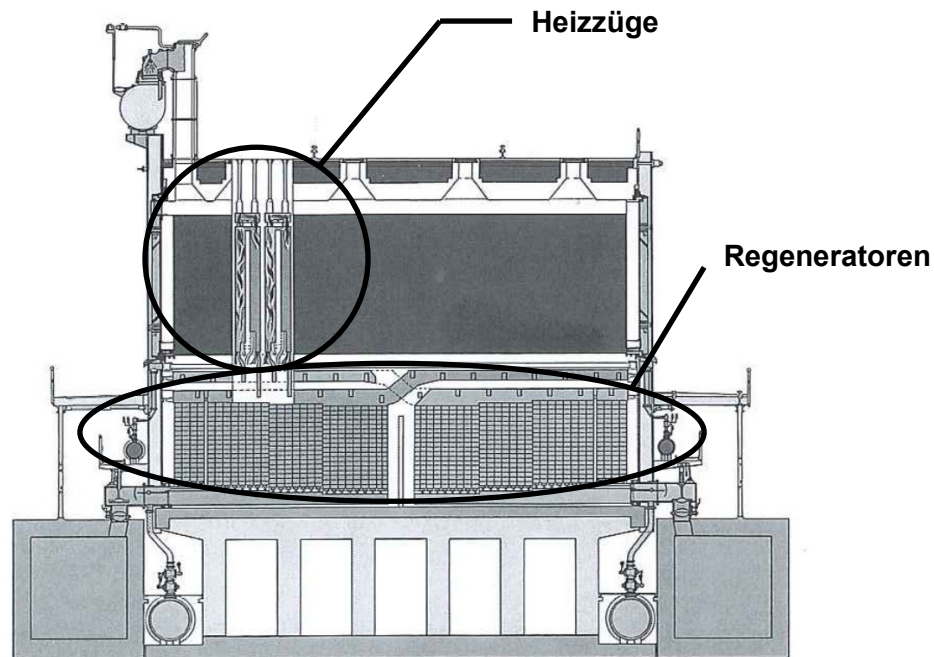


Abbildung 43: Querschnitt durch eine Koksofenheizwand (Gapp, 2003).

Unter den Koksöfen (in Abbildung 42 mit Unterofen bezeichnet) befinden sich Wärmetauscher (Regeneratoren, siehe auch Abbildung 43). Diese arbeiten diskontinuierlich und sind mit Gittersteinen gefüllt. Die heißen Abgase durchströmen die Regeneratoren und geben die Wärme an das Mauerwerk ab. Ungefähr alle 20 Minuten wird die Gasströmungsrichtung in den Zwillingsheizzügen umgedreht und die Regeneratoren geben dann die gespeicherte Wärme an das Brenngas bzw. die Verbrennungsluft ab (Kreft, 2008). Im Unterofen befinden sich neben den Regeneratoren auch noch die Zuführungen von Brenngas und Luft sowie die Einrichtungen zum Ableiten der Verbrennungsgase. Diese werden in die Abgaskanäle geleitet, welche an den Kamin angeschlossen sind (Gapp, 2003).

Die Heizwände der beiden Batterien in Schmelgern bestehen aus jeweils 40 Heizzügen (Spitz, 2011). Bei der voestalpine sind derzeit 5 Kokereibatterien in Betrieb. Diese Batterien besitzen eine einstufige (dies sind die Batterien 5, 9 und 10) sowie eine zweistufige (Batterien 6 und 7) Unterfeuerung der Heizwände. Die Heizwände der 5 Linzer Batterien sind mit jeweils 26 Heizzügen ausgerüstet. Als Brenngas dient meist angereichertes Gichtgas (Anreicherung mit aufbereitetem Koksofen- oder Tiegelgas). Nur in ganz seltenen Fällen wird reines Koksofengas verwendet.

5.1.4 Verkokungsprozess

Der Prozess der Kohlepyrolyse kann in mehrere Abschnitte unterteilt werden (BAT Iron&Steel, 2012):

- Kohleaufbereitung
- Koks batteriebetrieb (Kohlechargierung, Verkokung, Drücken und Löschen)
- Koks aufbereitung
- Koksofengasbehandlung

Die Kohle wird aus den Bunkern entnommen und in einer Misch- und Brechanlage auf eine geeignete Körnung gebracht (Korngrößenbereich bis < 10 mm). Anschließend wird die aufbereitete Feinkohle auf die Oberseite der Batterie in einen Bunker befördert. Entlang der Oberseite fährt ein Füllwagen (Chargiermaschine) und befüllt die Koksöfen durch eine kreisrunde Öffnung an der Ofendecke (siehe Abbildung 44).



Abbildung 44: Füllwagen der Kokerei Schwelgern (Schalker Eisenhütte GmbH, 2012).

Nach der Befüllung startet der Verkokungsprozess. Dabei wird die Kohle unter weitgehendem Luftabschluss erhitzt und es laufen Umwandlungsreaktionen im und um das Kohlekorn ab. Die flüchtigen Bestandteile der Kohle beginnen zu entweichen. Zunächst verdunsten bis knapp über 100 °C das Oberflächenwasser und die hygroskopische Feuchte (Rohde, 2003). Danach werden Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂) freigesetzt. Bei rund 350 °C beginnt der plastische Bereich (Gapp, 2003). Hier erfolgt eine thermische Zersetzung d.h. der in der Kohle enthaltene Vitritin (organischer Bestandteil, der für schwarze Glanzbänder in der Kohle sorgt) erweicht zu einer teerartigen Substanz. Im fortgeschrittenen Stadium der Verkokung entweichen aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylol (BTX-Fraktion) und Teer

(Rohde, 2003). Oberhalb von 450 °C setzt eine Wiederverfestigung des verbleibenden porösen Stoffes ein. Dieses zwischenzeitliche Produkt wird Schwelkoks oder Niedertemperaturkoks genannt. Bei weiterer Erwärmung entweichen neben dem Teer ab rund 900 °C nur mehr gasförmige Produkte wie Wasserstoff (H₂) und Methan (CH₄). Der Großteil der Gase entweicht aus der Kohleschüttung vorzugsweise durch Risse, welche beim Schwinden der Kohle entstanden sind, zunächst zur Wand der Ofenkammer und anschließend nach oben in den Gassammelraum (Gapp, 2003). Den festen verbleibenden Rückstand am Ende der Hochtemperaturpyrolyse nennt man Koks. Die flüchtigen Bestandteile bilden gemeinsam mit Stickstoff (N₂), Schwefelwasserstoff (H₂S) und Ammoniak (NH₃), welche im Laufe des Verkokungsprozesses ebenfalls aus der Kohle entweichen, ein gasförmiges Nebenprodukt, das Koksofengas genannt wird.

Der Verkokungsprozess in den Koksöfen dauert, abhängig von Ofengröße und von der gewünschten Koksqualität, ungefähr 16 bis 20 Stunden (die Zeit wird Garungszeit genannt; Kreft, 2008). Die sogenannte Düsensteintemperatur (engl. nozzle brick temperature, entspricht der Temperatur des Feuerfeststeins für den Gaseintritt) ist eine wichtige Kenngröße für den gesamten Verkokungsprozess und damit auch für den Feuerungsbetrieb im Heizsystem und wird während des Verkokungsvorganges auf rund 1.300 °C geregelt.

Der Koks weist am Ende des Verkokungsvorganges eine Temperatur von rund 1.000 °C auf. Man spricht dabei von der Koksendtemperatur. Der Koks wird mithilfe einer Koksdrückmaschine aus dem Ofen entfernt. Diese Maschine besitzt einen Stempel, der auf einem langen beweglichen Kolben sitzt (siehe Abbildung 45). Die beiden beweglichen Seitentüren werden abgenommen und der Stempel drückt den Kokskuchen aus der Kammer und wirft ihn in einen Kokswagen. Die Seite, auf der die Koksdrückmaschine arbeitet, wird Maschinenseite genannt, die andere Seite nennt man Koksseite (Gapp, 2003).



**Abbildung 45: Koksdrückmaschine der Kokerei Schwelgern
(Schalker Eisenhütte GmbH, 2012).**

Durch die hohe Temperatur und den Kontakt mit dem Luftsauerstoff beginnt der Koks sofort zu brennen. Daher muss dieser gelöscht werden (siehe Abbildung 46). Dies geschieht in einem Löschurm. Der Löschvorgang kann trocken (mit einem Inertgasstrom z.B. N₂) oder nass (Wasserkühlung) erfolgen. Der Koks wird dabei auf rund 80 °C abgekühlt (BAT Iron & Steel, 2012) und wird in Vorratsbunker befördert von wo er in Brech- und Siebanlagen gelangt. Hier wird der Koks auf eine geeignete Korngröße gebracht. Grobkörniger Koks mit 20 mm bis 70 mm Korngröße wird im Hochofen verwendet. Die feinkörnige Fraktion (< 20 mm Korngröße) wird z.B. als Brennstoff für die Sinteranlage eingesetzt und Koksgrus genannt (Gara, 1998).

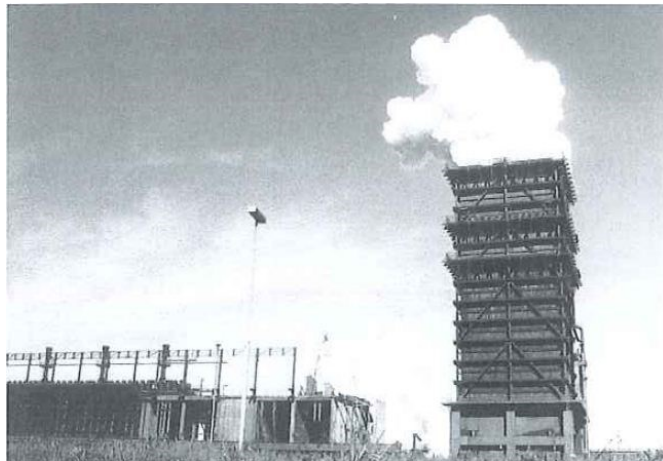


Abbildung 46: Löschurm einer Kokerei (Stoppa, 2003).

Das Koksofengas (Zusammensetzung siehe Tabelle 11) wird an der Ofendecke abgezogen und in die weiße Seite zur Gasaufbereitung geleitet. Dort erfolgt eine Reinigung des Gases (Abtrennung von Wertstoffen, die weiterverwendet werden können). Die weiße Seite besteht aus einem mehrstufigen Wäschersystem (siehe Abbildung 47). Pro Tonne eingesetzter Kohle entstehen rund 700 kg bis 800 kg Koks sowie 140 kg bis 200 kg Koksofengas (das entspricht rund 280 Nm³ bis 450 Nm³ pro Tonne eingesetzter Kohle, BAT Iron & Steel 2012).

Tabelle 11: Dichte, Heizwert und Zusammensetzung des rohen Koksofengases (BAT Iron & Steel, 2012).

Rohgas	Werte	Einheit
Dichte	0,42 bis 0,65	kg/Nm ³
Heizwert	17,4 bis 20	MJ/Nm ³
H ₂	39 bis 65	% _{vol}
CH ₄	20 bis 42	% _{vol}
C _x H _y ¹⁾	2,0 bis 8,5	% _{vol}
CO	4,0 bis 7,0	% _{vol}
CO ₂	1 bis 3	% _{vol}
H ₂ S	4 bis 12	g/Nm ³
BTX ²⁾	20 bis 30	g/Nm ³
NH ₃	6 bis 8	g/Nm ³

¹⁾ ... Vorwiegend Ethylen (C₂H₄) und Ethan (C₂H₆)

²⁾ ... Leichtöle im Koksofengas mit 60 % bis 80 % Benzol, 6 % bis 17 % Toluol und 1 % bis 7 % Xylol

Pro Tonne erzeugtem Koks entstehen folgende flüchtige Reststoffe, welche während der Gaswäsche aus dem Koksofengas entfernt werden (BAT Iron & Steel, 2012):

- 25 kg bis 45 kg Teer
- 3 kg Ammoniak
- 2,5 kg Schwefelverbindungen (größtenteils H₂S)
- 15 kg BTX

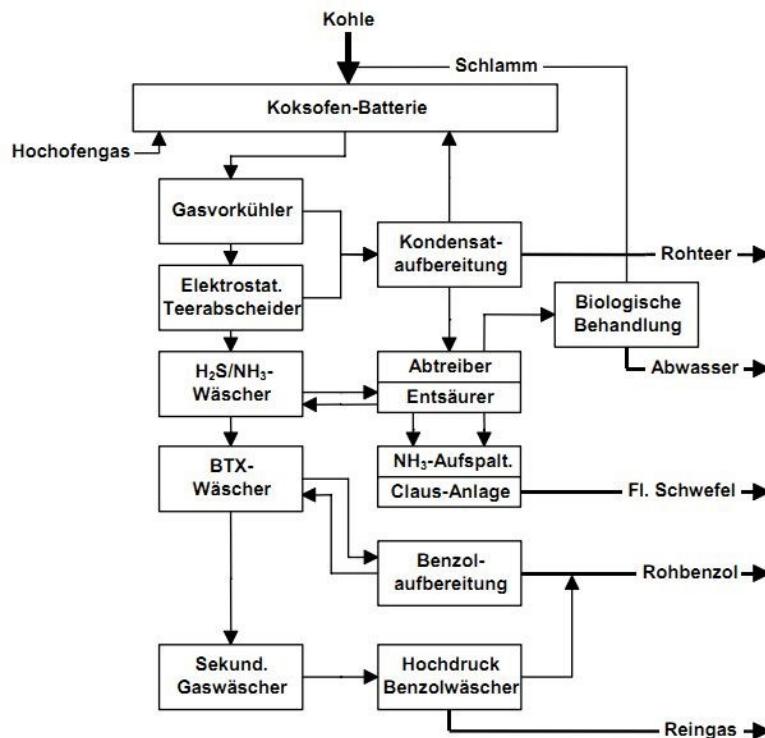


Abbildung 47: Fließschema der weißen Seite einer Kokerei (Gara, 1998).

Das rund 1000 °C heiße Rohgas wird zunächst durch einen Ammoniakwasserspray (nicht in Abbildung 47 zu sehen), der direkt in den Gasstrom gesprüht wird, auf rund 80 °C abgekühlt (BAT Iron & Steel, 2012). Diese Kühlung hat den Zweck, die Temperatur so weit abzusenken, dass niedrig siedende Kohlenwasserstoffe kondensieren, damit diese als Lösungsmittel für die höhermolekularen Kohlenwasserstoffe (Teerverbindungen), welche sich im Kondensat befinden, fungieren (Kurapkat, 2003). Das bei der Ammoniak-Eindüsung entstehende flüssige Gemisch gelangt in einen Teer - Wasser - Abscheider zur Rohteergewinnung. Das Gas hingegen wird mittels Wasserrohrkühler auf rund 30 °C weiter abgekühlt und gelangt in einen elektrostatischen Teerabscheider (BAT Iron & Steel, 2012).

Nach dem elektrostatischen Teerabscheider sind die Teerverbindungen aus dem Koksofengas entfernt und das Gas wird nun in die Wäscherstufen gesaugt (siehe Abbildung 48). Dort werden die Schwefelverbindungen (H_2S sowie Spuren von Kohlenstoffdisulfid CS_2 , Kohlenstoffoxisulfid COS) entweder in einem Claus-Prozess zu elementarem Schwefel oder in einer Schwefelsäureanlage zu Schwefelsäure H_2SO_4 umgesetzt. Beim Claus-Prozess wird ein Teil des H_2S zu SO_2 oxidiert und anschließend werden die übrigen Schwefelverbindungen mit SO_2 in Gegenwart eines Katalysators zu elementarem Schwefel umgesetzt. Der Ammoniak kann in einer Ammoniakwäsche durch Eindüsung von Schwefelsäure zu Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$ umgesetzt werden. Heutzutage wird aus wirtschaftlichen Gründen meist eine kombinierte NH_3/H_2S -Kreislaufwäsche durchgeführt, um beide Komponenten gleichzeitig aus dem Koksofengas zu entfernen (z.B. Ammoniumsulfidkreislaufwäscher - Prozess, kurz ASK-Prozess). Die letzte Stufe der Koksofengasreinigung zielt auf die Entfernung der BTX-Fraktion ab. Dies kann durch Adsorption an festen (Aktivkohle) oder flüssigen Adsorbentien (z.B. Teeröl) erfolgen. Die während der Koksofengasaufbereitung anfallenden Nebenprodukte können innerhalb des Hüttenwerkes eingesetzt bzw. an diverse Industriezweige verkauft werden (z.B. Ammoniumsulfat als Dünger; BAT Iron & Steel, 2012). Das gereinigte Koksofengas ist aufgrund seines hohen Heizwertes ein energetisch wertvolles Kuppelprodukt. Es wird für die Unterfeuerung der Kokerei, als Heizgas in werksinternen Kraftwerken bzw. auch als Ersatzreduktionsmittel im Hochofen eingesetzt.

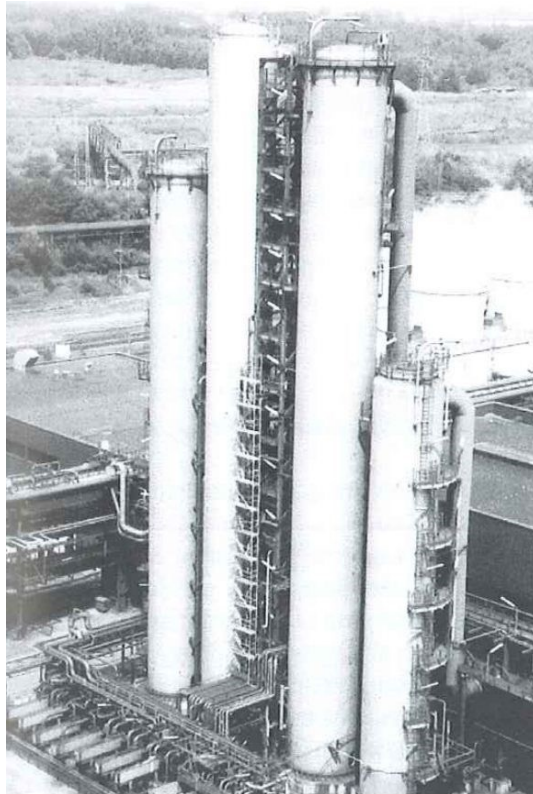


Abbildung 48: Wäschergrupper der weißen Seite (Stoppa, 2003).

5.2 Hochofenwinderhitzer

Die zweite großtechnische Anwendung des hier beschriebenen Verbrennungsmodells betrifft ein weiteres Aggregat des integrierten Hüttenwerkes am Standort Linz. Es handelt sich dabei um den Winderhitzer des Hochofens A. (Beschreibung des Winderhitzerbetriebs siehe Kap. 5.2.1). Analog zum Zwillingssheizzug des Kokereiheizsystems wurde mithilfe numerischer Strömungssimulationen die Stickoxidbildung während der Gasverbrennung abgeschätzt.

Hochofenwinderhitzer werden, wie der Name bereits verrät, zur Vorwärmung des Windes (= Luft) für den Hochofen eingesetzt und stellt eines der wichtigsten Nebenaggregate des Hochofens dar (Taube, 1998). Ein Winderhitzer ist ein regenerativ arbeitender Wärmetauscher. Der englische Erfinder E. A. Cowper wandte 1860 das Prinzip der regenerativen Wärmeübertragung zum ersten Mal für die Vorwärmung des Hochofenwindes an. Dieses Prinzip wird auch heute noch verwendet, weshalb Winderhitzer auch Cowper genannt werden (Ullmann, 1986). Vor der Erfindung des Regenerativ-Cowpers wurde lange Zeit das Prinzip des Hosenrohr-Winderhitzers verwendet, das von J.B. Neilson in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts entwickelt wurde. Dabei waren 2 vertikale Rohre mit einem halbkreisförmigen Gusseisenteil miteinander verbunden. Hier strömte die Luft von einem Rohr in das andere. Umgeben war diese Konstruktion von einer Feuerfestmauerung. Am unteren Ende des Winderhitzers befand sich ein Rost wobei durch während einer Verbrennung gebildete

Abgase durch das Mauerwerk strömten und die Wärme auf die Winderhitzerrohre übertrug (Franzenshütte Montanmuseum).

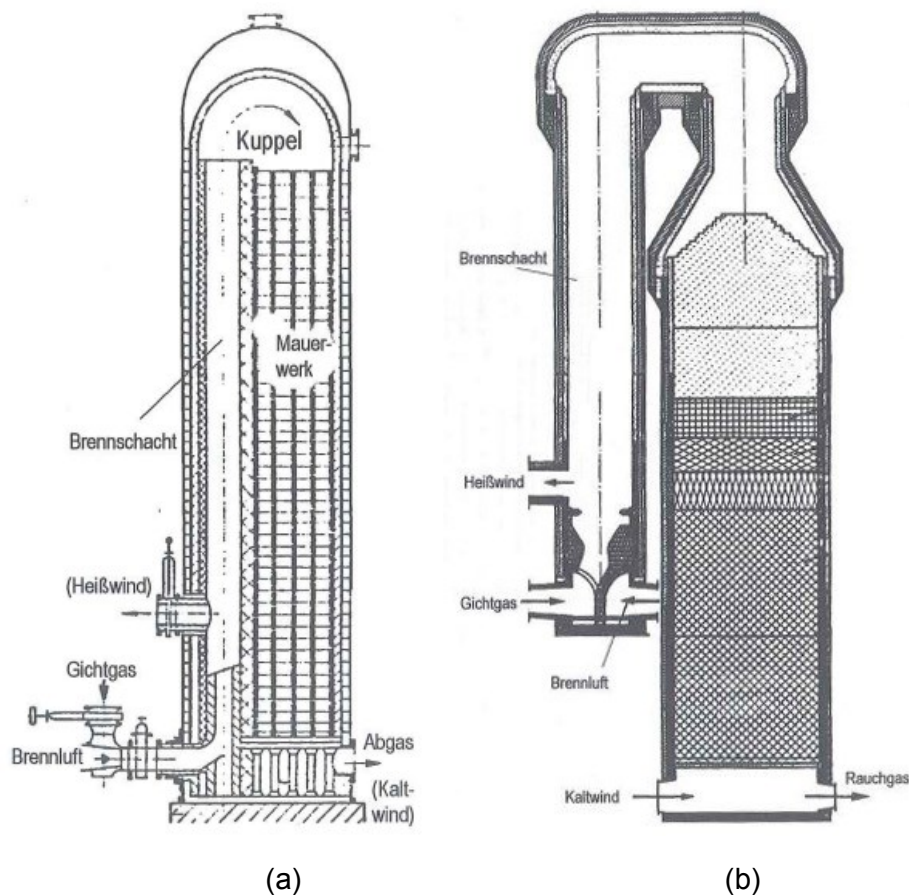


Abbildung 49: Prinzipskizzen Winderhitzer; Innenliegender Brennschacht (a); Außenliegender Brennschacht (b); Taube (1998).

Ein regenerativ arbeitender Winderhitzer besteht aus einem Brenn- und einem Gitterschacht (= Speicherschacht). Verbunden sind die beiden Schächte durch eine horizontal verlaufende Kuppel. Außerdem befindet sich im Gitterschacht ein keramisches Feuerfestmauerwerk (wird häufig als Speichermasse bezeichnet), das die Verbrennungswärme speichert. Bezüglich der Anordnung von Brenn- und Gitterschacht gibt es prinzipiell gibt es 3 Typen von Winderhitzern:

- Winderhitzer mit innenliegendem Brennschacht
- Winderhitzer mit Kuppelbrenner
- Winderhitzer mit außenliegendem Brennschacht

Bei der Variante 1 mit innenliegendem Brennschacht befindet sich der Brennschacht im Inneren des Speicherschachtes (siehe Abbildung 49 a). Diese Konfiguration hat jedoch zwei Nachteile. Neben einem geringeren nutzbaren Volumen bedingt durch den

integrierten Brennschacht (Abnahme um rund $\frac{1}{3}$; Taube, 1998) liegt ein weiterer Problembereich im Auftreten möglicher thermischer Spannungen im Mauerwerk zwischen Brenn- und Speicherschacht. Diese können aufgrund von Temperaturunterschieden während der Aufheizung bei der Gasverbrennung und der Abkühlung während der Windphase entstehen. Vor allem im unteren Teil des Winderhitzers können Schäden (Risse) im feuerfesten Mauerwerk auftreten, weil hier die Temperaturen im Brennschacht während der Gasverbrennung am höchsten sind (Ullmann, 1986; Taube, 1998). Daher wird diese Bauart heutzutage fast nicht mehr verwendet.

Die am häufigsten eingesetzte Bauart ist die Variante 3 mit dem außenliegenden Brennschacht, bei der Brenn- und Speicherschacht als zwei separate zylinderförmige Schächte ausgeführt sind (siehe Abbildung 49 b). Der außenliegende Brennschacht bietet den Vorteil, dass im Speicherschacht mehr Platz für Gittersteine zur Verfügung steht. Damit kann eine größere Heizfläche zur regenerativen Wärmeübertragung genutzt und die Luft stärker aufgeheizt werden.

Eine Winderhitzeranlage besteht aus mindestens 3 Aggregaten, die für die Heißwindversorgung des Hochofens verantwortlich sind wobei jeweils 2 Winderhitzer für die Aufheizung und der dritte für die Luftvorwärmung verwendet werden. Der Hochofen A in Linz (Roheisenmenge rund 8500 t / Tag) ist mit vier Winderhitzern ausgestattet.

5.2.1 Winderhitzerprozess

Der Betriebszyklus eines Winderhitzers ist in die Teilbereiche Heizperiode, Umstellen, Füllen und Windperiode untergliedert (Sucker, 1981). Zunächst erfolgt in der Heizperiode im Brennschacht eine Gasverbrennung wobei als Brenngas zumeist Gichtgas eingesetzt wird, welches mit Koksofen- Tiegel- oder Erdgas angereichert sein kann. Die Verbrennung startet im unteren Teil des Brennschachtes wo sich ein keramischer Brenner befindet. Die Verbrennungstemperatur beträgt etwa 1.450 °C. Eine zentrale Regelgröße beim Winderhitzerbetrieb ist die Kuppeltemperatur d.h. die maximal erreichte Temperatur des Verbindungsteiles von Brenn- und Speicherschacht am Ende der Heizperiode. Diese beträgt in der Regel rund 1300 °C bis 1.350 °C. Das während der Verbrennung entstehende Abgas strömt im Brennschacht von unten nach oben und gelangt über die Kuppel in den Speicherschacht mit den feuerfesten Gittersteinen (= Gitterbesatz; Taube, 1998), welche mit zylindrischen Hohlräumen durchzogen sind. Durch diese Hohlräume strömen die Abgase durch den Speicherschacht nach unten und geben dabei die fühlbare Wärme an die Speichermasse ab. Die abgekühlten Verbrennungsgase treten schließlich durch den Abgasstutzen im unteren Bereich des Gitterschachtes mit einer Temperatur von 200 °C bis 300 °C aus dem Winderhitzer aus. Die gesamte Heizperiode dauert ungefähr 50 Minuten.

Danach erfolgen in einer rund 5- bis 10-minütigen Umstellzeit der Druckaufbau im Winderhitzer, in der dieser mit kalter Umgebungsluft, dem sogenannten Kaltwind, bis auf einen Druck von 5 bar Überdruck bespannt wird. Die letzte Phase ist die Windperiode, welche ungefähr 40 Minuten dauert. Dabei strömt der Kaltwind durch einen Stutzen im

unteren Bereich des Speicherschachtes in den Winderhitzer ein und wird in entgegengesetzter Strömungsrichtung zur Heizperiode durch den Winderhitzer geleitet. Beim Durchströmen der heißen Speichermasse von unten nach oben erwärmt sich der Kaltwind auf rund 1.200 °C bis 1.300 °C (Sucker, 1981; Taube, 1998). Die Kuppeltemperatur muss zu Beginn der Windphase mindestens 1.300 °C betragen, um die nötige Energie für die Aufheizung zu gewährleisten. Die nun als Heißwind bezeichnete Luft strömt durch die Kuppel in den Brennschacht und tritt durch den Heißwindstutzen oberhalb des Brennerbereiches aus dem Winderhitzer aus. Die Heißwindtemperaturen beim Verlassen des Winderhitzers sind nicht andauernd konstant. Der Hochofen benötigt jedoch möglichst gleichmäßige Bedingungen für einen effizienten reibungslosen Betrieb. Um eine konstante Temperatur für den Hochofen zu gewährleisten, wird dem Heißwind kalte Luft beigemischt, sodass der Heißwind mit rund 1.200 °C zum Hochofen gelangt.

Alle 4 Winderhitzer des Hochofens A der voestalpine besitzen außenliegende Brennkammern. Im unteren Teil des Brennschachtes strömen Brenngas und Verbrennungsluft in einen keramischen Brenner ein. Die Verbrennungsluft wird durch das Rauchgas des Winderhitzers auf rund 240 °C vorgewärmt und das Brenngas strömt im kalten Zustand ein. Der Brenner besteht aus mehreren schlitzzartigen Kanälen für Brenngas und Verbrennungsluft und sorgt für die Durchmischung der Gase. Die Schlitzbreite für Brenngas und Luft sind unterschiedlich (80 mm für das Brenngas und 140 mm für die Verbrennungsluft). Diese Kanäle sind mit einer nach oben verlaufenden trapezförmigen Erweiterung ausgestattet. Über dem Brenner befindet sich zumeist noch ein Gitterrost. Dieser hat die Aufgabe, die Querschnitte der Gaseintrittsschlitze zu vereinheitlichen und die Strömung zu vergleichmäßigen.

6 Simulation von Betriebszuständen in der Kokereibatterie und im Winderhitzer

Im folgenden Kapitel erfolgt die numerische Implementierung der Schadstoffmodellierung unter Verwendung der im Kap. 3 beschriebenen Methoden und Modelle. Das gegenständliche Simulationssetup wurde auf das Heizsystem einer Kokereibatterie sowie auf einen Hochofenwinderhitzer der voestalpine angewandt. Die Gemeinsamkeit dieser beiden Hüttenwerksaggregate liegt in der Erzeugung der Prozesswärme, da sowohl im Heizsystem als auch im Winderhitzer eine Verbrennung von reinem bzw. angereichertem Gichtgas ablaufen. Die dabei entstehende Wärme wird für die regenerativ ablaufenden Prozesse der Verkokung bzw. die Vorwärmung des Hochofenwindes verwendet. Daher konnte das entwickelte Simulationsmodell für beide Aggregate verwendet werden.

6.1 Gasverbrennung im Heizsystem von Kokereibatterien

Das Heizsystem einer Kokereibatterie stellt die Energiequelle für den Verkokungsprozess dar. Der Aufbau wird in Kap. 5.1.3 beschrieben. Erste Simulationsberechnungen des Kokereiheizsystems wurden im Rahmen einer Diplomarbeit von Kreft (2008) durchgeführt. Diese Arbeit wurde im Rahmen eines geförderten Projektes des COMET (K1-MET Kompetenzzentrum mit Schwerpunkt „Metallurgische Prozessoptimierung“, gefördert durch die Bundesländer Oberösterreich, Steiermark und Tirol, das Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie; kurz BMVIT sowie das Bundesministerium für Wirtschaft, Familie und Jugend; kurz BMWFJ) erstellt und in Kooperation mit der voestalpine durchgeführt. Alle weiteren Projektaktivitäten wurden ebenfalls im Rahmen des K1-MET Programms abgearbeitet.

Die Zielsetzungen der Simulationsberechnungen wurden von der voestalpine vorgegeben und beinhalteten den Einfluss der Heizsystembetriebsbedingungen auf die NO_x -Bildung:

- Einfluss des Luftüberschusses (Variation der Luftüberschusszahl λ)
- Einfluss der Brenngaszusammensetzung (Gichtgas vs. Koksofengas)
- Einfluss der Heizzuggeometrie (Gestufte Verbrennung, Geometrie der Einströmkanäle)

Da Gichtgas den Brenngashauptanteil darstellt, wird in der gegenständlichen Arbeit nur auf die ein- und zweistufige Gichtgasverbrennung eingegangen, zumal hier auch ausführlichere reale Anlagenemissionsdaten vorliegen und damit eine genauere Evaluierung des Simulationsmodells erfolgen konnte. Es wurden im Rahmen der Kokereistudie auch Simulationen mit Koksofengas als Brenngas durchgeführt. Da das Koksofengas nur einen sehr geringen Teil am Brennstoffmix einnimmt (einige Volumprozent) wird auf die Auswertung dieser Berechnungen in der gegenständlichen Dissertation verzichtet zumal die Koksofengassimulationen mit demselben Simulationsmodell gerechnet wurden. Tabelle 12 zeigt die genaue

Gichtgaszusammensetzung sowie den Heizwert. Die Verbrennungsluft setzt sich aus 20,69 %_{vol} O₂, 77,82 %_{vol} N₂ und 1,49 %_{vol} H₂O zusammen. Tabelle 13 listet die Betriebspunktematrix (Gasmengen, -temperaturen und Gasgeschwindigkeiten) auf, die im Laufe der CFD-Studie untersucht wurde. Die Betriebspunkte 6 und 7 beziehen sich nur auf die zweistufige Gichtgasverbrennung und stellen Versuchspunkte dar, die an der realen Kokereibatterie 7 in Linz durchgeführt wurden. Daher wurden diese Punkte, um die Emissionen mit den Berechnungen vergleichen zu können, in die Betriebspunktematrix aufgenommen.

Tabelle 12: Zusammensetzung und Heizwert des Gichtgases (Kreft, 2008).

CH ₄ [% _{vol}]	CO [% _{vol}]	CO ₂ [% _{vol}]	H ₂ [% _{vol}]	H ₂ O [% _{vol}]	N ₂ [% _{vol}]	H _U (MJ/Nm ³)
0,63	24,92	19,19	6,47	1,64	47,15	4,05

Tabelle 13: Gasmengen und -geschwindigkeiten der einstufigen und zweistufigen Gichtgasbetriebspunkte; Vorwärmtemperatur der Gase 1000 °C.

Punkt	Gasmenge je Batterie		Gasmenge je Heizzug		Einströmgeschwindigkeiten einstufig bei 1000 °C		Einströmgeschwindigkeiten zweistufig bei 1000 °C		λ [-]	Rest-O ₂ [% _{vol}]
	BG	BL	BG	BL	V _{BG}	V _{BL}	V _{BG}	V _{BL}		
	[Nm ³ /h]	[Nm ³ /h]	[Nm ³ /h]	[Nm ³ /h]	[m/s]	[m/s]	[m/s]	[m/s]		
1	25500	18752	47,84	35,18	5,51	4,05	5,26	3,87	0,9	0
2	25500	20831	47,84	39,08	5,51	4,50	5,26	4,30	1,0	0
3	25500	23061	47,84	43,27	5,51	4,98	5,26	4,76	1,1	1
4	25500	28096	47,84	52,71	5,51	6,07	5,26	5,80	1,3	3
5	25500	34411	47,84	64,56	5,51	7,43	5,26	7,10	1,6	5
6	25500	25487	47,84	78,39	-	-	5,26	8,62	2,0	7
7	25500	31142	47,84	89,89	-	-	5,26	9,88	2,3	8

BG ... Brenngas (= Gichtgas); BL ... Brennluft (= Verbrennungsluft)

6.1.1 Geometrie des Simulationsmodells

Da die Heizwände der Linzer Kokereibatterien über 12 m lang sind, wäre es rechnerisch zu aufwändig, die gesamte Wand zu simulieren. Außerdem stellt sich durch die periodischen Änderungen der Randbedingungen (regelmäßiger Austausch von heißem Koks durch kalter Kohle und dem darauf folgenden Erwärmungsprozess sowie durch das Umschalten der Strömungsrichtung in den Heizzügen) kein stationärer Zustand ein (Kreft, 2008). Dies würde den Rechenaufwand zusätzlich verlängern. Daher wurde ein quasistationärer Zustand eines Zwillingsheizzugs, welcher nicht am Rand der Heizwand liegt, als Simulationsraum ausgewählt. Ein Zwillingsheizzug besteht aus zwei einzelnen vertikalen Heizzügen, welche durch einen horizontalen Schacht miteinander verbunden sind.

Abbildung 50 zeigt eine schematische Darstellung mehrerer Schnittebenen einer Heizwand, die in der Kokerei Linz installiert ist. Deutlich erkennbar sind die einzelnen vertikal verlaufenden Heizzüge, die von den Gasen durchströmt werden und die eben genannten Zwillingssheizzüge bilden. Die gelbe Farbe repräsentiert Gichtgas (= Schwachgas), welches in den meisten Fällen als Brenngas dient. Blau bedeutet die Verbrennungsluft und die rote Farbe symbolisiert das Verbrennungsabgas. Die roten Bereiche unterhalb der Heizzüge symbolisieren die Regeneratoren. Die Abgase durchströmen die Regeneratoren, wodurch Wärme gespeichert wird. Beim Umdrehen der Strömungsrichtung geben die Regeneratoren die Wärme an das Brenngas und die Verbrennungsluft ab und wärmen diese vor.

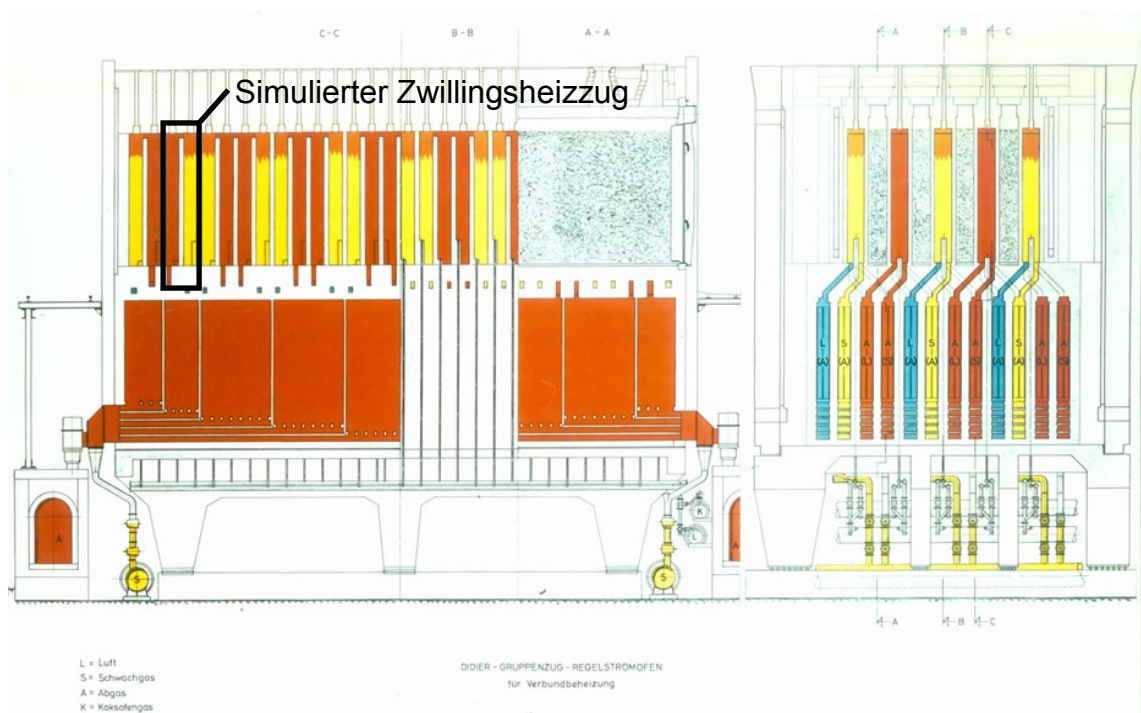


Abbildung 50: Schematische Darstellung einer Heizwand der Kokerei Linz (voestalpine, 2006); die gelbe Farbe bedeutet Schwachgas, blau Verbrennungsluft und orange Abgas; die grau schraffierten Flächen symbolisieren die Koksammern.

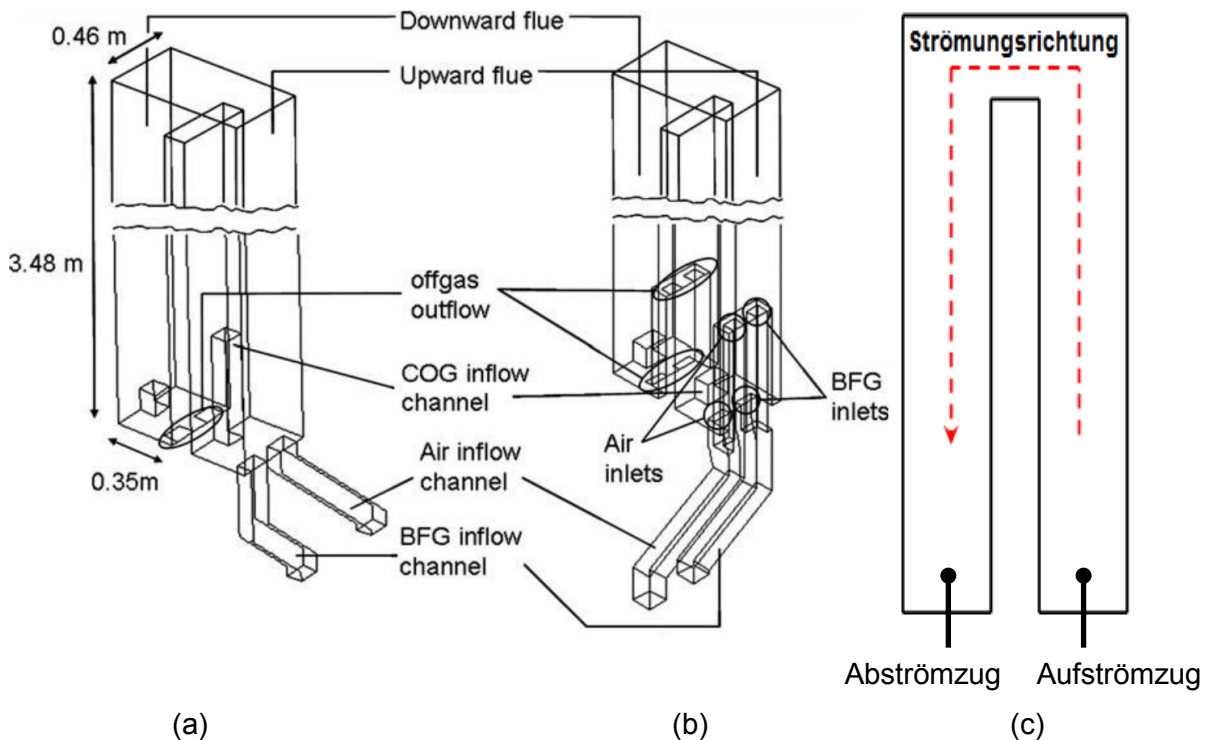


Abbildung 51: Simulationsgeometrien mit den Kanälen für Brenngas und Verbrennungsluft sowie den Abgasaustrittsflächen; Einstufiger Zwillingsheizzug (a, Weiß et al., 2012); Zweistufiger Zwillingsheizzug (b, Weiß et al., 2012); Darstellung der Strömungsrichtung (c).

Abbildung 51 zeigt die Simulationsgeometrien der einstufigen Gichtgasverbrennung (a, Weiß et al., 2012) und der zweistufigen Gichtgasverbrennung (b, Weiß et al., 2012) sowie die Strömungsrichtung (c), welche jedoch in regelmäßigen Abständen umgedreht wird (Regeneratorprinzip). Die Einströmkanäle für Gichtgas und Verbrennungsluft besitzen Abschnitte mit einer 45° Neigung. Der Grund für diese Konfiguration liegt im geringen Platzangebot in der Kokereibatterie, denn unter den Heizzügen befinden sich großflächige Regeneratoren, welche die Abgaswärme auf Brenngas und Verbrennungsluft übertragen und viel Platz einnehmen. Aus diesem Grund weisen die Einströmkanäle eine derartige Geometrie auf. Als Brenngase werden in Linz Gichtgas bzw. Koksofengas eingesetzt. Für das Koksofengas existiert ein eigener Einlasskanal. Dieses Kuppelprodukt wird aber nur zu einem geringen Teil für die Unterfeuerung der Kokereibatterien verwendet.

Das Gittermodell der einstufigen Gichtgasverbrennungssimulationen besteht aus 82.000 und das Modell der zweistufigen Simulationen aus 86.000 würfelförmigen Zellen. Abbildung 52 zeigt die Netzgittermodelle der beiden Heizzugsysteme. Die Aufströmseite der Brennkammer sowie die Einströmkanäle wurden feiner modelliert (Zellenlänge rund 2 cm) als die Abströmseite (Zellenlänge ca. 4 cm), um die Strömung und den Speziestransport in diesem Bereich genauer modellieren zu können (siehe Abbildung 53). Die Vernetzung erfolgte mit der Software GAMBIT.

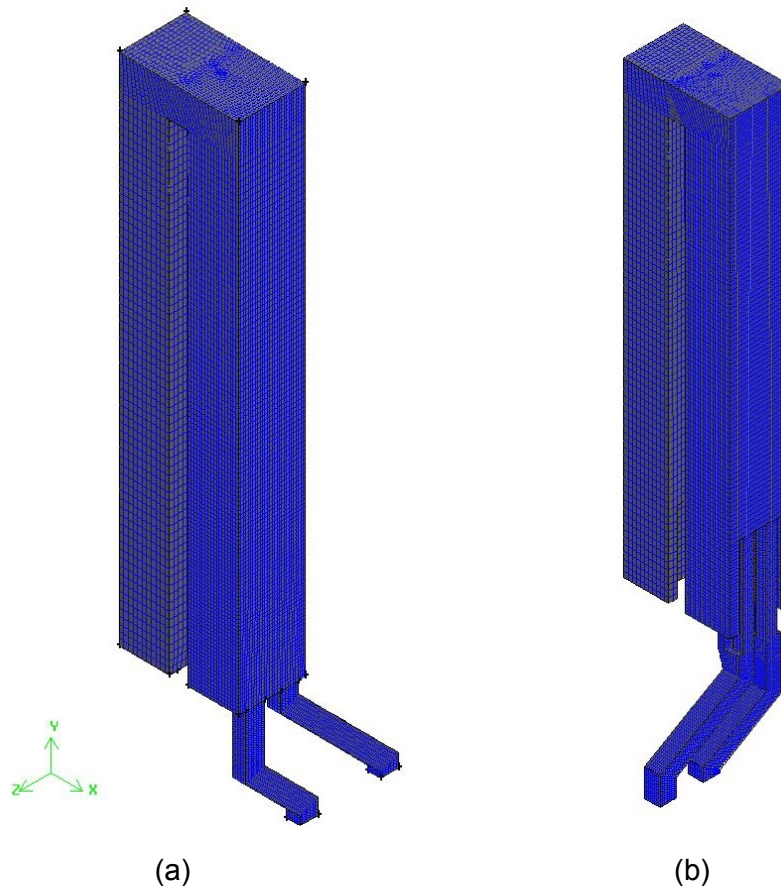


Abbildung 52: Netzgittermodelle der Zwillingsheizzüge; einstufige Verbrennung (a); zweistufige Verbrennung (b).

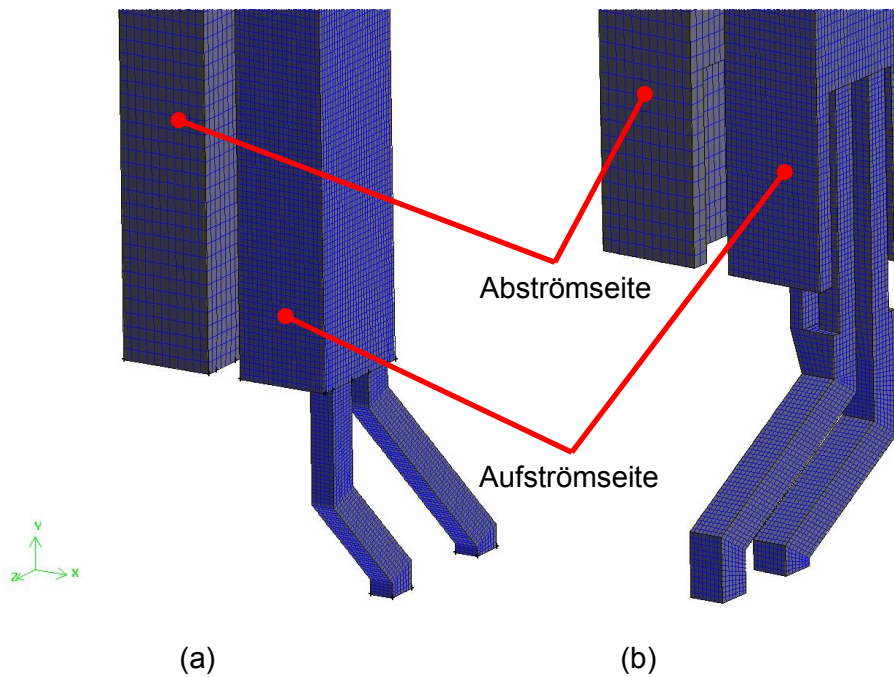


Abbildung 53: Netzgitter im Bereich der Abgasein- und austritte; einstufige Verbrennung (a); zweistufige Verbrennung (b).

Auf bestimmte Eigenschaften der Gitternetzqualität muss geachtet werden. Eventuell auftretende Konvergenzprobleme (z.B. schwankende Residuen) können u.a. auf eine ungenügende Netzqualität zurückgeführt werden. Diese kann in GAMBIT überprüft werden. Ein wichtiger Parameter zur Beschreibung der Qualität ist der Equi-Angle-Skew-Parameter (kurz Q_{EAS}). Dieser ist definiert als das Verhältnis der Winkel zwischen den Kanten einer Zelle. Der Wert von Q_{EAS} liegt zwischen 0 und 1 und beschreibt die Schiefe der Netzzellen. Qualitativ hochwertige dreidimensionale Netze weisen ein Q_{EAS} zwischen 0 und 0,4 auf (GAMBIT, 2006). Ein Netz mit einem Q_{EAS} von $> 0,8$ wird als qualitativ schlecht bezeichnet und kann zu Konvergenzproblemen führen.

Die würfelförmigen Zellen führen zu einem niedrigen Q_{EAS} d.h. zu einer sehr guten Netzqualität der einstufigen und zweistufigen Zwillingssheizzüge. 99,62 % der Zellen des einstufigen Heizzugnetzes liegen $< 0,4$ d.h. befinden sich im Bereich eines qualitativ hochwertigen Netzgitters. Der Q_{EAS} -Wert der qualitativ schlechtesten Zelle beträgt 0,57. Beim Netz des zweistufigen Zwillingssheizzuges liegt der Q_{EAS} -Wert der schlechtesten Zelle bei 0,65 und 99,88 % der Zellen liegen unter einem Q_{EAS} von 0,4.

6.1.2 Simulationssetup

In diesem Unterkapitel wird auf die verwendeten Modelle sowie die getroffenen Annahmen und Randbedingungen für die Modellierung der Gichtgasverbrennung eingegangen. Eine genaue Beschreibung der Methoden und Modelle erfolgte im Kap. 3.

Speziestransport

Der Speziesumsatz der einstufigen Gichtgasverbrennung wurde mithilfe des PDF-Flamelet-Ansatzes nach Kreft (2008) (Methode der nicht vorgemischten Verbrennung, siehe auch Kap. 3.2.1) modelliert. Die laminaren nicht adiabaten Flamelets wurden so wie die PDF-Lookup-Tabelle als Preprocessing-Schritt vor der eigentlichen Simulationsberechnung erstellt und in separaten Files abgespeichert. Zur Berechnung der Flamelets benötigt FLUENT die Zusammensetzung sowie die Temperatur von Brenngas und Verbrennungsluft. Die Zusammensetzung wurde als Molenbruch vorgegeben und die Gastemperatur betrug für Gichtgas und Luft 1000 °C. Außerdem werden zur Berechnung des Speziesumsatzes thermodynamische Parameter der teilnehmenden Spezies benötigt. Dafür wurde ein CH_4 -Verbrennungsmechanismus, der von Correa entwickelt wurde (Yang und Pope, 1998) importiert, welcher aus 16 Spezies (Makromoleküle und Radikale) und 41 Elementarreaktionen besteht (siehe auch 3.2.3). Für jeden Betriebspunkt wurden 10 Flamelets generiert. Die Dissipationsraten reichten von $\chi = 0,001 \text{ s}^{-1}$ bis 31 s^{-1} . Jedes erzeugte Flamelet wird mit aus 32 Gitternetzpunkten diskretisiert. Diese Variable definiert die Anzahl an Mischungsbruchpunkten, die zwischen dem Gebiet reinen Brennstoffes ($f = 1$) und dem Gebiet reiner Verbrennungsluft ($f = 0$) verteilt sind. Eine höhere Anzahl an Gitternetzpunkten bedeutet eine exaktere Berechnung der Flamelets, jedoch auch einen höheren rechnerischen Aufwand (FLUENT, 2006).

Die Flamelets wurden zur Berechnung der PDF-Lookup-Tabellen herangezogen. Folgende Parameter wurden für die PDF-Tabellengenerierung verwendet (Kreft, 2008):

- 45 Berechnungspunkte für den Mischungsbruch
- 15 Berechnungspunkte für die Varianz des Mischungsbruches
- 41 Berechnungspunkte für die Berechnung der mittleren Enthalpie
- Minimale Temperatur 1273 K

Der Absorptionskoeffizient wurde mittels dem Weighted-Sum-of-Gray-Gases-Modell (WSGGM, nähere Beschreibung siehe 0) berechnet.

Die Stickoxidbildung wurde als Postprocessing-Schritt nach der konvergierten Lösung des Strömungs- und Temperaturfeldes berechnet. Dabei wurden die im FLUENT vorhandenen Standardsubmodelle für die thermische und die prompte NO-Bildung berücksichtigt. Für die thermische NO-Bildung sind das OH sowie das O-Radikal entscheidend und müssen daher definiert werden, was in der gegenständlichen Studie durch die intermediären Reaktionen im unterlegten CH₄-Verbrennungsmechanismus erfolgt. Für die prompten NO-Emissionen werden CO und CH₄ als relevante Brennstoffspezies definiert, da diese Kohlenstoff enthalten. Die Anzahl der Kohlenstoffatome wurde mit 1 definiert, da sowohl CO als auch CH₄ je ein C-Atom enthalten. In FLUENT wird dies durch die Fuel Carbon Number festgelegt. Ein weiterer zu berücksichtigender Punkt bei der prompten NO-Modellierung ist das Brennstoffluftverhältnis. Dieses Verhältnis entspricht dem reziproken Wert der Luftüberschusszahl λ des jeweiligen Betriebspunktes.

Turbulenz

Bei den Gichtgassimulationen wurde die Turbulenz der Strömung mit dem weit verbreiteten Standard k- ϵ -Modell berechnet, das zur Beschreibung turbulenter geometrisch relativ einfacher Strömungen mit einer Hauptströmungsrichtung sehr gut geeignet ist (Kreft, 2008). In den Erhaltungsgleichungen von k und ϵ treten einige Modellkonstanten auf (FLUENT, 2006):

- $C_\mu = 0,09$
- $C_{1\epsilon} = 1,44$
- $C_{2\epsilon} = 1,92$
- $\sigma_k = 1$
- $\sigma_\epsilon = 1,3$

C_μ dient zur Berechnung der turbulenten Viskosität μ_t (tritt in den Erhaltungsgleichungen von k und ϵ auf, siehe Kap. 3.2). $C_{1\epsilon}$ und $C_{2\epsilon}$ sind Konstanten der Erhaltungsgleichung von ϵ und σ_k sowie σ_ϵ bedeuten die Prandtl-Zahlen von k bzw. ϵ . Diese in FLUENT

standardmäßig definierten Konstanten wurden in Experimenten von Wasser- und Luftströmungen bestimmt. Sie besitzen für einen breit gefächerten Anwendungsbereich flüssiger und gasförmiger Scherströmungen Gültigkeit (FLUENT, 2006).

Strahlung

Der Einfluss der Strahlung wurde mithilfe des DTRM-Ansatzes (siehe auch Kap. 0) beschrieben. Die im Heizzug berechneten Modellstrahlen (Rays) wurden in einem Preprocessing-Schritt (Ray Tracing) als separate Datei (ray-File) abgespeichert. Da dieser Berechnungsschritt sehr zeitintensiv ist, können Flächen- und Volumszellen zu Clustern zusammengelegt werden. Bei den gegenständlichen einstufigen und zweistufigen Simulationen wurden jeweils 2000 Volumen- und 2000 Oberflächenzellen zu einem Cluster zusammengefasst, was zu insgesamt 46 Volums- und 141 Oberflächenclustern bei den einstufigen (Kreft, 2008) bzw. zu 56 Volums- und 138 Oberflächenclustern bei den zweistufigen Gichtgassimulationen führte. Abbildung 54 zeigt die Modellstrahlen, die von einem bestimmten Punkt im Aufströmzug ausgehen (Kreft, 2008). Diese berechneten Modellstrahlen können in FLUENT an jedem beliebigen Wandpunkt der Brennkammer visualisiert werden.

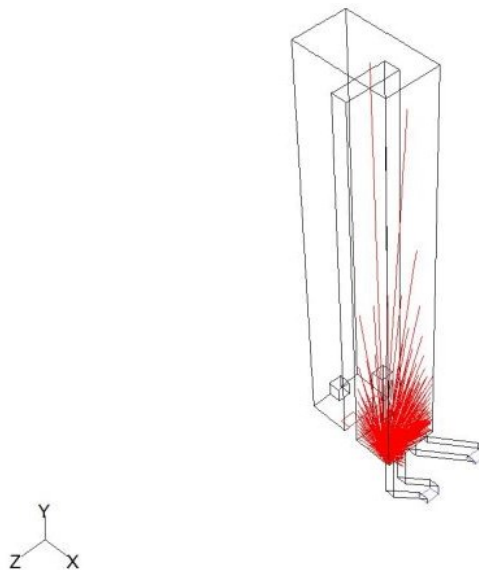


Abbildung 54: Modellstrahlen im einstufigen Heizzug, die vom Punkt (0,8; 0; 0,4) ausgehen (Kreft, 2008).

Randbedingungen

Abbildung 56 zeigt die Randbedingungen der Brennkammerwände und der Gaskanäle. Zur Vereinfachung der Simulationsberechnungen wurden die Wände der Brennkammer sowie die Gaseintrittskanäle als adiabat angenommen d.h. es erfolgt kein Wärmeaustausch mit der Umgebung. Außerdem wurde eine konstante Temperatur von

1573 K angenommen (entspricht der mittleren Düsensteintemperatur). Die Ausnahme dieser Annahmen bildeten die beiden Wände, welche an die Kokskammer angrenzen. Als Randbedingung für diese beiden Wände wurde eine Wärmeabgabe durch Strahlung definiert. Der Wärmestrom wurde gemäß folgender Gl. (101) berechnet (Weiß et al., 2012)

$$Q_{\text{Strahlung}} = A \times \lambda \times \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (101)$$

wobei im Term ΔT eine mittlere Kokstemperatur von 850 °C definiert wurde. Diese Annahme stammt aus Abbildung 55, welche eine Wärmebilanz eines Zwillingsheizzuges aus der Mitte einer Batterie zeigt (Kreft, 2008). Die Verluste über die Deckenflächen beträgt demnach 0,5 % (vernachlässigbar klein) sowie ein Wärmeverlust von 82,5 % an die benachbarten Kokskammern. Für frühere Simulationsberechnungen wurde eine Kokskammertemperatur von 1050 °C angenommen, was nur zu einem Wärmeverlust von 65 % führte. Die Reduktion auf 850 °C korrigierte den Verlustwert. Die übrigen Wände wurden wie schon vorhin erwähnt als adiabat angenommen, was gemäß Abbildung 55 durchaus als legitim erscheint. Des Weiteren wurden eine Wanddicke Δx von 9 cm sowie eine Wärmeleitfähigkeit λ der feuerfesten Ausmauerung von 1,65 W/m K definiert. Für alle Wände wurde ein Emissionsfaktor (Internal Emissivity) von 0,8 festgelegt (entspricht einem Feuerfestmaterial, Kreft 2008).

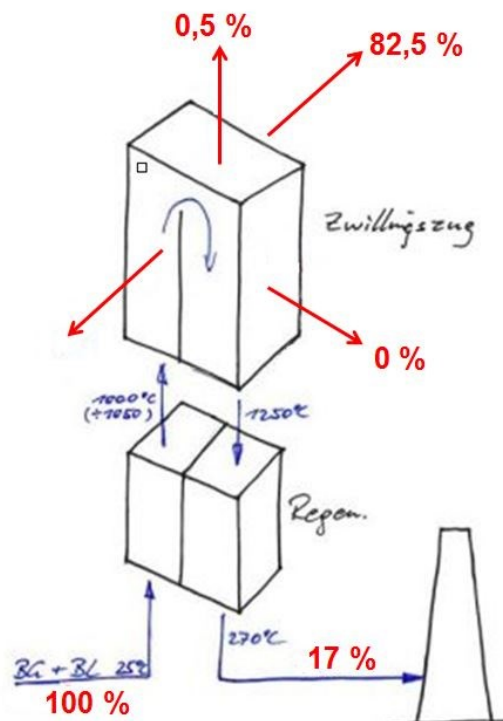


Abbildung 55: Prinzipskizze der Wärmebilanz in einem Zwillingsheizzug; Darstellung der Wärmeverluste bezogen auf die während der Verbrennung frei werdenden Wärme (Kreft, 2008).

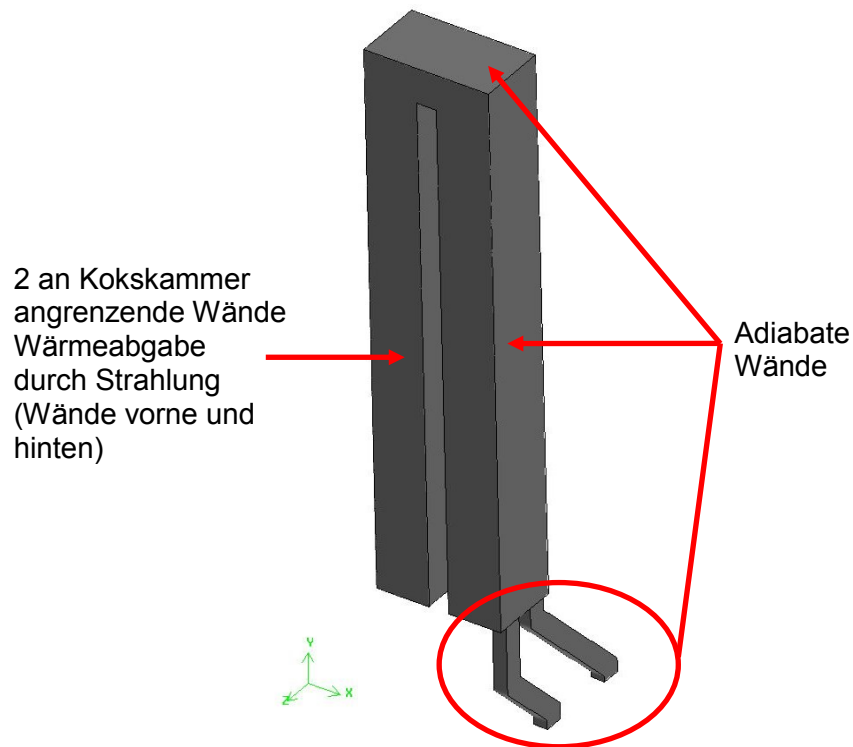


Abbildung 56: Randbedingungen der Brennkammer und Gaskanalwände.

Die Eintrittsflächen von Gichtgas und Verbrennungsluft wurden als „velocity inlets“ definiert. Daher mussten die Gasströme mittels der Querschnittsflächen der Eintrittskanäle in Gasgeschwindigkeiten umgerechnet werden. Für den Betriebspunkt 1 erfolgte dies für eine Gastemperatur von 1000 °C gemäß folgender Gl. (102).

$$v_{BG} = \frac{\dot{V}_{BG}}{A} = \frac{47,84 \cdot 1273,15K}{3600 \cdot 273,15K} = 5,51 \frac{m}{s} \quad (102)$$

\dot{V}_{BG} wurde aus Tabelle 13 entnommen. Der Temperaturterm bedeutet die Umrechnung vom Norm- in den Betriebszustand. Die Fläche A beschreibt die Fläche der Gasinlets, welche bei der einstufigen Gichtgasverbrennung sowohl für den Gichtgas- als auch für den Verbrennungsluftkanal einen Wert von je 0,01125 m² (125 mm x 90 mm) einnimmt (siehe Abbildung 57).

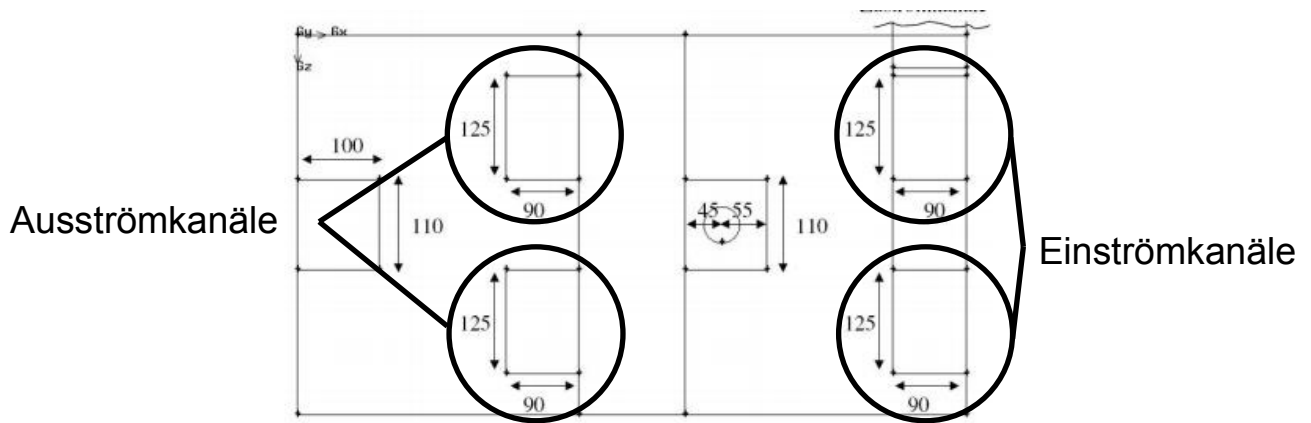


Abbildung 57: Grundriss des einstufigen Zwillingsheizzugs (Kreft, 2008).

Bei der zweistufigen Verbrennung bestehen die Querschnittsflächen aus je zwei Teilen. Die Fläche der ersten Stufe beträgt $0,0054 \text{ m}^2$ (A1, $120 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$; siehe Abbildung 58) und die zweite Stufe weist eine Fläche von $0,0064 \text{ m}^2$ (A2, $85 \text{ mm} \times 75 \text{ mm}$) auf. Diese beiden Flächen sind für den Gicht- und den Verbrennungsluftkanal gleich groß.

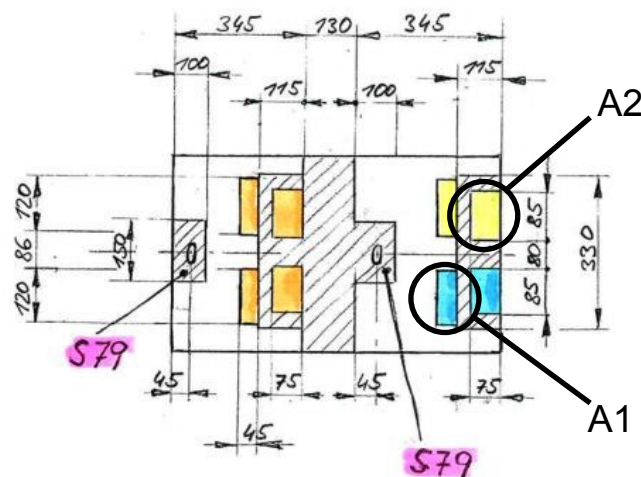


Abbildung 58: Grundrisse des zweistufigen Zwillingsheizzugs; Die gelbe Farbe signalisiert Rauchgas, blau bedeutet Luft und gelb symbolisiert Gichtgas.

Des Weiteren müssen in turbulenten Simulationen die Strömung an den Gaseintritten definiert werden. Dies erfolgt mithilfe von Turbulenzparametern. Für alle Simulationsberechnungen wurden die Turbulenzintensität und ein charakteristischer Wirbeldurchmesser als Parameter ausgewählt. Die Turbulenzintensität gibt die Abweichung der Geschwindigkeit an der Eintrittsöffnung von der mittleren Eintrittsgeschwindigkeit in Prozent an und wurde auf einen Wert von 10 % eingestellt. Der charakteristische Wirbeldurchmesser ℓ beschreibt die Größe der Wirbel, welche die turbulente kinetische Energie in der Strömung enthalten (FLUENT, 2006). Dieser ist definiert gemäß folgender Gl. (103)

$$\ell = 0,07 * L \quad (103)$$

L bedeutet die charakteristische Dimension des Gaskanals. Im Fall der einstufigen Gichtgasverbrennung beträgt die Länge der rechteckigen Gaszuführungskanäle $\sim 0,85$ m, sodass der charakteristische Wirbeldurchmesser $0,06$ m beträgt.

Die Berechnung der Erhaltungsgleichungen erfolgt mit Diskretisierungsschemen. Für die gegenständlichen Simulationsberechnungen wurde für die Erhaltungsgrößen Energie, Impuls, k , ϵ , f und die Varianz von f sowie die Transportgleichung der NO-Spezies das First Order Upwind Schema verwendet. Die Korrektur der Druckerhaltungsgleichung erfolgte mit dem Standard-Verfahren. Für die Unterrelaxationsfaktoren wurden die von FLUENT vorgeschlagenen Werte verwendet d.h. $0,3$ für die Druckgleichung, $0,7$ für den Impuls, $0,8$ für k und ϵ , $0,9$ für die NO-Gleichung sowie 1 für die Dichte, f , die Varianz von f , Temperatur, die turbulente Viskosität und die Energie. Die Simulationen der einstufigen und zweistufigen Gichtgasverbrennung konvergierten nach 350 bis 400 Iterationsschritten. Für alle berechneten Betriebspunkte wurde dasselbe Simulationsprocedere verwendet. Zunächst wurde das Strömungs- und Temperaturfeld bis zur Konvergenz gerechnet. Die NO-Bildung wurde erst im Anschluss daran errechnet.

Als Konvergenzkriterien wurde für die Energie der von FLUENT vorgeschlagene Wert von 10^{-6} verwendet. Für alle übrigen Erhaltungsgrößen wurde ein Wert von 10^{-3} definiert (FLUENT-Standardwerte). Bei Unterschreitung aller Konvergenzkriterien ist die Simulation konvergiert und stoppt. Zwei weitere Methoden, die Konvergenz zu überwachen, sind die Verwendung von Monitoren sowie eine Massen- oder Energiebilanz des Zwillingsheizzuges.

Ein Monitor zeigt den Verlauf einer bestimmten repräsentativen Zielgröße pro Iterationsschritt. Für die Gichtgassimulationen wurden die Temperatur des Abgases am Austritt sowie die Austrittskonzentration von CO (Molenbruch) definiert. Konstante Werte über einen längeren Zeitraum deuten auf eine konvergierte Lösung hin.

Stellvertretend für alle gerechneten Betriebspunkte zeigt Abbildung 59 die Monitore der Temperatur und die CO-Konzentration (ausgedrückt als Molenbruch) am Abgasaustritt für den einstufigen Gichtgasbetriebspunkt 4. Die Monitore der übrigen Betriebspunkte weisen ähnliche Verläufe auf.

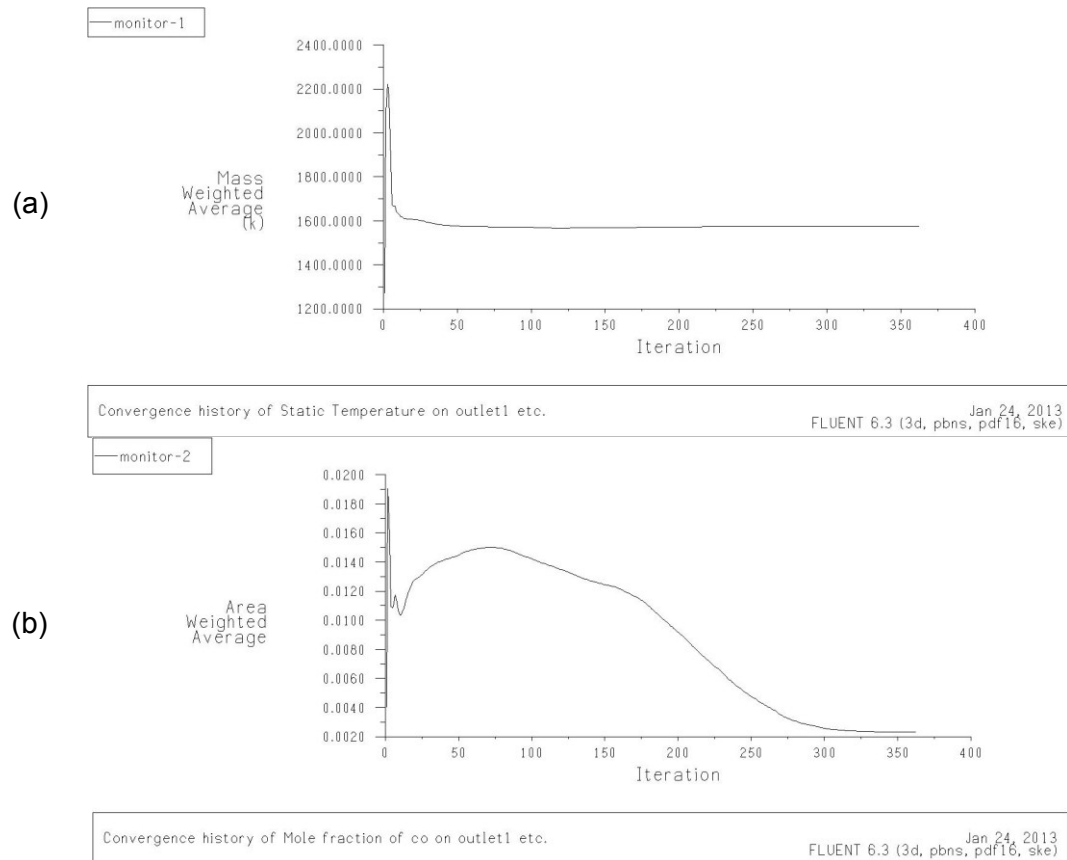


Abbildung 59: Monitor für den einstufigen Gichtgasbetriebspunkt 4; Temperaturverlauf am Abgasaustritt (a); CO-Molenbruchverlauf am Abgasaustritt (b).

Eine Massen- oder Energiebilanz ist ein weiteres Indiz für die Konvergenz einer Simulation. In FLUENT können diese abgerufen werden. Der Unterschied zwischen ein- und austretenden Strömen sollte nur geringfügig voneinander abweichen (~ 0,2 %, FLUENT 2006). Abbildung 60 zeigt die Massenbilanz des einstufigen Betriebspunktes 4.

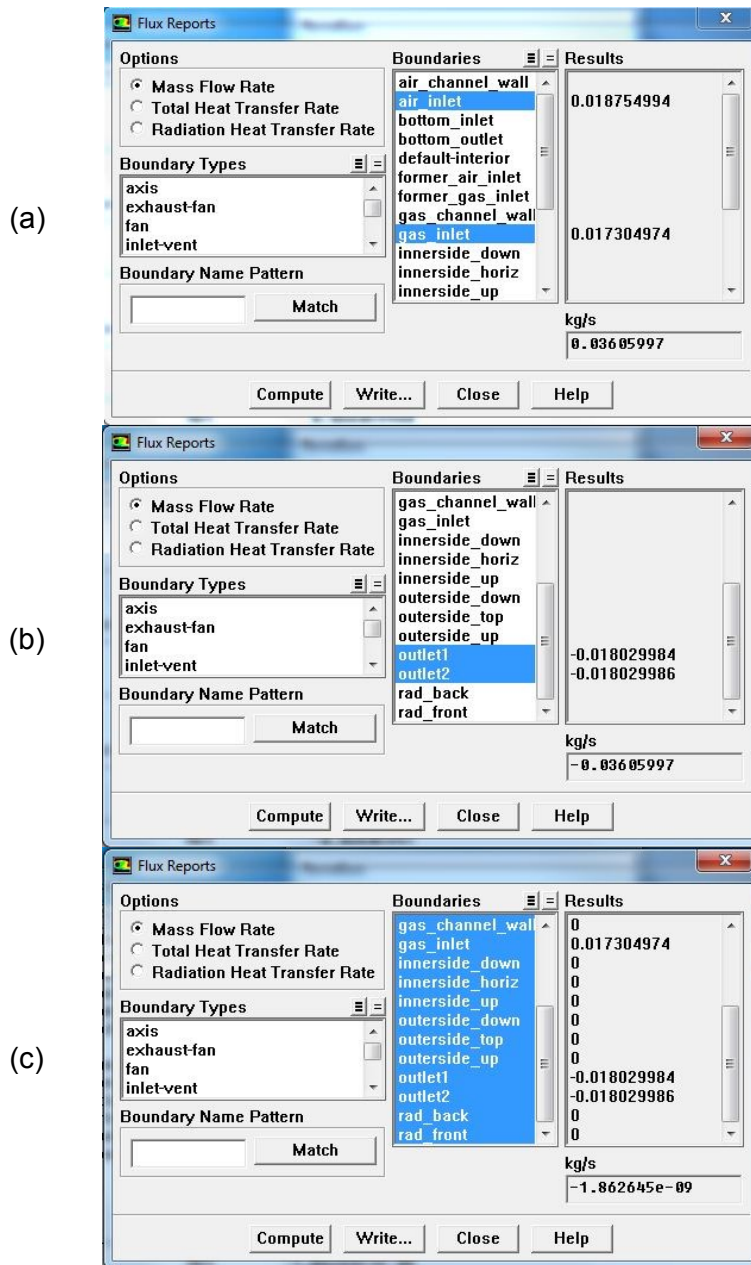


Abbildung 60: Massenbilanz des Zwillingsheizzuges für den einstufigen Gichtgasbetriebspunkt 4; Anteil der eintretenden Ströme (a); Anteil der austretenden Ströme (b); der Nettowert bezeichnet die Summe aus ein- und austretenden Strömen (c).

Aus Abbildung 60 c geht hervor, dass der Nettounterschied zwischen ein- und austretendem Strom für den einstufigen Betriebspunkt 4 verschwindend gering ist ($-1,8626 \cdot 10^{-9}$ kg/s). Die Bilanzen der übrigen Betriebspunkte zeigten ähnliche Nettowerte. Um die Massenbilanz auf Plausibilität zu überprüfen, wurden die ein- und austretenden Ströme nachgerechnet.

Die Berechnung der eintretenden Ströme ergab die nachfolgend angeführten Ergebnisse. Der einstufige Gichtgasbetriebspunkt 4 wird bei folgenden Brenngas- und Luftvolumenströmen betrieben (Normzustand, siehe Tabelle 13):

$$\dot{V}_{\text{Brenngas}} = 47,84 \text{ Nm}^3 / \text{h}$$

$$\dot{V}_{\text{Luft}} = 52,71 \text{ Nm}^3 / \text{h}$$

Eine Umrechnung in den Betriebszustand (bei 1000 °C) auf eine Sekunde bezogen ergibt:

$$\dot{V}_{\text{Brenngas}} = 0,06825 \text{ Bm}^3 / \text{s}$$

$$\dot{V}_{\text{Luft}} = 0,06193 \text{ Bm}^3 / \text{s}$$

Die Dichte des Brenngases (ρ_{Brenngas}) bei 1000 °C ergab aus der Simulation einen Wert von 0,28 kg/m³ bzw. 0,27 kg/m³ für die Verbrennungsluft (ρ_{Luft}). Somit ergaben sich folgende eintretenden Massenströme:

$$\dot{m}_{\text{Brenngas}} = \dot{V}_{\text{Brenngas}} \cdot \rho_{\text{Brenngas}} = 0,06825 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \cdot 0,27 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 0,0184 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\dot{m}_{\text{Luft}} = \dot{V}_{\text{Luft}} \cdot \rho_{\text{Luft}} = 0,06193 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \cdot 0,28 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 0,0173 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

Diese Werte entsprechen ungefähr den Werten aus der Abbildung 60 a. Die austretenden Massenströme an den beiden „Outlets“ wurden ebenfalls berechnet wobei die Gasgeschwindigkeiten aus der Simulation entnommen wurden.

$$v_{\text{Gas, Outlet1}} = 5,7 \text{ m/s}$$

$$v_{\text{Gas, Outlet2}} = 5,8 \text{ m/s}$$

Mit den Querschnittsflächen von jeweils 0,01125 m² ergaben sich folgende Volumenströme im Betriebszustand bei ~ 1300 °C:

$$\dot{V}_{\text{Gas, Outlet1}} = 0,06413 \text{ Bm}^3 / \text{s}$$

$$\dot{V}_{\text{Gas, Outlet2}} = 0,06525 \text{ Bm}^3 / \text{s}$$

Die Simulation ergab eine Abgasdichte (ρ_{Abgas}) von 0,28 kg/m³. Somit ergaben sich folgende austretenden Massenströme.

$$\dot{m}_{\text{Gas, Outlet1}} = \dot{V}_{\text{Gas, Outlet1}} \cdot \rho_{\text{Abgas}} = 0,06413 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \cdot 0,28 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 0,0180 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\dot{m}_{\text{Gas, Outlet2}} = \dot{V}_{\text{Gas, Outlet2}} \cdot \rho_{\text{Abgas}} = 0,06525 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \cdot 0,28 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 0,0183 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

Dies entspricht ungefähr den Werten aus Abbildung 60 b. Dieser Vergleich zeigt also, dass die aus der Simulation stammenden Massenströme plausibel sind. Daher kann angenommen werden, dass die Berechnung einen konvergenten Zustand erreicht hat.

6.1.3 Überarbeitung des Verbrennungsmodells

Ein Vergleich mit realen Emissionsdaten der Kokerei Linz zeigte eine Abweichung bei den NO- und CO-Emissionen. Die PDF-Flamelet-Methode (Methode der nicht vorgemischten Verbrennung) berechnete zu hohe NO- und CO-Emissionen. Diese Methode berücksichtigt die Reaktionskinetiken der beteiligten Spezies nicht in ausreichendem Maße, wie sie für die Gichtgasverbrennung im Zwillingsheizzug notwendig wäre. Daher konnte vor allem die relativ träge ablaufende CO-Oxidation nicht exakt modelliert werden. Daraus folgte die Annahme, dass dieses Modell nicht die optimale Auswahl für den gegenständlichen Anwendungsfall darstellt.

Daher wurde das Modell für die Gichtgasverbrennung im Zuge einer Überarbeitung optimiert. Aus einer Literaturrecherche ging hervor, dass das Eddy Dissipation Concept (EDC, siehe auch Kap. 3.2.2) ein vielversprechendes alternatives Verbrennungsmodell für die Turbulenz-Reaktionschemie-Interaktion darstellt. Im weiteren Verlauf der Modellentwicklung wurde in FLUENT das EDC als Verbrennungsmodell für den Speziestransport verwendet. Wie bereits in 3.2.2 erläutert, wird beim EDC für jede Spezies eine eigene Transportgleichung gelöst d.h. hier werden nicht 8 sondern 21 Erhaltungsgleichungen gelöst (Druck, Impuls, k , ϵ , NO, Energie sowie alle Spezies außer N_2) wodurch die reaktionskinetischen Einflüsse der beteiligten Spezies exakter abgebildet werden können. Zur Beschreibung der Reaktionskinetik wurde ebenfalls der CH_4 -Verbrennungsmechanismus (16 Spezies, 41 Elementarreaktionen, Yang und Pope, 1998) implementiert. Für die Volume Fraction Konstante sowie die Time Scale Konstante wurden die FLUENT-Standardwerte (2,1377 bzw. 0,4083) verwendet.

Simulationsablauf

Da eine EDC-Simulation aufgrund der detailliert implementierten Reaktionschemie sehr aufwändig ist und damit eine lange Rechenzeit bedeutet, empfiehlt sich die Durchführung einer mehrstufigen step-by-step Simulation, um in einem akzeptablen zeitlichen Rahmen zu einer stabilen konvergenten Lösung zu kommen (FLUENT, 2006).

Der erste Schritt umfasste die Erstellung einer Startlösung mittels Equilibrium Non-premixed Methode d.h. eine nicht vorgemischte Verbrennung bei der die beteiligten Spezies einen Gleichgewichtszustand erreichen. Analog zu den nicht adiabaten PDF-Flamelet-Simulationen wurde auch hier eine PDF-Lookup-Tabelle erstellt. Hierfür wird vor der Erstellung der PDF-Tabelle ein Rich Flammability Limit (kurz RFL) für den Brenngasstrom festgelegt, das nur für eine Equilibrium-Simulation definiert werden kann. Dieser Wert bezieht sich auf den Mischungsbruch und liegt im Bereich zwischen 0 und 1. Damit wird ein brennstoffreiches Gebiet definiert. FLUENT berechnet die Gleichgewichtszusammensetzung an diesem definierten RFL. Alle Werte von f , die über dem RFL liegen, werden nicht gemäß der Reaktionschemie (d.h. durch eine Verbrennungsreaktion) berechnet, sondern es wird eine Zusammensetzung, die rein auf Mischvorgänge zwischen Brenngas und Oxidationsmittel basiert, berechnet (FLUENT,

2006). Ein RFL von 1 würde bedeuten, dass die Gleichgewichtschemie über den gesamten Bereich von f berechnet wird. Dies bedeutet auch, dass ein höheres RFL eine längere Rechenzeit für die PDF-Tabellengenerierung erfordert. Das RFL ist ein nützlicher Ansatz für die Modellierung der Verbrennung von Kohlenwasserstoffgemischen, denn damit können komplexe chemische Reaktionsmechanismen in brennstoffreichen Gebieten umgangen und Rechenzeit eingespart werden (FLUENT, 2006). Daher ist diese Methode gut geeignet, um in einem akzeptablen zeitlichen Rahmen eine Startlösung für das EDC Modell zu erhalten. Die sonstigen Parameter für die PDF-Tabellengenerierung (Berechnungspunkte für den Mischungsbruch und die Varianz) wurden von den PDF-Flamelet-Berechnungsfällen übernommen. Mit diesem Setup wurden 250 Iterationen gerechnet und eine Startlösung generiert.

An die Equilibrium PDF-Simulation schließt nun die Implementierung des EDC Modells an. Analog zu den PDF-Flamelet-Simulationen wurde der Correa CH_4 -Reaktionsmechanismus (Yang und Pope, 1998) als CHEMKIN-File importiert, der die Grundlage zur Berechnung des Speziesumsatzes bildet. Die Randbedingungen der Wände wurden so beibehalten wie sie auch für die PDF-Flamelet Methode verwendet wurden. Bei den Gaseintrittsflächen, welche vom Typ „velocity inlet“ sind, wurden die Startkonzentrationen von Gichtgas und Verbrennungsluft als Massenbruch vorgegeben. Die folgende Tabelle 14 zeigt diese Startkonzentrationen. Nach der Vorgabe der Randbedingungen wurde der Relaxationsfaktor für die Dichte von 1 auf 0,6 reduziert (verhindert ein allzu starkes instabiles Verhalten der Erhaltungsgleichungen um in relativ kurzer Zeit eine Startlösung zu erhalten). Mit diesen Einstellungen wurden ca. 500 Iterationsschritte gerechnet.

**Tabelle 14: Startkonzentrationen von Gichtgas und Verbrennungsluft
(Angabe als Massenbrüche).**

Komponente	Gichtgas	Verbrennungsluft
CH_4	0,00349	-
CO	0,23936	-
CO_2	0,28960	-
H_2	0,00447	-
H_2O	0,01012	0,00936
O_2	-	0,23077

Für eine exaktere Berechnung der Lösung wurde im nächsten Schritt der Fehlertoleranzwert der ISAT-Tabelle von 10^{-3} auf 10^{-4} reduziert (Erklärung ISAT siehe 3.2.2). Diese Maßnahme ist bei Verwendung des EDC erst nach einigen Iterationsschritten sinnvoll, da die Tabelle anfangs noch keine Einträge besitzt und die erforderliche Rechenzeit für die Tabellenerstellung mit Fortdauer der Simulation abnimmt. Mit diesen Einstellungen wurden rund 250 Iterationsschritte gerechnet.

Um die Konvergenz des EDC Modells zu beschleunigen, kann ein sogenannter Beschleunigungsfaktor (acceleration factor) verändert werden. Dieser kann in der FLUENT Kommandokonsole mit folgendem Befehl aufgerufen werden:

Define/models/species/set-turb-chem-interaction

In FLUENT wird standardgemäß ein Faktor 0 vorgegeben. Dies bedeutet, dass die berechneten Lösungen zwar robust sind (geringfügige Streuung), aber eine Konvergenz der Residuen stellt sich sehr langsam ein. Ein acceleration factor von 1 bedeutet zwar eine schnelle Konvergenz, aber eine instabile Lösung. Ein Wert von 0,25 wurde für den Acceleration factor verwendet und damit wurden nochmals 500 Iterationsschritte gelöst sodass nach insgesamt 1500 Iterationsschritten die NO-Bildung wie beim vorher beschriebenen Vorgehen mit dem PDF-Flamelet-Konzept als Postprocessing-Step berechnet wurde. Ein Konvergenzcheck erfolgte analog zu den PDF-Flamelet-Simulationen mithilfe von Monitoren und einer Massenbilanz des Zwillingsheizzuges. Die step-by-step Vorgangsweise wurde für die Simulation der Gasverbrennung im Hochofenwinderhitzer beibehalten. Diese Berechnungen werden im folgenden Kap. 6.2 beschrieben.

6.2 Gasverbrennung in einem Hochofenwinderhitzer

Das eben beschriebene Konzept des EDC-Simulationssetups wurde auf die Gichtgasverbrennung während der Heizperiode in einem Hochofenwinderhitzer der voestalpine angewendet. Dies war zugleich eine weitere Möglichkeit, das Simulationsmodell auf seine Praxistauglichkeit zu testen.

Der Hochofen A der voestalpine (größter Hochofen in Linz mit einer Roheisenproduktion von 8.500 t pro Tag) besitzt eine Winderhitzeranlage mit 4 Aggregaten. Alle diese Winderhitzer sind mit einem außenliegenden Brennschacht ausgestattet. Die Beschreibung des Aufbaus und des Arbeitsprinzips (Beschreibung der Betriebsperioden usw.) eines Winderhitzers erfolgt in Kap. 5.2. Hier soll nur auf das Simulationssetup eingegangen werden.

Von der voestalpine wurde ein Set an Betriebspunkten (Gasmengen und -temperaturen) vorgegeben (siehe Tabelle 16). Die beiden letzten Betriebspunkte in Tabelle 16 sollen den zeitlichen Ablauf der Heizperiode simulieren und beziehen sich auf den Betriebspunkt 1 (Standardbetrieb mit 1300 °C Kuppeltemperatur). Der Punkt 1 b stellt den Beginn einer Heizperiode dar. Die Kuppeltemperatur wurde über einen Zeitraum von einigen Minuten gemittelt und mit 1210,5 °C festgelegt. Die Temperatur am Regeneratöraustritt wurde bei diesem Betriebspunkt mit 196,5 °C bestimmt (Definition in der Simulation als Randbedingung). Betriebspunkt 1 c stellt den Zeitpunkt, an dem während der Heizperiode die maximale Kuppeltemperatur von 1300 °C erreicht wurde. Die Temperatur am Regeneratöraustritt beträgt hier 288,0 °C. Die Zielsetzungen der Simulationsberechnungen beinhalteten den Einfluss variierender Betriebsbedingungen auf die NO- und CO-Emissionen während der Heizperiode:

- Variation der Kuppeltemperatur bzw. der adiabaten Flammentemperatur
- Variierende Brenngas- und Verbrennungslufttemperatur
- Variation des Luftüberschusses

Die Simulationen des Betriebspunktesets der Heizperiode wurde nur mit dem EDC Modell gerechnet, da die Ergebnisse der Simulationsrechnungen des Kokereiheizsystems eindeutig zeigten, dass dieses für die gegenständlichen Anwendungsfälle das geeignetere Verbrennungsmodell im Vergleich zum PDF-Flamelet-Konzept darstellt. Als Brenngas diente Gichtgas, das mit 0,6 %_{vol} angereichert wurde (Zusammensetzung siehe Tabelle 15). Die Verbrennungsluft bestand aus 78,40 %_{vol} N₂, 20,84 %_{vol} O₂ und 0,76 %_{vol} H₂O.

Tabelle 15: Zusammensetzung und Heizwert des Brenngases.

CH ₄ [% _{vol}]	CO [% _{vol}]	CO ₂ [% _{vol}]	H ₂ [% _{vol}]	H ₂ O [% _{vol}]	N ₂ [% _{vol}]	H _U (MJ/Nm ³)
0,06	22,90	22,07	6,32	2,05	46,60	3,30

6.2.1 Geometrie des Simulationsmodells

Abbildung 61 zeigt die 4 Winderhitzer des voestalpine Hochofens A. Die Winderhitzer weisen eine Höhe von rund 45 m auf. Der Brennschacht besitzt einen Durchmesser von ca. 4,8 m. Der Gitterschacht ist etwas breiter mit 8,5 m Durchmesser und die Kuppel weist eine Länge von etwa 14 m auf.

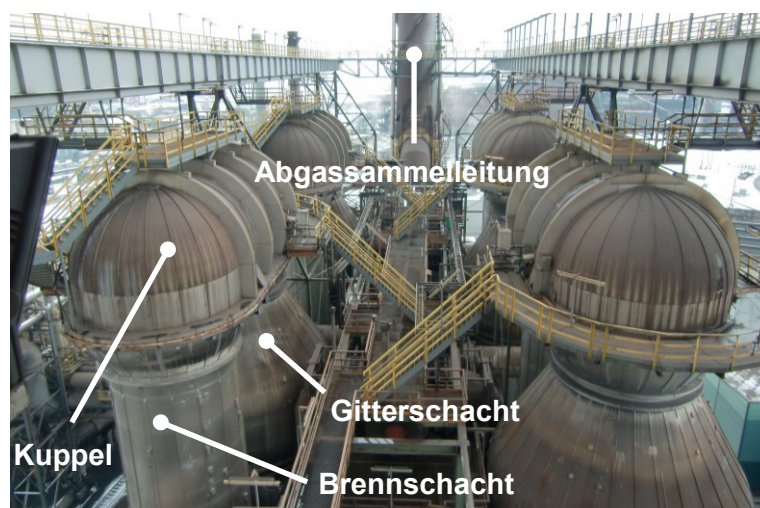


Abbildung 61: Winderhitzeranlage des Hochofens A der voestalpine; Blickrichtung vom Hochofen A.

**Tabelle 16: Matrix der Winderhitzerbetriebspunkte;
Gasgeschwindigkeiten bei der jeweils angegebenen Vorwärmtemperatur.**

Punkt	Gasmengen		Gasgeschwindigkeiten		Gastemperaturen		lambda	Abgas-O ₂	Kuppeltemperatur	Flammen-temperatur
	BG Nm ³ /h	BL Nm ³ /h	V _{BG} m/s	V _{BL} m/s	T _{BG} °C	T _{BL} °C	λ -	% _{vol}	T _{Kuppel} °C	T _{Flamme} °C
1	146952	117363	55,71	67,19	19,5	190,3	1,132	1,185	1300	1360
2	146952	117363	66,27	67,19	75,0	190,3	1,132	1,185	1325	1385
3	146952	117363	72,93	67,19	110,0	190,3	1,132	1,185	1340	1401
4	146952	117363	78,64	79,46	140,0	275,0	1,250	2,119	1384	1440
5	146952	129460	78,64	87,66	140,0	275,0	1,132	1,185	1340	1400
1b	146952	117363	55,71	67,19	19,5	190,3	1,132	1,185	1210,5	-
1c	146952	117363	55,71	67,19	19,5	190,3	1,132	1,185	1300	-

Analog zum Kokereiheizsystem wurde zur Erstellung und Vernetzung des Simulationsmodells die Software GAMBIT verwendet. Das Netz besteht aus rund 850.000 tetraederförmigen Zellen. Aufgrund der Dimensionen des Winderhitzers wurden die Aufströmseite des Netzgitters d.h. der untere Teil des Brennschachtes (Zellkantenlänge von ~ 15 cm) feiner modelliert und die Kuppel und der Gitterschacht mit einer größeren Auflösung (~ 30 cm) ausgestattet.



Abbildung 62: Netzgittermodell des Winderhitzers.

Tetraederförmig vernetzte Modelle besitzen bezüglich der Netzqualität prinzipiell ein höheres Q_{EAS} als würfelförmige Zellen. Deshalb liegt die Qualität dieses Netzes unter der Qualität der Zwillingssheizzugnetze. 87,44 % liegen unter einem Q_{EAS} von 0,4 und die qualitativ schlechteste Zelle weist ein Q_{EAS} von 0,8 auf.

Der Winderhitzer weist Komponenten mit teilweise recht komplizierten Geometrien im Brennschacht vor allem im Bereich des Brenners (Gitterrost zur Vergleichmäßigung der Strömung und Gaszuführkanäle) und im Gitterschacht (Feuerfeststeine als Speichermasse) auf. Eine exakte Vernetzung dieser Anlagenteile würde in Kombination mit der großen Bauhöhe zu einem Netzgitter mit einer derart hohen Zellenanzahl führen, dass Simulationsberechnungen mit den am Lehrstuhl vorhandenen Rechnerkapazitäten nicht möglich gewesen wären. Außerdem stellt das EDC ein sehr rechnerintensives Modell dar, weil für jede teilnehmende Spezies eine eigene Transportgleichung gelöst

wird. Daher wurden für den Brenner und den Gitterschacht Ersatzgeometrien als Annahmen getroffen, die zu einer geringeren Zellenanzahl führten.

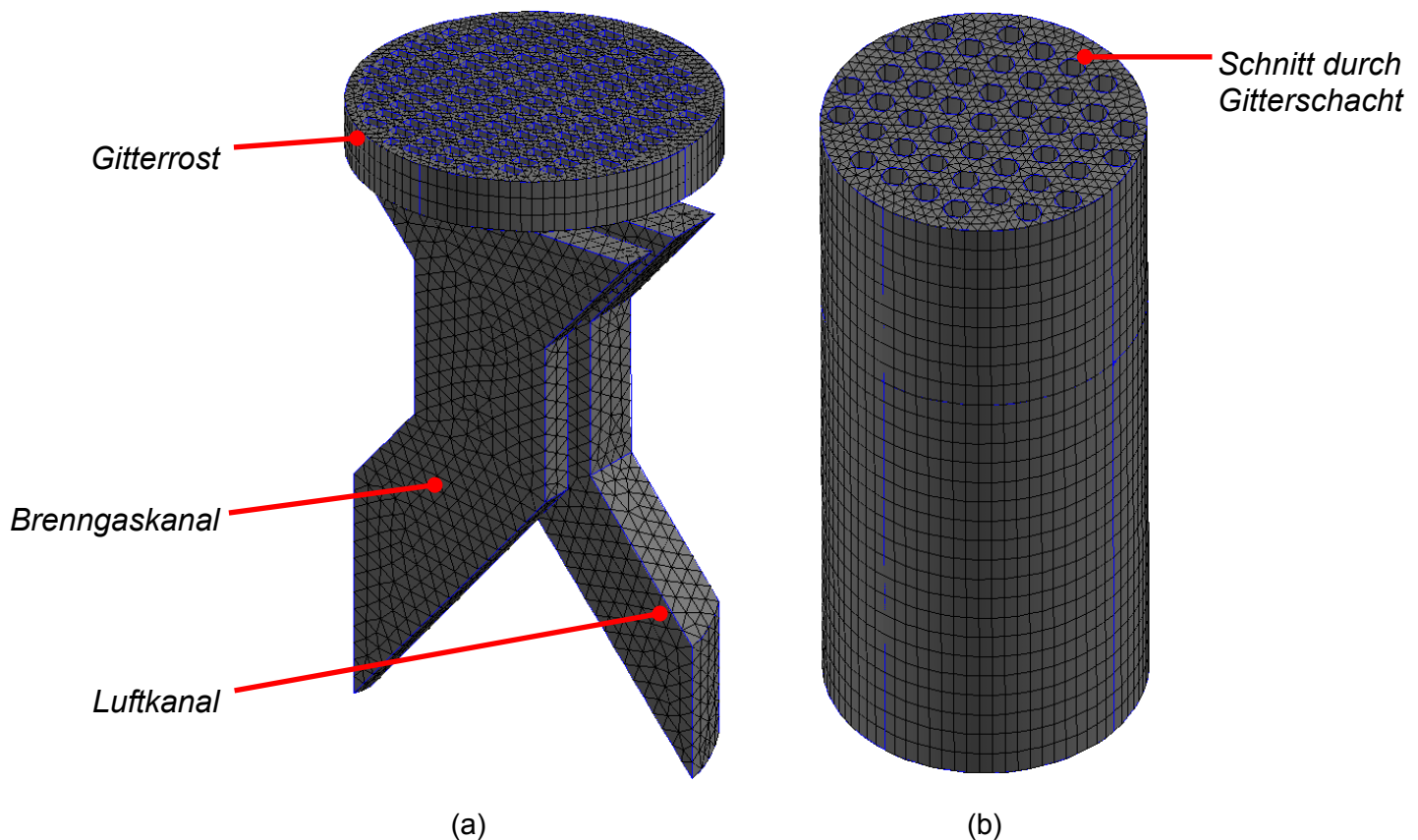


Abbildung 63: Teilausschnitte des Winderhitzernetzgitters; Brenner des Winderhitzers mit keramischem Gitterrost (a); Feuerfeste Speichermasse im Gitterschacht (b).

Abbildung 63 a zeigt den vereinfachten Brenner. Die Zuführkanäle von Brenngas und Verbrennungsluft bestehen aus mehreren aneinandergereihten Kanälen mit alternierender Anordnung d.h. abwechselnd sind im Brenner ein Brenngas- und daneben ein Verbrennungsluftkanal eingebaut. Zur Vereinfachung dieser Konfiguration wurden im Netzgitter jeweils ein gesamter Brenngas- und ein gesamter Verbrennungsluftkanal verwendet. Eine weitere Vereinfachung betraf den keramischen Gitterrost, welcher sich über den Gasaustritten befindet (siehe Abbildung 63 a). Der Gitterrost soll die Strömung vergleichmäßigen, welche aufgrund der Schiefelage der Kanäle und der trapezförmigen Erweiterung der Eintrittsöffnungen keinen gleichmäßigen symmetrischen Verlauf nach Eintritt in den Brennerschacht aufweist. Hier wurden breitere Öffnungen im Gitterrost verwendet, um so Netzzellen einsparen zu können. Die dritte vereinfachte Ersatzgeometrie betrifft auf den Gitterschacht (Abbildung 63 b). Hier befinden sich Feuerfeststeine (auch als Gitterwerk bezeichnet), die von vertikalen Gaskanälen durchzogen sind. Durch diese strömt das Abgas im Gitterschacht von oben nach unten in

Richtung Abgasaustritt und gibt dabei die Wärme an das Gitterwerk ab. Im Netzgittermodell wurden die Gaskanäle verbreitert dargestellt, was wiederum zu einer Reduktion an Gitterzellen führte.

Trotz dieser vereinfachenden Annahmen blieben die realen Flächenverhältnisse erhalten d.h. ein reales Verhältnis von Gasvolumen zu umströmtem Festvolumenraum wurde im Simulationsmodell abgebildet. Damit konnten gewisse numerische Fehler (z.B. Strömungsverlauf im Brennerbereich), die sich bei der Annahme von Ersatzgeometrien ergeben haben, klein gehalten werden.

6.2.2 Simulationssetup

Analog zu den EDC-Berechnungen des Kokereiheizsystems wurden das Standard $k-\varepsilon$ -Modell zur Beschreibung der Strömungsturbulenz und das DTRM-Modell für die Strahlungsmodellierung verwendet. Für das Ray Tracing wurden 4000 Volumen- und 4000 Oberflächenzellen zu einem Cluster zusammengefasst, was zu insgesamt 315 Volums- und 1939 Oberflächenclustern führte. Abbildung 64 zeigt stellvertretend die Rays für den Punkt mit den Koordinaten 0,0,0. Dieser Punkt befindet sich am Boden des Brennschachtes.

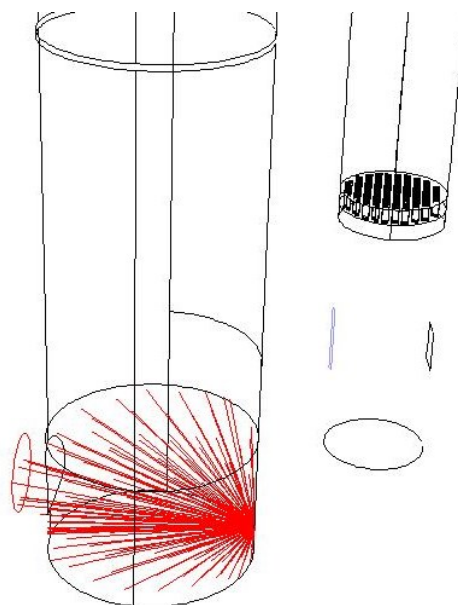


Abbildung 64: DTRM-Modellstrahlen des Winderhitzer im Punkt 0,0,0; dieser befindet sich am Boden des Gitterschachtes.

Analog zum Kokereiheizsystem wurde eine step-by-step Simulation gewählt, um eine Konvergenz zu erreichen. Zur Generierung einer Startlösung wurde eine Equilibrium PDF-Simulation durchgeführt. Als Startkonzentrationen von Brenngas und Verbrennungsluft wurde die Zusammensetzung gemäß Tabelle 15 verwendet (Vorgabe in FLUENT als Molenbruch). Die Temperaturen der Gase wurde aus der

Betriebspunktematrix gemäß Tabelle 16 entnommen. Für die PDF-Tabellengenerierung wurden dieselben Einstellungen wie bei den Simulationen des Kokereiheizsystems durchgeführt. Mit diesem Setup wurden rund 150 Iterationen gerechnet.

Nach der Generierung einer Startlösung erfolgte die Implementierung des EDC wobei wiederum der Correa-Reaktionsmechanismus (Yang und Pope, 1998) als Reaktionsmechanismus verwendet wurde. Die EDC-Parameter (Volume Fraction Konstante und Time Scale Konstante) blieben im Vergleich zu den Kokereiberechnungen unverändert. Randbedingungen wurden für die Wände, die „velocity inlets“ sowie die Gasströmung durch den Regeneratorschacht vorgegeben. Die Wände der Kuppel wurden mit einer konstanten Temperatur beaufschlagt (siehe Tabelle 16). Die übrigen Wände wurden als adiabat angenommen und für alle Wände wurde ein Emissionsfaktor von 0,8 angenommen (typischer Wert für ein Feuerfestmaterial, Kreft 2008). Die Ausnahme bildeten die Runs 1 b und 1 c, wo bestimmte Temperaturen am Regeneratöraustritt (196,5 °C für Punkt 1 b bzw. 288,0 °C am Punkt 1 c) vorgegeben wurden. Im Gitterschacht nimmt die Abgastemperatur ab. Die Wärme wird an die keramische Speichermasse abgegeben. In FLUENT wurde dies durch eine konstant abgeführte Wärmemenge aus dem Gasstrom (Source Term als Randbedingung) definiert. Die abgeführte Wärme bezieht sich auf das Fluidzellenvolumen und wird in

FLUENT als \dot{Q} in $\left[\frac{W}{m^3_{Gas}} \right]$ angegeben. Da im Speicherschacht das Verhältnis Keramik

zu Fluidraum der Realität entspricht, ist diese Annahme zulässig. Damit konnte der Einfluss der Wärmeabfuhr des Regenerators auf die Abgastemperatur beschrieben werden. Für die „velocity inlets“ wurden die Geschwindigkeiten und Temperaturen laut Tabelle 16 verwendet. Die Startzusammensetzung von Brenngas und Verbrennungsluft wurden als Massenbrüche gemäß folgender Tabelle 17 vorgegeben.

Tabelle 17: Zusammensetzung (Massenbrüche) von Brenngas und Verbrennungsluft.

Komponente	Brenngas	Verbrennungsluft
H ₂ O	0,0125	0,0048
CO ₂	0,3272	-
O ₂	-	0,2318
CH ₄	0,0003	-
CO	0,2160	-
H ₂	0,0043	-

Als Turbulenzparameter wurden die Turbulenzintensität sowie der hydraulische Durchmesser ausgewählt. Die Verwendung des hydraulischen Durchmessers kann bei voll ausgebildeter turbulenter Strömung verwendet werden (FLUENT, 2006). Die Turbulenzintensität wurde mit 10 % (FLUENT-Standardwert) angenommen. Der hydraulische Durchmesser ergibt sich aus dem Verhältnis von Querschnitt zu Umfang

und beträgt für den Brenngaseintritt 0,607 m und wird gemäß folgender Gl. (104) berechnet. Der Umfang des Brenngaseintrittes errechnet sich aus Gl. (105).

$$d_{hydr,BG} = \frac{4A_{BG}}{U_{BG}} = \frac{4 \cdot 0,783m^2}{5,159m} = 0,607m \quad (104)$$

$$U_{BG} = 2 \cdot 2,211m + 2 \cdot 0,369m = 5,159m \quad (105)$$

Der hydraulische Durchmesser des Lufteintrittes beträgt 0,834 m und wird mittels Gl. (106) errechnet.

$$d_{hydr,BL} = \frac{4A_{BL}}{U_{BL}} = \frac{4 \cdot 0,823m^2}{3,946m} = 0,834m \quad (106)$$

$$U_{BL} = 2 \cdot 0,651m + 2 \cdot 1,322m = 3,946m \quad (107)$$

Einige Unterrelaxationsfaktoren wurden reduziert, um die Konvergenz leichter zu erreichen. Diese Faktoren wurden während der EDC Simulation Schritt für Schritt erhöht. Begonnen wurde für die Dichte mit einem Faktor von 0,7 sowie für alle Spezies mit einem Faktor von 0,85 (Standardwerte in FLUENT jeweils 1,0). Alle übrigen Faktoren wurden auf die von FLUENT vorgeschlagenen Standardwerte belassen. Die Diskretisierung erfolgte für alle Transportgrößen mit dem First Order Upwind Schema. Die Druckkorrektur erfolgte mit der Standard Methode. Während der Simulation wurden Monitore der Abgastemperatur sowie des CO-Abgasmolenbruchs erstellt, um die Konvergenz zu überwachen. Mit diesem eben beschriebenen Setup wurden im ersten Schritt 500 Iterationen gelöst. Der zweite Schritt bestand in der Reduktion des ISAT Fehlertoleranzparameters von 10^{-3} auf 10^{-4} . Außerdem wurden die Unterrelaxationsfaktoren für die Dichte auf 0,85 und die Spezies auf 0,9 erhöht. Mit dieser Einstellung wurden 250 weitere Iterationen gerechnet. Um das Erreichen der Konvergenz weiter voranzutreiben, wurde im Schritt 3 eine Diskretisierung nach dem Second Order Upwind Schema angewandt. Die Druckkorrektur erfolgte nach wie vor mit der Standard Methode. Des Weiteren wurden die Unterrelaxationsfaktoren der Dichte auf 1,0 und die Faktoren der Spezies auf 0,9 erhöht. Nach weiteren ca. 300 Iterationen wurde, um die Konvergenz zu beschleunigen, der Acceleration Faktor von 1 auf 0,5 reduziert. Mit dem reduzierten Acceleration Faktor wurden zwischen 1000 und 1500 Iterationen gerechnet. Die Berechnung der NO-Emissionen erfolgte im Anschluss als Postprocessing-Schritt. Die folgende Abbildung 65 zeigt zwei Monitore zur Konvergenzüberwachung. Als Zielgröße wurden in Anlehnung an die Kokereisimulationen die Temperatur und der CO-Molenbruch des Abgases ausgewählt. Sobald die Verläufe der Zielgrößen über einen längeren Zeitraum konstant bleiben, kann von einer Konvergenz der Simulation ausgegangen werden. Die Monitore der übrigen Betriebspunkte weisen ähnliche Verläufe auf. Neben den Monitorgrößen zeigten auch die Massenbilanzen sehr geringe Unterschiede zwischen ein- und austretenden Strömen (10^{-4} bis 10^{-5} kg/s), was ein weiteres Indiz für die Konvergenz der Simulationsberechnungen darstellte.

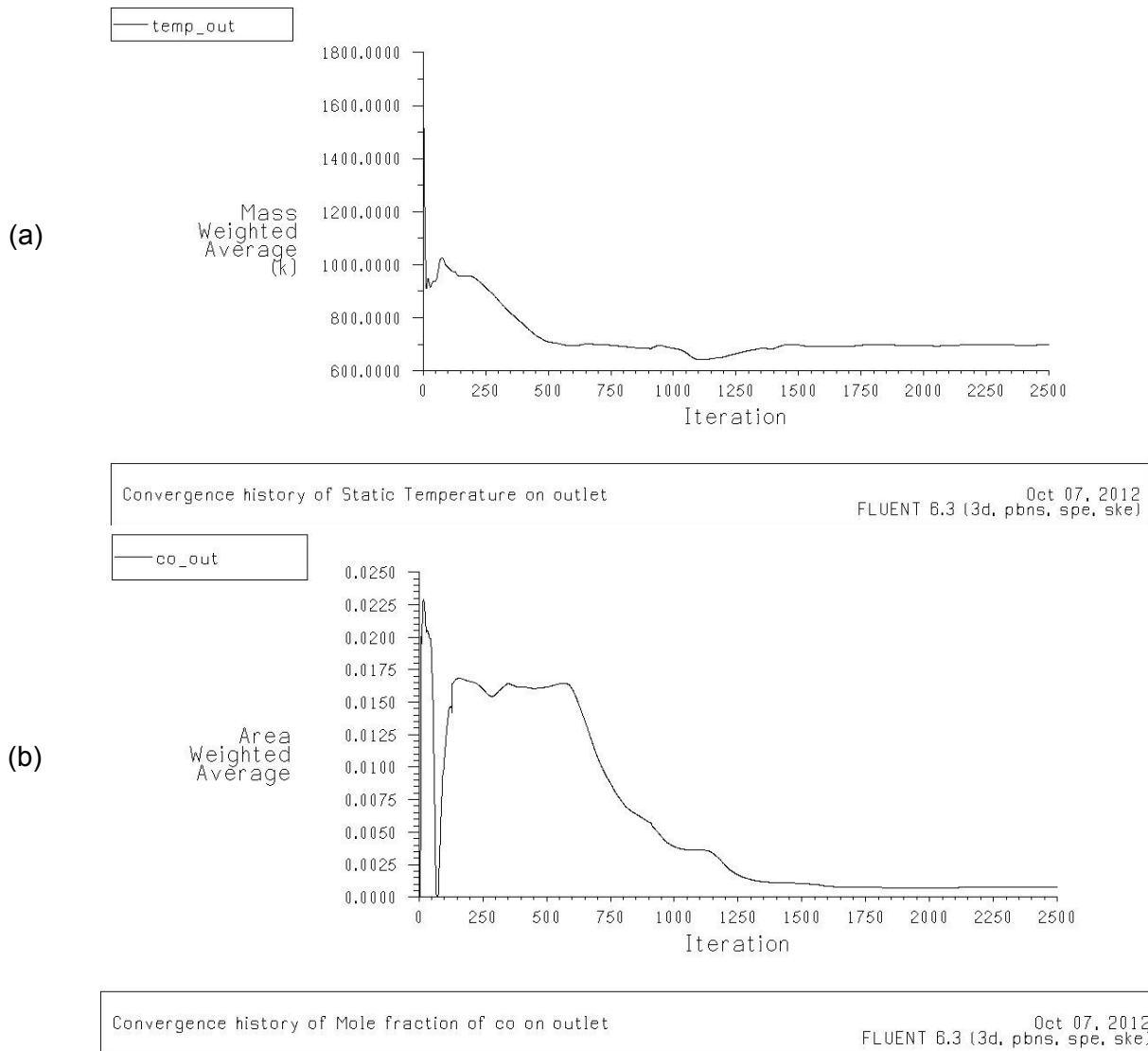


Abbildung 65: Monitor für den Winderhitzerbetriebspunkt 3; Temperaturverlauf am Abgasaustritt (a); CO-Molenbruchverlauf am Abgasaustritt (b).

7 Ergebnisse der Simulationsberechnungen

In diesem Kapitel erfolgt in diesem Kapitel die Auswertung der Ergebnisse von den CFD-Studien des Kokereiheizsystems und des Winderhitzers. In Kap. 4 wurde das Simulationsmodell mithilfe experimentell ermittelter Daten aus Verbrennungsversuchen im Labormaßstab auf seine Tauglichkeit überprüft. Ein Vergleich von den Simulationsberechnungen dieses Versuchsreaktors mit den experimentellen Daten ergab eine recht gute Übereinstimmung. Um weitere Unsicherheiten aus dem Weg zu räumen, werden die numerischen Ergebnisse mit Emissionen der realen Kokereiheizsystems bzw. Winderhitzers verglichen. Somit dient dieses Kapitel als weitere Methode zur Bewertung des Simulationsmodells.

7.1 CFD Studie des Kokereiheizsystems

Wie bereits in Kap. 6.1 angemerkt, wurden die Simulationsberechnungen des Kokereiheizsystems in einem Zwillingsheizzug durchgeführt, um den Einfluss der Betriebsbedingungen auf die NO_x -Bildung zu untersuchen. Konkret ging es dabei u.a. um die Auswirkungen einer gestuften Verbrennung. Aus der Literatur ist bekannt, dass eine gestufte Verbrennung zu geringeren NO_x -Emissionen führen (Warnatz, 2001; Jos, 2006).

Die Auswertung der Simulationen in diesem Kapitel zeigt einen Vergleich der Ergebnisse während der Gichtgasverbrennung aus der einstufigen und der zweistufigen Verbrennung sowie einen Vergleich des PDF-Flamelet-Konzepts, mit dem Eddy Dissipation Concept (EDC). Im Zuge der CFD-Studie wurde eine Betriebspunktematrix aus fünf Punkten (einstufige Verbrennung) bzw. sieben Punkten (zweistufige Verbrennung; siehe Tabelle 13 in Kap. 6.1) betrachtet. Die nachfolgend beschriebenen Simulationsbilder zeigen die Ergebnisse des in der Tabelle 13 als Punkt 4 bezeichneten Punkt, da dieser den standardmäßigen Betriebszustand der Kokerei (mit einem Abgassauerstoffgehalt nach der Verbrennung von rund 3 %_{vol} bis 4 %_{vol} O_2) darstellt. Die übrigen Betriebspunkte zeigten bei der Auswertung der Simulationsergebnisse und -bilder sehr ähnliche Trends.

7.1.1 Einfluss der gestuften Verbrennung

Tabelle 18 fasst die NO und NO_x -Emissionen der einstufigen und zweistufigen Gichtgasverbrennung zusammen. Diese stammen von den ersten Berechnungsfällen, die mit dem PDF-Flamelet-Konzept durchgeführt wurden. Der Begriff NO_x enthält in diesem Zusammenhang neben dem NO zusätzlich das NO_2 . Berechnet wird die NO_x -Beladung mithilfe eines Umrechnungsfaktors aus dem NO -Emissionswert. Dieser Faktor beträgt 1,5332 (Verhältnis der Molmassen von NO_2 zu NO). Da der Effekt einer gestuften Verbrennung auch mit diesem Modell ausreichend erklärt werden kann, werden die Ergebnisse der PDF-Flamelet-Methode hier dargestellt. Die gesamten Ergebniszahlen der Simulationsberechnungen befinden sich im Anhang. Die Ergebnisse in Tabelle 18 zeigen, dass eine gestufte Verbrennung zu einer NO_x -Reduktion von 25 % bis 38 % führt. Dies entspricht der allgemein bekannten Theorie. Die Simulationen zeigten, dass der

Großteil der NO-Emissionen gemäß dem thermischen Bildungsmechanismus entsteht (rund 80 % bis 98 %). Betrachtet man die Trends der berechneten Emissionswerte, so sehen die Verläufe für die einstufige und die zweistufige Verbrennung unterschiedlich aus, was in folgender Abbildung 66 deutlich sichtbar ist.

Tabelle 18: Simulationsergebnisse der einstufigen und zweistufigen Gichtgasverbrennung im Kokereiheizsystem; Vergleich der NO und NO_x-Emissionen unter Verwendung des PDF-Flamelet-Konzeptes.

Betriebspunkt	NO einstufig [mg/Nm ³] trocken, 5 % O ₂	NO zweistufig [mg/Nm ³] trocken, 5 % O ₂	NO _x einstufig [mg/Nm ³] trocken, 5 % O ₂	NO _x zweistufig [mg/Nm ³] trocken, 5 % O ₂
1	469,0	350,8	719,1	537,8
2	599,5	411,7	919,2	631,1
3	659,7	405,9	1011,4	622,4
4	589,4	430,4	903,7	659,9
5	514,8	491,2	789,3	753,1
6	-	468,4	-	718,2
7	-	381,0	-	584,2

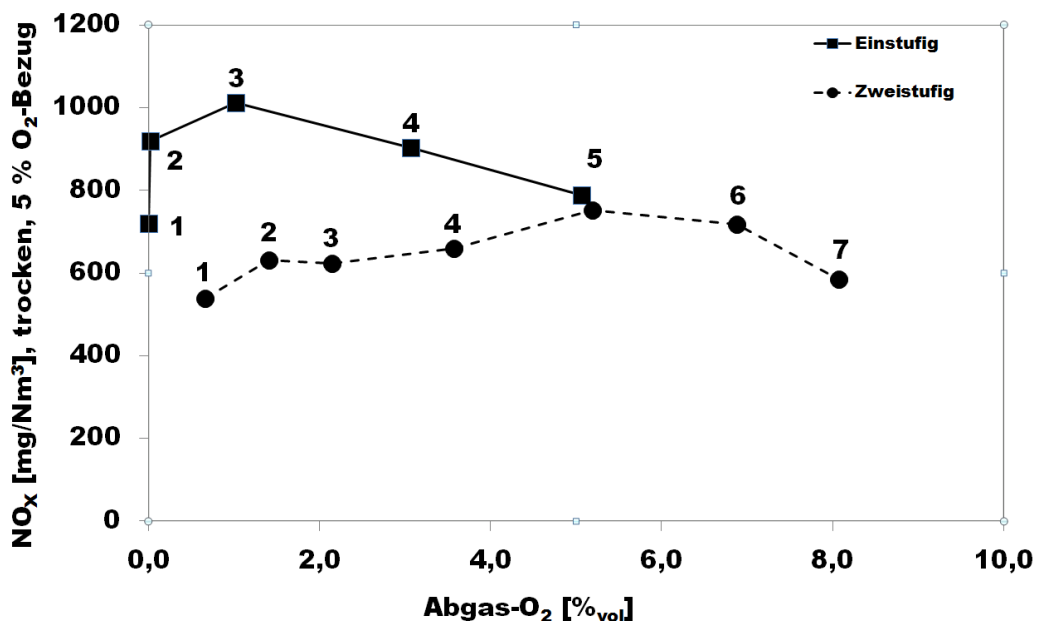


Abbildung 66: Vergleich der berechneten NO_x-Emissionen in Abhängigkeit des Restsauerstoffgehaltes; durchgezogene Linie: einstufige Verbrennung; strichlierte Linie: zweistufige Verbrennung; die Zahlen symbolisieren die Betriebspunkte gemäß der Matrix aus Tabelle 13.

Die einstufigen Emissionswerte weisen einen charakteristischen Verlauf auf, wie er auch aus der Literatur für die Schwachgasunterfeuerung in einer Kokerei bekannt ist (siehe Bergbauforschung, 1988).

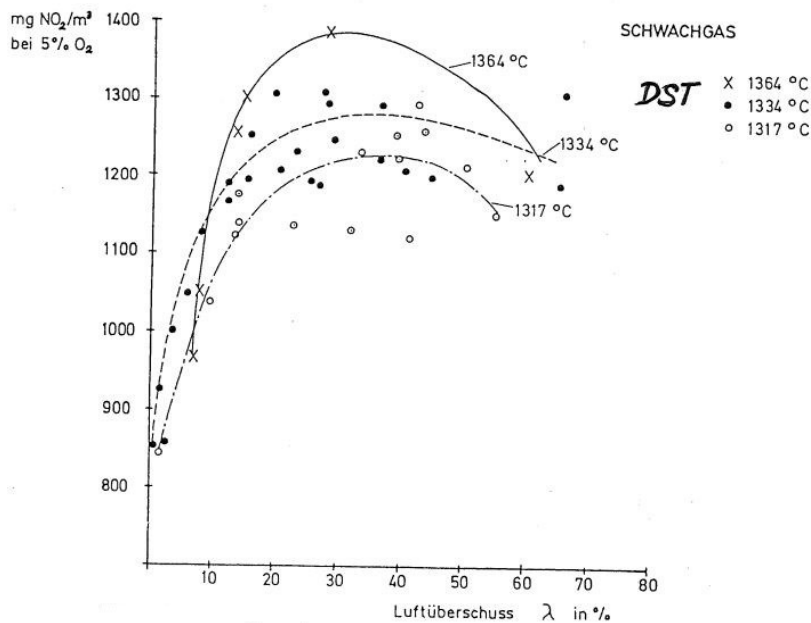


Abbildung 67: Gemessene NO_2 -Konzentration in Abhängigkeit des Luftüberschusses bei unterschiedlichen Düsensteintemperaturen für eine einstufige Verbrennung (Bergbauforschung, 1988); DST... Düsensteintemperatur.

Mit steigendem Luftüberschuss steigen die NO_x -Emissionen zunächst an. Dies ist auf einen kinetischen Effekt zurückzuführen, der aufgrund des zunehmenden O_2 - und N_2 -Partialdrucks bedingt durch das höhere Luftangebot auftritt. Das O_2 - und N_2 -Angebot stellen neben der Temperatur einen wichtigen Einflussfaktor dar. Nachdem das Maximum bei ca. 1 %_{vol} O_2 im Abgas erreicht wurde, sinken die NO_x -Werte bei einem weiteren Anstieg des Luftüberschusses wieder ab. Der Grund für die Abnahme ist ein Auslöschungseffekt durch die steigende Luftzufuhr. Der steigende N_2 -Ballast verursacht eine Verringerung der Spitzentemperaturen im Heizzug. Dies äußert sich in einer geringeren NO_x -Bildung. Außerdem sorgt die höhere Luftmenge für ein Ansteigen der Strömungsgeschwindigkeiten im Brennraum. Daraus resultiert eine geringere Verweilzeit des Gases in der Hochtemperaturzone, wodurch die NO -Bildungsreaktionen nicht vollständig ablaufen können.

Bei den zweistufigen Simulationsberechnungen treten der kinetische und der Auslöschungseffekt verzögert, jedoch in vergleichbarer Form mit der einstufigen Verbrennung auf. Die NO_x -Emissionen steigen bis zu einem Abgassauerstoffgehalt von rund 5 %_{vol} an und sinken danach ab. In der Abbildung 66 ist der NO_x reduzierende Effekt einer gestuften Verbrennung deutlich erkennbar. Die folgenden Simulationsbilder zeigen einen ausführlicheren Vergleich der CFD Studie anhand des Betriebspunkts 4 der GG(= Gichtgas)-Verbrennung wobei die Teilbilder (a) jeweils den einstufigen Berechnungsfall und die Teilbilder (b) den zweistufigen Berechnungsfall bedeuten.

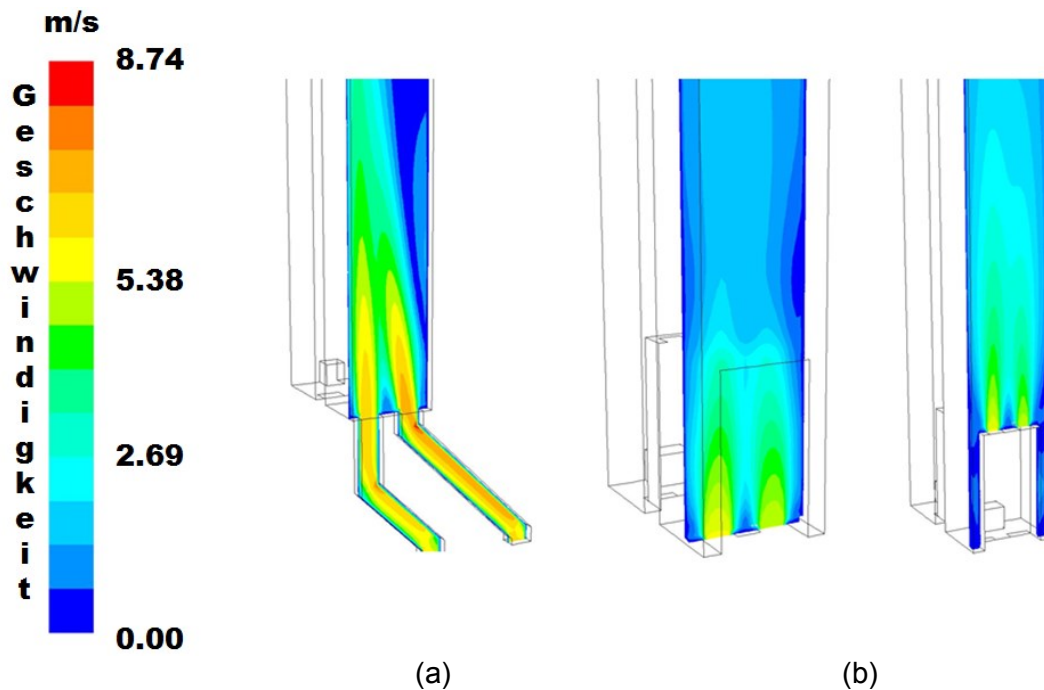


Abbildung 68: Berechnete Geschwindigkeitsverteilung in [m/s] im Aufströmzug für den GG-Standardbetriebspunkt; einstufige Verbrennung (a); zweistufige Verbrennung (b); GG ...Gichtgas.

In den folgenden Abbildungen dieses Kapitels sind in den Simulationsbildern jeweils ein Zwillingsheizzug der Heizwand dargestellt. Der rechte Heizzug stellt dabei den Aufströmzug und der linke Heizzug stellt den Abströmzug dar.

Abbildung 68 zeigt das berechnete Geschwindigkeitsprofil. Anhand dieses Vergleichs kann der Einfluss der Einströmgeometrie deutlich gemacht werden. Bei der einstufigen Verbrennung (siehe Abbildung 68 a) weist der Luftkanal eine stärker ausgeprägte Neigung auf als der Brenngaskanal. Daher strömt der Luftfreistrah in den Brenngasstrom. Durch die daraus resultierenden höheren Schereffekte kommt es zu einer intensiveren Durchmischung sowie zu einem unsymmetrischen Geschwindigkeitsprofil im Einströmbereich. Die zweistufigen Heizzüge besitzen in der Nähe des Einströmbodens geradlinig verlaufende Einströmkanäle. Dies führt dazu, dass sich eine symmetrische Geschwindigkeitsverteilung ausbildet (Abbildung 68 b). Abbildung 69 zeigt die berechneten Geschwindigkeitsbahnlinien. Bei beiden Verbrennungssystemen treten Rückströmungsgebiete auf, wobei die zweistufige Verbrennung stärkere Rezirkulationen aufweist, die sich aufgrund der gestuften Gaszufuhr einstellen.

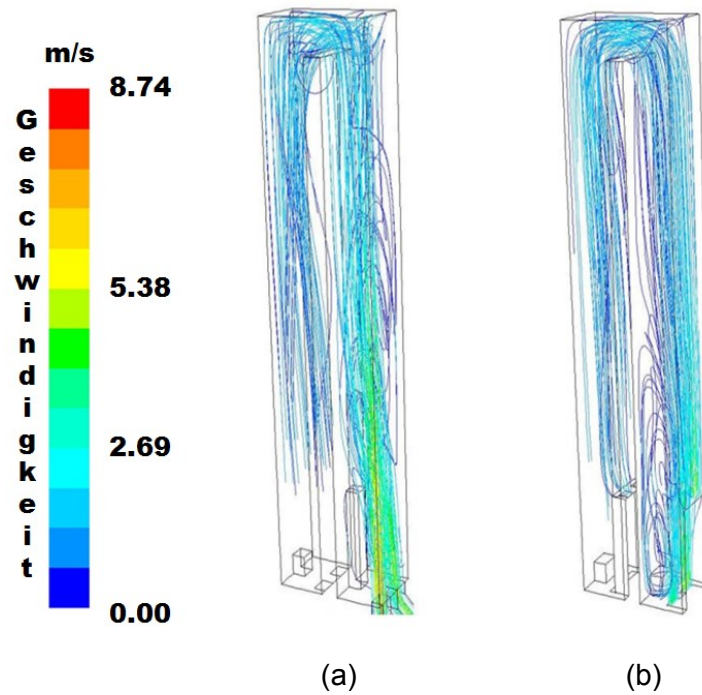


Abbildung 69: Berechnete Geschwindigkeitsbahnlagen in [m/s] für den Gichtgas-Standardbetriebspunkt; einstufige Verbrennung (a); zweistufige Verbrennung (b), (Weiß et al. 2012).

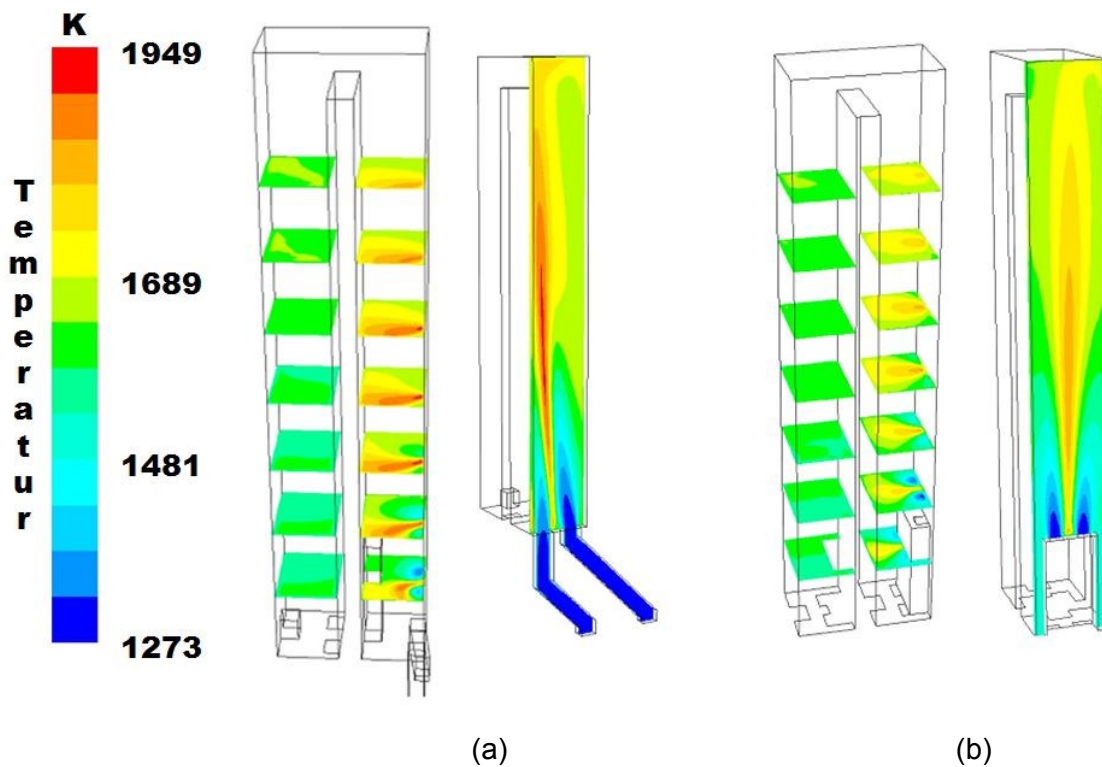


Abbildung 70: Berechnete Temperaturverteilung in [K] für den Gichtgas-Standardbetriebspunkt; Darstellung mehrerer horizontaler Schnittebenen im Heizzug bzw. vertikale Schnittebene im Einströmbereich einstufige Verbrennung (a); zweistufige Verbrennung (b), (Weiß et al., 2012).

Abbildung 70 veranschaulicht das berechnete Temperaturprofil in den Heizzügen. Diese Verteilungen korrelieren mit den vorhin gezeigten berechneten Strömungsprofilen. Bei der einstufigen Verbrennung tritt durch die geneigten Gaseinströmkanäle eine Schiefelage der Strömung ein. Der Luftfreistrahler strömt in den Gasstrom wodurch die Verbrennungsreaktion im Bereich des Brenngaseintrittes startet. Durch die höheren Scherraten tritt hier auch eine stärker ausgeprägte Energiefreisetzung auf, wie man an den Spitzentemperaturen im Einströmbereich erkennen kann (Abbildung 70 a). Erst im oberen Bereich des Aufströmzuges vergleichmäßig sich die Strömung. Bei der zweistufigen Verbrennung (Abbildung 70 b) können zwei wichtige Phänomene erkannt werden. Zunächst entsteht wie schon bei Abbildung 69 a beschrieben wurde ein homogenes symmetrisches Geschwindigkeitsprofil im Einströmbereich durch die vertikal verlaufenden Gaskanäle. Dies wirkt sich auf das Temperaturprofil aus, das ebenfalls eine symmetrische Form besitzt. Außerdem treten durch den Effekt der gestuften Verbrennung geringere Spitzentemperaturen auf (~ 1853 K) als bei der einstufigen Verbrennung (~ 1949 K). Dies kann sehr gut anhand der unterschiedlichen Rottöne in den Abbildungen 59 a und b verdeutlicht werden.

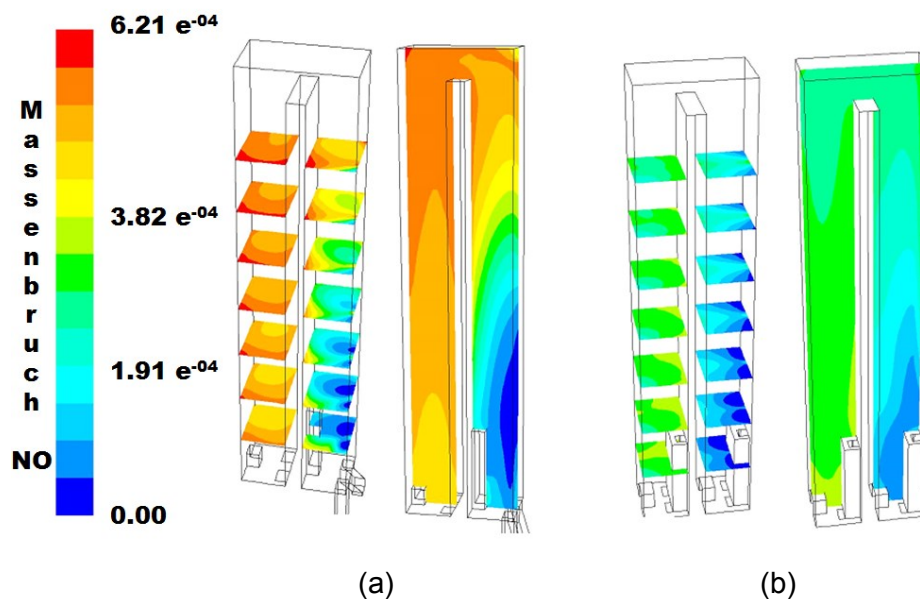


Abbildung 71: Berechnete NO-Massenbruchverteilung für den Gichtgas-Standardbetriebspunkt; Darstellung mehrerer horizontaler Schnittebenen bzw. der Symmetrieebene im Heizzug; einstufige Verbrennung (a); zweistufige Verbrennung (b).

Die berechnete NO-Verteilung, dargestellt als Massenbruch, ist in Abbildung 71 ersichtlich. Das Temperaturprofil d.h. die Energiefreisetzung im Heizzug beeinflusst die Schadstoffbildung in großem Maße. Durch die höheren Spitzentemperaturen treten bei der einstufigen Verbrennung deutlich höhere NO-Emissionen auf.

Die vorhin gezeigten Simulationsbilder zeigten deutlich, dass die Geometrie der Einströmkanäle einen großen Einfluss auf die Strömung im Heizzug hat. Die Strömung

wiederum beeinflusst die Energiefreisetzung und damit auch die Schadstoffbildung. Des Weiteren konnte die Wirkung einer gestuften Verbrennung als allgemein anerkannte NO_x -Reduktionsmaßnahme eindeutig bewiesen werden.

7.1.2 Ergebnisvergleich zwischen PDF-Flamelet- und EDC-Berechnung

Wie Vergleiche mit realen Emissionsdaten der Kokerei gezeigt haben (siehe Kap. 7.1.3), stellt das PDF-Flamelet-Konzept nicht das optimale Speziestransportmodell für diese Problemstellung dar und wurde durch das EDC ersetzt. Für den einstufigen Zwillingsheizzug wurden die Betriebspunkte 2 bis 5 und für die zweistufige Verbrennung wurden die Betriebspunkte 2 bis 5 sowie der Punkt 7 mit dem EDC nachgerechnet. Zunächst erfolgt ein zahlenmäßiger Vergleich der Berechnungsfälle und anschließend zeigen Simulationsbilder stellvertretend den Betriebspunkt 4 (Basisbetriebspunkt). Die Ergebnisbilder der übrigen Betriebspunkte zeigten sehr ähnliche Verläufe, sodass der Betriebspunkt 4 als ausreichend repräsentativ angesehen werden kann.

Einstufige Gichtgasverbrennung

Tabelle 19 zeigt den Vergleich der einstufigen Simulationsergebnisse mit dem PDF-Flamelet bzw. EDC Modell. Sämtliche EDC-berechneten NO_x -Emissionen liegen unter den Werten des PDF-Flamelet-Konzeptes. Die nachfolgenden Simulationsbilder sollen das Zustandekommen dieses Unterschiedes verdeutlichen. Diese zeigen jeweils einen Vergleich zwischen dem PDF-Flamelet-Konzept (Teilbild a) und dem Eddy Dissipation Concept (EDC, Teilbild b). Die in der Tabelle 19 aufgelisteten berechneten NO -Emissionen werden in Abbildung 88 (siehe Kap. 7.1.3) mit realen Anlagenemissionsdaten der Kokerei Linz verglichen.

Tabelle 19: Simulationsergebnisse der einstufigen Gichtgasverbrennung im Kokereiheizsystem; Vergleich der berechneten NO und NO_x -Emissionen bei Verwendung des PDF-Flamelet-Konzeptes bzw. des Eddy Dissipation Concept; Angabe der Emissionen im trockenen Gaszustand bei 5 % O_2 -Bezug.

Betriebspunkt	NO [mg/Nm^3], tr, 5 % O_2		NO_x [mg/Nm^3], tr, 5 % O_2	
	PDF	EDC	PDF	EDC
2	599,5	362,0	919,1	555,0
3	659,7	459,7	1011,4	704,8
4	589,4	465,8	903,7	714,2
5	514,8	436,6	789,3	669,5

PDF ... PDF-Flamelet-Konzept; EDC ... Eddy Dissipation Concept

Abbildung 72 zeigt die Seitenansicht der berechneten Geschwindigkeitsverteilung in der Ebene des Einströmbereichs (= Aufströmzug). Für beide Speziesreaktionsmodelle wurde dasselbe Turbulenzmodell verwendet. Daher weist das Strömungsprofil in beiden Fällen

die identische asymmetrische Form auf und auch die Absolutwerte der Spitzengeschwindigkeit ist dieselbe. Abbildung 72 a entspricht vom Profilverlauf der Abbildung 68 a. Die Geschwindigkeitsvektoren verdeutlichen die Neigung der Strömung bedingt durch den 45 ° geneigten Luftfreistrah. Geringe Unterschiede in der Feinstruktur der Geschwindigkeitsfelder, insbesondere im flammennahen Bereich, resultieren infolge der etwas unterschiedlichen Energiefreisetzung-Charakteristik der beiden Reaktionsmodelle.

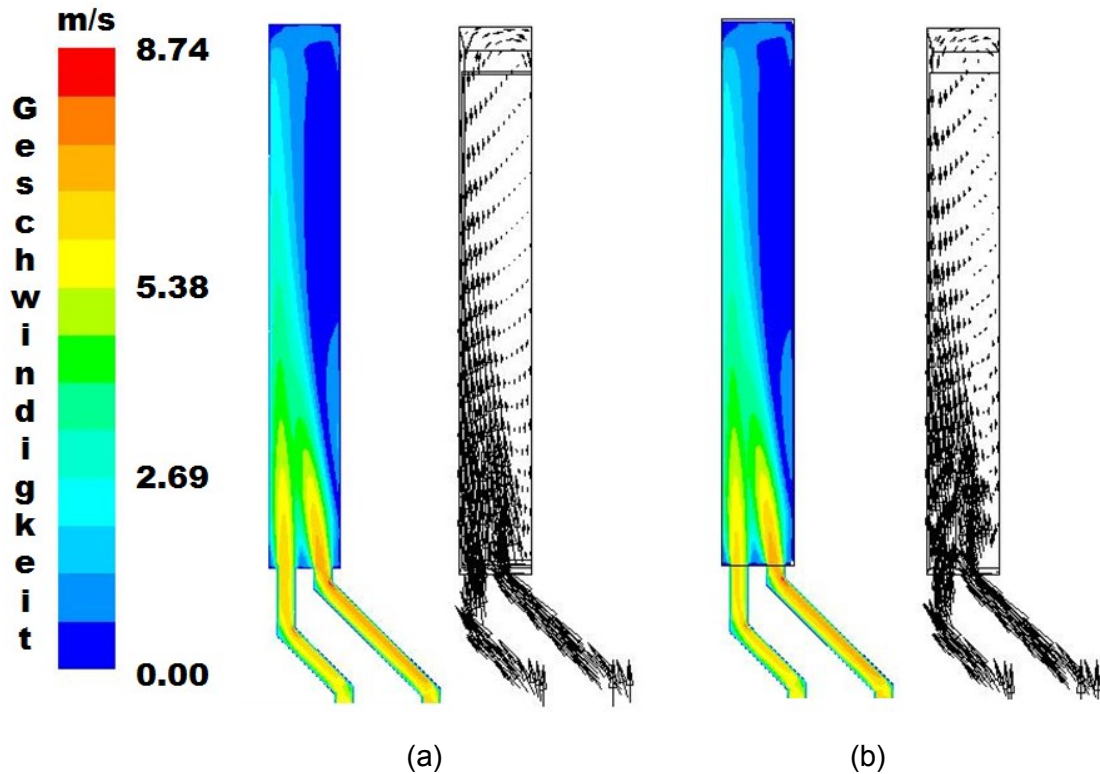


Abbildung 72: Berechnete Geschwindigkeitsverteilung in [m/s] für den Betriebspunkt 4 der einstufigen Gichtgasverbrennung; Absolute Werte und vektorielle Darstellung des Einströmbereiches; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).

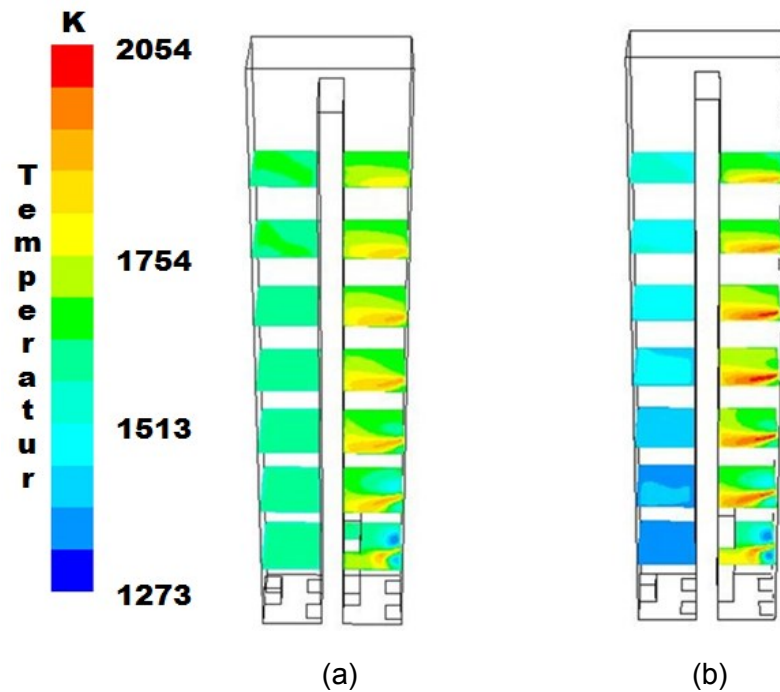


Abbildung 73: Berechnete Temperaturverteilung in [K] im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der einstufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung mehrerer horizontaler Schnittebenen im Heizzug; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).

Abbildung 73 vergleicht die berechneten Temperaturverteilungen der beiden Speziesmodelle in mehreren horizontalen Schnittebenen im Heizzug. Das EDC berechnet um rund 100 K höhere Spitzentemperaturen im Aufströmzug (2054 K) im Vergleich zum PDF-Flamelet-Konzept (~ 1949 K). In den Temperaturverteilungen ist auch die Schiefelage der Strömung deutlich erkennbar. Das EDC-Modell berücksichtigt, wie in Kap. 3.2.2 ausführlich behandelt wurde, die lokalen Reaktionskinetiken der Makrospezies und intermediären Radikale in stärkerem Maße und berechnet daher eine stärkere Energiefreisetzung. Jedoch sind die Abgastemperaturen im Abströmzug bei diesem Modell geringer, da die Verbrennungsreaktion bereits im Verbindungsteil zwischen Aufström- und Abströmzug mehr oder weniger abgeschlossen ist. Das PDF-Flamelet-Konzept berücksichtigt für das Reaktionsgeschehen auf KV-Zellebene die idealisierte Modellkonfiguration einer Gegenstrom-Flamme. Daher kann die Kinetik der Reaktionen unter Umständen weniger realitätsnah berechnet werden. Im gegenständlichen Fall befinden sich im Abströmzug vermutlich noch höhere Konzentrationen der reaktiven Spezies in der Gasströmung sodass die Abgastemperatur langsamer absinkt. Wie die nachfolgenden Abbildungen zeigen werden, wirkt sich das Temperaturprofil hochgradig auf die Schadstoffbildung und -konvertierung aus.

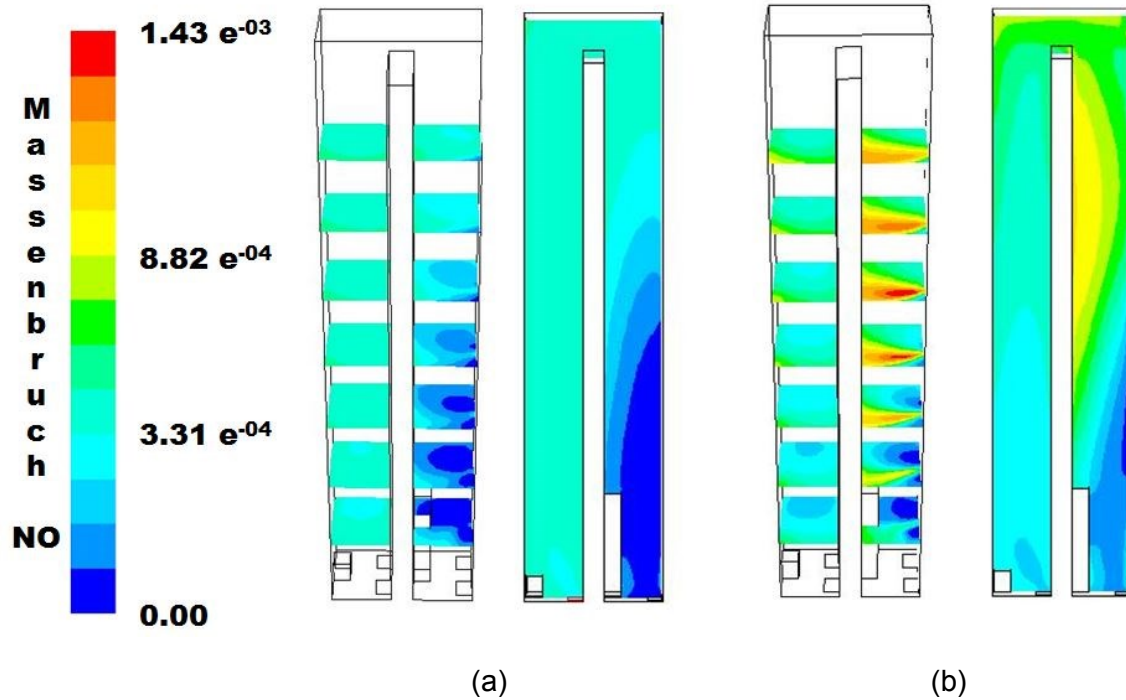


Abbildung 74: Berechnete NO-Massenbruchverteilung im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der einstufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung mehrerer horizontaler Schnittebenen bzw. der Symmetrieebene im Heizzug; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).

Abbildung 74 und 75 zeigen die berechneten NO-Molenbruchverteilung bzw. die NO-Bildungsrate in mehreren horizontalen Schnittebenen sowie in der Symmetrieebene des Heizzuges. Das höhere Temperaturniveau im Aufströmzug der EDC-Berechnung (vgl. Abbildung 73 b) führt dazu, dass die mit dem EDC berechneten thermischen NO-Werte (Abbildung 74 b) im Aufströmzug d.h. im Bereich der Flamme höher sind. Bei beiden Modellen ist die NO-Bildung auf die heißeste Zone im Aufströmzug begrenzt was zu erwarten war. Durch die stärker abnehmende Temperatur beim EDC-Modell ergeben sich niedrigere NO-Abgasemissionen (nämlich $468,5 \text{ mg/Nm}^3$) als beim PDF-Flamelet-Modell ($589,4 \text{ mg/Nm}^3$, beide Angaben im trockenen Gaszustand bei 5 % O_2 -Bezug).

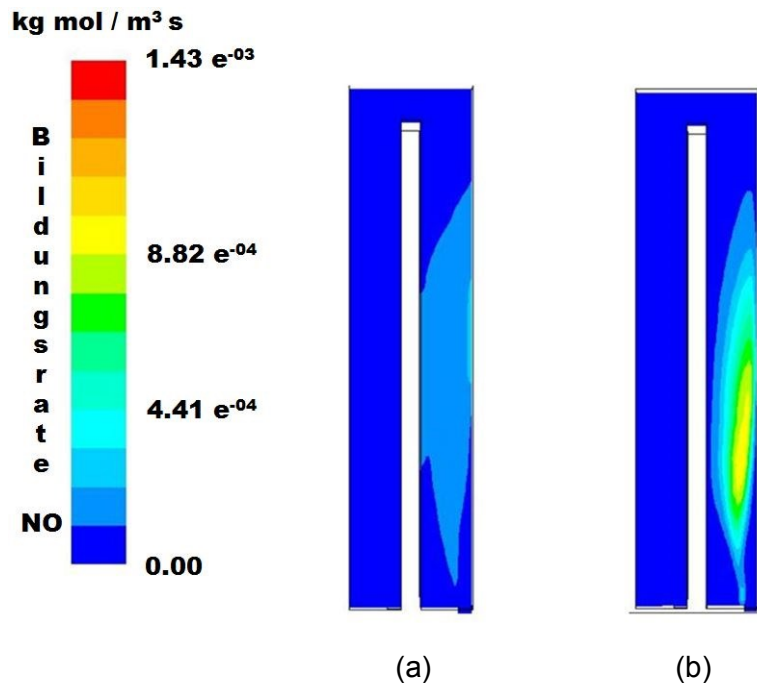


Abbildung 75: Berechnete lokale NO-Bildungsrate in [kg mol / m³ s] im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der einstufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung der Symmetrieebene im Heizzug; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).

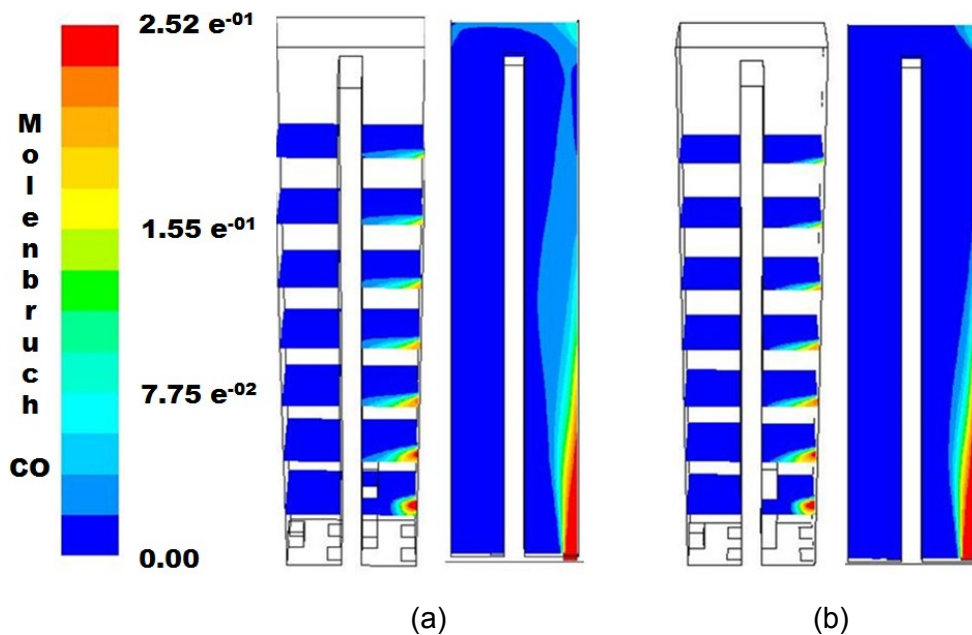


Abbildung 76: Berechnete CO-Molenbruchverteilung im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der einstufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung mehrerer horizontaler Schnittebenen bzw. der Brenngaseinströmebene; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).

Abbildung 76 zeigt die CO-Emissionen. Daraus wird ersichtlich, dass sich durch die Schiefelage der Strömung eine CO-Strähne über dem Bereich des Brenngaseinlasses bildet und die höchsten Konzentrationen in diesem Bereich auftreten. Des Weiteren fällt auf, dass die CO-Oxidation im Aufströmzug beim EDC-Modell rascher verläuft (siehe Abbildung 76 b) und schneller abgeschlossen ist. Dies ist vor allem auf die höhere Temperatur im Aufströmzug des EDC-Falles und die dadurch höhere OH-Radikalkonzentration zurückzuführen. CO wird hauptsächlich über die Reaktion $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ zum CO_2 oxidiert. Diese Reaktion ist im 41-step Reaktionsmechanismus, der für die Simulationsberechnungen in FLUENT implementiert wurde, unterlegt.

Man kann in FLUENT die Verläufe der Arrhenius-Rate (entspricht dem Reaktionsfortschritt) aller 41 Reaktionen als Postprocessing betrachten. In Abbildung 77 ist der Reaktionsfortschritt der eben genannten CO-Oxidationsreaktion dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass CO großteils im unteren Bereich des Aufströmzuges über dem Brenngaseinlass oxidiert wird, was wie vorhin bereits ausführlich erläutert wurde, auf die asymmetrische Gasströmung zurückzuführen ist.

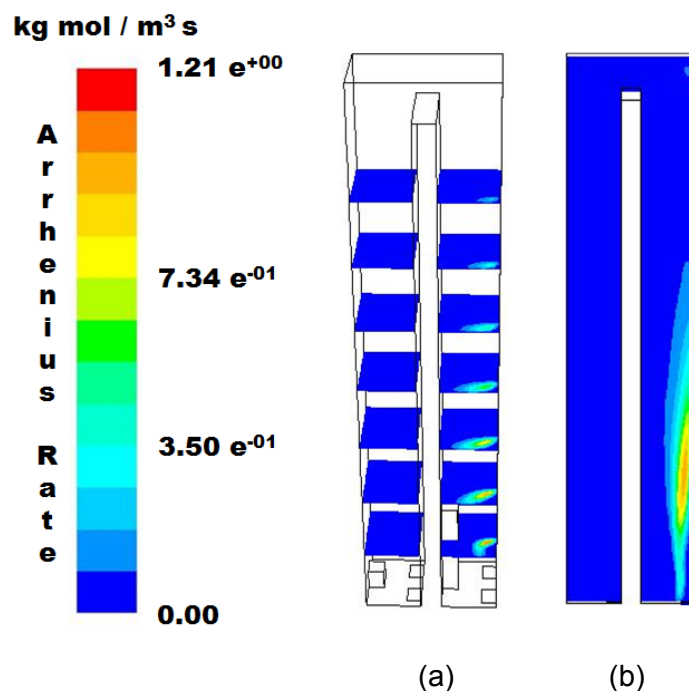


Abbildung 77: Berechneter Reaktionsfortschritt (Arrhenius-Rate) der Reaktion $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ (CO-Oxidation) in $[\text{kg mol} / \text{m}^3 \text{s}]$ im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der einstufigen Gichtgasverbrennung bei der Verwendung des EDC; Querschnittsebenen im Zwillingsheizzug (a); Schnittebene im Bereich des Brenngasinlets (b).

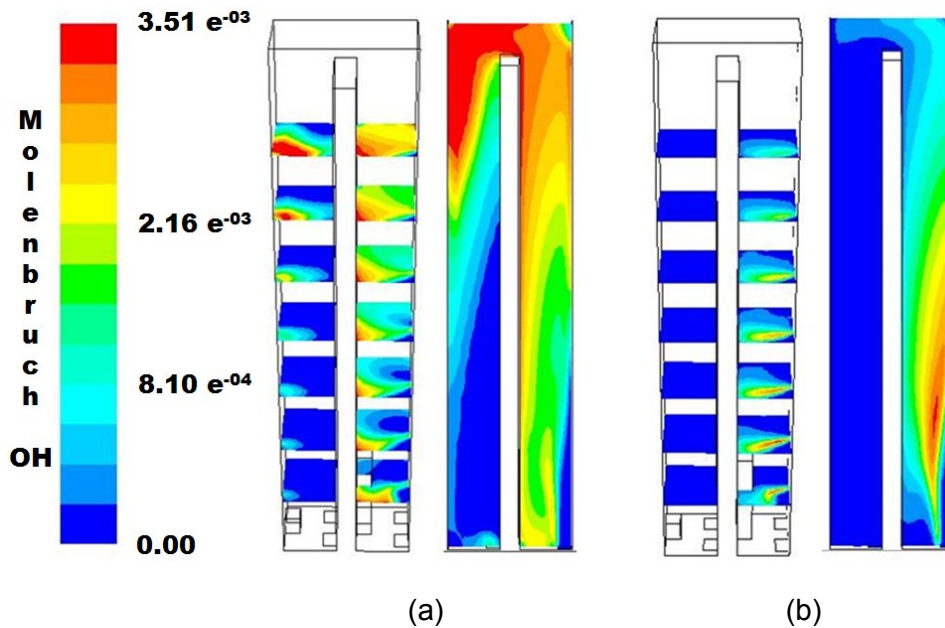


Abbildung 78: Berechnete OH-Molenbruchverteilung im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der einstufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung mehrerer horizontaler Schnittebenen bzw. der Symmetrieebene im Heizzug; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).

Die berechneten OH-Konzentrationen sind in Abbildung 78 ersichtlich. Beide Modelle berechnen ähnliche Spitzenwerte, jedoch ergeben sich unterschiedliche Profile. Es ist bekannt, dass bei höheren Temperaturen größere Mengen an OH-Radikalen zur Verfügung stehen. Dies wird durch das EDC-Modell bestätigt, da im unteren Bereich des Aufströmzugs im Bereich der heißesten Temperaturen die höchsten OH-Konzentrationen auftreten (siehe Abbildung 78 b). Dieses Gebiet des Temperatur- und OH-Maximums wird sehr plausibel in der zu erwartenden Zone der größten Scherintensität der interagierenden Gas- und Luft-Freistrahlen abgebildet. Außerdem sorgt die höhere Temperatur dafür, dass die im Allgemeinen träge verlaufende CO-Oxidation in diesem Bereich schneller abläuft. Im Abströmzug befinden sich beim EDC-Fall keine OH-Radikale mehr, was zu vermuten war, da ja auch die Abgastemperaturen in diesem Bereich stärker abnehmen als beim berechneten PDF-Flamelet-Fall. Dies ist, wie bereits erwähnt, auf die detailliertere Berücksichtigung der Speziesweiterreaktionen durch das EDC zurückzuführen. Beim PDF-Flamelet Betriebspunkt treten im oberen Teil des Aufströmzugs OH-Konzentrationen auf.

Neben den OH-Radikalen beeinflussen auch die O-Radikale die Schadstoffbildung und -konvertierung. Wie in Kap. 3.2.4 erläutert wurde, spielen O-Radikale im thermischen NO-Bildungsmechanismus eine Rolle, weshalb die Verteilung dieser Spezies im Zuge des Postprocessig betrachtet wurde (siehe Abbildung 79). Im Gegensatz zu den OH-Radikalen treten hier im Aufströmzug beim PDF-Flamelet-Fall deutlich geringere Spitzenwerte auf (Abbildung 79 a). Im Abströmzug hingegen sind wieder dieselben Tendenzen wie bei den OH-Verläufen erkennbar. Beim EDC-Fall (Abbildung 79 b) sind

keine reaktiven O-Radikale mehr vorhanden, da diese bereits im oberen Teil des Heizzuges sowie im horizontalen Verbindungsteil praktisch vollständig umgesetzt wurden.

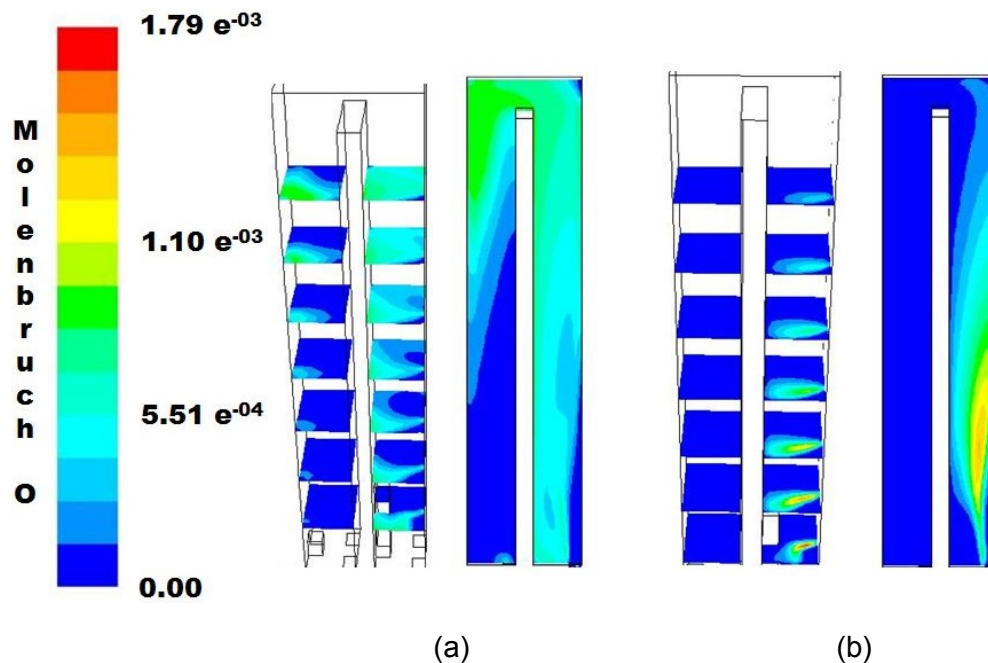


Abbildung 79: Berechnete O-Molenbruchverteilung im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der einstufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung mehrerer horizontaler Schnittebenen bzw. der Brenngaseinströmebene im Heizzug; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).

Zweistufige Gichtgasverbrennung

Tabelle 20 zeigt den Vergleich der zweistufigen Simulationsergebnisse mit dem PDF-Flamelet bzw. EDC Modell. Wie bei den einstufigen CFD-Berechnungen liegen auch hier sämtliche EDC-berechneten NO_x -Konzentrationen unter den Werten des PDF-Flamelet-Konzeptes. Die nachfolgenden Simulationsbilder beschreiben die berechneten Ergebnisse des Betriebspunktes 4 wobei die Bilder analog zum Kap. 0 jeweils einen Vergleich zwischen dem PDF-Flamelet-Konzept (Teilbild a) und dem Eddy Dissipation Concept (EDC, Teilbild b) zeigen. Die in der Tabelle 20 aufgelisteten berechneten NO -Emissionen werden in Abbildung 90 (siehe Kap. 7.1.3) mit realen Anlagenemissionsdaten der Kokerei Linz verglichen.

Tabelle 20: Simulationsergebnisse der zweistufigen Gichtgasverbrennung im Kokereiheizsystem; Vergleich der berechneten NO und NO_x-Emissionen bei Verwendung des PDF-Flamelet-Konzeptes bzw. des Eddy Dissipation Concept; Angabe der Emissionen im trockenen Gaszustand bei 5 % O₂-Bezug.

Betriebspunkt	NO [mg/Nm ³], tr, 5 % O ₂		NO _x [mg/Nm ³], tr, 5 % O ₂	
	PDF	EDC	PDF	EDC
2	411,65	246,45	631,14	377,85
3	405,93	288,84	622,38	442,84
4	430,41	336,33	659,90	515,66
5	491,22	384,51	753,14	589,52
7	381,00	346,87	584,15	531,83

PDF ... PDF-Flamelet-Konzept; EDC ... Eddy Dissipation Concept

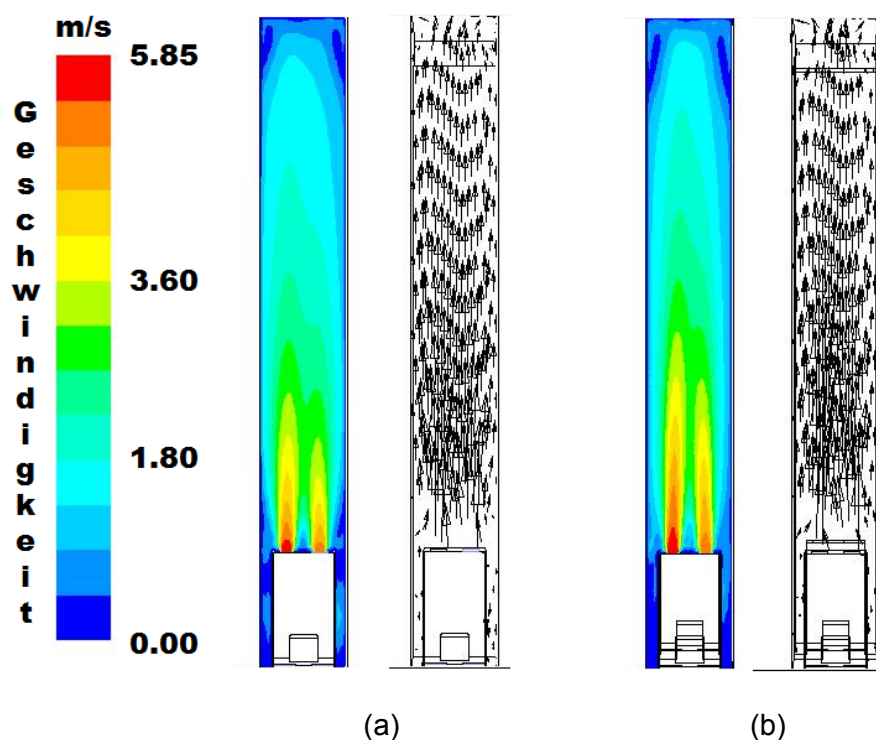


Abbildung 80: Berechnete Geschwindigkeitsverteilung in [m/s] für den Betriebspunkt 4 der zweistufigen Gichtgasverbrennung; Absolute Werte und vektorielle Darstellung des Einströmbereichs; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).

Abbildung 80 veranschaulicht das Geschwindigkeitsprofil in der Ebene der Gasinlets für die zweistufige Gichtgasverbrennung. Vergleicht man diese Verteilung mit dem Strömungsprofil der einstufigen Verbrennung (Abbildung 72), kann man bei den zweistufigen Berechnungsfällen ein symmetrisch verlaufendes Strömungsprofil erkennen. Dies ist auf die vertikalen Gaszuführungskanäle (nicht in der Abbildung sichtbar) zurückzuführen. Dadurch bildet sich eine gleichmäßig parallel vertikal verlaufende Scherschicht mit geringerer Asymmetrie zwischen Brenngas und Verbrennungsluft aus.

Durch die gestufte Verbrennung treten daher geringere Spitzengeschwindigkeiten als bei der einstufigen Unterfeuerung der Heizzüge auf (vgl. Abbildung 72).

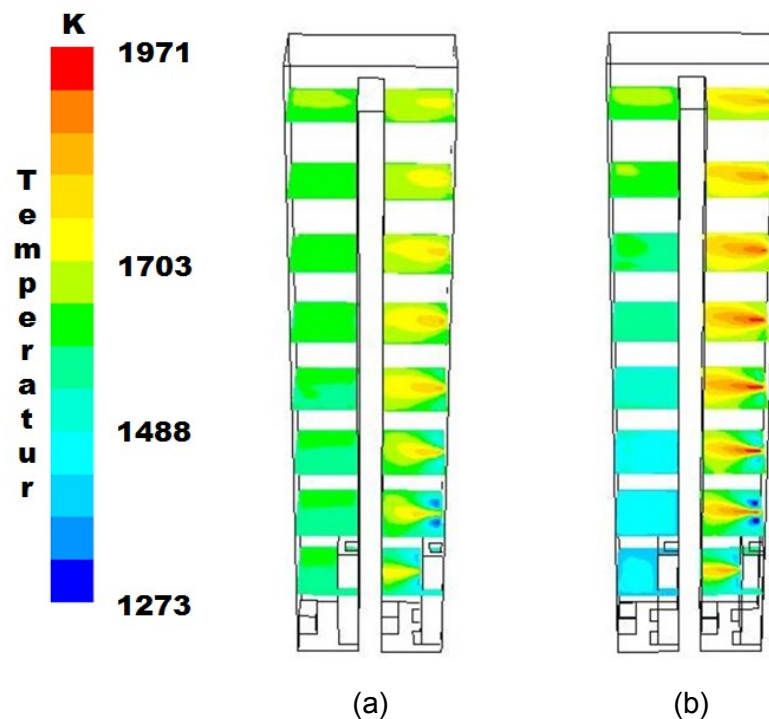


Abbildung 81: Temperaturverteilung in [K] im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der zweistufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung der Symmetrieebene im Heizzug; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).

Abbildung 81 zeigt die Temperaturverteilung im Heizzug. Beide Verbrennungsmodelle erzeugen ein gleichmäßiges homogen verteiltes Temperaturprofil innerhalb des Heizzugquerschnitts. Analog zu den einstufigen Fällen berechnet das EDC-Modell um rund 120 K höhere Spitzentemperaturen im Aufströmzug als das PDF-Flamelet-Konzept (~ 1853 K). Am Abgasaustritt treten geringere Temperaturen auf als beim Non-premixed-PDF-Ansatz. Also wird auch bei den zweistufigen Berechnungsfällen durch die detailliertere Betrachtung der Reaktionskinetiken beim EDC eine stärkere Energiefreisetzung im Aufströmzug berechnet.

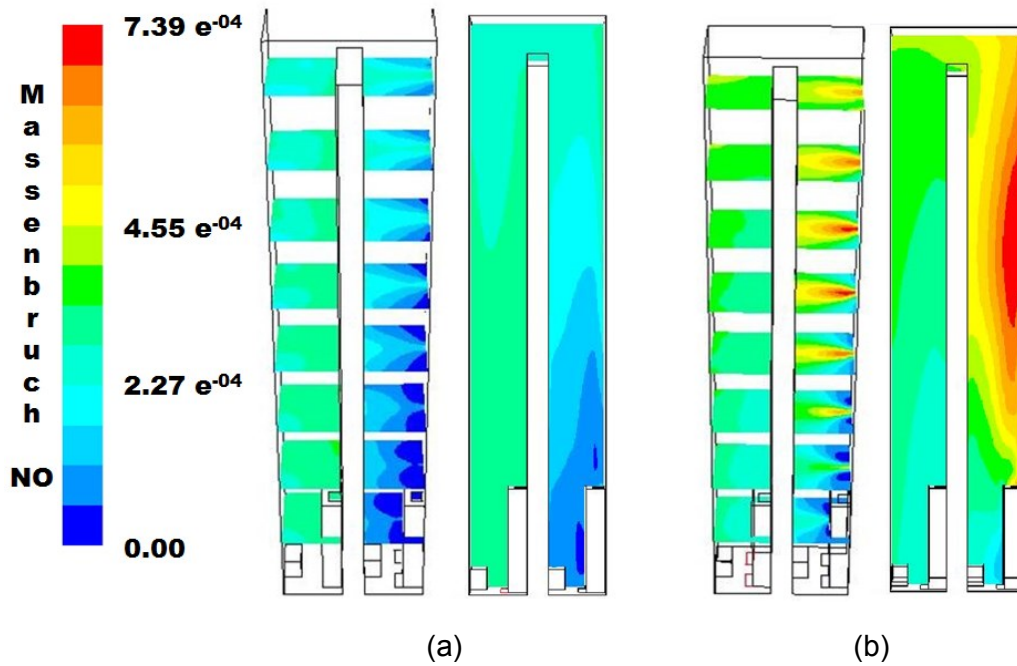


Abbildung 82: Berechnete NO-Massenbruchverteilung im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der zweistufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung mehrerer horizontaler Schnittebenen bzw. der Symmetrieebene im Heizzug; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).

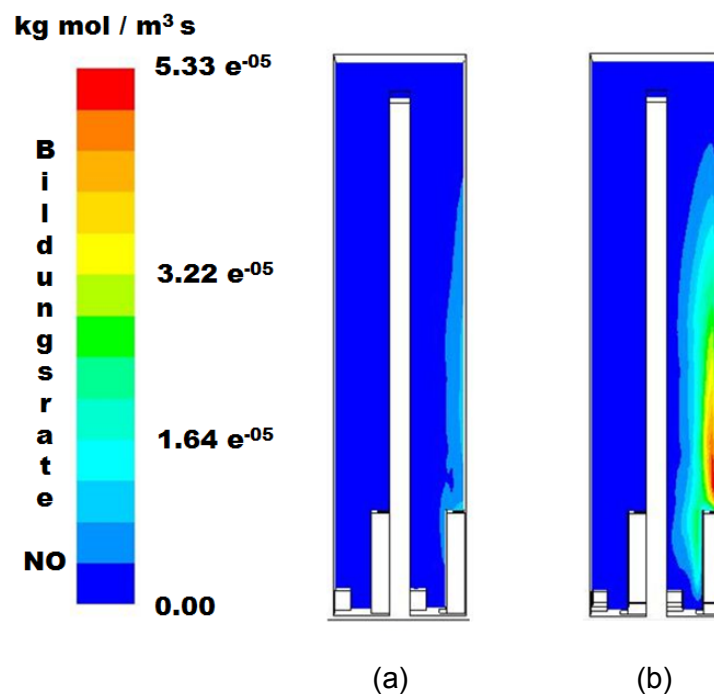


Abbildung 83: Berechnete NO-Bildungsrate in $[\text{kg mol} / \text{m}^3 \text{s}]$ im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der zweistufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung der Symmetrieebene im Heizzug; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).

Aus Abbildung 82 und 83 sind die NO-Massenbruchverteilung bzw. NO-Bildungsrate ersichtlich. Bei beiden Modellen ist die Bildung auf die heißeste Zone im Aufströmzug begrenzt. Durch die höheren Spitzentemperaturen (vgl. Abbildung 81 b) berechnet das EDC Modell höhere NO-Werte (Abbildung 82 b). Jedoch ergeben sich durch die stärker abnehmende Temperatur etwas niedrigere NO-Abgasemissionen am Heizzugaustritt.

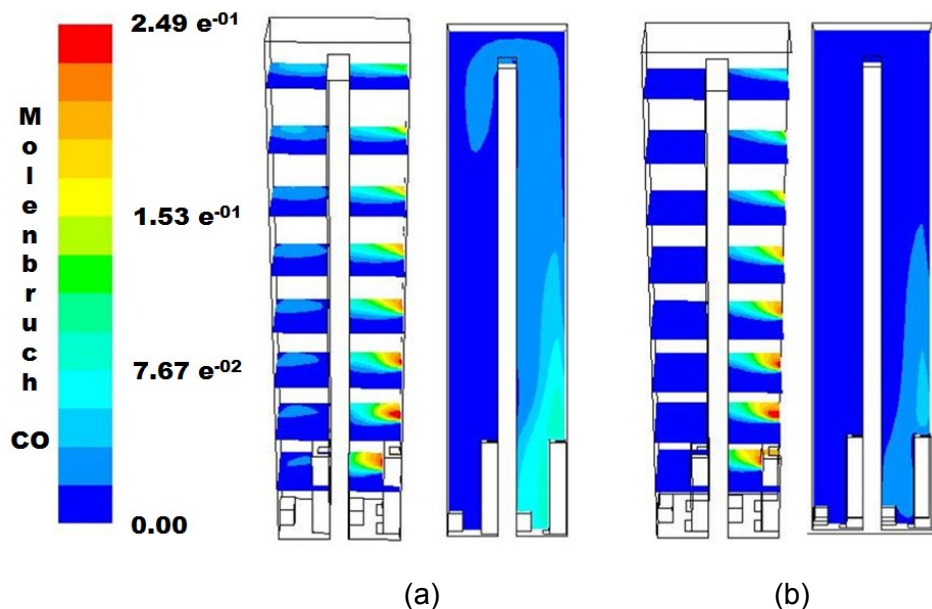


Abbildung 84: Berechnete CO-Molenbruchverteilung im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der zweistufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung mehrerer horizontaler Schnittebenen bzw. der Symmetrieebene im Heizzug; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).

Abbildung 84 und 85 zeigen die berechnete CO-Molenbruchverteilung im Heizzug sowie den Reaktionsfortschritt der Reaktion $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$, nach der CO größtenteils oxidiert wird. Aus Abbildung 84 geht hervor, dass die CO-Emissionen beim EDC-Modell unter den Werten des PDF-Flamelet-Konzepts liegen. Beim EDC-Fall treten die höchste CO-Konzentration (vgl. Abbildung 84 b) bzw. die maximale CO-Abbaurrate (vgl. Abbildung 85) oberhalb der zweiten Gasstufung auf. In diesem Bereich wird das gesamte CO beinahe vollständig oxidiert. Im weiteren Verlauf des Aufströmzuges stoppt die Oxidationsreaktion aufgrund des fehlenden Reaktanden. Der bereits im Aufströmzug abgeschlossene CO-Abbrand ist vor allem auf die Temperatur und die OH-Radikale zurückzuführen.

Die OH-Konzentrationen sind aus Abbildung 86 ersichtlich. Es ist bekannt, dass bei höheren Temperaturen größere Mengen an OH-Radikalen zur Verfügung stehen. Dies wird durch das EDC-Modell bestätigt, da im Aufströmzug im Bereich des maximalen Temperaturniveaus die höchsten OH-Konzentrationen auftreten (siehe Abbildung 86 b). Beim PDF-Flamelet-Fall treten hingegen im Abströmzug aufgrund des dort

vorherrschenden höheren Temperaturniveaus (vgl. Abbildung 81 a) die höchsten OH-Konzentrationen auf. Hier ist allerdings die Temperatur schon so weit abgesunken, dass trotz hoher OH-Konzentration (siehe Abbildung 86 a im unteren Bereich) nur mehr ein geringer CO-Abbau stattfinden kann und somit die OH-Konzentrationen annähernd konstant bleiben.

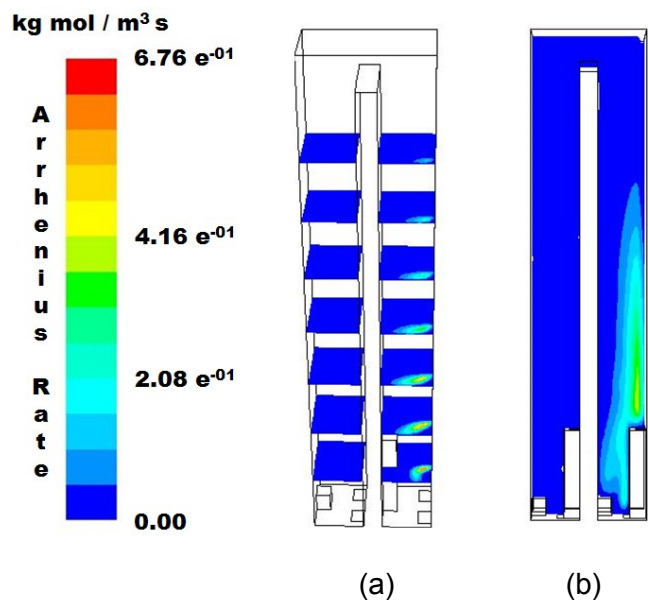


Abbildung 85: Berechneter Reaktionsfortschritt (Arrhenius-Rate) der Reaktion $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ (CO -Oxidation) in $[\text{kg mol} / \text{m}^3 \text{s}]$ im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der zweistufigen Gichtgasverbrennung bei der Verwendung des EDC; Querschnittsebenen im Zwillingsheizzug (a); Symmetrieebene im Heizzug (b).

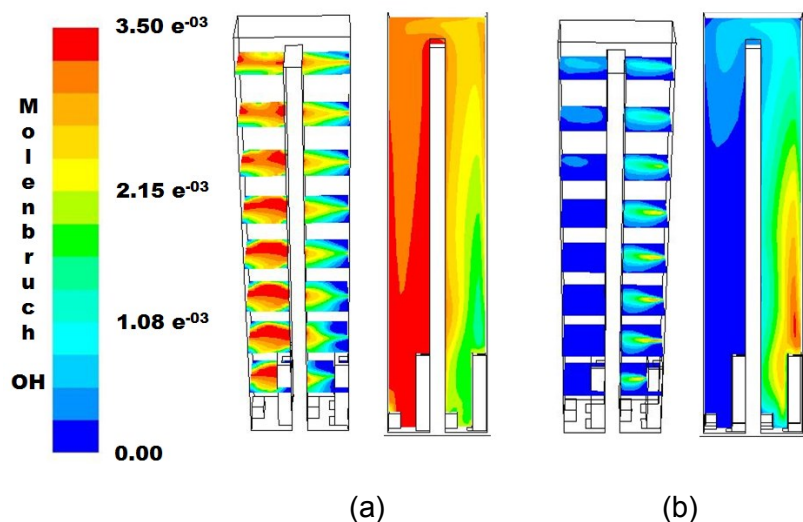


Abbildung 86: Berechnete OH-Molenbruchverteilung im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der zweistufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung mehrerer horizontaler Schnittsebenen bzw. der Symmetrieebene im Heizzug; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).

Abbildung 87 veranschaulicht die Molenbruchverteilung der O-Radikale, welche neben OH die Schadstoffbildung und -konvertierung mitbeeinflussen. Das EDC-Modell (Abbildung 87 a) berechnet höhere Konzentrationen wobei dieser Verlauf mit dem maximalen Temperaturniveau bzw. der stärksten NO-Bildung korreliert.

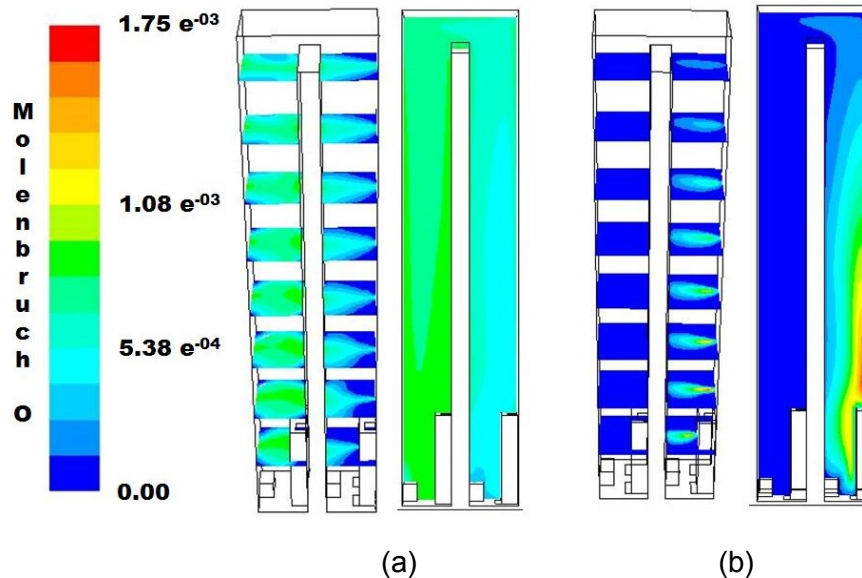


Abbildung 87: Berechnete O-Molenbruchverteilung im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der einstufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung mehrerer horizontaler Schnittebenen bzw. der Symmetrieebene im Heizzug; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).

Im folgenden Unterkapitel erfolgt der Vergleich mit realen Anlagenemissionsdaten aus der Kokereiunterfeuerung. Damit kann endgültig festgestellt werden, wie vertrauenswürdig und qualitativ wertvoll die CFD-Studie war und welches Verbrennungsmodell nun das für die Modellierung der Kuppelgasverwertung in einem Hochtemperaturaggregat optimale Konzept darstellt. Die Simulationen haben jedoch gezeigt, dass eine realitätsnahe Schadstoffmodellierung nur bei der Berücksichtigung intermediärer Spezies wie z.B. OH und O sinnvoll ist. Die Simulationsbilder der EDC-Berechnungen belegten für die einstufige und zweistufige Verbrennung deutlich den Zusammenhang zwischen Strömungsprofil, Energiefreisetzung d.h. Temperaturverteilung im Verbrennungsraum sowie der Schadstoffbildung.

7.1.3 Vergleich mit realen Betriebsdaten des Kokereiheizsystems

In diesem Unterkapitel werden für die einstufige und zweistufige Befuerung der Heizzüge Vergleiche zwischen den CFD Ergebnissen und realen Anlagenemissionsdaten der voestalpine herangezogen. Dabei werden jeweils die NO- sowie CO-Emissionen (angegeben in mg/Nm^3 , bezogen auf ein trockenes Gas und 5 % Abgas- O_2) herangezogen.

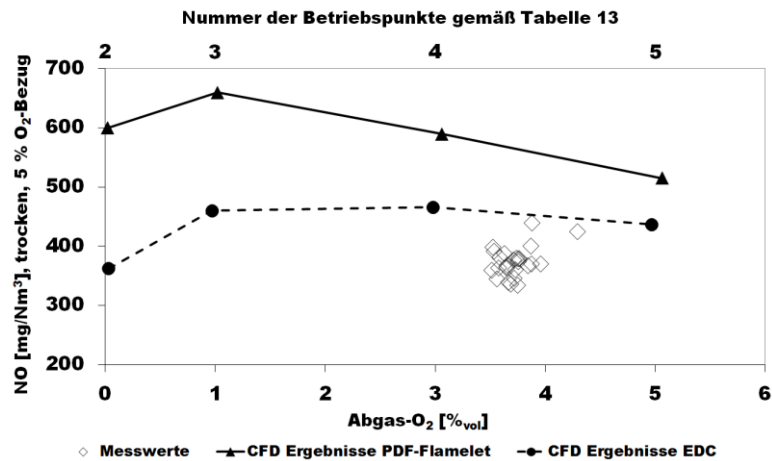


Abbildung 88: Vergleich der simulierten und gemessenen NO Emissionen der einstufigen Gichtgasverbrennung.

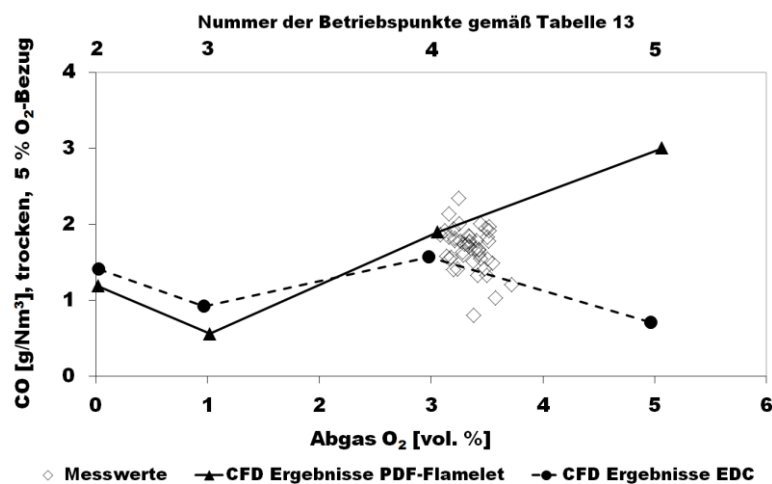


Abbildung 89: Vergleich der simulierten und gemessenen CO Emissionen der einstufigen Gichtgasverbrennung.

Abbildung 88 und 89 zeigen die Vergleiche der berechneten einstufigen NO- und CO-Emissionen mit den realen Messwerten der Kokereibatterie 10 in Linz. Die Messwerte repräsentieren zeitlich gemittelte Werte (jeweils Intervalle von mehreren Stunden). Die Batterie 10 wird standardgemäß bei einem Abgassauerstoffgehalt von 3 %_{vol} bis 4 %_{vol} betrieben. Daher sind nur für diesen Bereich Messwerte vorhanden. Bei beiden Spezies stimmen die EDC-Ergebnisse besser mit den realen Emissionswerten überein. Der Unterschied zwischen PDF-Flamelet und EDC hinsichtlich der berechneten NO-Emissionen wird mit steigendem Luftüberschuss bei einem Abgas-O₂ Gehalt von > 3 %_{vol} zunehmend kleiner (siehe Abbildung 88). Bei den CO-Emissionen verhält es sich genau umgekehrt. Bis zu einem Restsauerstoffgehalt von 3 %_{vol} stimmen beide Verbrennungsmodelle überein (siehe Abbildung 89). Der Zick-Zack Verlauf berechneten der CO-Emissionen in Abbildung 89 hat höchstwahrscheinlich mit dem Angebot an OH-Radikalen sowie dem luftüberschussbedingten Ansteigen der Gasgeschwindigkeit zu tun.

Durch den steigenden Luftüberschuss kommt es zu einer Reduktion der Flammentemperatur. Des Weiteren treten größere Schereffekte und Fluktuationen der Turbulenzgrößen auf, welche sich auf die chemischen Umsätze der beteiligten Spezies auswirken. Dadurch und durch die steigenden Gasgeschwindigkeiten treten kürzere Mischungszeiten auf und die reaktiven Spezies im Reaktionsmechanismus haben durch die geringere Verweilzeit in der Hochtemperaturzone weniger Zeit, ein Reaktionsgleichgewicht zu erreichen. Außerdem läuft aufgrund der CO-Abbrand aufgrund der geringer werdenden Temperaturen nicht mehr in einem so großen Ausmaß ab. Bei einer weiteren Zunahme des Luftüberschusses bis zu einem Restsauerstoffgehalt von 5 % im Abgas ist ein noch größeres Angebot an Sauerstoff- und Hydroxidradikalen vorhanden sodass auch bei geringer werdenden Temperaturen ein zunehmender CO-Abbrand auftritt. Somit sinken die CO-Emissionen wieder ab. Bis zu einem gewissen Betriebszustand sind beide Modelle in der Lage, diesen auslöschenden Effekt zu beschreiben. Durch die höheren Gasgeschwindigkeiten im Betriebspunkt 5 weichen jedoch nach und nach mehr Reaktionen vom Gleichgewichtsumsatz ab. Außerdem benötigt die CO-Oxidationsreaktion durch die geringeren Flammentemperaturen länger für einen vollständigen Umsatz. Das EDC berücksichtigt die Reaktionskinetiken und den Nicht-Gleichgewichts-Effekt ausführlicher und die Flamelet-basierte Kinetikbetrachtung hinkt hinterher. Dies führt zu einer geringer werdenden Übereinstimmung zwischen PDF-Flamelet-Ergebnissen und den realen Emissionswerten.

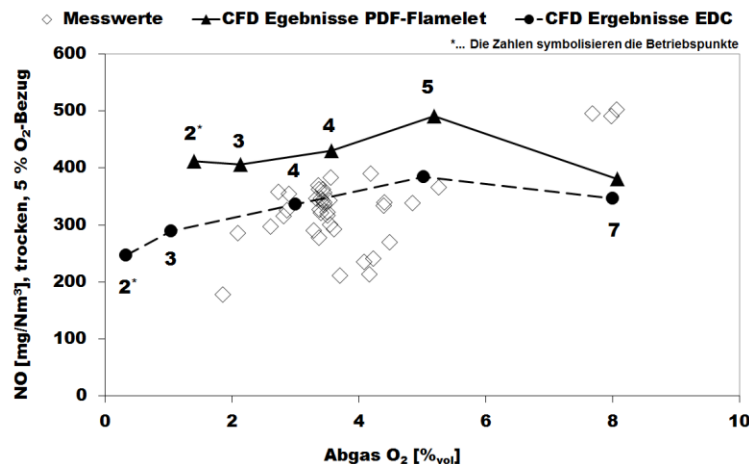


Abbildung 90: Vergleich der simulierten und gemessenen NO Emissionen der zweistufigen Gichtgasverbrennung.

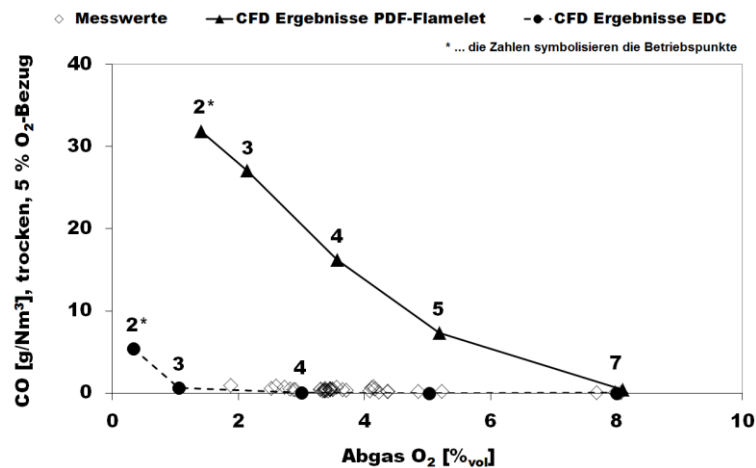


Abbildung 91: Vergleich der simulierten und gemessenen CO Emissionen der zweistufigen Gichtgasverbrennung.

Aus Abbildung 90 und 89 geht der Vergleich der zweistufigen Unterfeuerung hervor. Die Messwerte stammen von der Kokereibatterie 6. Auch hier wurden wieder gemittelte Messwerte über einen Zeitraum von mehreren Stunden verwendet. Der Standardbetriebszustand der zweistufigen Unterfeuerung in Linz liegt bei einem Restsauerstoffgehalt im Abgas von rund 4 %_{vol} bis 5 %_{vol}. Die drei Messpunkte bei einem Abgassauerstoffgehalt von ~ 8 %_{vol} stellen Betriebsversuche dar, die an der zweistufig unterfeuert Kokereibatterie 7 durchgeführt wurden. Wie bei der vorhin gezeigten einstufigen Gichtgasverbrennung führt auch hier das EDC sowohl für NO als auch für CO zu einer größeren Übereinstimmung mit den realen Emissionswerten. Des Weiteren nimmt (siehe Abbildung 90) der absolute Unterschied der beiden Verbrennungsmodelle in den berechneten NO Emissionswerten mit zunehmendem Luftüberschuss ab. Beide Modelle können jedoch nicht den Anstieg des NO bei einem Sauerstoffgehalt von rund 8 % vorhersagen. Dieser Versuchspunkt stellt aber nur einen außerordentlichen Anlagenzustand dar und keinen Standardbetrieb. Bei den CO-Emissionen versagt das PDF-Flamelet Konzept völlig. Die berechneten Werte liegen deutlich über den gemessenen. Die EDC Cases hingegen stimmen sehr gut mit den realen Emissionswerten überein. Der Grund für die Diskrepanz zwischen EDC und PDF-Flamelet liegt in der detaillierteren Berücksichtigung der Reaktionskinetiken bei der Verwendung des EDC. Vor allem die durch die Luftstufung verstärkte OH-Bildung und Auswirkung auf den relativ träge verlaufenden CO-Abbrand kann durch das EDC qualitativ genauer modelliert werden.

Die Evaluierung des Simulationsmodells mittels realer Anlagenemissionsdaten ergab eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Realität insbesondere für die Berechnungen mit dem EDC-Modell. Im Folgenden wird die Evaluierung fortgesetzt, indem die Simulationen der Winderhitzerstudie mit realen Emissionswerten verglichen werden.

7.2 CFD Studie des Winderhitzers

Analog zur CFD Studie des Kokereiheizsystems werden in diesem Kapitel die Simulationsergebnisse der Winderhitzersimulationen in Zahlen und Bildern beschrieben. Wie bereits in Kap. 6.2 erwähnt wurde, zielten diese numerischen Berechnungen auf den Einfluss der Betriebsbedingungen während der Heizperiode auf die Schadstoffbildung ab. Konkret ging es dabei u.a. um den Einfluss der Kuppeltemperatur auf die NO-Bildung, da bekannt ist, dass dieser Prozessparameter einen wesentlichen Einfluss auf die Stickoxidbildung besitzt (Sucker, 1981; Kalfa, 1984). Tabelle 21 zeigt die berechneten Stickoxidemissionen in absoluten Zahlenwerten bei einem Bezugssauerstoffgehalt von 5 %. Diese Daten bedeuten die maximalen NO-Emissionen während der Heizperiode. Der aus der Literatur bekannte Trend, dass die NO_x-Emissionen mit steigender Kuppeltemperatur zunehmen, konnte bestätigt werden. Außerdem konnte gezeigt werden, dass ein steigender Luftüberschuss zur Erreichung einer bestimmten Kuppeltemperatur eine geringe NO_x-Reduktion mit sich bringt und damit unter Umständen eine sinnvolle betriebliche Maßnahme zur Emissionssenkung darstellt (vgl. Betriebspunkte 3 und 5, höheres λ im Punkt 5 zur Erreichung einer Kuppeltemperatur von 1340 °C). Die nachfolgenden Simulationsbilder sollen die beobachteten Trends verdeutlichen und zeigen den Betriebspunkt 1, welcher den Standardbetriebszustand des Winderhitzers darstellt, wobei der linke Reaktorteil in den Simulationsbildern jeweils den Gitterschacht darstellt, in dem sich der keramische Regenerator zur Wärmespeicherung befindet. Der rechte Reaktorteil ist der Brennschacht wo die Gasverbrennung startet. Da die Simulationsbilder der übrigen Betriebspunkte bei der Auswertung ähnliche Verläufe zeigten, werden diese hier nicht explizit angeführt.

Tabelle 21: Simulationsergebnisse Gichtgasverbrennung im Winderhitzer; Vergleich der NO und NO_x-Emissionen (NO_x-Definition siehe Kap. 7.1.1 bzw. Tabelle 18); zum besseren Verständnis sind die anfänglichen Temperaturen von Brenngas und Luft in [°C] ebenfalls dargestellt

Betriebspunkt	Starttemperaturen Brenngas und Luft [°C]		NO [mg/Nm ³] trocken, 5 % O ₂	NO _x [mg/Nm ³] trocken, 5 % O ₂
	Brenngas	Luft		
1 (1300)	19,5	190,3	25,10	38,49
2 (1325)	75,0	190,3	39,72	60,90
3 (1340)	110,0	190,3	34,56	52,98
4 (1384)	140,0	275,0	64,35	98,66
5 (1340)	140,0	275,0	32,79	50,27
1 b (1210,5)	19,5	190,3	3,92	6,01
1 c (1300)	19,5	190,3	18,89	28,96

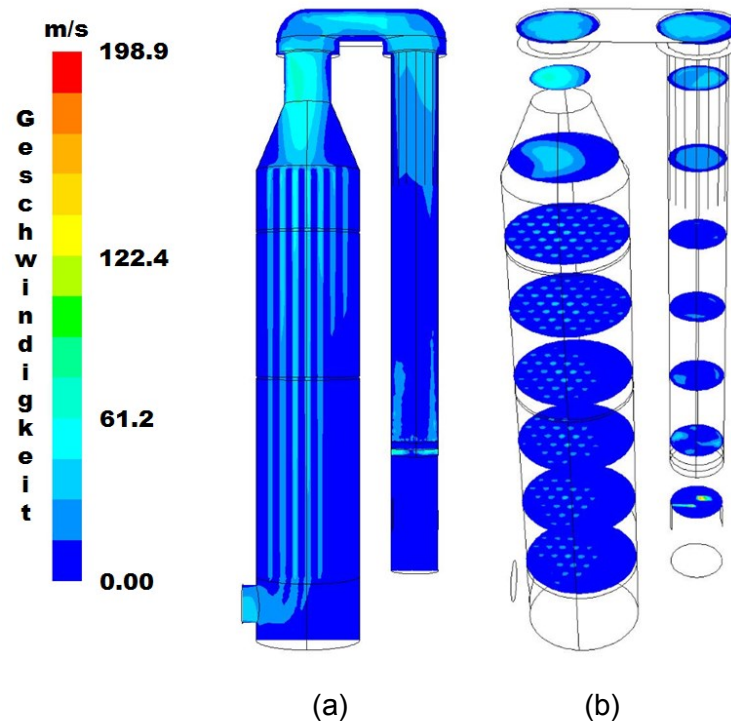


Abbildung 92: Berechnete Geschwindigkeitsverteilung im Winderhitzer in [m/s]; Symmetrieschnitt (a); Horizontale Schnittebenen in Abständen von 5 m (b).

Abbildung 92 und 93 veranschaulichen das simulierte Strömungsprofil im Winderhitzer. Besonders die Darstellung der Geschwindigkeitsvektoren in Abbildung 93 verdeutlichen die Schiefelage der Strömung. Dies ist auf die Einströmkanäle zurückzuführen, die wie im Simulationsmodell in Abbildung 63 zu sehen ist, keine gerade vertikale Form aufweisen, sondern eine gewisse Neigung bzw. eine asymmetrische trapezförmige Erweiterung in Strömungsrichtung aufweisen. Dadurch bewegt sich der Großteil der Gasströmung nach dem Eintritt in den Brenner an die Wand und strömt dort entlang nach oben. Der keramische Gitterrost (Breite $\sim 0,5$ m), der sich über den Gaseintritten befindet, korrigiert die Schiefelage nur bedingt. Im oberen Bereich des Brennschachtes vergleichmäßig sich die Strömung über den gesamten Querschnitt. In der Kuppel erfährt die Strömung erneut eine Umlenkung und tritt mit einer schwach ungleichmäßigen Verteilung in den Gitterschacht ein (siehe Abbildung 92 b).

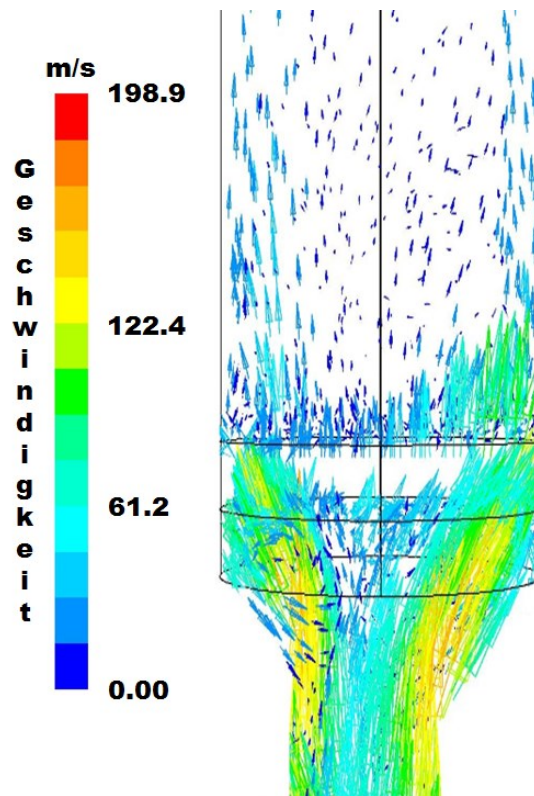


Abbildung 93: Berechnete Verteilung der Geschwindigkeitsvektoren im Winderhitzer in [m/s].

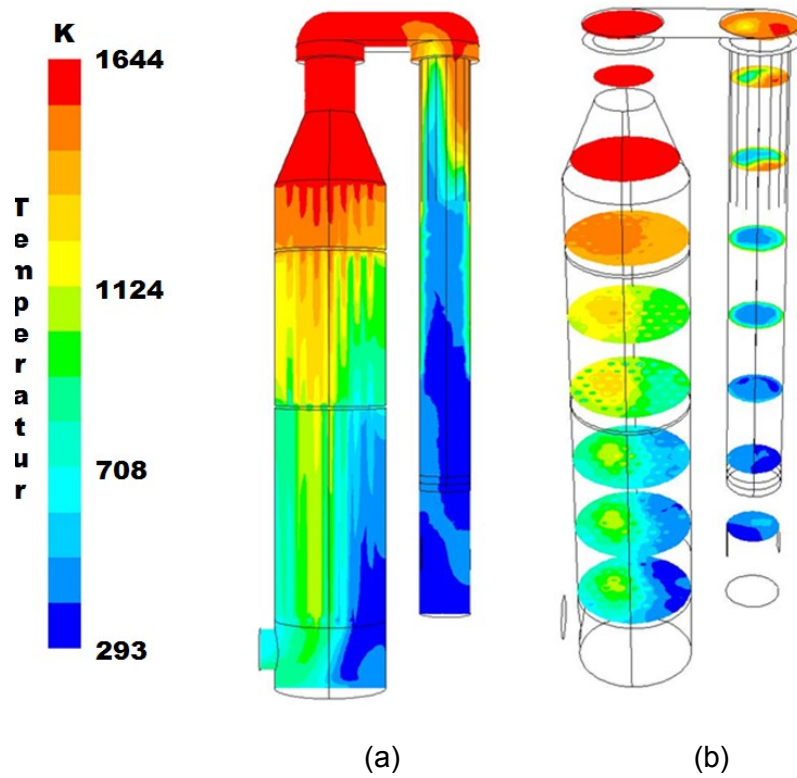
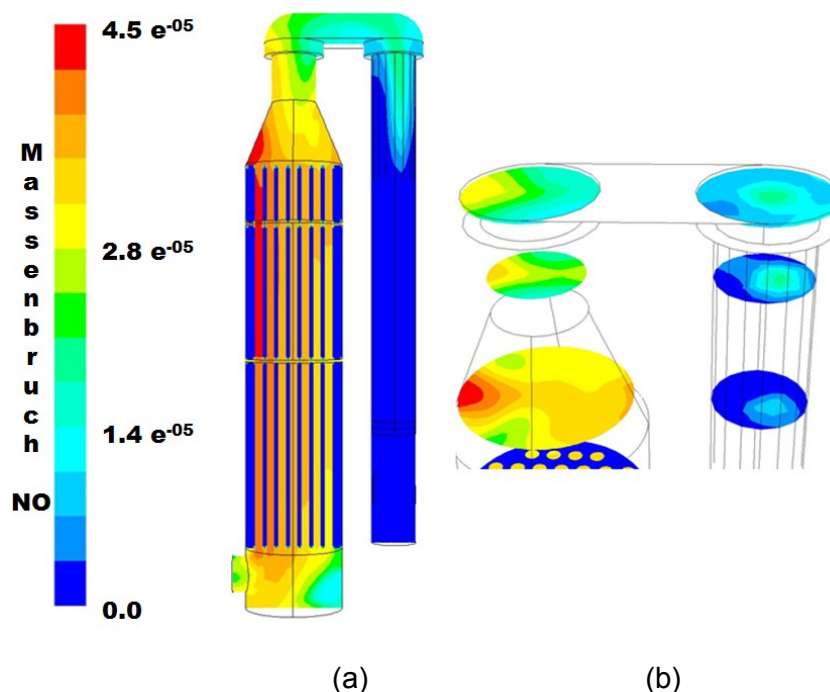


Abbildung 94: Berechnete Temperaturverläufe im Winderhitzer in [K]; Symmetrieschnitt (a); Schnittebenen in Abständen von 5 m (b).

Abbildung 94 zeigt die berechnete Temperaturverteilung im Winderhitzer in der Symmetrieebene (Teilbild a) und über den Querschnitt verteilt in unterschiedlichen Höhen (Teilbild b). Die Simulationsbilder zeigen, dass die Verbrennungsreaktion zunächst an den Wänden des Brennschachtes startet, da dort die Temperatur zuerst ansteigt. Erst im oberen Bereich (ab ca. 30 m) breitet sich die Verbrennung auf den gesamten Brennraum aus. Nach der Kuppel weist die Temperatur erneut einen, wenn auch geringeren im Vergleich zum Brennschacht, asymmetrischen Verlauf auf. Die Temperatur der Kuppel wurde in der Simulation als Randbedingung mit einem konstanten Wert von 1300 °C (= 1573 K) vorgegeben. In den Simulationen der übrigen Betriebspunkte wurde die Kuppeltemperatur laut Tabelle 16 als Randbedingung gesetzt. Die konstante Kuppeltemperatur wurde in Absprache mit der voestalpine bis zum Regeneratoreintritt hin beibehalten. Im unteren Bereich des Gitterschachtes nimmt die Abgastemperatur ab. Die Wärme wird an die keramische Speichermasse abgegeben. Durch die Randbedingung des negativen Quellterms konnte die wärmeabführende Wirkung des Regenerators auf recht einfache Art und Weise modelliert werden und es ergab sich beim Betriebspunkt 1 eine Abgastemperatur von rund 333 °C.



**Abbildung 95: Berechnete NO-Verteilung (Massenbruch);
Symmetrieschnitt (a); Bereich der Kuppel (b).**

Abbildung 95 zeigt die NO-Verteilung im Winderhitzer dargestellt in Form des Massenbruchs. Das thermische NO bildet analog zu den Simulationen des Kokereiheizsystems den Großteil der NO-Emissionen (rund 90 % bis 95 %). Durch deren nicht lineare Temperaturabhängigkeit (überproportional steigende NO-Bildung mit zunehmender Temperatur) ist der Startbereich der NO-Bildung mit den

Spitzentemperaturen gekoppelt, welche in der Kuppel und im oberen Teil des Gitterschachtes auftreten (siehe Abbildung 94). Im unteren Bereich des Gitterschachtes nimmt die Abgastemperatur durch die regenerative Wärmabfuhr und somit auch die NO-Bildung ab.

Abbildung 96 veranschaulicht die NO-Bildungsrate im Winderhitzer entlang der Symmetrieebene (Abbildung 96 a) und im Kuppelbereich (Abbildung 96 b) und gibt damit eine Erklärung für die zum Abgasaustritt hin abnehmenden NO-Konzentrationen aus Abbildung 95. Die NO-Bildung findet wie vorhin erwähnt verstärkt im Gebiet der Spitzentemperaturen statt. Sie startet im oberen Bereich des Brennschachtes und endet kurz nach dem Eintritt des Gases in den Regenerator. Danach sinkt die Abgastemperatur und der thermische NO-Bildungsmechanismus friert ein. Somit korrelieren die beiden Bilder der NO-Verteilung bzw. -bildung eindeutig mit dem Strömungsprofil im Winderhitzer (vgl. Abbildungen 92 und 93) und mit der Temperaturverteilung (vgl. Abbildung 94).

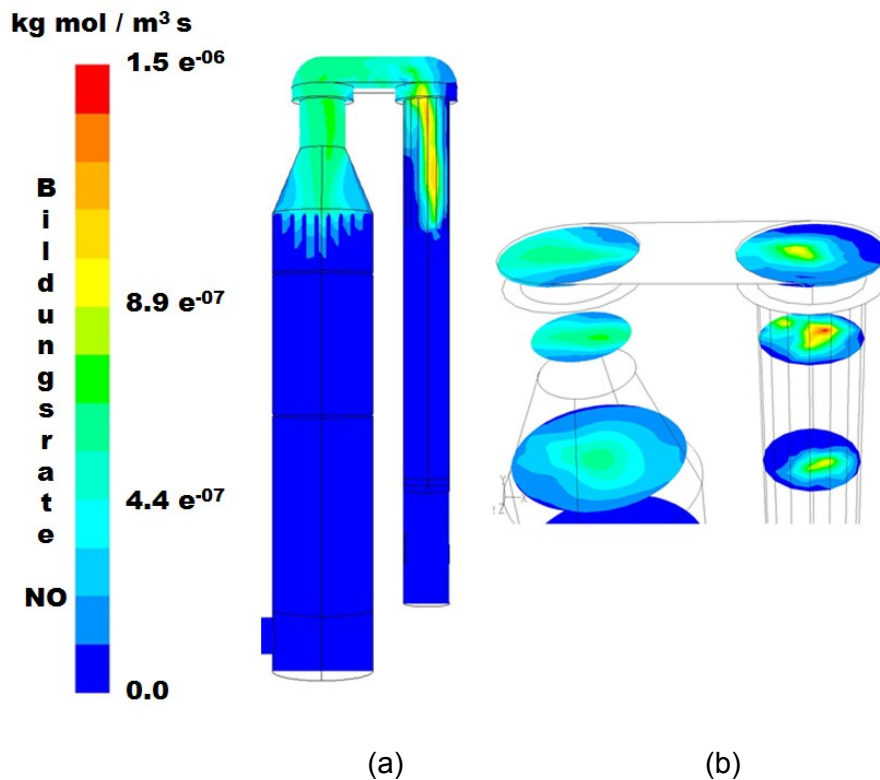
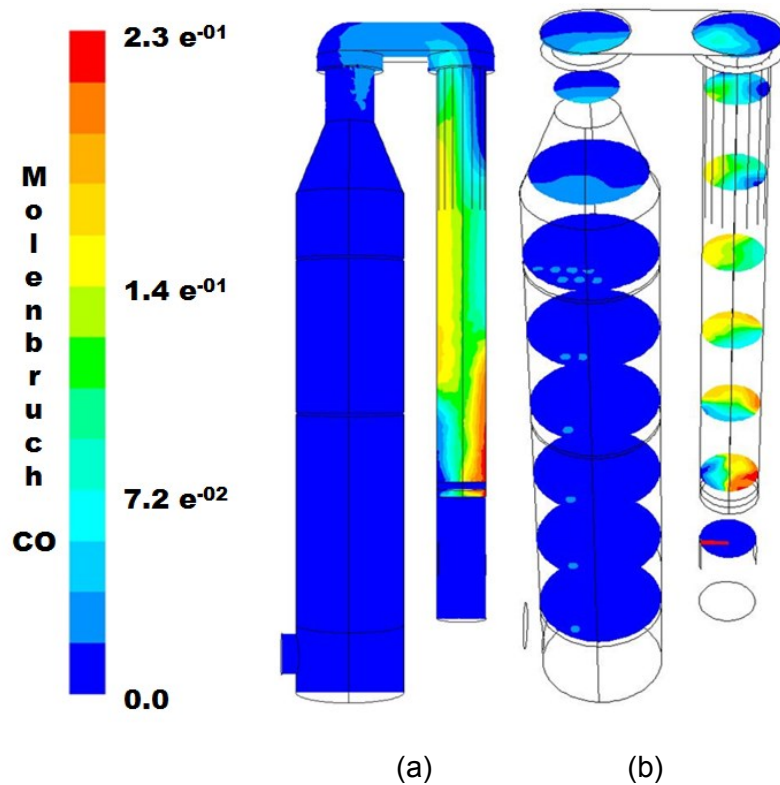


Abbildung 96: Berechnete NO-Bildungsrate im Winderhitzer in $[\text{kg mol} / \text{m}^3 \text{ s}]$; Symmetrieschnitt (a); Bereich der Kuppel (b).



**Abbildung 97: Berechnete CO-Verteilung (Molenbruch);
Symmetrieschnitt (a) und Bereich der Kuppel (b).**

Abbildung 97 zeigt die berechnete CO-Molenbruchverteilung im Winderhitzer. Die CO-Konzentration nimmt im Brennschacht nach oben hin ab. Die CO-Oxidation startet im oberen Bereich des Brennschachtes und ist zum größten Teil kurz nach der Kuppel, also vor dem Eintritt in den Regenerator abgeschlossen. Der Verlauf des CO-Abbrandes ist auf die Höhe des Brennschachtes optimal abgestimmt. Das Gas hat eine ausreichende Verweilzeit in der Zone höheren Temperaturniveaus für den CO-Abbau. Der Großteil der CO-Oxidation ist am Ende des Schachtes abgeschlossen.

Wie in den Abbildungen 92 bis 94 ist auch in Abbildung 97 die Schiefelage der Strömung erkennbar. In Abbildung 97 a, das einen Schnitt durch die Symmetrieebene des Winderhitzers zeigt, treten am rechten Rand des Brennschachtes die maximalen CO-Konzentrationen auf. Dies deutet darauf hin, dass das Brenngas, das auf der linken Seite des Brennschachtes eintritt, durch den schrägen Einströmkanal an die gegenüberliegende Wand strömt und sich erst dann mit der Verbrennungsluft vermischt.

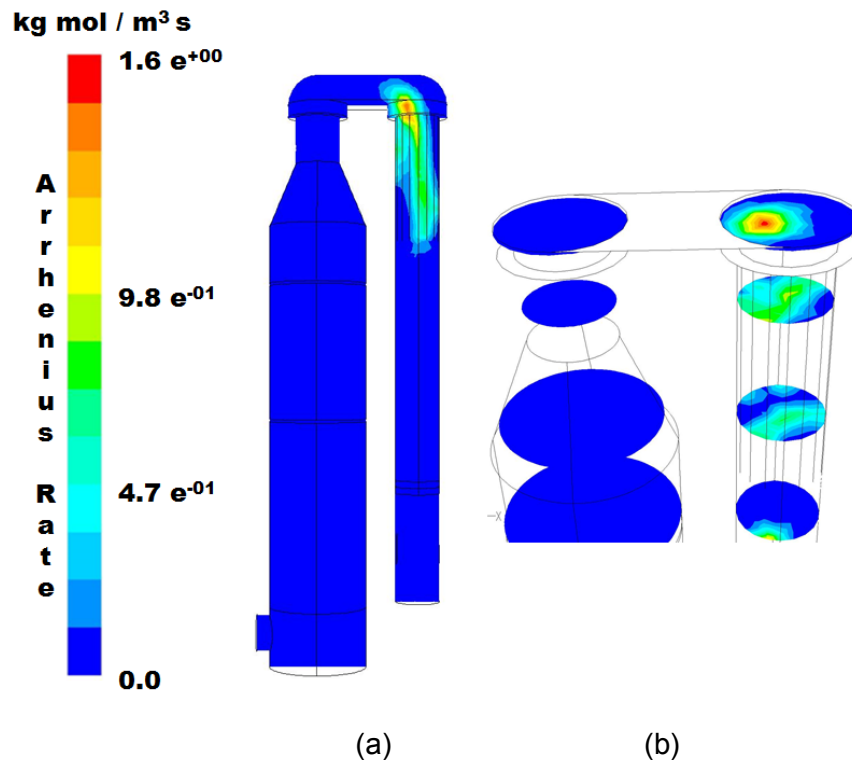


Abbildung 98: Berechneter Reaktionsfortschritt (Arrhenius-Rate) der Reaktion $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ (CO-Oxidation) in $[\text{kg mol} / \text{m}^3 \text{s}]$; Symmetrieschnitt (a) und Bereich der Kuppel (b).

Abbildung 98 zeigt die Geschwindigkeitsrate (Arrhenius Rate, entspricht dem Reaktionsfortschritt) der CO-Oxidationsreaktion und bestätigt die CO-Verteilung aus Abbildung 97. Die Reaktion startet im oberen Bereich des Brennschachtes und endet ungefähr in der Mitte der Kuppel. Hier treten dieselben kinetischen Effekte und Wechselwirkungen mit OH auf wie im Zwillingsheizzug des Kokereiheizsystems.

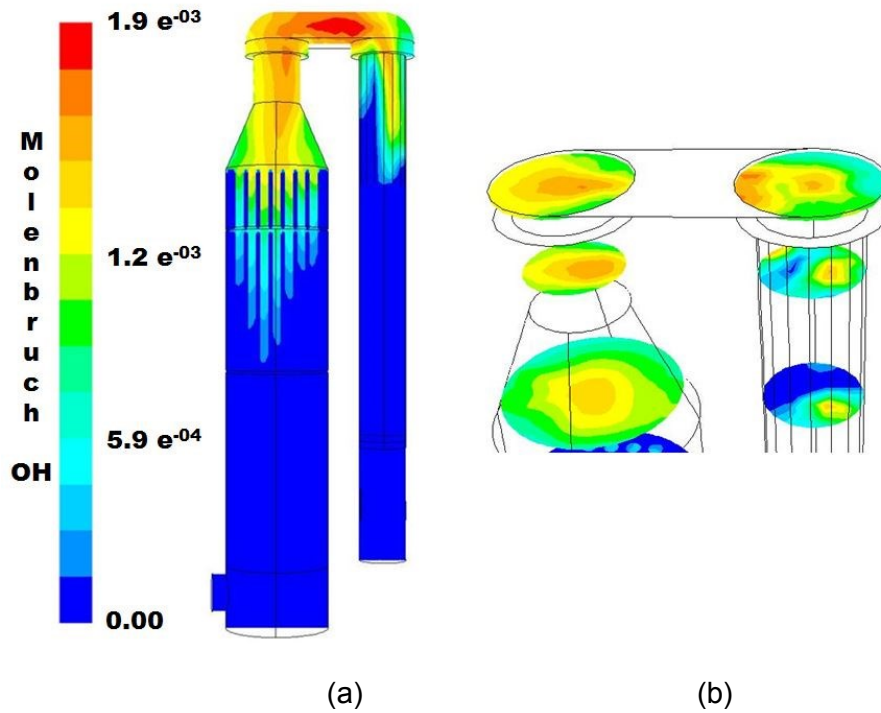


Abbildung 99: Berechnete OH-Verteilung (Molenbruch);
Symmetrieschnitt (a) und Bereich der Kuppel (b).

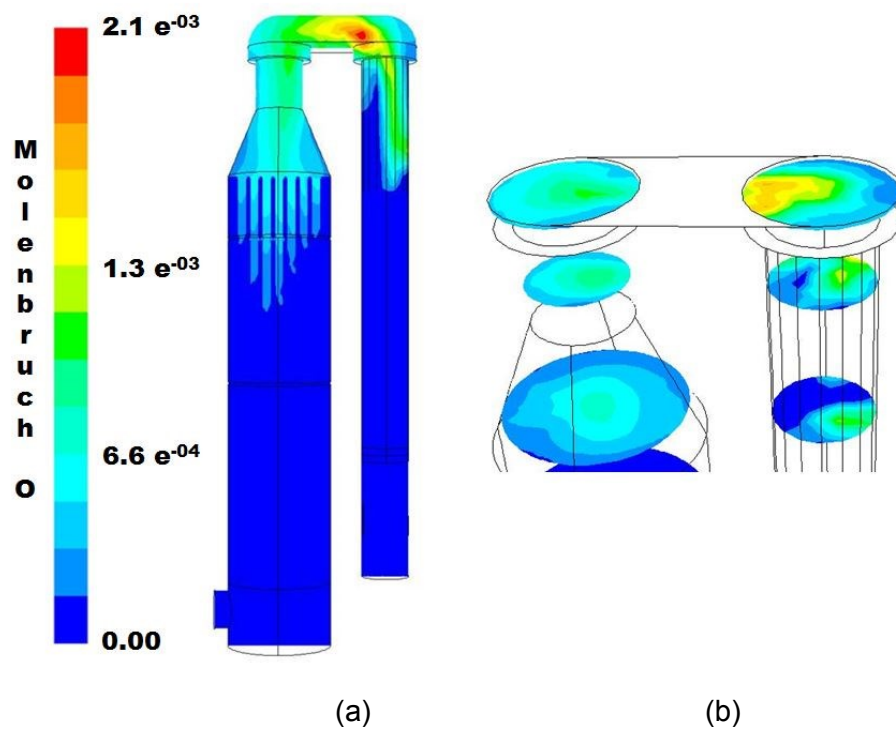


Abbildung 100: Berechnete O-Verteilung (Molenbruch);
Symmetrieschnitt (a) und Bereich der Kuppel (b).

Die Abbildungen 99 und 100 zeigen die Verteilungen der OH- bzw. O-Radikale. Die Spitzenwerte treten im Bereich der Kuppel auf, wo die höchsten Temperaturen vorherrschen (vgl. Abbildung 94), was auch zu erwarten war

Nach Betrachtung der Ergebnisse der Winderhitzer CFD Berechnungen können die Trends der Kokereistudien, dass OH- und O-Radikale neben der Temperatur einen großen Einfluss auf die Schadstoffbildungskinetik besitzen, voll und ganz bestätigt werden. Auch hier wurde ein offensichtlicher Zusammenhang zwischen NO- und CO-Emissionen über den vorhandenen Radikalpool erkannt. Neben der bereits erwähnten CO-Oxidationsreaktion spielen auch im Zeldovich-Mechanismus zur Beschreibung der thermischen NO-Bildung die genannten Radikale im Zuge der Bildungsreaktionen $N + OH \rightarrow NO + H$ bzw. $N_2 + O \rightarrow NO + O$ (siehe auch 0) eine Rolle. Somit tritt ein gegenläufiger Effekt zwischen NO und CO auf. Die Verläufe von OH und O korrelieren mit den Schadstoffverläufen von NO und CO. Die Konzentrationsspitze von OH beispielsweise stimmt in etwa mit dem Gebiet der maximalen CO-Oxidationsrate (vgl. Abbildungen 87 und 88). sowie dem Bereich der stärksten NO-Bildung überein (vgl. Abbildungen 85 und 88). Auch die O-Radikalverteilung (siehe Abbildung 100) stimmt mit dem NO-Bildungsmaximum überein.

7.2.1 Vergleich mit realen Betriebsdaten des Winderhitzers

Analog zu den Simulationsberechnungen des Kokereiheizsystems wurden die berechneten CFD-Ergebnisse des Hochofenwinderhitzers mit realen Betriebsdaten verglichen, um das CFD-Modell qualitativ bewerten zu können. Zusätzlich erfolgte ein Vergleich mit NO-Beladungen aus einer Literaturquelle (Kalfa, 1984).

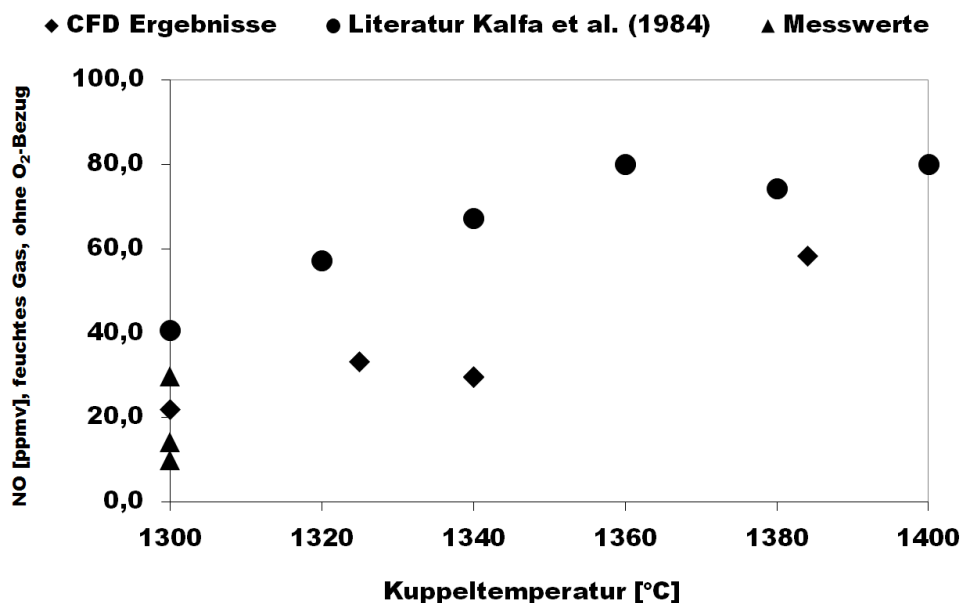


Abbildung 101: Vergleich der simulierten und gemessenen NO-Emissionen in ppm (feuchtes Gas, ohne O₂-Bezug) in Abhängigkeit der Kuppeltemperatur.

Abbildung 101 zeigt den Vergleich der berechneten NO-Emissionen in ppm mit realen Anlagenemissionen sowie Daten aus einer Literaturquelle (Kalfa, 1984) in Abhängigkeit der Kuppeltemperatur. Die dargestellten Ergebnisse gelten für ein feuchtes Gas ohne O₂-Bezug. Ein trockener Bezugszustand (O₂-Bezug) konnte nicht gefunden werden. Der steigende Trend der berechneten NO-Werte mit zunehmender Kuppeltemperatur stimmt mit der Literatur überein wobei die simulierten NO-Werte ebenfalls für ein feuchtes Abgas ohne O₂-Bezug angegeben sind. Außerdem zeigt Abbildung 101, dass auch der Vergleich mit realen NO-Emissionsdaten der Winderhitzeranlage in Linz recht gut übereinstimmt.

Vergleicht man die berechneten CO-Emissionen mit den Werten der voestalpine Winderhitzeranlage, so tritt auch hier zumindest der Größenordnung nach eine gute Übereinstimmung auf (siehe Tabelle 22).

Tabelle 22: Vergleich der berechneten und realen CO-Emissionen der Winderhitzer des Hochofens A in Linz; Angabe in mg/Nm³, trockenes Gas, 5 % O₂-Bezug*).

CFD (Betriebspunkt)	Reale Anlage	Quelle der realen Anlagendaten
27,92 (1)	6,1 bis 71,6*)	Prüfbericht voestalpine, Mai 2010 ¹⁾
8,60 (2)		
8,25 (3)		
9,30 (4)		
4,35 (5)		
62,10 (1 b)		
39,89 (1 c)		

1) ... Voestalpine Stahl GmbH, 2010. Prüfbericht der Umwelt- und Betriebsanalytik - Akkreditiertes Prüflabor. Wiederkehrende Emissionsmessung Winderhitzer Hochofen A

2) ... Emissionsmessung 2011 Winderhitzer Hochofen A

*) ... Der Sauerstoffbezug wurde für die Winderhitzeranlagen der voestalpine von der Behörde im März 2013 von 5 % auf 3 % reduziert. Diese Werte beziehen sich noch auf 5 %.

7.2.2 Bedeutung der Stickoxidemissionen

Historisch gesehen wurden Winderhitzer bei deutlich höheren Kuppeltemperaturen betrieben (bis zu 1500 °C), da höhere Prozesstemperaturen eine bessere Prozesseffizienz bedeuten d.h. höhere Heißwindtemperaturen. Jedoch traten im Laufe der letzten Jahrzehnte vermehrt Schäden durch Korrosion auf. Dazu zählt vor allem der Mechanismus der Spannungsrisskorrosion. Die Stickoxidbildung stellt dabei einen wesentlichen Einflussfaktor dar. Beim Mechanismus der Spannungsrisskorrosion werden das Feuerfestmaterial und besonders der Stahlmantel von Winderhitzern durch korrosive Verbindungen (Ammoniumnitrate NH₄NO₃ und Sulfatverbindungen), die am Stahlmantel aufgrund der Bildung saurer Kondensate aus dem Rauchgas sowie chemischen Reaktionen gebildet werden, so stark beschädigt, dass in den meisten Fällen

umfassende kostspielige Reparaturarbeiten nötig wurden. Untersuchungen haben diesen Mechanismus belegt (Sucker, 1981; Kalfa, 1984; Huijbregts, 2004).

Die korrosiven Schäden treten zumeist in den Zonen der Schweißnähte auf, da hier die höchsten Zugspannungen auftreten. Da die Stickoxidbildung von der Temperatur beeinflusst wird, waren Anlagenbetreiber gezwungen, die Kuppeltemperatur zu reduzieren, um Korrosionsschäden zu vermindern. Besonders betroffene Bereiche sind der keramische Brenner, die Kuppel sowie Teile des Gitterschachtes. Im keramischen Brenner tritt vor allem die flächenwirkende Sulfatkorrosion auf. Mit dem Gichtgas gelangt Schwefelwasserstoff H_2S in den Brennschacht (im gereinigten Gichtgas befinden sich $\sim 14 \text{ mg/Nm}^3 H_2S$, das entspricht rund 10 ppm; BAT Iron and Steel, 2012). Während der Heizperiode wird H_2S zum Schwefeldioxid SO_2 oxidiert. Das Gas kommt mit dem Feuerfestmaterial in Kontakt und strömt durch dessen Schlitze zum Stahlmantel, kühlt dort ab und bildet bei einer Taupunktunterschreitung schwefelige Säure. In der Windperiode trocknet der Winderhitzer aus und die Stoffe in den Kondensattropfen werden an der Wand aufkonzentriert. Dadurch kommt es zu korrosiven Angriffen.

Im Bereich der Kuppel und des Gitterschachtes tritt der Mechanismus der Spannungsrisskorrosion in Erscheinung. Hier treten die höchsten Temperaturen und damit die höchste NO -Bildungsrate auf. Die heißen Verbrennungsgase strömen wie bei der eben erwähnten Sulfatkorrosion zum Stahlmantel und kühlen dort ab. Über mehrere chemische Reaktionen entsteht bedingt durch eine Taupunktunterschreitung über einen Zwischenschritt Salpetersäure HNO_3 und in weiterer Folge Ammoniak NH_3 , das zur Bildung der vorhin erwähnten Ammoniumnitrate führt.

Die korrosiven Angriffe lassen sich beim Betrieb von Winderhitzern nicht vollständig vermeiden, jedoch stellt eine geringere NO_x -Freisetzung eine reduzierende Maßnahme für einen Korrosionsangriff dar. Heutzutage steht mit den gesetzlichen Auflagen ein emissionstechnischer Aspekt im Vordergrund, der mit der Einschränkung der Kuppeltemperatur zu tun hat. Immer strenger werdende Grenzwerte erlauben den Stahlwerksbetreibern, das Temperaturniveau in Winderhitzern im Speziellen die Kuppeltemperatur nur soweit zu erhöhen, dass keine Überschreitung der NO_x -Grenzwerte verursacht wird (Diskussion der Grenzwertthematik vgl. Kap. 2). Somit sind die umwelttechnischen Auflagen der derzeit bedeutendste limitierende Faktor in Bezug auf den Winderhitzerbetrieb bzw. die Prozesstemperaturen.

Eine Reduktion der NO und CO -Bildung im Winderhitzer könnte eventuell durch gezielte anlagentechnische und betriebliche Maßnahmen erreicht werden. Jedoch ist eine gleichzeitige Senkung der NO - und CO -Emissionen äußerst schwierig zu erreichen, da die vorliegende Arbeit gezeigt hat, dass die NO -Bildung sowie der CO -Abbau sehr eng miteinander verknüpft sind. Beide Reaktionspfade benötigen dieselben Radikale und zeigen daher gegenläufige Trends.

Eine äußerst effektive Maßnahme zur Senkung der NO -Emissionen wäre eine Reduzierung der Betriebstemperaturen im Winderhitzer während der Heizperiode durch einen erhöhten Luftüberschuss. Die Temperaturen könnten natürlich nur in einem

bestimmten Maß gesenkt werden, da ansonsten in der Windperiode der Heißwind zu wenig stark vorgewärmt werden würde. Andererseits besteht im Falle eines erhöhten Luftüberschusses das Risiko, dass die CO-Emissionen durch die geringeren Temperaturen ansteigen, da die CO-Oxidation bei geringeren Temperaturen langsamer abläuft. Bei einer moderaten Temperaturabsenkung durch einen Luftüberschuss jedoch könnten die CO-Emissionen aber andererseits auch gesenkt werden, da in diesem Fall mehr O- und OH-Radikale angeboten werden. Eine Erhöhung des Luftüberschusses kann also nur bis zu einem gewissen Maß und unter Berücksichtigung des Temperaturprofils im Winderhitzer durchgeführt werden. Eine weitere Radikalquelle für einen verbesserten CO-Abbrand wäre auch ein höherer H₂O-Gehalt im Brenngas. Das Wasser würde während der Verbrennung in O und OH-Radikale aufgespalten werden. Auch bei dieser Maßnahme kann das dadurch sinkende Temperaturniveau im Winderhitzer ein limitierender Faktor sein.

Bekanntermaßen verläuft die CO-Oxidation sehr träge und langsam ab. Vor allem beim Auftreten von CO-Strähnen im Verbrennungsraum durch eine nicht optimale Strömungsausbreitung der Verbrennungsgase können Emissionsspitzen entstehen. Daher könnte eine verbesserte Konstruktion des Gitterrostes zur Vergleichmäßigung der Strömung und daher zu einer Verringerung der Strömungsasymmetrie im Bereich des Brenners und im unteren Teil des Brennschachtes führen. Eine über den Querschnitt des Brennschachtes gleichmäßig verteilte Strömung würde höchstwahrscheinlich zu einem vollständigeren CO-Abbrand führen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Bildung und Konvertierung von Schadstoffen stellt eine Kombination vieler verschiedener Phänomene und Reaktionen dar, sodass die Beschreibung und Modellierung durchwegs aufwändig sein kann. Immer strenger werdende Grenzwerte zwingen Betreiber von Industrieanlagen, die Produktion zu drosseln, um die gesetzlichen Auflagen erfüllen zu können. Dadurch bedingte finanzielle Einbußen durch geringere Umsätze sind in vielen Fällen die Folge. Die Verwertung von Kuppelgasen in wärmeerzeugenden Aggregaten eines integrierten Hüttenwerks ist davon ebenfalls betroffen. Einerseits müssen Grenzwerte für feste und gasförmige Schadstoffe eingehalten werden, andererseits darf das Endziel in einem Stahlwerk, eine gewisse Menge an Eisen und Stahl zu produzieren nicht aus den Augen verloren werden, um wirtschaftlich arbeiten zu können. Ohne die Kenntnis der Auswirkungen veränderter Betriebsbedingungen auf die Schadstoffbildung ist eine Prozesseffizienz schwieriger zu erreichen. Die Methode der numerischen Strömungssimulation (Computational Fluid Dynamics, CFD) kann dazu verwendet werden, die Schadstoffbildung abzuschätzen und so Aussagen hinsichtlich des Einflusses der Betriebsbedingungen zu liefern.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein CFD-Modell, das aus Basismodellen der Software FLUENT von ANSYS Inc. zusammengefügt ist, zu erstellen und damit in einer relativ geringen Rechenzeit den Einfluss des Betriebszustandes in Hochtemperaturaggregaten eines integrierten Hüttenwerkes auf die die Schadstoffbildung (im Speziellen von NO sowie CO) zu beschreiben und zu analysieren. Diese Betrachtung des Zusammenhanges zwischen Schadstoffchemie und Betriebsmanagement wurde in dieser Form noch nicht durchgeführt. Dabei soll die thermische Verwertung von Kuppelgasen insbesondere Gichtgas modelliert werden. Anhand der Ergebnisse sollen Zusammenhänge zwischen der Prozessführung und dem Schadstoffniveau geknüpft werden, welche Betriebsbedingungen zur Einhaltung der erlaubten Anlagengrenzwerte realisiert werden können. Derartige Informationen können einen hohen Stellenwert in Bezug auf eine Optimierung der Prozesseffizienz unter Berücksichtigung der Umweltauflagen haben.

In den gegenständlichen CFD-Studien wurden das Heizsystem einer Kokereibatterie sowie ein Hochofenwinderhitzer der voestalpine Stahl GmbH Linz untersucht. Die betriebstechnische Herausforderung, eine möglichst hohe Energiefreisetzung unter Einhaltung der gesetzlich festgelegten Grenzwerte zu erreichen, ist in beiden Aggregaten sehr ähnlich. Die während der Verbrennung entstehende Wärmeenergie wird in Regeneratoren gespeichert und im Fall des Kokereiheizsystems und über die Wände an die Koksöfen zur Kohlepyrolyse übertragen. Beim Winderhitzer wird, wie der Name schon sagt, Wind d.h. die Luft für den Hochofenprozess vorgewärmt. In diesen Systemen können größere Wärmemengen d.h. höhere Verbrennungstemperaturen zu einer geringeren Koksgarungszeit bzw. zu höheren Heißwindtemperaturen führen. Dabei muss jedoch das Emissionsniveau unter den geforderten Limits bleiben.

Hinsichtlich des Ablaufs der Verbrennungsreaktion und der Schadstoffbildung sind einige Punkte zu beachten. Zunächst steht die Bildung und Konvertierung von Schadstoffen in einem engen Zusammenhang mit intermediär gebildeten Radikalen. Diese beeinflussen die Energiefreisetzung und daher die Temperaturverteilung, welche die Bildung und Konvertierung von Schadstoffen in großem Maß beeinflusst. Daher müssen kinetische Gesetze der Bildung und Weiterreaktion dieser Spezies berücksichtigt werden. Des Weiteren treten in beiden betrachteten Hochtemperaturaggregaten instationäre Betriebszustände (wechselnde Perioden und Betriebsbedingungen) auf. Diese gilt es vereinfacht abzubilden, sodass eine relativ CPU-günstige, aber möglichst realitätsnahe Modellierung möglich ist. Ein dritter wichtiger Punkt betrifft die Strömung in den Reaktoren. Durch das Auftreten von Strömungsturbulenzen (Wirbel, Rezirkulationszonen) können lokale Schadstoffstrahlen entstehen. Diese müssen ebenso berücksichtigt werden, wodurch die Turbulenzbetrachtung miteinbezogen werden muss. Dabei muss eine Kopplung mit der Reaktionschemie der Verbrennung erfolgen, da hinlänglich bekannt ist, dass sich die ausgebildete Strömung in einem Reaktor neben intermediärer Spezies auf die Energiefreisetzung während eines Verbrennungsprozesses auswirkt.

Die Ergebnisse der Simulationsberechnungen zeigen, dass die Schadstoffbildung und -konvertierung in engem Zusammenhang mit den im Kokereiheizsystem und Winderhitzer vorherrschenden Betriebsbedingungen steht, wobei wertvolle Erkenntnisse der Schadstoffchemie hinsichtlich der Auswirkungen auf den Betrieb gewonnen werden konnten. Eine gestufte Verbrennung im Heizsystem der Kokerei führt, wie bereits hinlänglich bekannt ist, zu einer Reduktion der NO_x -Emissionen. Im Standardbetrieb der Kokerei (rund 3 %_{vol} bis 4 %_{vol} O_2 im Abgas) führt eine gestufte Verbrennung außerdem zu einer CO-Reduktion. Dies ist auf das gesteigerte Angebot von OH-Radikalen zurückzuführen, die aus dem Luftsauerstoff gebildet werden und für die CO-Oxidation hauptsächlich verantwortlich sind. Beim Winderhitzer konnte der allgemein bekannte Trend bestätigt werden, dass die Stickoxidemissionen mit steigender Kuppeltemperatur zunehmen. Im Zuge dieser CFD-Studie konnte eine maximale Kuppeltemperatur von rund 1360 °C bestimmt werden, die zu einer für den Hochofenprozess akzeptablen Heißwindtemperatur führt und gleichzeitig den gesetzlich vorgeschriebenen NO_x -Grenzwert von 80 mg/Nm³ (trockenes Gas, 5 % O_2 -Bezug) unterschreiten. Geringere Füllzeiten und Warteperioden zwischen Heiz- und Windperiode würden die Verweilzeiten der Verbrennungsgase reduzieren und zu einer weiteren NO_x -Reduktion beitragen.

Die geometrische Konfiguration der Gaseinströmkanäle wirkt sich ebenfalls auf den Ablauf des Verbrennungsprozesses aus. In den einstufigen Heizzügen der voestalpine weist besonders der Verbrennungsluftkanal eine starke Neigung auf wodurch eine stärker ausgeprägte Scherschicht im Einströmbereich entsteht, die zu einer intensiveren Durchmischung und damit verbundenen stärkeren lokalen Energiefreisetzung führt. Durch die höheren Spitzentemperaturen kommt es in diesem Bereich zu einer gesteigerten NO_x -Bildung. Eine vertikale Ausführung des Brenngas- und Luftkanals im zweistufigen Heizsystem führt hingegen zur Ausbildung gleichmäßig verteilter homogener Strömungs- und Temperaturprofilen mit geringeren Spitzentemperaturen. Dieser und der

temperaturreduzierende Effekt durch den gesteigerten N₂-Ballast, bedingt durch die Stufung, führen zur NO_x-Reduktion.

Im Winderhitzer weisen beide Einströmkanäle Neigungen sowie eine trapezförmige Erweiterung in Strömungsrichtung auf. Durch diese Schiefelage bewegt sich ein Großteil der Strömung zur Wand des Brennschachtes und entlang dieser aufwärts. Erst nach einer Strecke von einigen Metern verringern sich die Schereffekte und die Strömung wird über den gesamten Querschnitt vergleichmäßig. Durch die Umlenkung der Strömung in der Kuppel tritt beim Eintritt in den Gitterschacht erneut ein geringer asymmetrischer Verlauf auf. Diese Effekte spiegeln sich auch am Temperaturverlauf im Winderhitzer wieder, der diese Ungleichmäßigkeiten der Strömung eindeutig abbilden konnte. Jedoch reicht die Bauhöhe von rund 45 m aus, um die Schereffekte abzubauen. Die letztendlich vergleichmäßigte Strömung im oberen Bereich des Brennschachtes sorgt bereits dort für einen vollständigen Abbrand. Dies konnte an den Verläufen der Radikalkonzentrationen von OH und O erkannt werden. Diese Spezies sind in den Mechanismen der Stickoxidbildung sowie der CO-Oxidation involviert und werden vor dem Eintritt in den Gitterschacht bereits beinahe vollständig umgesetzt was auf eine abgeschlossene Verbrennungsreaktion deutet.

Die CFD Berechnungen des Zwillingsheizzuges und des Winderhitzers zeigten, das NO und CO Emissionen in einem engen Zusammenhang stehen. Die Verbindung wird dabei vor allem von den Radikalen OH und O gebildet. In Gebieten wo diese Spezies vorliegen, tritt eine erhöhte CO-Oxidation bzw. NO-Bildung auf. Diese Gebiete liegen gleichzeitig im Bereich der Spitzentemperaturen, wodurch die allgemein bekannte Aussage, dass höhere Temperaturen die Radikalbildung begünstigen, bestätigt werden kann.

Zur Überprüfung, ob das CFD-Modell die thermische Kuppelgasverwertung zufriedenstellend modelliert und damit für künftige Verwendungen eingesetzt werden kann, wurde eine ausführliche Evaluierung durchgeführt. Dabei wurden experimentelle Verbrennungsversuche im Labormaßstab durchgeführt und mit den numerischen Simulationen, die mit dem CFD-Modell durchgeführt wurden, verglichen. Außerdem erfolgten Validierungen mit ausgewählten Literaturdaten und realen Emissionen der großtechnischen voestalpine Anlagen der Kokerei und des Winderhitzers. Dabei konnte eindeutig festgestellt werden, dass sich das in der gegenständlichen Dissertation beschriebene CFD-Modell, dafür eignet, die Auswirkungen der Betriebsbedingungen in Hochtemperaturaggregaten eines Hüttenwerks bei der einphasigen thermischen Verwertung von Kuppelgasen zu beschreiben.

Aus den Simulationsberechnungen konnte die Erkenntnis gewonnen werden, dass das EDC Modell für die Berechnung der Schadstoffbildung während einer Gasverbrennung das eindeutig effektivere Modell darstellt. Die EDC Simulationsergebnisse zeigen beim Vergleich mit realen Anlagenemissionsdaten eine höhere Qualität als die Berechnungsergebnisse des PDF-Flamelet Konzeptes. Der Grund dafür liegt in der Fähigkeit des EDC Modells, die Reaktionskinetiken genauer und detaillierter zu integrieren, da für jede auftretende Spezies eine eigene Transportgleichung gelöst wird.

Somit können auch bei höherer Turbulenz und dadurch steigenden Scherraten im Gas die mehr und mehr vom Gleichgewicht abweichenden Reaktionen qualitativ realitätsnaher abgebildet werden.

Ein gewisser Nachteil des EDC im Vergleich zum PDF-Flamelet Konzept ist die längere Rechenzeit bedingt durch die detaillierte Betrachtung der Reaktionskinetik bei Verwendung des EDC (die benötigte Zeit für die in der gegenständlichen Arbeit durchgeführten Simulationsrechnungen betrug mit dem EDC ungefähr 10-mal länger als mit dem PDF-Flamelet Konzept). Für eine reine Betrachtung der Strömungsverhältnisse kann das PDF-Flamelet Konzept auf jeden Fall verwendet werden. Es kann aber auch für die Berechnung der Schadstoffbildung verwendet werden, wenn beispielsweise die Konfiguration einer Gegenstromflamme modelliert werden soll. Dann würde das Flameletkonzept das optimale Verbrennungsmodell zur Betrachtung der Turbulenz-Chemie Interaktionen darstellen.

Für die Optimierung bestehender Anlagen d.h. die Anpassung der Betriebsbedingungen hinsichtlich einer effizienten Prozessgestaltung kann das in dieser Arbeit verwendete EDC Modell in Zukunft verwendet werden. In Kombination mit einem geeigneten Reaktionsmechanismus zur Beschreibung der Reaktionskinetiken aller am Prozess beteiligten Spezies wie dem hier verwendeten CH_4 -Verbrennungsmechanismus können Anwendungen auch über die Stahlindustrie hinaus betrachtet werden. Durch die beiden von der Geometrie her unterschiedlichen Systeme des Kokereiheizsystems sowie des Winderhitzers konnte gezeigt werden, dass das Modell unabhängig vom Aufbau des Reaktors erfolgsversprechend arbeiten kann. Die Informationen können sich positiv auf wirtschaftliche, umwelttechnische und betriebslogistische Bereiche auswirken (Logistik der Gasverwertung in Verbindung mit umweltbehördlichen Auflagen).

9 Literaturverzeichnis

ABB URAS 14, Infrarot Analysatormodul URAS 14. Advance Optima - Modulares Geräteprogramm für die Prozessgasanalyse. Systembeschreibung der Firma ABB Automation Products GmbH, D-60488 Frankfurt am Main. Online unter:

[http://library.abb.com/GLOBAL/SCOT/SCOT205.nsf/VerityDisplay/1B8BD0CC71CE00A0412569EC00786DDD/\\$File/s_dta_04.pdf](http://library.abb.com/GLOBAL/SCOT/SCOT205.nsf/VerityDisplay/1B8BD0CC71CE00A0412569EC00786DDD/$File/s_dta_04.pdf)

Abián, M., Giménez-Lopez, J., Bilbao, R., Alzueta, M., U., 2010. Effect of different concentration levels of CO₂ and H₂O on the oxidation of CO: Experiments and modelling. Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 33, Issue1, p. 317 - 323.

Anschober, 2009. Pressekonferenz mit Landesrat Rudolf Anschober (Oberösterreich) zum Thema "Umweltmaßnahmen der voestalpine - Große Erfolge sowie Unterstützung in schwierigen Zeiten". Online Information zur Pressekonferenz.

Quelle: http://www.land-oberoesterreich.gv.at/cps/rde/xbcr/ooe/PK_Anschober_8.7.2009_Internet.pdf

Axelsen, E., P., Tokheim, L.-A., Bjerketvedz, D., 2003. Untersuchungen der NO_x-Reduktion bei der Verbrennung von Sekundärbrennstoffen, Zement Kalk Gips International, Vol. 56, No. 4, p. 54 - 63.

Baehr, H.-D., Stephan, K., 1998. Heat and Mass Transfer, Springer Verlag Berlin.

Barlow, R., Frank, J., 2007. Piloted CH₄/Air Flames C, D, E and F - Release 2.1. Report from International Workshop on Measurement and Computation of Turbulent Non Premixed Flames. URL: <http://www.sandia.gov/TNF/DataArch/FlameD.html>

Barths, H., Peters, N., Brehm, N., Mack, A., Pfitzner, M., Smiljanovski, V., 1998. Simulation of pollutant formation in a gas-turbine combustor using unsteady flamelets. 27th Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute, p. 1841 . 1847.

BAT Iron & Steel, 2012. Best Available Technology Reference Document for Iron and Steel Production. Section 5 - Coke Oven Plants, pp. 205 - 286. European IPPC Bureau, Sevilla.

Batterie VI, 1998. Voestalpine Stahl Linz GmbH Koksofenbatterie VI: Gewerbebehördliche Betriebsanlagengenehmigung - Änderung. Bescheid der Landeshauptstadt Linz.

Bergbauforschung GmbH; 1988. Abschlußbericht zum Untersuchungs- und Entwicklungsvorhaben im Bereich des Bergbaus sowie für Maßnahmen zur Verbesserung der Grubensicherheit und des Gesundheitsschutzes—Arbeitsprogramm Kokereitechnik. Technischer Bericht der Bergbau Forschungs GmbH - Forschungsinstitut des Steinkohlebergbauvereins.

BMU, 2002. Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft), Vorschrift des Bundesministeriums für Umwelt, Natur und Reaktorsicherheit, Deutschland.

- BMWFJ, 2007. Verordnung über die Begrenzung der Emission von luftverunreinigenden Stoffen aus Anlagen der Erzeugung von Eisen und Stahl, Bundesministerium für Wirtschaft, Familie und Jugend, Österreich.
- Bollig, M., Pitsch, H., Hewson, J., C., Seshadri, K., 1996. Reduced n-Heptane mechanism for non-premixed combustion with emphasis on pollutant-relevant intermediate species. Twenty-sixth Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute, Issue 1, p. 729 – 737.
- Bowman, C., T. et al 2005. GRI 3.0 Reaktionsmechanismus. <http://www.me.berkeley.edu/gri-mech/>
- Correa, S., M., Gulati, A, 1992. Measurements and modelling of a bluff body stabilized flame. Combustion and Flame, Vol. 89, Issue 2, p. 195 - 213.
- Chakraborty, D., Nagraja Upadhyaya, H., V., Paul, P., J., Mukunda, H., S., 1997. A thermo-chemical exploration of two-dimensional reacting supersonic mixing layer. Physics of Fluids, Vol. 9, Issue 11, p. 3513 - 3522.
- Chakraborty, D., Paul, P., J., Mukunda, H., S., 2000. Evaluation of Combustion Models for High Speed H₂/Air confined mixing layer using DNS data. Combustion and Flame, Vol. 121, Issues 1 - 2, p. 195 - 209.
- ERCOFTAC. European Research Community on Flow, Turbulence And Combustion. Network and CFD Database. URL: <http://www.ercofac.org/>.
- Ertesvag, I., S., Magnussen, B., F., 2000. The Eddy Dissipation Turbulence Energy Cascade Model. Combustion Science and Technology, Vol. 159, Issue 1, p. 213 - 235.
- Falk, E., Rohde, W., 2003. Kohlebehandlung und Koksqualitäten. Beitrag aus Farrenkopf, M. Koks - Die Geschichte eines Wertstoffes. Band 1 - Beiträge zur Entwicklung des Kokereiwesens. Selbstverlag des Deutschen Bergbau-Museums, Bochum, S. 2 - 38.
- Ferziger, J., H., Peric, M., 2002. Computational Methods for Fluid Dynamics. Springer Verlag Berlin. 3rd edition.
- FLUENT, 2005. Advanced Combustion Modeling in FLUENT. Software Training, FLUENT Inc..
- FLUENT, 2006. User's Guide, Version 6.3, Fluent Inc.
- Franzenshütte Montanmuseum, Verein zur Erhaltung der Schmelzanlage Bundschuh, Beschreibung Winderhitzer. Auszug der Homepage. Online unter <http://www.hochofen-bundschuh.at/index.php/winderhitzer.html>
- GAMBIT, 2006. User's Guide, Version 2.3, Fluent Inc.

- Gapp, J., 2003. Die Entwicklung der Verkokungssysteme. Beitrag aus Farrenkopf, M. Koks - Die Geschichte eines Wertstoffes. Band 1 - Beiträge zur Entwicklung des Kokereiwesens. Selbstverlag des Deutschen Bergbau-Museums, Bochum, S. 39 - 61.
- Gara, S., Schrimpf, S., 1998. Behandlung von Reststoffen und Abfällen in der Eisen- und Stahlindustrie. Bericht des Umweltbundesamtes, Wien. Online unter: <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/M092.pdf>
- Garstka, J., 2003. Braunkohlen-Hochtemperaturverkokung. Beitrag aus Farrenkopf, M. Koks - Die Geschichte eines Wertstoffes. Band 1 - Beiträge zur Entwicklung des Kokereiwesens. Selbstverlag des Deutschen Bergbau-Museums, Bochum, S. 92 - 99.
- Gran, I., R., Magnussen, B., F., 1996. A numerical study of a bluff-body stabilized diffusion flame. Part 2 - Influence of combustion modelling and finite-rate chemistry. Combustion Science and Technology; Vol. 119, Issues 1 - 6, p. 191 -217.
- Huijbregts, W. M. M, Leferink, R. G. I., 2004. Latest advances in the understanding of acid dewpoint corrosion: corrosion and stress cracking in combustion gas condensates. Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 51, No. 3, p. 173 - 188.
- IEA, 2000. NO_x modelling and prediction. Coal Research Clean Coal Centre, UK, Report No. 31.
- Jos, F., 2006. Technische Verbrennung - Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen. Springer Verlag, Berlin.
- Kalfa, H., 1984. Interkristalline Spannungsrißkorrosion an Hochtemperatur-Winderhitzern. Werkstoffkundliche, fertigungs- und verfahrenstechnische Maßnahmen zur Minderung und Vermeidung der Schäden. Chemie Ingenieur Technik, Vol. 56, Issue 1, S. 23 - 31.
- Kepplinger, W. L., Draxler, J., Thaler, C., Ellersdorfer, M., Kittinger, F., Wappel, D., Hollauf, B., 2009. Skriptum Chemische Technologien – Abschnitt Metallurgie. Montanuniversität Leoben – Institut für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes.
- Kreft, A., September 2008. Beiträge zur Quantifizierung der Stickoxidbildung im Heizsystem einer Kokereibatterie mithilfe numerischer Strömungssimulation. Masterarbeit, Montanuniversität Leoben - Institut für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes.
- Kurapkat, H., Dellmann, W., 2003. Die Verfahrensentwicklung der Gasbehandlung und Kohlenwerstoffgewinnung. Beitrag aus Farrenkopf, M. Koks - Die Geschichte eines Wertstoffes. Band 1 - Beiträge zur Entwicklung des Kokereiwesens. Selbstverlag des Deutschen Bergbau-Museums, Bochum, S. 176 - 211.

- Malek, C., 1993. Zur Bildung von Stickstoffoxid bei einer Staubfeuerung unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Ausbrandes. TU Clausthal, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen, Dissertation.
- Magnussen, B., F., Hjertager, B., H., 1977. On mathematical modelling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion, 16th Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute, p. 717 - 729.
- Magnussen, B., F., 1981. On the structure of turbulence and a generalized eddy dissipation concept for chemical reaction in turbulent flow. 19th American institute of aeronautics and astronautics aerospace science meeting, St. Louis (USA).
- Magnussen, B., F., 1989. Modeling of NO_x and Soot Formation by the Eddy Dissipation Concept. International Flame Research Foundation, Amsterdam (Niederlande),.
- Masri, A., M., Pope, S., B., 1990. PDF Calculations of Piloted Turbulent Nonpremixed Flames of Methane. Combustion and Flame, Vol. 81, Issue 1, p. 13 - 29.
- Muske, K., R., Howse, J., W., Hansen, G., A., Cagliostro, D., 2000. Model-based control of a thermal regenerator. Part 1: dynamic model. Computers and Chemical Engineering, Vol. 24, Issue 11, p. 2519 - 2531.
- Peters, N., 1984. Laminar diffusion flamelet models in non-premixed turbulent combustion. Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 10, Issue 3, p. 319 - 339.
- Peters, N., 1986. Laminar Flamelet concepts in turbulent combustion. Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute, Vol. 21, p. 1231 - 1250.
- Peters, N., 2000. Turbulent Combustion. Cambridge University Press.
- Pitsch, H., Peters, N., 1998. A consistent flamelet formulation for non-premixed combustion considering differential diffusion effects. Combustion and Flame, Vol. 114, Issues 1 - 2, p. 26 - 40.
- Pope, S., B., 1985. PDF Methods for turbulent reactive flows. Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 11, Issue 2, p. 119 - 192.
- Pope, S., B., 1997. Computationally efficient implementation of combustion chemistry using in situ adaptive tabulation. Combustion Theory Modelling, Vol. 1, Issue 1, p. 41 - 63.
- Raman, V., Fox, R., O., 2004. Hybrid finite-volume / transported PDF simulations of a partially premixed methane-air flame. Combustion and Flame, Vol. 136, Issue 3, p. 327 - 350.
- Rieder, G., 2002. Energieformen, Energieumwandlung, Energienutzung. Vorlesungsskriptum. Montanuniversität Leoben - ehemals Institut für Wärmetechnik, Industrieofenbau und Energiewirtschaft (nun Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik).

- Rodi, W., 2010. The ERCOFTAC Knowledge Base WIKI - An Aid for establishing quality and trust in CFD. Conference paper, 5th ECCOMAS, Lisbon, Portugal.
- Rose, D., Adler, K., Erpelding, R., 2001. NO_x-Minderung mit dem SNCR-Verfahren in Ofenanlagen mit gestufter Verbrennung. Zement Kalk Gips International, Vol. 54, No. 7, p. 363 - 371.
- RS Components, Keramikperlen, Online-Shop der Firma RS Components Handels ges.m.b.H., A-3950 Gmünd. Online unter:
<http://at.rs-online.com/web/p/keramikperlen/5364062/>
- Sadowsky, U., Kuhlmann, K., Schneider, M., 1997. Entstehung von Kohlenmonoxid aus den organischen Bestandteilen des Rohmaterials bei der Zementherstellung. Zement Kalk Gips International, 50. Jahrgang, Heft. Nr.5, S. 272 - 280.
- Schalk Eisenhütte Maschinenfabrik GmbH, 2012. Broschüren Kokswagen & Koksdrückmaschine. Online unter <http://www.schalk-eisenhuette.de>
- Scheuer, A., 1990. Nichtkatalytische Reduktion des NO mit NH₃ beim Zementbrennen. Zement Kalk Gips International, 43. Jahrgang, Nr. 1, S. 1 - 12.
- Schlichting, H., Gersten, K., 2006. Grenzschicht-Theorie. 10. überarbeitete Auflage, Springer Verlag, Berlin.
- Schneider, C., Dreizler, A., Janicka, J., Hassel, E., P., 2003. Flow field measurements of stable and locally extinguishing hydrocarbon-fuelled jet flames. Combustion and Flame, Vol. 135, Issue 1, p. 185 - 190.
- Schwelgern, 2003. Die modernste Kokerei der Welt. Broschüre der ThyssenKrupp AG. Online unter: www.thyssenkrupp-steel-europe.com
- Smagorinsky, J., 1963. General Circulation experiments with the primitive equations. Monthly Weather Review, Vol. 91, Issue 3, p. 99 - 164.
- Spalding, D., B., 1971. Mixing and chemical reaction in steady confined turbulent flames. Symposium International on Combustion, Vol. 13, Issue 1, p. 649 - 657.
- Spitz, J., 2011. Mixed Gas Management at Coke Plant Schwelgern. Beitrag der METEC Insteel Con, Düsseldorf, 2011.
- Stoppa, H., 2003. Die Kokerei Kaiserstuhl - Beitrag aus Beitrag aus Farrenkopf, M. Koks - Die Geschichte eines Wertstoffes. Band 1 - Beiträge zur Entwicklung des Kokereiwesens. Selbstverlag des Deutschen Bergbau-Museums, Bochum, S. 62 - 79-
- Sucker, D., Harp, G., Dorweiler, W., 1981. Kondensate und Gasatmosphäre in Winderhitzersystemen im Zusammenhang mit der interkristallinen Spannungsrissskorrosion. Stahl und Eisen, Vol. 101, Heft Nr. 15, S.25 - 31.
- SWAGELOK, Sample Cylinders, Accessoires and Outage Tubes. Product Information. Online unter: <http://www.swagelok.com/downloads/WebCatalogs/EN/MS-01-177.pdf>

- Taing, S., Masri, A., R., Pope, S., B. PDF Calculations of Turbulent Nonpremixed Flames of H₂ / CO₂ using Reduced Chemical Mechanisms. *Combustion and Flame*, Vol. 95, Issues 1 - 2, p. 133 - 150.
- Taube, K., 1998. *Stahlerzeugung kompakt. Grundlagen der Eisen- und Stahlmetallurgie*, Verlag Vieweg Technik.
- Tsai, K., Fox, R., O., 1994. PDF Simulation of a turbulent series-parallel reaction in an axisymmetric reactor. *Chemical Engineering Science*, Vol. 49, Issue 24 B, p. 5141 - 5158.
- ThyssenKrupp, 2009. *Die Anlagenwelt von ThyssenKrupp Steel Europe – Werke und Produktionsanlagen, Duisburg*. Broschüre der ThyssenKrupp AG. Online unter: www.thyssenkrupp-steel-europe.com/tiny/SbX/download.pdf
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1986. 5th completely revised edition. Vol. A7 - Coal Pyrolysis, pp. 245 - 280 and Vol. A14 - Iron, pp. 461 - 590. VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim.
- VDI, 2006. *Wärmeatlas*, 10. Ausgabe. Verein deutscher Ingenieure VDI Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), Springer Berlin.
- Voestalpine, 2006. *Schulungsunterlagen Beheizung*. Division Stahl.
- Voestalpine L6, 2007. *Bescheid über die Genehmigung für das Vorhaben „L6“ - Teil 1*. Bescheid der Umweltrechtsabteilung des Landes Oberösterreich, Linz.
- Warnatz, J., Maas, U., Dibble, R. W., 2001. *Verbrennung - Physikalische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffforschung*. 3. Auflage, Springer Verlag Berlin.
- Weiß, C., Rieger, J., Rummer, B., 2012. Formation and Control of Nitrogen Oxide NO in the Heating System of a Coke Oven. *Environmental Engineering Science*, Vol. 29, Issue 7, p. 555 - 562.
- Weiß, C., 2010. *Modellbildung und Simulation verfahrenstechnischer Prozesse*. Unterlagen zur Vorlesung. Kap. 5 - Turbulenter Transport. Institut für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes, Montanuniversität Leoben.
- Winter, H., 1927. *Taschenbuch für Gasanstalten, Kokereien, Schwelereien und Teerdeestillationen*. Verlag Wilhelm Knapp Halle (Saale).
- Yang, B, Pope, S., B., 1998. An Investigation of the Accuracy of Manifold Methods and Splitting Schemes in the Computational Implementation of Combustion Chemistry. *Combustion and Flame*, Vol. 112, Issue 1, p. 16 - 32.
- Yao, M., Y., Che, D., F., 2007. Catalytic Effects of Minerals on NO_x Emission from a Coal Combustion. *Energy Sources, Part A*, Vol. 29, Issue 11, p. 1005 - 1016.
- Zevenhoven, R., Kilpinen, P., 2004. *Control of pollutants in flue gases and fuel gases*. 3. Ausgabe. Onlineversion unter: www.hut.fi/~rzevenho/gasbook.html

Zhao, Z., Li, W., Qiu, J., Wang, X., Li, B., 2006. Influence of Na and Ca on the NOX emission during coal combustion. Fuel, Vol. 85, Issues 5 - 6, p. 601 - 606.

10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Lookup-Table Generierung (FLUENT; 2006).	17
Abbildung 2: Schematische Darstellung des Brennkannals mit dem Drallbrenner (Correa und Gulati, 1992).	21
Abbildung 3: Grafisches Schema der Methode inklusive Angabe der Kernkonzepte (Warnatz, 2001; Jos, 2006; verändert).	23
Abbildung 4: Schematische Darstellung der Sandia Brennergeometrie (Ercoftac).	26
Abbildung 5: Zeitskalen von chemisch reagierenden Strömungen.	41
Abbildung 6: Maximale Molenbrüche von H, O und OH für vorgemischte stöchiometrische H ₂ -Luft Flammen (p = 1 bar); Verwendung eines detaillierten Reaktionsmechanismus (dunkle Punkte); Annahme eines partiellen Gleichgewichtes (helle Punkte); (Jos, 2006).	42
Abbildung 7: Grafische Darstellung der PDF (FLUENT, 2006); Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $p(f = \xi)$ (a); Fluktuierender Verlauf des Mischungsbruches an einem bestimmten Ortspunkt im Strömungsfeld (b).	46
Abbildung 8: 2 D-Konfiguration einer Gegenstromflamme.	48
Abbildung 9: Schematische Darstellung der EDC Energiekaskade.	50
Abbildung 10: Ellipsoid of Accuracy für die Matrix ϕ^0 eines Punktes im Fluid (Pope, 1997).	54
Abbildung 11: Sensitivitätskoeffizienten für das System CH ₄ -Luft für eine Starttemperatur von 300 K, einem Druck von 1 atm und einem Äquivalenzverhältnis Φ von 0,98 (Bowman, 2005).	56
Abbildung 12: Reduzierter Correa CH ₄ -Verbrennungsmechanismus im CHEMKIN-Format (Yang und Pope 1998).	57
Abbildung 13: Berechnete NO _x -Bildung in Abhängigkeit der Temperatur und der Verweilzeit; Die Ergebnisse stammen aus der Modellberechnung eines idealen Rührkessels; NO-Konzentrationen nach 1 ms Reaktionszeit (Bild links) und nach 10 ms Reaktionszeit (Bild rechts) Der Druck und der Luftüberschuss λ betragen 1 bar bzw. 1,15 bar (Zevenhoven, 2004).	60
Abbildung 14: Berechnete NO-Bildung in einem Rührkessel; Vergleich der thermischen und prompten NO-Konzentration in Abhängigkeit der Luftüberschusszahl λ (Jos, 2006).	61
Abbildung 15: Vereinfachte Darstellung der Brennstoff NO-Bildung (Zevenhoven, 2004).	63

Abbildung 16: NO _x Emissionen in Abhängigkeit des Verhältnisses $\frac{C_{\text{fix}}}{\text{Flüchtige Stoffe}}$ (IEA, 2000).	64
Abbildung 17: CO Bildung in einer Gasturbinenbrennkammer (Jos; 2006).....	67
Abbildung 18: Berechnete CO-Emissionen in einem idealen Rührkessel in Abhängigkeit des Luftüberschusses; Einstufiger Fall (links); Zweistufiger Fall (rechts) (Malek, 1993). .	68
Abbildung 19: CO-Oxidation in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für verschiedene Gaszusammensetzungen und Luftüberschusszahlen; Vergleich von Simulationsdaten mit experimentell gemessenen Daten (Abián, 2010).....	69
Abbildung 20: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten für die Reaktionen $\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (obere Kurve) bzw. $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ (untere Kurve) in $[\text{cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{s}]$ (Axelsen, 2003).....	72
Abbildung 21: Schematische Darstellung eines Modellstrahls (FLUENT, 2006).....	75
Abbildung 22: Laborapparatur für die Verbrennungsversuche zur experimentellen Simulation des Kokerei-Heizzuges im Technikum.....	78
Abbildung 23: Prinzipskizze Versuchsapparatur mit Bemaßungen (Angaben in mm); der rot eingefärbte Bereich stellt die Wärmedämmung mit der Reaktorbeheizung dar.	78
Abbildung 24: Prinzipskizze des Aufbaus der Gasvorwärmer.	79
Abbildung 25: Gaseinströmbereich am Rohrreaktor; Gasvorwärmer mit äußerer Wärmedämmung aus Aluminiumfolie (Bild a); Gaseintrittskanäle mit keramischem Zünder (Bild b; Wärmedämmung der Kanäle nicht im Bild).	80
Abbildung 26: Schaltbild der Heizzugversuchsapparatur aus der Prozessdatenvisualisierung im Lookout.	81
Abbildung 27: Gasanalyzesystem URAS 14 bestehend aus CO-, CO ₂ -, NO _x - und O ₂ -Analysemodulen.	82
Abbildung 28: Zeitliche Verläufe der Abgaskonzentration für die Versuche 1.1 bis 1.4 (Verbrennung ohne Ofenheizung); die Brenngasmenge betrug jeweils 100 l/h; (a): $\lambda = 5,3$; 400 l/h Luft; (b): $\lambda = 4,0$; 300 l/h Luft; (c): $\lambda = 2,7$; 200 l/h Luft; (d): $\lambda = 1,3$; 100 l/h Luft; Das Abgas weist eine Feuchtigkeit von 0,1 % _{vol} auf (Analysenmessung bei 4 °C). .	85
Abbildung 29: Verläufe der Gasanalytik für die Versuche 2.1 bis 2.4 (Verbrennung mit Ofenheizung); die Brenngasmenge betrug jeweils 100 l/h; (a): $\lambda = 5,3$; 400 l/h Luft; (b): $\lambda = 4,0$; 300 l/h Luft; (c): $\lambda = 2,7$; 200 l/h Luft; (d): $\lambda = 1,3$; 100 l/h Luft; Das Abgas weist eine Feuchtigkeit von 0,1 % _{vol} auf (Analysenmessung bei 4 °C).	87
Abbildung 30: Temperaturverläufe der Versuche; Versuch 1 (ohne Ofenheizung, a); Versuch 2 (mit Ofenheizung, b).	88
Abbildung 31: Netzgitter der Versuchsofenapparatur; Gesamtansicht (a); vergrößerte Darstellung des Gaseintrittsbereichs (b).	90

Abbildung 32: Berechnete Geschwindigkeitsvektoren (zeitlich gemittelte Strömungsgeschwindigkeiten) für Versuchspunkt 1.1 (400 l/h Luft, 100 l/h Brenngas, ohne Ofenheizung); Längsschnitt durch das Zündelement (a); Linker Gasstrom Luft; Rechter Gasstrom Brenngas; Querschnitt durch das Zündelement (b).	92
Abbildung 33: Berechnete Geschwindigkeitsbahnlinien für Versuchspunkt 1.1 (400 l/h Luft, 100 l/h Brenngas, ohne Ofenheizung); Längsschnitt durch das Zündelement (a); Linker Gasstrom Luft; Rechter Gasstrom Brenngas; Querschnitt durch das Zündelement (b).	93
Abbildung 34: Berechnete Temperaturverteilung für Versuchspunkt 1 (400 l/h Luft, 100 l/h Brenngas,); Längsschnitt durch das Zündelement; mit Ofenheizung (a); Linker Gasstrom Luft; Rechter Gasstrom Brenngas; ohne Ofenheizung (b).	93
Abbildung 35: Vergleich der berechneten CFD-Abgasanalyse mit den Ergebnissen aus dem Laborexperiment; Daten aus Versuch 1 (ohne Ofenheizung).	94
Abbildung 36: Vergleich der berechneten CFD-Abgasanalyse mit den Ergebnissen aus dem Laborexperiment; Daten aus Versuch 2 (mit Ofenheizung).	95
Abbildung 37: Schematische Darstellung der Kokerei Duisburg-Schwelgern (ThyssenKrupp, 2009).	98
Abbildung 38: Prinzipskizzen Schaumburger Ofen (a); Bienenkorbofen (b); Winter (1927).	99
Abbildung 39: Prinzipskizzen Appolt-Ofen (a); Coppée-Ofen (b); Winter (1927).	99
Abbildung 40:Prinzipskizze Koppers-Verbundofen (Winter, 1927).	100
Abbildung 41: Prinzipskizze Still-Verbundofen (Winter, 1927).	101
Abbildung 42: Schematischer Aufbau einer modernen Kokereibatterie (Kepplinger, 2009).	102
Abbildung 43: Querschnitt durch eine Koksofenheizwand (Gapp, 2003).	103
Abbildung 44: Füllwagen der Kokerei Schwelgern (Schalker Eisenhütte GmbH, 2012).	104
Abbildung 45: Koksdrückmaschine der Kokerei Schwelgern (Schalker Eisenhütte GmbH, 2012).	105
Abbildung 46: Löschturm einer Kokerei (Stoppa, 2003).	106
Abbildung 47: Fließschema der weißen Seite einer Kokerei (Gara, 1998).	107
Abbildung 48: Wäschergrupper der weißen Seite (Stoppa, 2003).	109
Abbildung 49: Prinzipskizzen Winderhitzer; Innenliegender Brennschacht (a); Außenliegender Brennschacht (b); Taube (1998).	110
Abbildung 50: Schematische Darstellung einer Heizwand der Kokerei Linz (voestalpine, 2006); die gelbe Farbe bedeutet Schwachgas, blau Verbrennungsluft und orange Abgas; die grau schraffierten Flächen symbolisieren die Kokskammern.	115

Abbildung 51: Simulationsgeometrien mit den Kanälen für Brenngas und Verbrennungsluft sowie den Abgasaustrittsflächen; Einstufiger Zwillingsheizzug (a, Weiß et al., 2012); Zweistufiger Zwillingsheizzug (b, Weiß et al., 2012); Darstellung der Strömungsrichtung (c).....	116
Abbildung 52: Netzgittermodelle der Zwillingsheizzüge; einstufige Verbrennung (a); zweistufige Verbrennung (b).	117
Abbildung 53: Netzgitter im Bereich der Abgasein- und austritte; einstufige Verbrennung (a); zweistufige Verbrennung (b).....	117
Abbildung 54: Modellstrahlen im einstufigen Heizzug, die vom Punkt (0,8; 0; 0,4) ausgehen (Kreft, 2008).	120
Abbildung 55: Prinzipskizze der Wärmebilanz in einem Zwillingsheizzug; Darstellung der Wärmeverluste bezogen auf die während der Verbrennung frei werdenden Wärme (Kreft, 2008).	121
Abbildung 56: Randbedingungen der Brennkammer und Gaskanalwände.....	122
Abbildung 57: Grundriss des einstufigen Zwillingsheizzuges (Kreft, 2008).....	123
Abbildung 58: Grundrisse des zweistufigen Zwillingsheizzuges; Die gelbe Farbe signalisiert Rauchgas, blau bedeutet Luft und gelb symbolisiert Gichtgas.	123
Abbildung 59: Monitor für den einstufigen Gichtgasbetriebspunkt 4; Temperaturverlauf am Abgasaustritt (a); CO-Molenbruchverlauf am Abgasaustritt (b).	125
Abbildung 60: Massenbilanz des Zwillingsheizzuges für den einstufigen Gichtgasbetriebspunkt 4; Anteil der eintretenden Ströme (a); Anteil der austretenden Ströme (b); der Nettowert bezeichnet die Summe aus ein- und austretenden Strömen (c).	126
Abbildung 61: Winderhitzeranlage des Hochofens A der voestalpine; Blickrichtung vom Hochofen A.....	131
Abbildung 62: Netzgittermodell des Winderhitzers.	133
Abbildung 63:Teilausschnitte des Winderhitzernetzgitters; Brenner des Winderhitzers mit keramischem Gitterrost (a); Feuerfeste Speichermasse im Gitterschacht (b).....	134
Abbildung 64: DTRM-Modellstrahlen des Winderhitzer im Punkt 0,0,0; dieser befindet sich am Boden des Gitterschachtes.....	135
Abbildung 65: Monitor für den Winderhitzerbetriebspunkt 3; Temperaturverlauf am Abgasaustritt (a); CO-Molenbruchverlauf am Abgasaustritt (b).	138
Abbildung 66: Vergleich der berechneten NO _x -Emissionen in Abhängigkeit des Restsauerstoffgehaltes; durchgezogene Linie: einstufige Verbrennung; strichlierte Linie: zweistufige Verbrennung; die Zahlen symbolisieren die Betriebspunkte gemäß der Matrix aus Tabelle 13.	140

Abbildung 67: Gemessene NO ₂ -Konzentration in Abhängigkeit des Luftüberschusses bei unterschiedlichen Düsensteintemperaturen für eine einstufige Verbrennung (Bergbauforschung, 1988); DST... Düsensteintemperatur.....	141
Abbildung 68: Berechnete Geschwindigkeitsverteilung in [m/s] im Aufströmzug für den GG-Standardbetriebspunkt; einstufige Verbrennung (a); zweistufige Verbrennung (b); GG ...Gichtgas.....	142
Abbildung 69: Berechnete Geschwindigkeitsbahnlinien in [m/s] für den Gichtgas-Standardbetriebspunkt; einstufige Verbrennung (a); zweistufige Verbrennung (b), (Weiß et al. 2012).....	143
Abbildung 70: Berechnete Temperaturverteilung in [K] für den Gichtgas-Standardbetriebspunkt; Darstellung mehrerer horizontaler Schnittebenen im Heizzug bzw. vertikale Schnittebene im Einströmbereich einstufige Verbrennung (a); zweistufige Verbrennung (b), (Weiß et al., 2012).....	143
Abbildung 71: Berechnete NO-Massenbruchverteilung für den Gichtgas-Standardbetriebspunkt; Darstellung mehrerer horizontaler Schnittebenen bzw. der Symmetrieebene im Heizzug; einstufige Verbrennung (a); zweistufige Verbrennung (b).	144
Abbildung 72: Berechnete Geschwindigkeitsverteilung in [m/s] für den Betriebspunkt 4 der einstufigen Gichtgasverbrennung; Absolute Werte und vektorielle Darstellung des Einströmbereiches; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).....	146
Abbildung 73: Berechnete Temperaturverteilung in [K] im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der einstufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung mehrerer horizontaler Schnittebenen im Heizzug; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).....	147
Abbildung 74: Berechnete NO-Massenbruchverteilung im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der einstufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung mehrerer horizontaler Schnittebenen bzw. der Symmetrieebene im Heizzug; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).....	148
Abbildung 75: Berechnete lokale NO-Bildungsrate in [kg mol / m ³ s] im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der einstufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung der Symmetrieebene im Heizzug; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).....	149
Abbildung 76: Berechnete CO-Molenbruchverteilung im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der einstufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung mehrerer horizontaler Schnittebenen bzw. der Brenngaseinströmebene; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).	149
Abbildung 77: Berechneter Reaktionsfortschritt (Arrhenius-Rate) der Reaktion CO + OH → CO ₂ + H (CO-Oxidation) in [kg mol / m ³ s] im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der	

einstufigen Gichtgasverbrennung bei der Verwendung des EDC; Querschnittsebenen im Zwillingsheizzug (a); Schnittebene im Bereich des Brenngasinlets (b).....	150
Abbildung 78: Berechnete OH-Molenbruchverteilung im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der einstufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung mehrerer horizontaler Schnittebenen bzw. der Symmetrieebene im Heizzug; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).....	151
Abbildung 79: Berechnete O-Molenbruchverteilung im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der einstufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung mehrerer horizontaler Schnittebenen bzw. der Brenngaseinströmebene im Heizzug; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).....	152
Abbildung 80: Berechnete Geschwindigkeitsverteilung in [m/s] für den Betriebspunkt 4 der zweistufigen Gichtgasverbrennung; Absolute Werte und vektorielle Darstellung des Einströmbereichs; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).....	153
Abbildung 81: Temperaturverteilung in [K] im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der zweistufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung der Symmetrieebene im Heizzug; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).....	154
Abbildung 82: Berechnete NO-Massenbruchverteilung im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der zweistufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung mehrerer horizontaler Schnittebenen bzw. der Symmetrieebene im Heizzug; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).	155
Abbildung 83: Berechnete NO-Bildungsrate in [kg mol / m ³ s] im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der zweistufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung der Symmetrieebene im Heizzug; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).....	155
Abbildung 84: Berechnete CO-Molenbruchverteilung im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der zweistufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung mehrerer horizontaler Schnittebenen bzw. der Symmetrieebene im Heizzug; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).....	156
Abbildung 85: Berechneter Reaktionsfortschritt (Arrhenius-Rate) der Reaktion $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ (CO-Oxidation) in [kg mol / m ³ s] im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der zweistufigen Gichtgasverbrennung bei der Verwendung des EDC; Querschnittsebenen im Zwillingsheizzug (a); Symmetrieebene im Heizzug (b).	157
Abbildung 86: Berechnete OH-Molenbruchverteilung im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der zweistufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung mehrerer horizontaler Schnittebenen bzw. der Symmetrieebene im Heizzug; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).....	157

Abbildung 87: Berechnete O-Molenbruchverteilung im Heizzug für den Betriebspunkt 4 der einstufigen Gichtgasverbrennung; Darstellung mehrerer horizontaler Schnittebenen bzw. der Symmetrieebene im Heizzug; Vergleich der Verbrennungsmodelle; PDF-Flamelet-Konzept (a); Eddy Dissipation Concept (b).....	158
Abbildung 88: Vergleich der simulierten und gemessenen NO Emissionen der einstufigen Gichtgasverbrennung.....	159
Abbildung 89: Vergleich der simulierten und gemessenen CO Emissionen der einstufigen Gichtgasverbrennung.....	159
Abbildung 90: Vergleich der simulierten und gemessenen NO Emissionen der zweistufigen Gichtgasverbrennung.	160
Abbildung 91: Vergleich der simulierten und gemessenen CO Emissionen der zweistufigen Gichtgasverbrennung.	161
Abbildung 92: Berechnete Geschwindigkeitsverteilung im Winderhitzer in [m/s]; Symmetrieschnitt (a); Horizontale Schnittebenen in Abständen von 5 m (b).	163
Abbildung 93: Berechnete Verteilung der Geschwindigkeitsvektoren im Winderhitzer in [m/s].....	164
Abbildung 94: Berechnete Temperaturverläufe im Winderhitzer in [K]; Symmetrieschnitt (a); Schnittebenen in Abständen von 5 m (b).	164
Abbildung 95: Berechnete NO-Verteilung (Massenbruch); Symmetrieschnitt (a); Bereich der Kuppel (b).	165
Abbildung 96: Berechnete NO-Bildungsrate im Winderhitzer in [kg mol / m ³ s]; Symmetrieschnitt (a); Bereich der Kuppel (b).....	166
Abbildung 97: Berechnete CO-Verteilung (Molenbruch); Symmetrieschnitt (a) und Bereich der Kuppel (b).	167
Abbildung 98: Berechneter Reaktionsfortschritt (Arrhenius-Rate) der Reaktion $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ (CO-Oxidation) in [kg mol / m ³ s]; Symmetrieschnitt (a) und Bereich der Kuppel (b).	168
Abbildung 99: Berechnete OH-Verteilung (Molenbruch); Symmetrieschnitt (a) und Bereich der Kuppel (b).	169
Abbildung 100: Berechnete O-Verteilung (Molenbruch); Symmetrieschnitt (a) und Bereich der Kuppel (b).	169
Abbildung 101: Vergleich der simulierten und gemessenen NO-Emissionen in ppm (feuchtes Gas, ohne O ₂ -Bezug) in Abhängigkeit der Kuppeltemperatur.	170

11 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gesamte Emissionen in der Abgassammelleitung einer Kokerei (inklusive heizsystemseitiges Abgas (BAT Iron and Steel, 2012)).	10
Tabelle 2: Chronologie der Verbrennungsmodellierung (Peters, 2000).	12
Tabelle 3: Gichtgaszusammensetzung vor der Gasreinigung (BAT Iron and Steel, 2012).	66
Tabelle 4: Gichtgaszusammensetzung nach der Reinigung (BAT Iron and Steel, 2012).	66
Tabelle 5: Luftüberschusszahlen λ der Betriebspunkte.	83
Tabelle 6: Versuchspunktematrix der Versuchsofenexperimente; Die Temperaturen von Luft, Brenngas und der Ofenwand wurden als Randbedingung für die Simulationsberechnungen verwendet.	84
Tabelle 7: Vergleich der Gaszusammensetzungen; Experimentelle Daten (relative Feuchtigkeit 0,1 % _{vol} und Ergebnisse einer Verbrennungsrechnung (trockener Bezugszustand)).	86
Tabelle 8: Gasgeschwindigkeiten, Gas- und Wandtemperaturen der Versuchspunkte; die Volumenströme der Versuchspunkte können aus Tabelle 6 entnommen werden.	91
Tabelle 9: Vergleich der berechneten CFD-Abgasanalyse mit den Ergebnissen aus dem Laborexperiment; Trockene Abgaszusammensetzung; Daten aus Versuch 1 (ohne Ofenheizung); die Zahlen in den Klammern in Spalte 1 bedeuten die jeweiligen Brenngas- und Luftströme.	94
Tabelle 10: Vergleich der berechneten CFD-Abgasanalyse mit den Ergebnissen aus dem Laborexperiment; Trockene Abgaszusammensetzung Daten aus Versuch 2 (mit Ofenheizung); die Zahlen in den Klammern in Spalte 1 bedeuten die jeweiligen Brenngas- und Luftströme.	95
Tabelle 11: Dichte, Heizwert und Zusammensetzung des rohen Koksofengases (BAT Iron & Steel, 2012).	107
Tabelle 12: Zusammensetzung und Heizwert des Gichtgases (Kreft, 2008).	114
Tabelle 13: Gasmengen und -geschwindigkeiten der einstufigen und zweistufigen Gichtgasbetriebspunkte; Vorwärmtemperatur der Gase 1000 °C.	114
Tabelle 14: Startkonzentrationen von Gichtgas und Verbrennungsluft (Angabe als Massenbrüche).	129
Tabelle 15: Zusammensetzung und Heizwert des Brenngases.	131
Tabelle 16: Matrix der Winderhitzerbetriebspunkte; Gasgeschwindigkeiten bei der jeweils angegebenen Vorwärmtemperatur.	132
Tabelle 17: Zusammensetzung (Massenbrüche) von Brenngas und Verbrennungsluft.	136

Tabelle 18: Simulationsergebnisse der einstufigen und zweistufigen Gichtgasverbrennung im Kokereiheizsystem; Vergleich der NO und NO_x-Emissionen unter Verwendung des PDF-Flamelet-Konzeptes..... 140

Tabelle 19: Simulationsergebnisse der einstufigen Gichtgasverbrennung im Kokereiheizsystem; Vergleich der berechneten NO und NO_x-Emissionen bei Verwendung des PDF-Flamelet-Konzeptes bzw. des Eddy Dissipation Concept; Angabe der Emissionen im trockenen Gaszustand bei 5 % O₂-Bezug. 145

Tabelle 20: Simulationsergebnisse der zweistufigen Gichtgasverbrennung im Kokereiheizsystem; Vergleich der berechneten NO und NO_x-Emissionen bei Verwendung des PDF-Flamelet-Konzeptes bzw. des Eddy Dissipation Concept; Angabe der Emissionen im trockenen Gaszustand bei 5 % O₂-Bezug. 153

Tabelle 21: Simulationsergebnisse Gichtgasverbrennung im Winderhitzer; Vergleich der NO und NO_x-Emissionen (NO_x-Definition siehe Kap. 7.1.1 bzw. Tabelle 18); zum besseren Verständnis sind die anfänglichen Temperaturen von Brenngas und Luft in [°C] ebenfalls dargestellt 162

Tabelle 22: Vergleich der berechneten und realen CO-Emissionen der Winderhitzer des Hochofens A in Linz; Angabe in mg/Nm³, trockenes Gas, 5 % O₂-Bezug*). 171

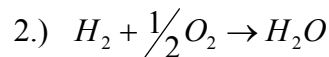
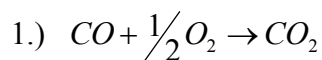
12 Anhang

Verbrennungsrechnung: Synthetisches Gichtgas

Tabelle: Zusammensetzung synthetisches Gichtgas

Komponente	Anteil [% _{vol}]
CO	25,0
CO ₂	19,0
H ₂	6,5
N ₂	49,5

Berechnung der trockenen Mindestluftmenge $L_{\min, tr}$

Berechnung des Mindestsauerstoffbedarfs $O_{2 \min, tr}$ 

$$O_{2 \min, tr, 1.)} = \frac{0,5 \cdot 22,414 \frac{Nm^3 O_2}{kmol}}{22,414 \frac{Nm^3 CO}{kmol}} \cdot 0,25 \frac{m^3 CO}{m^3 Brenngas} = 0,125 \frac{Nm^3 O_2}{m^3 Brenngas}$$

$$O_{2 \min, tr, 2.)} = \frac{0,5 \cdot 22,414 \frac{Nm^3 O_2}{kmol}}{22,414 \frac{Nm^3 H_2}{kmol}} \cdot 0,065 \frac{m^3 H_2}{m^3 Brenngas} = 0,0325 \frac{Nm^3 O_2}{m^3 Brenngas}$$

$$O_{2 \min, tr} = 0,1575 \frac{Nm^3 O_2}{m^3 Brenngas} \quad \Rightarrow \quad L_{\min, tr} = \frac{O_{2 \min, tr}}{0,21} = 0,75 \frac{Nm^3 O_2}{m^3 Brenngas}$$

Fall 1: $\lambda = 5,3$ (Betriebspunkt 1; 400 l/h Luft; 100 l/h Brenngas)

Berechnung des Rauchgasvolumens

$$V_{CO_2} = 0,19 \frac{Nm^3 CO_2}{Nm^3 Brenngas} + 0,25 \frac{Nm^3 CO_2}{Nm^3 Brenngas} = 0,44 \frac{Nm^3 CO_2}{Nm^3 Brenngas}$$

$$V_{H_2O} = 0,07 \frac{Nm^3 H_2O}{Nm^3 Brenngas}$$

$$V_{O_2} = \left(4 \frac{Nm^3 Luft}{Nm^3 Brenngas} \right) * 0,21 - 0,75 \frac{Nm^3 O_2}{Nm^3 Brenngas} * 0,21 = 0,68 \frac{Nm^3 O_2}{Nm^3 Brenngas}$$

$$V_{N_2} = \left(4 \frac{Nm^3 Luft}{Nm^3 Brenngas} \right) * 0,79 + 0,495 \frac{Nm^3 N_2}{Nm^3 Brenngas} = 3,66 \frac{Nm^3 N_2}{Nm^3 Brenngas}$$

$$V_{\lambda} = V_{N_2} + V_{N_2} + V_{H_2O} + V_{CO_2} = 4,85 \frac{Nm^3}{Nm^3 Brenngas}$$

Fall 2: $\lambda = 4,0$ (Betriebspunkt 2: 300 l/h Luft; 100 l/h Brenngas)

Berechnung des Rauchgasvolumens

$$V_{CO_2} = 0,19 \frac{Nm^3_{CO_2}}{Nm^3_{Brenngas}} + 0,25 \frac{Nm^3_{CO_2}}{Nm^3_{Brenngas}} = 0,44 \frac{Nm^3_{CO_2}}{Nm^3_{Brenngas}}$$

$$V_{H_2O} = 0,07 \frac{Nm^3_{H_2O}}{Nm^3_{Brenngas}}$$

$$V_{O_2} = \left(3 \frac{Nm^3_{Luft}}{Nm^3_{Brenngas}} \right) * 0,21 - \frac{Nm^3_{O_2}}{Nm^3_{Brenngas}} * 0,21 = 0,47 \frac{Nm^3_{O_2}}{Nm^3_{Brenngas}}$$

$$V_{N_2} = \left(3 \frac{Nm^3_{Luft}}{Nm^3_{Brenngas}} \right) * 0,79 + 0,495 \frac{Nm^3_{N_2}}{Nm^3_{Brenngas}} = 2,87 \frac{Nm^3_{N_2}}{Nm^3_{Brenngas}}$$

$$V_{\lambda} = V_{N_2} + V_{N_2} + V_{H_2O} + V_{CO_2} = 3,85 \frac{Nm^3}{Nm^3_{Brenngas}}$$

Fall 3: $\lambda = 2,7$ (Betriebspunkt 3: 200 l/h Luft; 100 l/h Brenngas)

Berechnung des Rauchgasvolumens

$$V_{CO_2} = 0,19 \frac{Nm^3_{CO_2}}{Nm^3_{Brenngas}} + 0,25 \frac{Nm^3_{CO_2}}{Nm^3_{Brenngas}} = 0,44 \frac{Nm^3_{CO_2}}{Nm^3_{Brenngas}}$$

$$V_{H_2O} = 0,07 \frac{Nm^3_{H_2O}}{Nm^3_{Brenngas}}$$

$$V_{O_2} = \left(2 \frac{Nm^3_{Luft}}{Nm^3_{Brenngas}} \right) * 0,21 - \frac{Nm^3_{O_2}}{Nm^3_{Brenngas}} * 0,21 = 0,26 \frac{Nm^3_{O_2}}{Nm^3_{Brenngas}}$$

$$V_{N_2} = \left(2 \frac{Nm^3_{Luft}}{Nm^3_{Brenngas}} \right) * 0,79 + 0,495 \frac{Nm^3_{N_2}}{Nm^3_{Brenngas}} = 2,08 \frac{Nm^3_{N_2}}{Nm^3_{Brenngas}}$$

$$V_{\lambda} = V_{N_2} + V_{N_2} + V_{H_2O} + V_{CO_2} = 2,85 \frac{Nm^3}{Nm^3_{Brenngas}}$$

Fall 4: $\lambda = 1,3$ (Betriebspunkt 3: 100 l/h Luft; 100 l/h Brenngas)

Berechnung des Rauchgasvolumens

$$V_{CO_2} = 0,19 \frac{Nm^3_{CO_2}}{Nm^3_{Brenngas}} + 0,25 \frac{Nm^3_{CO_2}}{Nm^3_{Brenngas}} = 0,44 \frac{Nm^3_{CO_2}}{Nm^3_{Brenngas}}$$

$$V_{H_2O} = 0,07 \frac{Nm^3_{H_2O}}{Nm^3_{Brenngas}}$$

$$V_{O_2} = \left(1 \frac{Nm^3_{Luft}}{Nm^3_{Brenngas}} \right) * 0,21 - \frac{Nm^3_{O_2}}{Nm^3_{Brenngas}} * 0,21 = 0,05 \frac{Nm^3_{O_2}}{Nm^3_{Brenngas}}$$

$$V_{N_2} = \left(1 \frac{Nm^3_{Luft}}{Nm^3_{Brenngas}} \right) * 0,79 + 0,495 \frac{Nm^3_{N_2}}{Nm^3_{Brenngas}} = 1,29 \frac{Nm^3_{N_2}}{Nm^3_{Brenngas}}$$

$$V_{\lambda} = V_{N_2} + V_{N_2} + V_{H_2O} + V_{CO_2} = 1,85 \frac{Nm^3}{Nm^3_{Brenngas}}$$

Berechnung der trockenen Rauchgaszusammensetzung für $\lambda = 5,3$

$$V_{\lambda, feucht} = V_{\lambda} - V_{H_2O} = 4,85 \frac{Nm^3}{Nm^3_{Brenngas}} - 0,07 \frac{Nm^3_{H_2O}}{Nm^3_{Brenngas}} = 4,78 \frac{Nm^3}{Nm^3_{Brenngas}}$$

$$\%_{CO_2} = \frac{V_{CO_2}}{V_{\lambda, feucht}} * 100 \% = \frac{0,44 \frac{Nm^3_{CO_2}}{Nm^3_{Brenngas}}}{4,78 \frac{Nm^3}{Nm^3_{Brenngas}}} * 100 \% = 9,2 \%$$

$$\%_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_{\lambda, feucht}} * 100 \% = \frac{0,68 \frac{Nm^3_{O_2}}{Nm^3_{Brenngas}}}{4,78 \frac{Nm^3}{Nm^3_{Brenngas}}} * 100 \% = 14,3 \%$$

$$\%_{N_2} = \frac{V_{N_2}}{V_{\lambda, feucht}} * 100 \% = \frac{3,66 \frac{Nm^3_{N_2}}{Nm^3_{Brenngas}}}{4,78 \frac{Nm^3}{Nm^3_{Brenngas}}} * 100 \% = 76,6 \%$$

Die Rauchgaszusammensetzungen der übrigen Betriebspunkte können aus der Tabelle 7 (Seite 81) entnommen werden.

Laborexperimente Heizzug-Versuchsreaktor

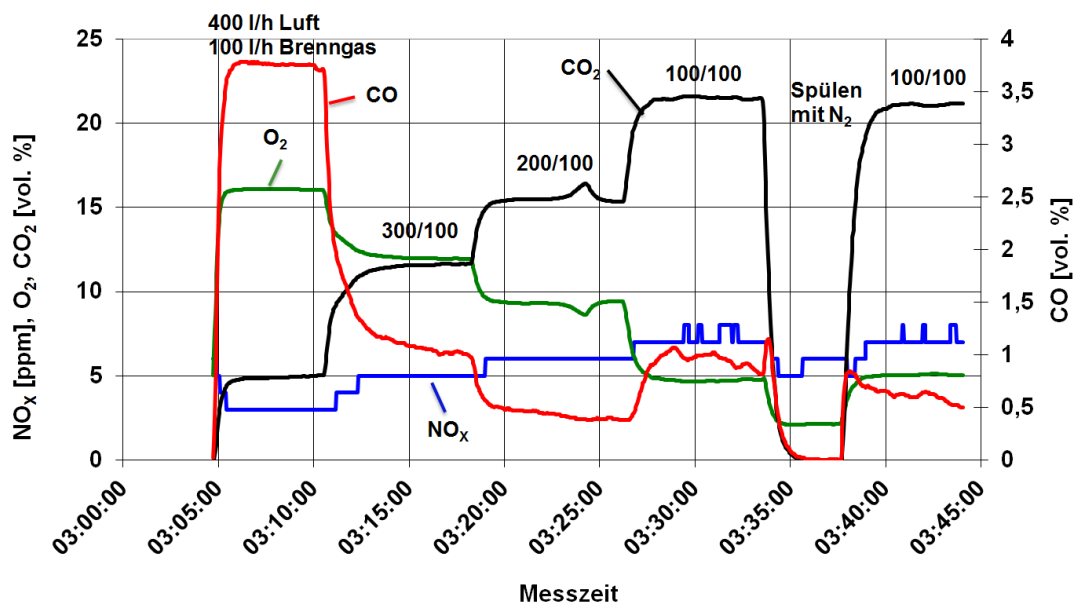


Abbildung: Versuchsergebnisse der Verbrennungsversuche im VTIU-Rohrreaktor; Versuche ohne Ofenheizung; Variation der Luftmenge zwischen 100 l/h und 400 l/h (Erhöhung in 100 Liter-Intervallen); konstante Brenngasmenge von 100 l/h.

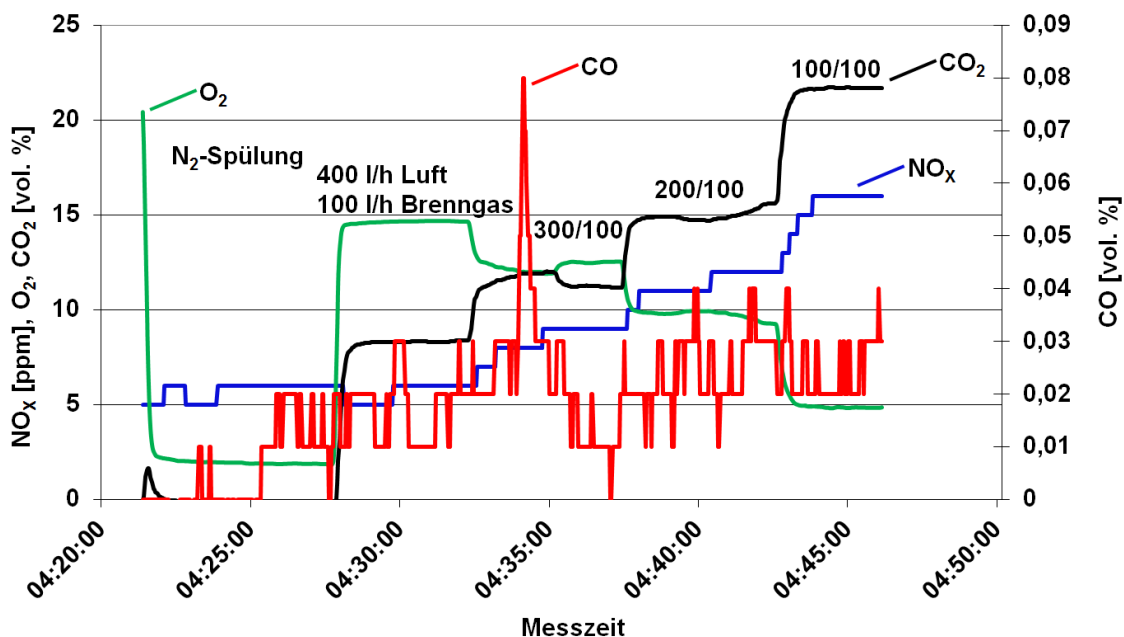


Abbildung: Versuchsergebnisse der Verbrennungsversuche im VTIU-Rohrreaktor; Versuche mit Ofenheizung; Variation der Luftmenge zwischen 100 l/h und 400 l/h (Erhöhung in 100 Liter-Intervallen); konstante Brenngasmenge von 100 l/h.

Simulationsergebnisse CFD-Studie Kokereiheizsystem

Tabelle: Simulationsergebnisse der Gichtgasverbrennung im Heizsystem der Kokerei; Vergleich der berechneten einstufigen und zweistufigen Betriebspunkte 1 bis 7 mit dem PDF-Flamelet-Konzept

Betriebspunkt Nr.	1-stufig	2-stufig	1-stufig	2-stufig	1-stufig	2-stufig	1-stufig	2-stufig	1-stufig	2-stufig	2-stufig	2-stufig
Iterationen bis zur Konvergenz	314	494	343	380	359,00	361	374	293	425	371	304	348
NO gesamt [mg/kg]	411,42	301,68	522,46	342,53	551,56	326,11	449,21	321,48	353,51	335,27	288,29	216,41
NO gesamt [mg/Nm³ tr]	615,55	446,02	786,01	504,04	823,93	478,48	660,86	468,87	512,80	485,28	413,56	307,80
NO gesamt [mg/Nm³ tr] 5 % O₂-Bezug	468,99	350,78	599,50	411,65	659,68	405,92	589,43	430,42	514,83	491,21	468,43	381,00
NOx [mg/Nm³ tr] 5 % O₂-Bezug	719,05	537,82	919,15	631,14	1011,42	622,36	903,70	659,92	789,33	753,12	718,19	584,15
NO therm [mg/kg]	298,86	237,01	402,43	263,30	451,35	267,34	421,06	305,31	350,29	333,08	286,69	215,14
NO therm [mg/Nm³ tr]	447,14	350,40	605,43	387,44	673,85	392,26	619,11	445,28	507,84	482,11	411,27	305,98
NO therm [mg/Nm³ tr] 5 % O₂-Bezug	340,68	275,58	461,52	316,43	539,52	332,78	552,49	408,77	509,86	488,00	465,83	378,75
Abgastemperatur [K]	1624,75	1609,49	1627,45	1608,04	1618,54	1598,10	1578,82	1586,03	1516,48	1524,37	1451,93	1455,55
Abgastemperatur [°C]	1351,60	1336,34	1354,30	1334,89	1345,39	1324,95	1305,67	1312,88	1243,33	1251,22	1178,78	1182,40
Abgas-O₂ [%vol]	0,00	0,66	0,02	1,41	1,02	2,14	3,06	3,57	5,06	5,19	6,87	8,07
Abgas-CO [vol%]	2,04	3,47	0,12	2,96	0,05	2,42	0,16	1,34	0,23	0,54	0,13	0,02
Abgas-CO [g/Nm³ tr.]	27,14	46,05	1,56	39,10	0,70	31,99	2,13	17,69	2,99	7,16	1,72	0,31
Abgas-CO [g/Nm³ tr.] 5 % O₂-Bezug	20,68	36,21	1,19	31,94	0,56	27,14	1,90	16,24	3,01	7,25	1,95	0,38
Abgas-H₂O [%vol]	6,40	6,20	6,37	5,97	6,12	5,77	5,63	5,39	5,12	5,02	4,69	4,45
Abgas-CO₂ [%vol]	26,00	24,34	26,82	23,56	25,55	22,83	22,82	21,47	20,16	19,76	17,86	16,39
Abgasdichte [kg/m³]	0,24	0,24	0,24	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24	0,25	0,25	0,26	0,25
Abgasmolmasse [g/mol]	31,49	31,23	31,67	31,16	31,53	31,09	31,21	30,99	30,91	30,84	30,66	30,51

**Tabelle: Simulationsergebnisse der Gichtgasverbrennung im Heizsystem der Kokerei;
Vergleich zwischen dem PDF-Flamelet-Konzept und dem EDC der berechneten einstufigen
Betriebspunkte 2 bis 5**

	PDF	EDC	PDF	EDC	PDF	EDC	PDF	EDC
Betriebspunkt Nr.	2	2	3	3	4	4	5	5
Iterationen bis zur Konvergenz	343	1553	359	1553	374	1555	425	1546
NO gesamt [mg/kg]	522,46	314,29	551,56	383,53	449,21	355,14	353,51	300,21
NO gesamt [mg/Nm ³ tr]	786,01	474,40	823,93	575,38	660,86	524,54	512,80	437,53
NO gesamt [mg/Nm ³ tr] 5 % O ₂ -Bezug	599,50	362,01	659,68	459,72	589,43	465,81	514,83	436,64
NO _x gesamt [mg/Nm ³ tr] 5 % O ₂ -Bezug	919,15	555,04	1011,42	704,84	903,70	714,17	789,33	669,46
NO therm [mg/kg]	402,43	313,31	451,35	370,19	421,06	348,13	350,29	280,16
NO therm [mg/Nm ³ tr]	605,10	472,65	673,85	555,06	619,11	513,91	507,84	408,09
NO therm [mg/Nm ³ tr] 5 % O ₂ -Bezug	461,52	360,68	539,52	443,49	552,19	456,36	509,86	407,25
Abgastemperatur [K]	1627,45	1384,71	1618,54	1380,72	1578,82	1364,44	1516,48	1385,36
Abgastemperatur [°C]	1354,30	1111,56	1345,39	1107,57	1305,67	1091,29	1243,33	1112,21
Abgas-O ₂ [%vol]	0,02	0,03	1,02	0,97	3,06	2,98	5,06	4,97
Abgas-CO [%vol]	0,12	0,14	0,05	0,09	0,16	0,13	0,23	0,05
Abgas-CO [g/Nm ³ tr.]	1,56	1,84	0,70	1,16	2,13	1,77	2,99	0,71
Abgas-CO [g/Nm ³ tr.] 5% O ₂ -Bezug	1,19	1,41	0,56	0,92	1,90	1,57	3,01	0,71
Abgas-H ₂ O [%vol]	6,37	6,37	6,12	6,15	5,63	5,66	5,12	5,21
Abgas-CO ₂ [%vol]	26,82	26,82	25,55	25,66	22,82	22,87	20,16	20,46
Abgasdichte [kg/m ³]	0,24	0,28	0,24	0,28	0,24	0,28	0,25	0,27
Abgasmolmasse [g/mol]	31,67	31,66	31,53	31,54	31,21	31,24	30,91	30,96

**Tabelle: Simulationsergebnisse der Gichtgasverbrennung im Heizsystem der Kokerei;
Vergleich zwischen dem PDF-Flamelet-Konzept und dem EDC der berechneten zweistufigen
Betriebspunkte 2 bis 5 sowie 7**

	PDF	EDC	PDF	EDC	PDF	EDC	PDF	EDC	PDF	EDC
Betriebspunkt Nr.	2	2	3	3	4	4	5	5	7	7
Iterationen bis zur Konvergenz	380	3076	361	3072	293	4069	371	3275	348	1585
NO gesamt [mg/kg]	342,53	211,83	326,11	241,32	321,48	256,20	335,27	263,90	216,41	196,31
NO gesamt [mg/Nm ³ tr]	504,04	318,33	478,48	360,16	468,87	378,37	485,29	384,03	307,80	280,18
NO gesamt [mg/Nm ³ tr] 5 % O ₂ -Bezug	411,65	246,45	405,93	288,84	430,41	336,33	491,22	384,51	381,00	346,87
NO _x gesamt [mg/Nm ³ tr] 5 % O ₂ -Bezug	631,14	377,85	622,38	442,84	659,90	515,66	753,14	589,52	584,15	531,83
NO therm [mg/kg]	263,30	161,47	267,34	180,89	305,31	238,77	333,08	258,40	215,14	193,17
NO therm [mg/Nm ³ tr]	387,44	242,64	392,26	269,97	445,28	352,62	482,11	376,02	305,98	275,69
NO therm [mg/Nm ³ tr] 5 % O ₂ -Bezug	316,43	187,85	332,79	216,51	408,76	313,44	488,01	376,49	378,75	341,32
Abgastemperatur [K]	1608,04	1451,83	1598,10	1450,37	1586,03	1432,91	1524,37	1440,53	1455,55	1457,90
Abgastemperatur [°C]	1334,89	1178,68	1324,95	1177,22	1312,88	1159,76	1251,22	1167,38	1182,40	1184,75
Abgas-O ₂ [%vol]	1,41	0,33	2,14	1,05	3,57	3,00	5,19	5,02	8,07	8,08
Abgas-CO [%vol]	2,96	0,40	2,42	0,06	1,34	0,00	0,54	0,00	0,02	0,002
Abgas-CO [g/Nm ³ tr.]	39,10	5,39	31,99	0,79	17,69	0,01	7,16	0,00	0,31	0,002
Abgas-CO [g/Nm ³ tr.] 5% O ₂ -Bezug	31,94	4,18	27,14	0,63	16,24	0,01	7,25	0,00	0,38	0,003
Abgas-H ₂ O [%vol]	5,97	6,30	5,77	5,69	5,39	5,67	5,02	5,19	4,45	4,47
Abgas-CO ₂ [%vol]	23,56	26,28	22,83	25,56	21,47	23,01	19,76	20,38	16,39	16,40
Abgasdichte [kg/m ³]	0,23	0,26	0,24	0,26	0,24	0,27	0,25	0,26	0,25	0,26
Abgasmolmasse [g/mol]	31,16	31,59	31,09	31,57	30,99	31,25	30,84	30,95	30,51	30,51

Simulationsergebnisse CFD-Studie Winderhitzer

Tabelle: Simulationsergebnisse der Gichtgasverbrennung im Winderhitzer während der Heizperiode; Berechnete EDC-Ergebnisse der Betriebspunkte 1 bis 5 sowie 1b und 1 c

Betriebspunkt	1	2	3	4	5	1b	1c
Kuppeltemperatur [°C]	1300	1325	1340	1384	1340		
Iterationen bis zur Konvergenz	2821	3014	3485	2979	2697	1584	2622
NO gesamt [mg/kg]	21,90	33,16	29,74	58,22	29,50	4,53	20,67
NO gesamt [mg/Nm ³ tr]	30,85	49,08	42,70	79,43	38,64	4,84	23,32
NO gesamt [mg/Nm ³ tr] 5 % O ₂ -Bezug	25,10	39,72	34,56	64,35	32,79	3,92	18,89
NO _x gesamt [mg/Nm ³ tr] 5 % O ₂ -Bezug	38,49	60,90	52,98	98,66	50,27	6,01	28,96
NO therm [mg/kg]	21,56	32,84	29,23	57,85	29,36	4,44	20,09
NO therm [mg/Nm ³ tr]	27,12	43,37	37,46	70,38	34,46	4,23	20,26
NO therm [mg/Nm ³ tr] 5 % O ₂ -Bezug	22,07	35,10	30,31	57,01	29,24	3,42	16,41
Abgastemperatur [K]	606,43	632,31	657,97	702,05	649,93	469,39	575,71
Abgastemperatur [°C]	333,28	359,16	384,82	428,90	376,78	196,24	302,56
Abgas-O ₂ [%vol]	1,34	1,23	1,23	1,25	2,14	1,23	1,25
Abgas-CO [%vol]	0,003	0,001	0,001	0,001	0,0004	0,008	0,005
Abgas-CO [g/Nm ³ tr.]	34,31	10,63	10,19	11,48	5,13	76,74	49,24
Abgas-CO [g/Nm ³ tr.] 5 % O ₂ -Bezug	27,92	8,60	8,25	9,30	4,35	62,10	39,89
Abgas-H ₂ O [%vol]	5,47	5,52	5,51	5,55	5,32	5,53	5,43
Abgas-CO ₂ [%vol]	26,93	27,11	27,15	27,12	25,90	27,14	27,21
Abgasdichte [kg/m ³]	0,60	0,60	0,56	0,50	0,52	0,59	0,51
Abgasmolmasse [g/mol]	31,82	31,85	31,85	31,84	31,71	31,85	31,87